



XXII Comunicaciones Científicas y Tecnológicas

Orden Poster: CE-001 (ID: 135)

Autor: ROMERO OJEDA, GONZALO DAVID

Título: Naturaleza de las Interacciones Adsorbato-Catalizador en la Adsorción de Ácido Acético en H-ZSM5

Director:

Palabras clave: Catálisis Heterogénea, Zeolitas, Efecto de Confinamiento, Adsorción, Esterificación

Área de Beca: Cs. Naturales Y Exactas

Tipo Beca: Evc - Cin

Periodo: 01/09/2015 al 31/08/2016

Lugar de trabajo: Facultad De Cs. Exactas Y Naturales Y Agrimensura

Proyecto: (14F017) Interacciones moleculares en entornos químicos y bioquímicos. Interacciones hole-lumps Efectos sobre la Estructura y Reactividad.

Resumen:

Las reacciones de esterificación de ácidos carboxílicos catalizadas por sólidos ácidos son procesos importantes en síntesis orgánica, así como en la industria de biocombustibles principalmente relacionados con la producción de biodiesel a partir de materias primas de bajo costo y con alta concentración de ácidos grasos libres. Diferentes catalizadores sólidos ácidos han sido testeados para estas reacciones, entre los que se encuentran heteropolíácidos, polímeros y resinas, sílices y zeolitas micro/mesoporosas, entre otros. Presentan especial interés las zeolitas, donde sus poros y cavidades de dimensiones moleculares bien definidos, proveen un entorno selectivo para llevar adelante la reacción.

Los mecanismos de esterificación de ácidos catalizados por catalizadores homogéneos están bien establecidos, sin embargo los mecanismos de reacción que involucran catalizadores heterogéneos despiertan aún hoy controversias, y específicamente en zeolitas ácidas, son aún cuestión de debate debido a la complejidad del sistema catalizador-especies reactivas. Entre los mecanismos propuestos, se ha aludido que tanto el ácido como el alcohol deben estar involucrados en el paso determinante de la velocidad, y se ha propuesto para la esterificación de ácido acético (AA) por etanol, la formación de un complejo AA/etanol adsorbido en el sitio activo. Resulta por ello de interés analizar en profundidad los procesos de adsorción tanto del AA y del alcohol, con el fin de arrojar luz a la comprensión del mecanismo. En un trabajo previo analizamos las especies más estables en relación con la adsorción de ácido acético en la superficie de la zeolita HZSM-5, determinando las características principales de los modelos de adsorción propuestos (parámetros geométricos, frecuencias vibracionales y estimación de la energía involucrada en el proceso). En este trabajo caracterizamos las interacciones adsorbato-catalizador para los modelos más estables encontrados respecto a la adsorción de ácido acético en H-ZSM5. Se determina la relación de estas interacciones con la energía de adsorción y el efecto de confinamiento de esta zeolita en particular.

La estructura del catalizador se representó con un modelo de agregado 46T (donde T representa átomos tetraédricos de Si y Al) para HZSM-5. Las optimizaciones y análisis de frecuencias vibracionales de las especies involucradas se realizaron a nivel M06-2X/6-31G(d), donde se relajaron las moléculas orgánicas y el sistema 3T, mientras que el resto del sistema se mantuvo fijo. Los cálculos se realizaron empleando 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 M06-2X/6-31++G(d,p) y los cálculos se realizaron con el programa AIMAll.

La adsorción de ácido acético puede darse de dos maneras posibles, por interacción del sitio ácido de Brønsted de la Zeolita (Hz) con el oxígeno del grupo carbonílico del ácido [Ads_AA(C=O)], o bien con el oxígeno del grupo oxhidrilo [Ads_AA(OH)]. Para ambas especies se encuentra que el proceso de adsorción involucra dos interacciones principales, en Ads_AA(C=O) el ácido se adsorbe al catalizador mediante interacciones del tipo C=O \cdots Hz con el sitio ácido y del tipo O-H \cdots Oz2 con el sitio básico; mientras que en el complejo Ads_AA(OH) el hidroxilo se enlaza a ambos sitios mediante interacciones del tipo C-O \cdots Hz y O-H \cdots Oz2. Para la especie adsorbida Ads_AA(C=O) este proceso involucra el 65,3% del total de densidad electrónica equivalente a 96,16 kJ/mol de la energía de adsorción, mientras que para el complejo Ads_AA(OH) es del orden de 67,1% equivalente a 55 kJ/mol de la energía de adsorción. Por otra parte el efecto de confinamiento, relacionado con el conjunto de efectos provocado por las interacciones entre las paredes de la zeolita y la molécula huésped, es más importante en el complejo más estable donde se encuentran 10 interacciones adsorbato-catalizador de diferente naturaleza pero todas muy débiles y con características de capa cerrada, mientras que en el complejo Ads_AA(OH) solo se observan 6 interacciones relacionadas al confinamiento y su contribución a la energía de adsorción es menor.

Se concluye que las interacciones involucradas con el efecto de confinamiento son importantes en ambos modelos de adsorción y contribuyen significativamente en la disminución de la energía de adsorción del complejo más estable que implica la adsorción con el sitio ácido del catalizador por el grupo carbonílico. Para esta especie, el proceso de adsorción involucra dos interacciones principales, donde tanto el grupo carbonílico como hidroxilo del ácido acético interaccionan con los sitios ácido y básico del catalizador.