

Área de Beca: CE - Cs. Exactas y Naturales

Título del Trabajo: ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE METANOL Y BENCENO EN ZEOLITAS HBETA Y HZSM-5
MEDIANTE EL ANÁLISIS DE LA DENSIDAD ELECTRÓNICA

Autores: PAREDES, ESTEBAN N. - ZALAZAR, MARÍA F. - PERUCHENA, NÉLIDA M.

E-mail de Contacto: mfzalazar@conicet.gov.ar

Teléfono:

Tipo de Beca: UNNE Pregrado

Resolución N°: 1012/12

Período: 01/03/2013 - 28/02/2014

Proyecto Acreditado: PICTjoven-2012-0465, Estructura y reactividad. Reacciones heterogéneas catalizadas que
ocurren en espacios confinados, ANPCyT, 2013-2015

Lugar de Trabajo: Facultad de Cs. Exactas y Naturales y Agrimensura

Palabras Claves: QTAIM, catálisis heterogénea, efecto de confinamiento

Resumen:

El estudio de la adsorción de metanol y benceno dentro de los poros de catalizadores ácidos como las zeolitas, es un tema de interés dado que representa el primer paso en las reacciones que se llevan a cabo en varios procesos de gran importancia industrial, como ser los procesos MTO (metanol-to-olefins) y MTG (methanol-to-gasolina). La naturaleza de la adsorción depende de diversos factores, fundamentalmente de las características topológicas de la red de catalizador y de la fuerza ácida del mismo, así como también de las interacciones entre la molécula huésped y las paredes del catalizador. En este trabajo se analiza la adsorción de metanol y benceno en dos zeolitas de diferente topología: HZSM-5 y HBETA, con el fin de relacionar los parámetros energéticos con los derivados del análisis topológico de la densidad electrónica y teniendo en cuenta la estructura específica del catalizador y por lo tanto el efecto de confinamiento.

La estructura del catalizador se representó con un modelo de agregado 46T (donde T representa átomos tetraédricos de Si y Al) para HZSM-5 y 52T para HBETA. En ambos catalizadores, el sitio activo se ubica en la intersección del canal. Las optimizaciones y análisis de frecuencias vibracionales de las especies involucradas se realizaron utilizando los funcionales B3LYP y M06-2x y la función base 6-31g(d) con el programa Gaussian09. El análisis topológico de la densidad electrónica se realizó en el contexto de la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas, QTAIM. Las densidades electrónicas se obtuvieron a nivel B3LYP y M06-2x usando la función base 6-31++G(d,p).

Para ambas zeolitas, la adsorción de metanol presenta dos interacciones de enlace de hidrógeno (EH) principales, una entre el oxígeno del metanol (O_M) y el protón del sitio ácido de Brønsted (H_z); y otra entre el hidrógeno del hidroxilo del metanol (H_M) y el oxígeno del sitio básico de la zeolita (O_{z2}). Asimismo en ambas zeolitas H_M también interacciona con otro oxígeno de la cavidad. En ambas estructuras se observa la presencia de varias interacciones adsorbato-catalizador del tipo $C-H_M\cdots O_z$ entre los hidrógenos del grupo metilo del metanol, y los oxígenos de la red. La interacción principal entre metanol con el sitio ácido ($O_M\cdots H_z$) es más débil en H-ZSM-5 que en H-Beta, representa el 75% en H-ZSM-5 del total de densidad, mientras que el 80,5% en H-Beta. Por otra parte, las contribuciones de las interacciones débiles debidas al confinamiento en la cavidad (del tipo $C-H_M\cdots O_z$ y $O_{z2}\cdots H_M$) son mayores en H-ZSM-5 (25%) respecto a H-Beta (19%), dando idea del efecto del tamaño de la cavidad en relación con el efecto de confinamiento y la energía de adsorción. Esto podría explicar porque se observa mayor estabilización para la adsorción de metanol en la zeolita de cavidad más pequeña. La siguiente etapa, la coadsorción de benceno da lugar a interacciones entre el benceno y la cavidad [del tipo $C_B-H_B\cdots O_z$ (11 en HZSM-5 y 8 en H-BETA) y $O_z\cdots\pi_{(CC)}$ (5 en HZSM-5 y 4 en H-BETA)], entre benceno y metanol (1 en HZSM-5 y 2 en H-BETA), y entre metanol y la zeolita (5 en HZSM-5 y 2 en H-BETA). A su vez el enlace $O-H_z$ se estira levemente, y la interacción entre O_M (metanol) y H_z se convierte ahora en una interacción covalente. Nuevamente se observa que en la cavidad más pequeña las interacciones debidas al confinamiento son mucho mayores que en HBETA (representan el 39% del total de densidad en HZSM-5 y el 26% en H-BETA)

En este trabajo se han identificado y cuantificado la fortaleza de las interacciones adsorbato-catalizador que surgen debido al confinamiento de las especies adsorbidas dentro de la cavidad microporosa. Nuestros resultados indican que la energía de adsorción se relaciona con las propiedades topológicas de las interacciones entre la molécula huésped y el catalizador, estas interacciones comprenden enlaces de hidrógeno con el sitio ácido de Brønsted e interacciones débiles entre las especies adsorbidas y las paredes de la cavidad. Estas últimas, brindan una estabilización adicional al complejo adsorbido en ambas zeolitas.

Becario
(Firma)

Co-Autor
(Firma)

Co-Autor
(Firma)

Director de Beca
(Firma y Aclaración)

Director de Proyecto
(Firma y Aclaración)