



Isomerización de m-xileno sobre MCM-48 impregnada con ácido tungstenofosfórico

**Edder García^{1*}, Pedro Rodríguez¹, Alirio Lobo², Pedro Hoffman², Álvaro Uzcategui¹,
Marlin Villarroel¹, Héctor Del Castillo¹, Sergio González Cortes¹, Freddy E. Imbert^{1*}**

- 1) Laboratorio de Cinética y Catálisis, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, La Hechicera, Mérida 5101, Venezuela.
- 2) Laboratorio de Física de Superficies Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, La Hechicera, Mérida 5101, Venezuela.

(*) imbert@ula.ve

Recibido: 29/01/2010

Revisado: 22/04/2010

Aceptado: 26/07/2010

Resumen

La isomerización de m-xileno fue estudiada sobre catalizadores mesoporosos del tipo MCM-48 impregnados con ácido tungstenofosfórico. El material mesoporoso fue sintetizado hidrotérmicamente a 423 K utilizando bromuro de cetil-trimetil-amonio (CTMABr) como agente estructural. Los catalizadores fueron preparados con diferentes porcentajes de ácido tungstenofosfórico (15, 20, 25, 30 y 40% p/p) en metanol bajo agitación. Los sólidos fueron caracterizados mediante DRX, Adsorción de Nitrógeno, TPD-NH₃, SEM y FTIR.

Se encontró que el heteropoliácido se encuentra altamente disperso en el interior de los poros del material mesoporoso; sin embargo, la presencia del heteropoliácido en el interior de los poros reduce de manera significativa el área superficial, el volumen de poro y en menor grado el diámetro de poro. Todos los catalizadores fueron activos en la transformación de m-xileno a *p*-, *o*-xileno y trimetilbencenos. El catalizador preparado con 30% de ácido tungstenofosfórico fue el más activo, debido al elevado número de sitios activos accesibles al sustrato y una mayor actividad por sitio. Los catalizadores fueron selectivos a isomerización y a *p*-xileno.

Palabras claves: MCM-48; ácido tungstenofosfórico; isomerización; m-xileno.

Abstract

The *m*-xylene isomerization was studied on mesoporous catalyst type MCM-48, which was impregnated with tungstophosphoric acid. The synthesis was carried out hydrothermally at 423 K, using cetyl trimethyl ammonium bromide (CTMABr) as the structural directing agent. The catalysts were prepared with different percentage of tungstophosphoric acid (15, 20, 25, 30 y 40 wt. %) in methanol under stirring. The solids were characterized by XRD, nitrogen adsorption, TPD-NH₃, SEM and FTIR. The tungstophosphoric acid was found highly dispersed inside the pores of the mesoporous material; however, the acid presence inside the pores reduced markedly the surface area, pore volume and to a less extent the diameter. The catalysts were active in the *m*-xylene transformation to *p*- and *o*-xylene and trimethylbenzenes. The catalyst prepared with 30 wt. % of tungsto-phosphoric acid resulted the most active, due to its higher number of active acid sites accessible to the reacting molecules and to their higher activity per site. The catalysts were selective to isomerization reaction and to *p*-xylene.

Key words: MCM-48; Tungstophosphoric acid; Isomerization, *m*-xylene.

Introducción

Las sílices mesoestructuradas desde su descubrimiento por los investigadores de la Corporación Mobil^{1, 2}, han sido estudiadas ampliamente en distintas reacciones catalíticas y como agentes adsorbentes, debido a sus propiedades únicas como son: 1) distribución estrecha de tamaño de poro en el rango de la mesoporosidad (2 – 50 nm). 2) Elevada área

superficial (>700 m²*g⁻¹) y 3) Gran volumen de poro (>0.7 cm³*g⁻¹). Los primeros sólidos mesoporosos ordenados sintetizados exitosamente fueron los de la familia M41S, en particular las estructuras más importantes corresponden a MCM-41 (Mobil Crystalline Materials-N°41), la cual posee un sistema de poros unidireccional con un arreglo hexagonal y a MCM-48 con sistemas de poros tridimensionales. De esta familia la MCM-41 es la mejor caracterizada, debido a la

simplicidad de los sistemas de canales y la facilidad de síntesis, no obstante, la MCM-48 ha ganado importancia desde el punto de vista catalítico, frente a la MCM-41 debido a su sistema tridimensional de poros. Los sólidos con poros amplios permiten alojar en su interior especies activas para reacciones catalíticas ya sean del tipo redox, ácida, básica, enzimática y hasta enantioselectivas, dichas especies pudieran ser voluminosas tales como los hetero-poliácidos. Los heteropoliácidos son macro-moléculas que exhiben una acidez cercana a la super-acidez, por lo cual han despertado gran interés en las reacciones de transformación de hidrocarburos, no obstante, sus aplicaciones prácticas se han visto limitadas debido a su baja área superficial (aprox. $5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Los hetero-poliácidos han sido estudiados dispersos sobre distintos soportes tales como sílices amorfas^{3, 4}, sílices meso-estructuradas del tipo MCM-41 y SBA-15^{4, 6}, y óxidos metálicos^{6, 7} permitiendo una mayor accesibilidad de las moléculas reactantes a un mayor número de sitios Brønsted. El presente estudio tiene como objetivo evaluar el comportamiento catalítico de sólidos mesoestructurados tipo MCM-48 impregnados con diferentes concentraciones de ácido tungsteno-fosfórico empleando la isomerización de *m*-xileno como reacción modelo.

Parte experimental

Síntesis del soporte MCM-48

El soporte (MCM-48) fue sintetizado utilizando como agente director de estructura el bromuro de cetil-trimetil-amonio (CTMABr, MERCK, 98%), como fuente de Silicio Aerosil 200 (DEGUSSA, 99%) e Hidróxido de Sodio (EKA Chemicals, 98%). La relación molar del gel de síntesis fue $\text{SiO}_2 : 0,75 \text{ CTMABr} : 0,38 \text{ Na} : 120 \text{ H}_2\text{O}$. El CTMABr fue disuelto en agua desionizada bajo agitación y leve calentamiento (313 K) durante 5 min, seguidamente se adicionó el hidróxido de sodio y la sílice. El gel de síntesis se trasladó a un autoclave de acero inoxidable y se agitó durante 2 horas, luego se detuvo la agitación y se calentó a 423 K por 4h. El sólido fue filtrado y lavado con agua desionizada y etanol. El soporte se secó en una estufa a 373 K por 24h. La calcinación fue llevada a cabo desde temperatura ambiente hasta 793 K a una velocidad de calentamiento de 1 K/min, permaneciendo a esta temperatura por 10 h en flujo de oxígeno a 60 ml/min^{8, 9}.

Impregnación del soporte MCM-48 con ácido tungsteno-fosfórico

La mesoestructura MCM-48 luego de sintetizada fue impregnada con ácido tungsteno-fosfórico ($\text{H}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]_x \cdot \text{H}_2\text{O}$, HPW, MERCK) en solución de metanol (Fischer Scientific 99,9%). La relación solvente soporte fue de 10 ml por gramo. La masa de ácido tungsteno-fosfórico requerida para obtener los distintos porcentajes (15, 20, 25, 30 y 40% p/p) fue

disuelta en metanol, el soporte fue agregado a esta solución y se dejó en agitación continua a temperatura ambiente por 18h. El solvente fue evaporado en un baño termostático a 343 K y el sólido resultante fue secado en una estufa a 373 K por 24 h. Los sólidos obtenidos fueron rotulados como MCM-48-%HPW y almacenados en un desecador bajo vacío.

Caracterización

Los sólidos sintetizados fueron caracterizados por difracción de rayos-X (DRX) en Polvo, los datos fueron colectados a temperatura ambiente en un difractómetro Philips PW 1877, en modo de reflexión $\theta/2\theta$ a partir de $1,5$ a 10° en 2θ con un paso de $0,005^\circ$ cada 2s, con el fin de obtener información detallada del ensamble mesoestructurado. Para realizar los análisis de DRX a ángulos superiores se usó un difractómetro de polvo marca Siemens modelo D5005. El generador fue operado a 40 kV y 30 mA y se tomó los datos con una radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$). Se barró un rango de θ comprendido entre 5 a 50° , con un paso de barrido de $0,020^\circ$ y un tiempo de paso de 0,8s (tiempo de exposición de 40 s/paso).

Los análisis de área superficial, volumen de poro y diámetro de poro fueron realizados en un sortómetro Micromeritics modelo ASAP 2010. Los sitios ácidos fueron cuantificados mediante la desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD- NH_3), utilizando un equipo Micromeritics modelo TPD/TPR 2900. El sólido es saturado con una corriente de amoníaco durante 30 min, el gas en exceso es desalojado haciendo pasar una corriente de helio (30 mL/min) por una hora, la desorción del amoníaco se realizó sometiendo el sólido a un programa de temperatura desde 303 hasta 873 K, a una velocidad de 10 K/min.

El análisis morfológico fue realizado en un Microscopio Electrónico de Barrido marca HITACHI S-2500, las muestras, por no ser conductoras, fueron recubiertas con una capa nanométrica de plata.

La espectroscopia de infrarrojo fue realizada en un equipo Perkin Elmer modelo Spectrum GX con una resolución de 4 cm^{-1} y 100 barridos. Para el estudio de la zona de hidroxilos ($4300\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$) se prepararon pastillas auto-soportadas y pre-tratadas in situ a 473 K y vacío de 10^{-6} torr. Para el estudio de la zona de las banda características del ácido tungsteno-fosfórico ($1400\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$) se prepararon pastillas en KBr al 5 % p/p.

Pruebas catalíticas

La reacción de isomerización de *m*-xileno (Aldrich Co. 99 %) fue llevada a cabo en un reactor tubular de lecho fijo, construido en cuarzo ($D_i = 1 \text{ cm}$), usando una relación $\text{N}_2/\text{m-Xileno} = 4$, y una temperatura de reacción 623 K. Los sólidos fueron tamizados a tamaño de partícula $<106 \mu\text{m}$. El tiempo de contacto fue establecido en, 2,3; 3 y

$6\text{g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$. La mezcla de los productos de reacción fueron analizados en línea en un cromatógrafo de gases marca Hewlett-Packard modelo 5890⁸.

Resultados y discusión

Caracterización de materiales

Difracción de Rayos-X en Polvo: los difractogramas que se muestran en la figura 1, corresponden al sólido de partida y a los sólidos con diferentes cantidades de ácido tungsteno-fosfórico (HPW). Se pueden observar las difracciones características de la MCM-48 (grupo espacial $Ia3d$) ubicadas en $2\theta = 2,35^\circ$ (211) y $2,77^\circ$ (220). Se aprecia una notable disminución de las intensidades de los picos con la incorporación de HPW. Esta disminución en la intensidad, en parte, esta asociada a la disminución relativa de la cantidad de MCM-48 y por otro lado, también ha sido atribuida a la aparición de defectos en el sistema de poros, esto último ha sido confirmado para el caso de la disminución de la intensidad de los picos característicos de la estructura MCM-41 modificada con HPW^{10, 11}, mediante técnicas complementarias como microscopía electrónica de transmisión de alta resolución y adsorción de N_2 . Sin embargo, el sistema de mesoporos se conserva en gran medida, lo cual ha sido soportado en la evidencia experimental¹² según la cual las muestras mesoporosas ordenadas que presentan una sola reflexión en el patrón de DRX poseen una elevada cantidad de material mesoporos.

La tabla 1 muestra los resultados del cálculo de los parámetros a_0 (parámetro de celda unidad, celda cúbica), empleando la ley de Bragg ecuación (1) y la ecuación (2)

$$d_{hkl} = \lambda/2 \sin\theta \quad (1)$$

$$a_0 = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2)$$

En la tabla 1 se puede observar una caída del parámetro de celda en los sólidos MCM-48 modificados, respecto al sólido mesoporoso de partida, esta contracción de la celda unidad es, probablemente, debido al aumento del campo electrostático en el interior de los poros.

La ausencia de reflexiones de la fase cristalina del heteropolíácido en la serie de catalizadores del tipo HPW/MCM-48 indica una elevada dispersión del HPW en el soporte mesoporoso.

Adsorción de nitrógeno

Los sólidos preparados presentan isotermas de adsorción-desorción (tipo IV) característica de sólidos mesoporosos.

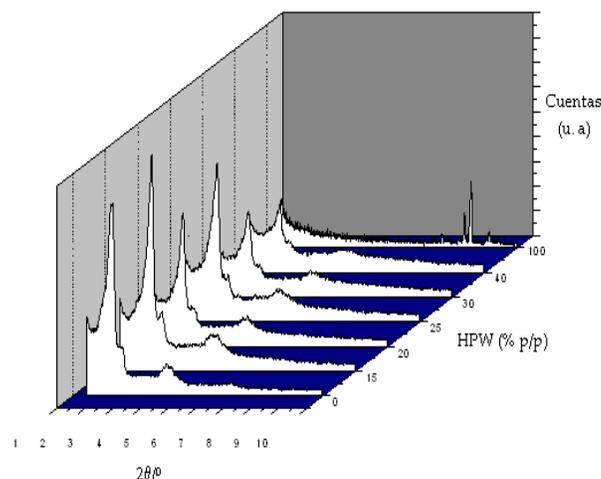


Fig. 1: Patrones de DRX.

Los valores de área superficial (A_s), volumen (V_p), diámetro de poro (D_p), espesor de pared (t) y acidez total A_T (meq/g) se muestran en la tabla 1.

Las magnitudes relativas de área superficial, volumen y diámetro de poro de los sólidos impregnados, calculados con relación a los valores del material de partida se muestran en la figura 2. Los valores de área superficial, volumen y diámetro de poro disminuyen conforme aumenta el porcentaje del ácido en el soporte. El efecto es más acentuado en el área superficial y el volumen de poro, que en el diámetro de poro (figura 2), este comportamiento confirma que el HPW se encuentra altamente disperso en el interior del sistema de canales de la mesoestructura MCM-48.

Tabla 1: Características físicoquímicas de los sólidos sintetizados

Catalizador	a_0 (nm)	A_s ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)*	V_p ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)**	D_p (nm)**	t (nm)	A_T (meq/g)
MCM-48-0	9,13	1080,90	0,83	3,02	1,5	-
MCM-48-15	8,12	993,98	0,76	3,06	1,0	0,69
MCM-48-20	8,39	970,25	0,76	2,98	1,2	0,89
MCM-48-25	8,03	893,71	0,65	2,91	1,1	1,52
MCM-48-30	8,12	848,83	0,63	2,91	1,1	2,11
MCM-48-40	8,24	653,10	0,44	2,69	1,4	1,34

* Calculada por el método BET

** Calculados por el método BJH

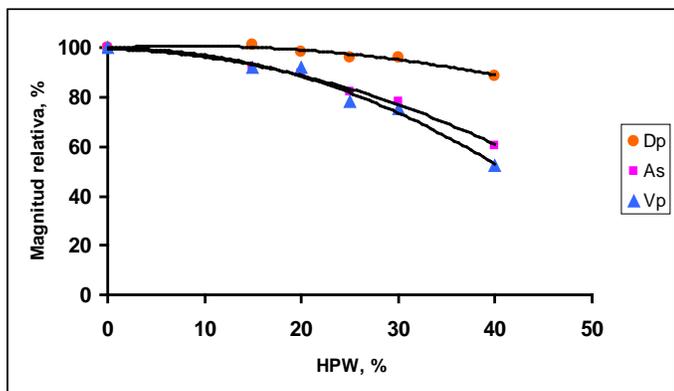


Fig. 2: Porcentajes relativos en función de la carga del ácido.

Dado que la celda unidad del material mesoporoso MCM-48 es cúbica ($Ia3d$), donde el parámetro de celda a_0 viene dado por (ver figura 3):

$$a_0 = 2(Dp + t) \quad (3)$$

Dp es el diámetro de poro y t es el espesor de la pared.

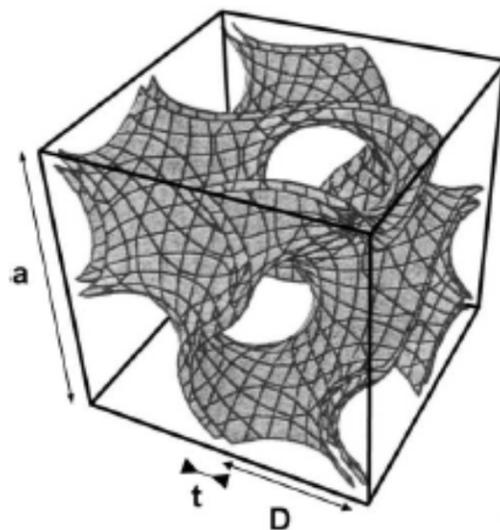


Fig. 3: Gráfico de la superficie Gyroid, con límites en $0 < x, y, z, < 2\pi$ que simula el sistema de poro de la MCM-48, donde a = tamaño de celda, t = espesor de la pared, Dp = diámetro de poro.

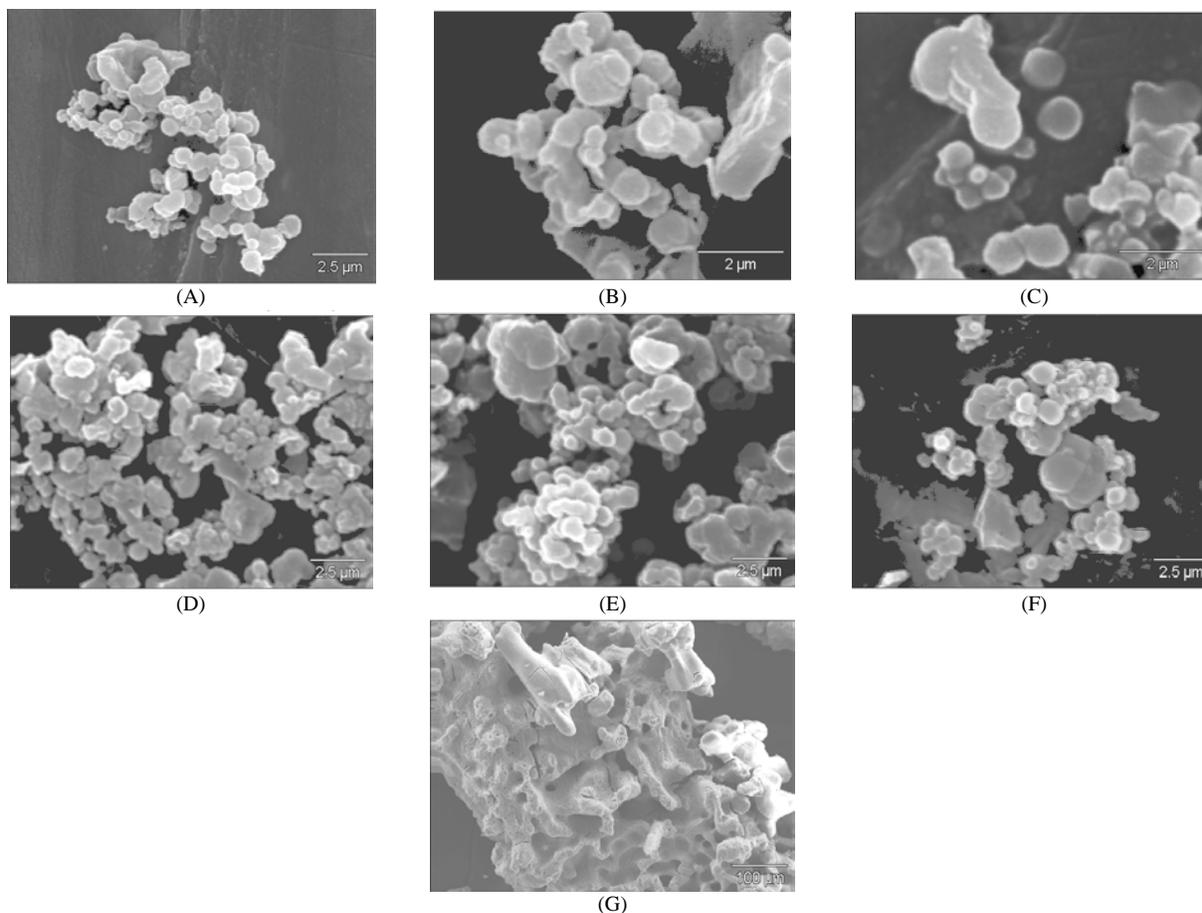


Fig. 4: Micrográficas de microscopía electrónica de barrido de los sólidos: (A) MCM-48 (0%) (B) MCM-48 (15%), (C) MCM-48 (20%), (D) MCM-48 (25%), (E) MCM-48 (30%), (F) MCM-48 (40%), (G) HPW (100%).

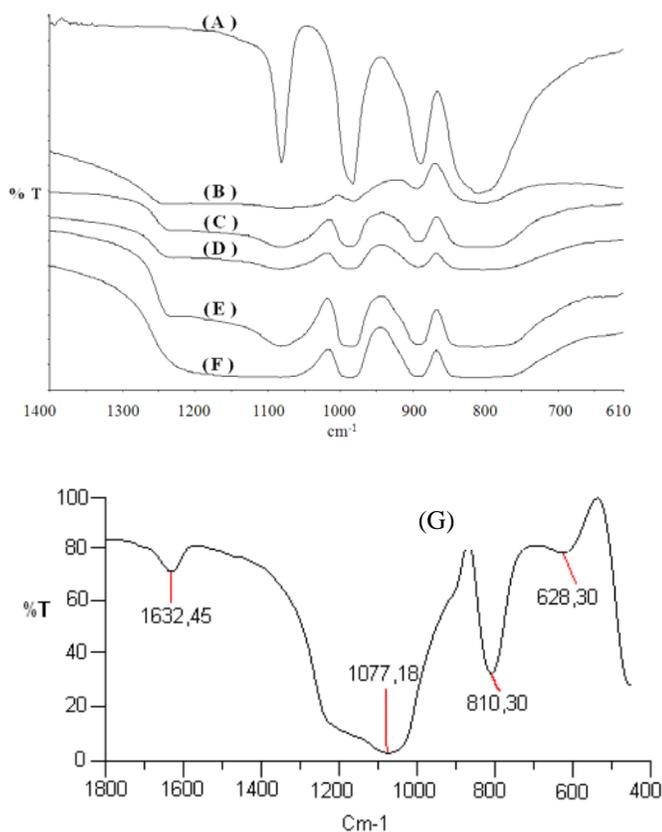


Fig. 6: IR-FT, zona del ácido tungstenofosfórico (600-1400 cm^{-1}): (A) HPW (100%) (B) MCM-48 (15%), (C) MCM-48 (20%), (D) MCM-48 (25%), (E) MCM-48 (30%), (F) MCM-48 (40%), (G) MCM-48 (0%)

Los espectros IRFT del ácido tungstenofosfórico sin soportar y soportado se muestran en la figura 6. En esta figura se observan las bandas características del ácido tungstenofosfórico: 1080 (correspondiente a los enlaces P-O), 983 (que se debe al doble enlace de los grupos terminales W=O), 889 (asociada al enlace W-O-W de los grupos puente compartiendo esquina) y 810 (asociada a los grupos W-O-W puente compartiendo arista) cm^{-1} . De aquí se puede concluir que el ácido HPW retiene su estructura primaria (Keggin) aún a bajos contenidos. La banda P-O se ve solapada, ya que se encuentra en una región donde los grupos Si-O-Si presentan una absorción intensa. Se tiene que el espectro de la MCM-48 (fig 6G) de partida presenta una elevada absorción en la región de 1400 a 1000 cm^{-1} originada por el estiramiento simétrico de los grupos Si-O-Si y otra banda de intensidad media en 810 cm^{-1} que esta asociada a las vibraciones de estiramiento asimétrico de los mismos grupos, estas dos bandas pueden interferir en la determinación de las absorciones típicas del ácido tungstenofosfórico. Los espectros sugieren que aún en los sólidos soportados las bandas, características del ácido, correspondientes a los enlaces W-O-W (889 y 810 cm^{-1}) siguen presentes. Sin embargo, no se observa un

incremento monótono de la intensidad de estas bandas a medida que la cantidad del ácido crece sobre la MCM-48.

Pruebas catalíticas

La sílica mesoestructurada MCM-48 impregnada con ácido tungstenofosfórico fue probada en la reacción de isomerización de *m*-xileno, como reacción modelo [14, 15], los datos fueron obtenidos a 1 minuto de reacción. La conversión de *m*-xileno en función del porcentaje de ácido impregnado sobre MCM-48 se muestra en la figura 7. Se observa un máximo de conversión a 30% de HPW soportado, para los distintos tiempos de contacto estudiados.

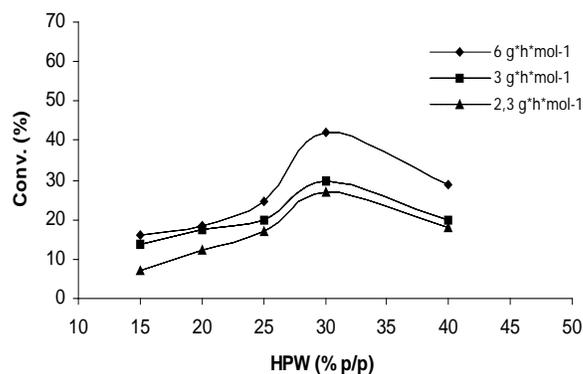


Fig. 7: Conversión de *m*-xileno vs porcentaje de HPW

Este resultado se puede explicar en base a la cantidad de sitios ácidos totales de las muestras. En efecto, la acidez total, medida por TPD-NH₃ (ver tabla 1), pasa también por un máximo para la muestra con 30% de HPW. Lo que parece indicar que la dispersión del ácido HPW es óptima hasta 30 %, a partir de aquí se forman agregados que disminuyen la cantidad de sitios ácidos disponibles para la reacción.

El *m*-xileno, en presencia de catalizadores ácidos, se transforma a través de dos rutas principales, que son: la isomerización –reacción monomolecular- para producir *o*- y *p*-xileno y la desproporciónación –reacción bimolecular- en la que se obtiene tolueno y trimetilbencenos.

En reacciones con regímenes termodinámicos sin limitaciones difusionales, la relación *p*-/*o*-xileno es 1,1; y en sistemas con regímenes difusionales (sistemas porosos) esta relación varía y puede ser mayor a la unidad dependiendo del diámetro de poro del catalizador, ya que el diámetro cinético de *p*-xileno es menor que el de *o*-xileno, y por lo tanto difunde más rápido. La relación *p*-/*o*-xileno puede usarse como un indicador de las restricciones difusionales en un sistema poroso.

Las relaciones *p*-/*o*-xileno para los distintos catalizadores se muestran en la figura 8. El valor de la relación *p*-/*o*-

xileno oscila alrededor de 1,7, independiente de la cantidad de ácido. Esta relación en los catalizadores probados es superior al valor termodinámico, lo cual es atribuible a que las moléculas del ácido tungsteno-fosfórico (cuyo diámetro es aproximadamente 12Å) obstruyen progresivamente el sistema de canales de la MCM-48, por lo tanto disminuyen el paso difusional, favoreciendo ligeramente la *para* selectividad.

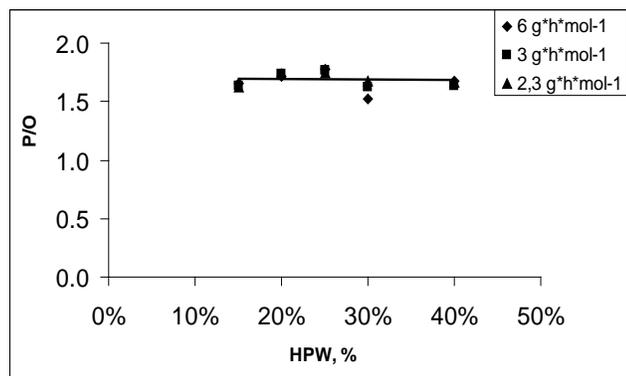


Fig. 8: Relación *p/o*-xileno vs porcentaje de HPW.

La relación *p/o*-xileno en función de la conversión de *m*-xileno se muestra en la figura 9. Se observan dos regiones en función de la conversión: la primera entre 8 y 30% y la segunda entre 30 y 40%. Los datos sugieren que la relación *p/o*-xileno en la primera zona tiene un valor promedio de 1,7. Aún cuando el rango de conversión es relativamente amplio las relaciones *p/o*-xileno permanecen prácticamente constantes. No obstante, a conversiones mayores a 30% esta relación disminuye. El primer comportamiento experimentado por los sólidos probados sugiere, que a bajas conversiones hasta 30 %, la relaciones *p/o*-xileno está gobernada por un régimen difusional y a conversiones superiores tiende hacia el régimen termodinámico.

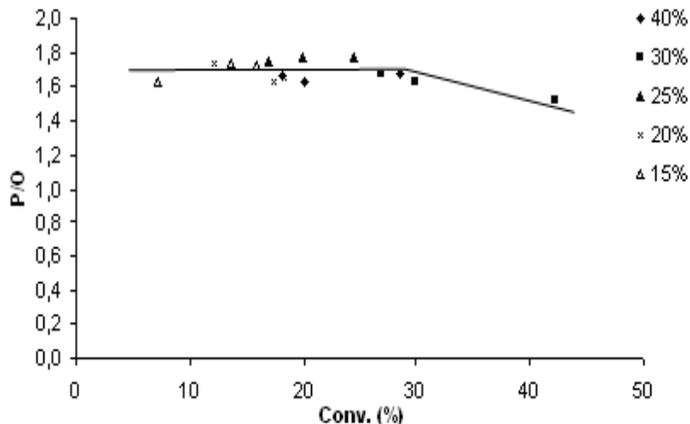


Fig. 9: Relación *p/o*-xileno vs porcentaje de conversión de *m*-xileno.

La selectividad isomerización/desproporción (I/D) del *m*-xileno en función de la conversión (%), para los catalizadores preparados con diferentes cantidades de HPW, se presenta en la figura 10. La selectividad de los productos de isomerización parece ser favorecida a bajas conversiones, indicando que, la isomerización en este caso es la reacción primaria, mientras que la desproporción aumenta conforme aumenta la conversión. La selectividad I/D es independiente de la cantidad del heteropoliácido soportado y parece ser solo función de la conversión.

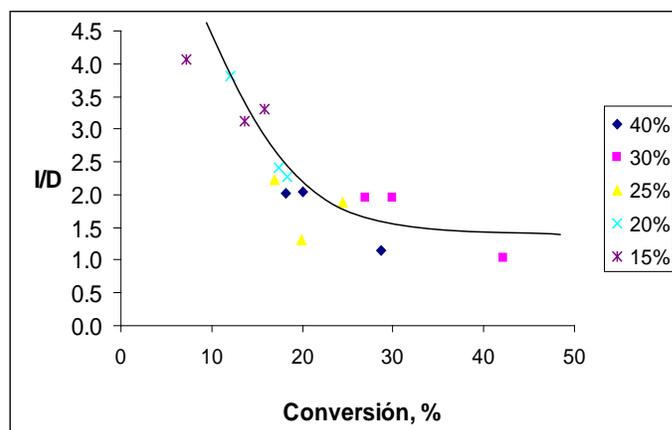


Fig. 10: Selectividad isomerización/desproporción (I/D) del *m*-xileno en función de la conversión para catalizadores con diferentes cantidades de HPW

Conclusión

La incorporación de HPW en el interior de los mesoporos fue efectiva y se obtuvo una alta dispersión. Todos los catalizadores sintetizados fueron activos en la transformación de *m*-xileno a *p*- y *o*-xileno (isomerización), y a tolueno y trimetilbenceno (desproporción). La isomerización de *m*-xileno fue la reacción primaria y la desproporción fue la reacción secundaria. La selectividad P/O es alta (1,7), para un sólido mesoporoso. La composición óptima resultó ser la de 30% de HPW con un elevado número de sitios activos accesibles al *m*-xileno.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al CDCHT-ULA por su apoyo a través del proyecto C-1460-07-08-A y al Sr Jorge Fernández del Centro de Microscopía Electrónica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes (ULA).

Referencias

1. J Beck, J Vartuli, C Kresge, W Roth, C Leonowicz, M Kresge, K Schmitt. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834-10843 (1992).

2. C Kresge, M Leonowicz, W Roth, J Vartuli, J Beck. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, **359**, 710-712 (1992).
3. F Lefebvre. ³¹P MAS NMR study of H₃PW₁₂O₄₀ supported on silica: formation of (SiOH₂⁺)(H₂PW₁₂O₄₀⁻). **J. Chem. Soc. Chem. Commun.**, **10**, 756-757 (1992).
4. I Kozhevnikov, A Sinnema, R Jansen, K Pamin, H van Bekkum. New acid catalyst comprising heteropoly acid on a mesoporous molecular sieve MCM-41. **Catal. Lett.**, **30**, 241-252 (1995).
5. I Kozhevnikov, K Kloetstra, A Sinnema, H Zandbergen, H van Bekkum. Study of catalysts comprising heteropoly acid H₃PW₁₂O₄₀ supported on MCM-41 molecular sieve and amorphous silica. **J. Mol. Catal. A.**, **114**, 287-298 (1996).
6. P Rao, A Wolfson, S Kababy. Immobilization of molecular H₃PW₁₂O₄₀ heteropolyacid catalyst in alumina-grafted silica-gel and mesostructured SBA-15 silica matrices. **J. Catal.**, **232**, 210-225 (2005).
7. P Rao, A Wolfson, M Landau, M Herskowitz. Efficient immobilization of 12-tungstophosphoric acid catalyst at the surface of silica support grafted with alumina. **Catal. Comm.**, **5**, 327-331 (2004).
8. E. Garcia. Modificación de sólidos mesoporosos del tipo MCM-48 mediante la incorporación de ácido tungsteno-fósforico, Trabajo especial de grado, Licenciado en química, Universidad de Los Andes (2007).
9. A Galarneau, M Driole, C Petitto, B Chiche, B Bonelli, M Armandi, B Onida, E Garrone, F di Renzo, F Fajula. Effect of post-synthesis treatment on the stability and surface properties of MCM-48 silica. **Micropor. Mesopor. Mater.**, **83**, 172-180 (2005).
10. T Blasco, A Corma, P Martínez-Escolano. Supported heteropolyacid (HPW) catalysts for the continuous alkylation of isobutane with 2-butene: The benefit of using MCM-41 with larger pore diameters. **J. Catal.**, **177**, 306-313 (1998).
11. A Ghanbari-Siahkali, A Philippou, J Dwyer, M Anderson. The acidity and catalytic activity of heteropoly acid on MCM-41 investigated by MAS NMR, FTIR and catalytic tests. **Appl. Catal.**, **192**, 57-69 (2000).
12. A Corma, From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. **Chem. Rev.**, **97**, 2373-2420 (1997).
13. M Hair. Infrared spectroscopy in Surface Chemistry, Marcel Dekker, New York, pag 80 (1967).
14. C Jones, S Zones, M Davis. m-Xylene reactions over zeolites with unidimensional pore systems. **Appl. Catal.**, **181**, 289-303 (1999).
15. G Giannetto, A Montes y G Rodríguez. Zeolitas. Editorial Innovación Tecnológica (Edit), Caracas, Pág 148 (2000).