UNIVERSIDAD NACIONAL DEL NORDESTE

Secretaria General de Ciencia y Técnica

XXVI Reunión de Comunicaciones Científicas y Tecnológicas de la UNNE

CE – 028

Diversidad Catalítica en Zeolitas: Influencia del Efecto de Confinamiento en la Adsorción de Ácido Acético y su relación con las Características Topológicas del Catalizador

Área del Conocimiento: Cs Naturales y Exactas

Becario: ROMERO OJEDA, Gonzalo David Otros autores: GOMES, Glaucio

Director: PERUCHENA, Nélida María Co-Director: ZALAZAR, María F.

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura

E-mail: gonzaloromero37@mailcom

Objetivos

En las reacciones de esterificación catalizadas por zeolitas se presenta la adsorción de ácidos carboxílicos como un paso relevante en el mecanismo.

El objetivo de este trabajo es estudiar desde el punto de vista de la distribución electrónica el efecto de confinamiento sobre la adsorción de ácido acético en las zeolitas ácidas MFI, BEA, MOR y FAU considerando sus diferencias en relación a su estructura mono-di y tridimensional, e inferir su contribución a la actividad catalítica.

Materiales y Métodos

Modelado del catalizador:

En la figura 1 se muestra la estructura de los catalizadores. Se representó con un modelo de agregado 46T (donde T representa átomos tetraédricos de Si y Al) para HMFI (de composición total $H_{49}O_{68}Si_{45}Al$), 52T para HBEA ($H_{63}O_{73}Si_{51}Al$), 70T para HMOR ($H_{69}O_{114}Si_{69}Al$) y 84T para HFAU (de composición total $H_{73}O_{132}Si_{83}Al$).

Optimizaciones Geométricas y Cálculo de Frecuencias Vibracionales: ***Método: M06-2X/6-31G(d):*** donde se relajaron las moléculas orgánicas y el sistema 3T, mientras que el resto del sistema se mantuvo fijo. Programa *Gaussian09.*

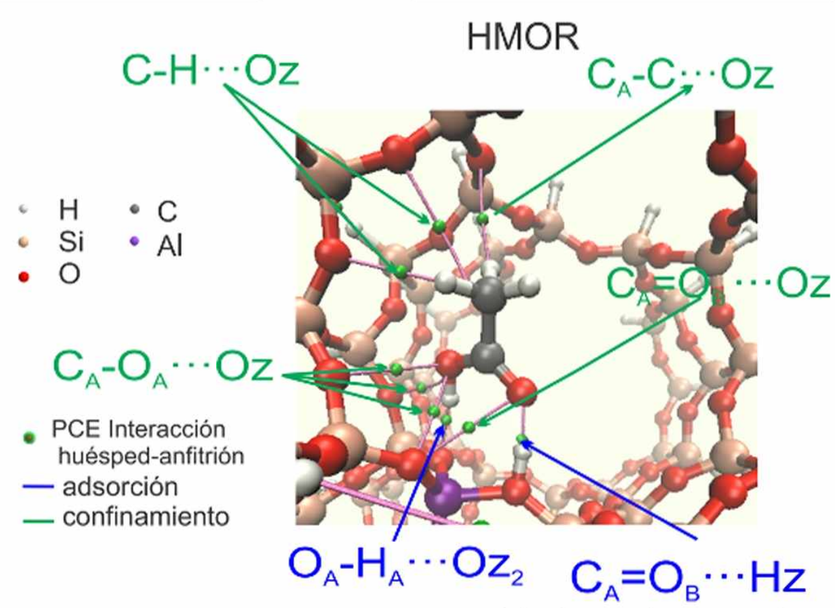
Estudio de Interacciones: Análisis topológico de la densidad electrónica [ρ(r)]. Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas, *QTAIM*. ***Método: M06-2X/6-31++G(d,p)***. Programa *AIMAll*

Resultados y Discusión

La tabla 1 muestra las Energías de adsorción obtenidas. Allí se observa que los valores más bajos de energía de adsorción obtenidos corresponden a la zeolita con cavidad tridimensional más pequeña (HMFI) y a la zeolita monodimensional (HMOR).

La Figura 3 muestra el grafo molecular correspondiente al sistema HMOR en donde se puede apreciar a la molécula orgánica involucrada y los puntos críticos de enlace (PCE) de interés. En la Tabla 2 se muestran las interacciones adsorbato-catalizador y su relación con la adsorción en el sitio activo y el efecto de confinamiento en términos de la Densidad Electrónica.

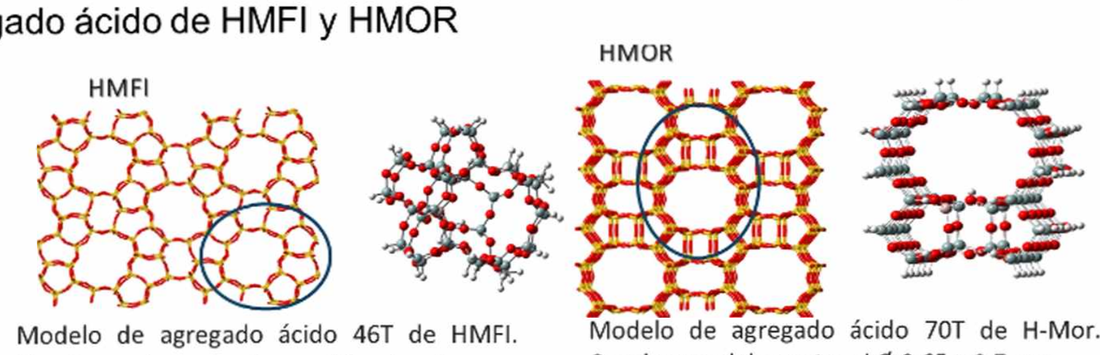
FIG 3. Grafo molecular de la densidad electrónica $\rho(r)$ para el complejo adsorbido HMOR. Para mayor claridad, se han omitido los átomos de H terminales del agregado zeolítico.



Los cálculos revelaron que la contribución de las interacciones principales ([C_A=O_B···Oz] y [O_A-H_A···Oz_2]) a la energía de adsorción es más importante en las zeolitas tridimensionales de mayor tamaño de poro y cavidad. Por otro lado, en zeolitas monodimensionales (HMOR) y aquellas tridimensionales con cavidades más pequeñas (HMFI) la estructura de la zeolita permite una ubicación de la molécula huésped que favorece la presencia de una mayor cantidad de interacciones débiles adsorbato-catalizador. Estas interacciones contribuyen en mayor medida a la energía de adsorción de estos complejos confiriéndole así una mayor estabilidad en relación a HBEA y HFAU.

Se concluye así que el efecto de confinamiento en zeolitas está relacionado con la estructura mono, y tridimensional del catalizador que permite estabilizar al adsorbato en su interior.

FIG 1: Estructuras tomadas de la Base de Datos de Zeolitas y modelo de agregado ácido de HMFI y HMOR



Modelo de agregado ácido 46T de HMFI. Canales rectos y en zigzag, diámetro de poro Ø 0,51 nm a 0,56 nm

Modelo de agregado ácido 70T de H-Mor. Canales paralelos entre si Ø 0.65 x 0.7 nm

FIG 2: Estructuras más estables encontradas para la adsorción de ácido acético en el sitio ácido de Brønsted sobre HMOR y HFAU a través del grupo carbonílico. Para lograr una mejor visualización, los átomos de hidrógeno terminales del agregado zeolítico fueron omitidos

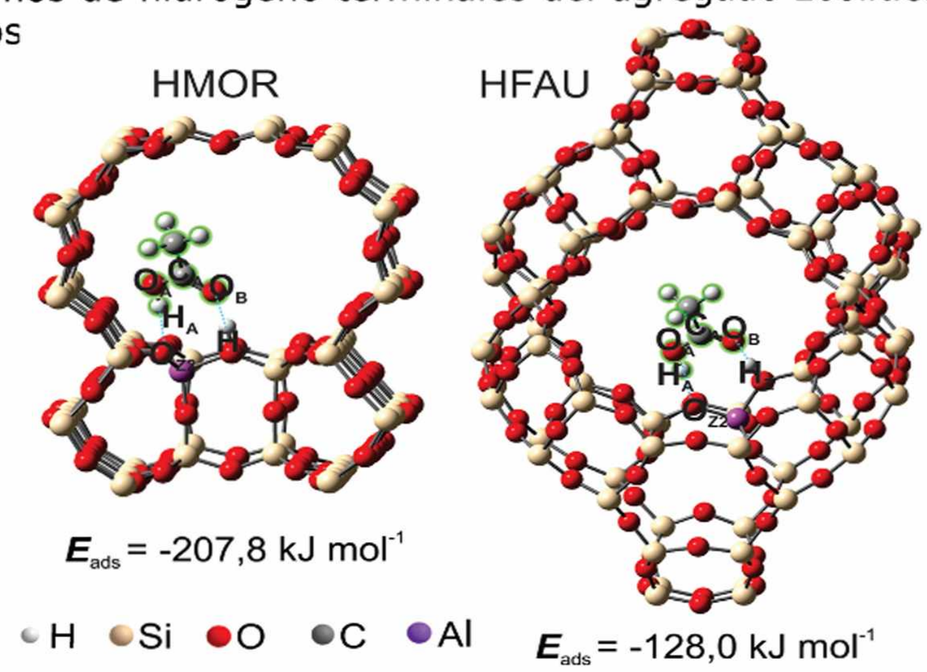


TABLA 1 Energías de Adsorción calculadas a nivel M06-2X/6-31G(D) en KJ/mol.

	HMFI	HBEA	HMOR	HFAU
Ads_AA(C=O)	-147,22	-131,20	-207,82	-127,98
Ads_AA(OH)	-81,24	-82,92	-147,62	-82,62

TABLA 2. Longitud de enlace (angtroms), interacciones adsorbato-catalizador y su relación con la adsorción en el sitio activo y el efecto de confinamiento en términos de la Densidad Electrónica.

		HMFI					HMOR				
	Interacción	n	dx···y	ρ(r)	Σρ(r)	%	n	dx···y	ρ(r)	Σρ(r)	%
adsorción - confinamiento	C_A=O_B···Hz	1	1.46	0.0828	0.0828	46.1	1	1.47	0.0776	0.0776	49.1
	O_A-H_A···Oz_2	1	1.79	0.0344	0.0344	19.2	1	1.88	0.0294	0.0294	18.6
	C-H···Oz	3	2.68	0.0062	0.0150	8.3	2	2.59	0.0078	0.0099	6.3
			2.75	0.0053				3.24	0.0021		
			2.95	0.0035							
	C_A-O_A···Oz	3	2.81	0.0130	0.0257	14.3	3	2.79	0.0127	0.0292	18.5
			3.06	0.0078				3.07	0.0086		
			3.26	0.0049				3.08	0.0079		
	C_A=O_B···Oz	3	2.95	0.0097	0.0195	10.9	1	3.06	0.0083	0.0083	5.3
			3.13	0.0068							
			3.50	0.0030							
	C_A-C···Oz	1	3.83	0.0021	0.0021	1.2	1	3.60	0.0037	0.0037	2.3
		HBEA					HFAU				
		n	dx···y	ρ(r)	Σρ(r)	%	n	dx···y	ρ(r)	Σρ(r)	%
Adsorción Confinamiento	C_A=O_B···Hz	1	1.30	0.1243	0.1243	70.4	1	1.41	0.0934	0.0934	69.1
	O_A-H_A···Oz_2	1	1.67	0.0469	0.0469	26.6	1	1.72	0.0403	0.0403	29.8
	C-H···Oz	3	2.81	0.0006	0.0054	3.1	5	3.85	0.0004	0.0014	1.0
			3.64	0.0006				4.11	0.0003		
			3.77	0.0042				4.23	0.0003		
								4.23	0.0002		
								4.30	0.0002		