

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

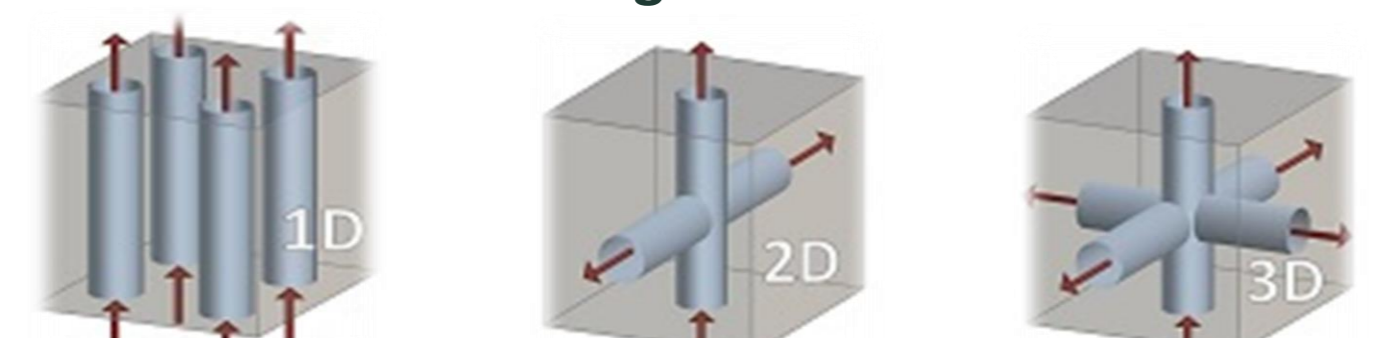
Romero Ojeda, Gonzalo D; Gomes, Glaucio; Peruchena, Nélida; Zalazar, María F*

Laboratorio de Estructura Molecular y Propiedades. Instituto de Química Básica y Aplicada del Nordeste Argentino IQUIBA-NEA, CONICET-UNNE. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura, UNNE. Av. Libertad 5460 (3400) Corrientes, Argentina. E-mail: mfzalazar@conicet.gov.ar*

INTRODUCCIÓN

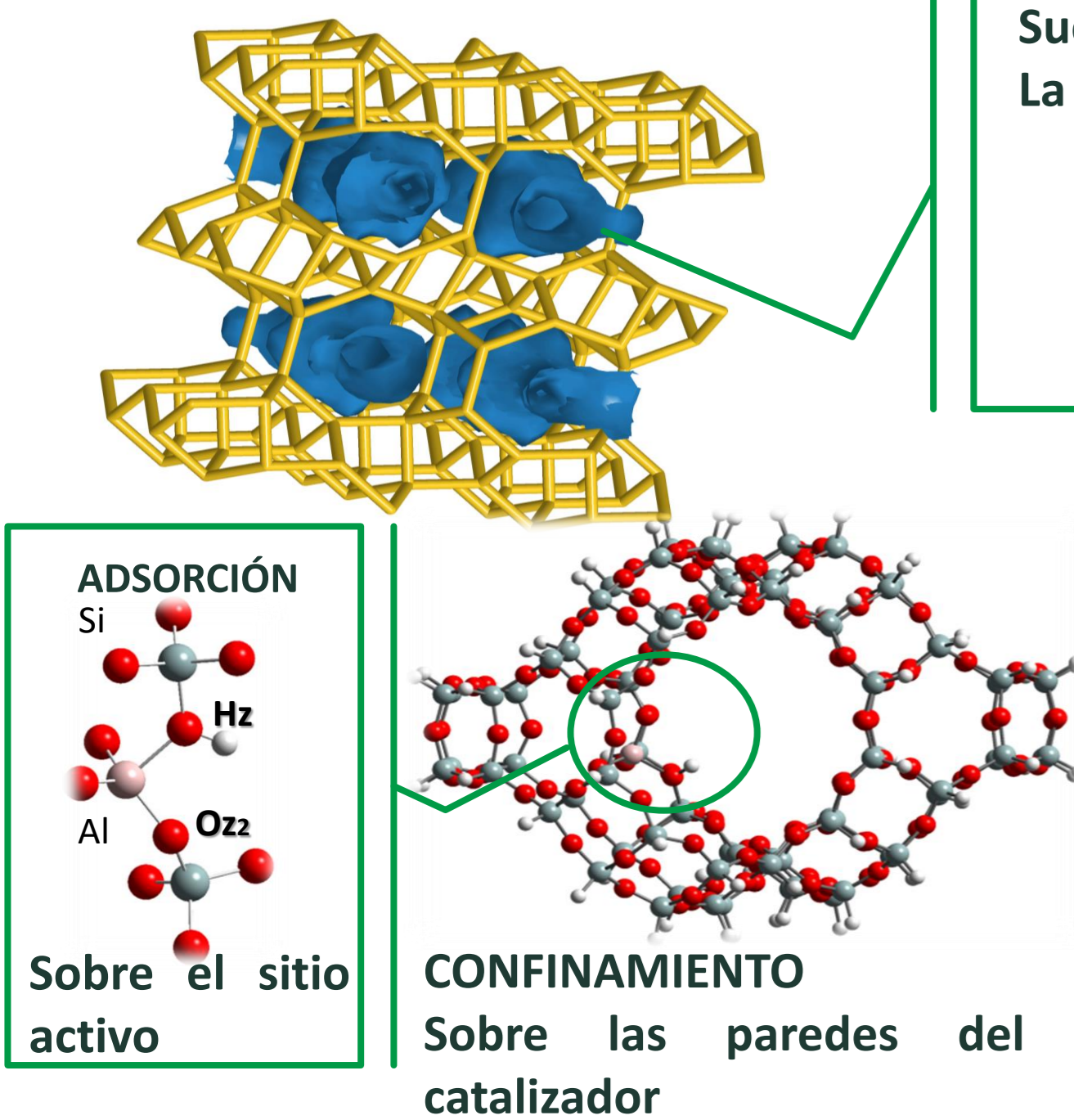
En virtud de la presencia de microporos, las zeolitas presentan una elevada complejidad debido al efecto de confinamiento (efectos provocados por las interacciones entre las moléculas huésped y las paredes del sólido). La combinación entre el tamaño de los espacios vacíos confinados y la fuerza ácida de estos sólidos, determinan su actividad catalítica.

Sucesión de poros determina canales en diferentes direcciones. La intersección de canales genera cavidades.



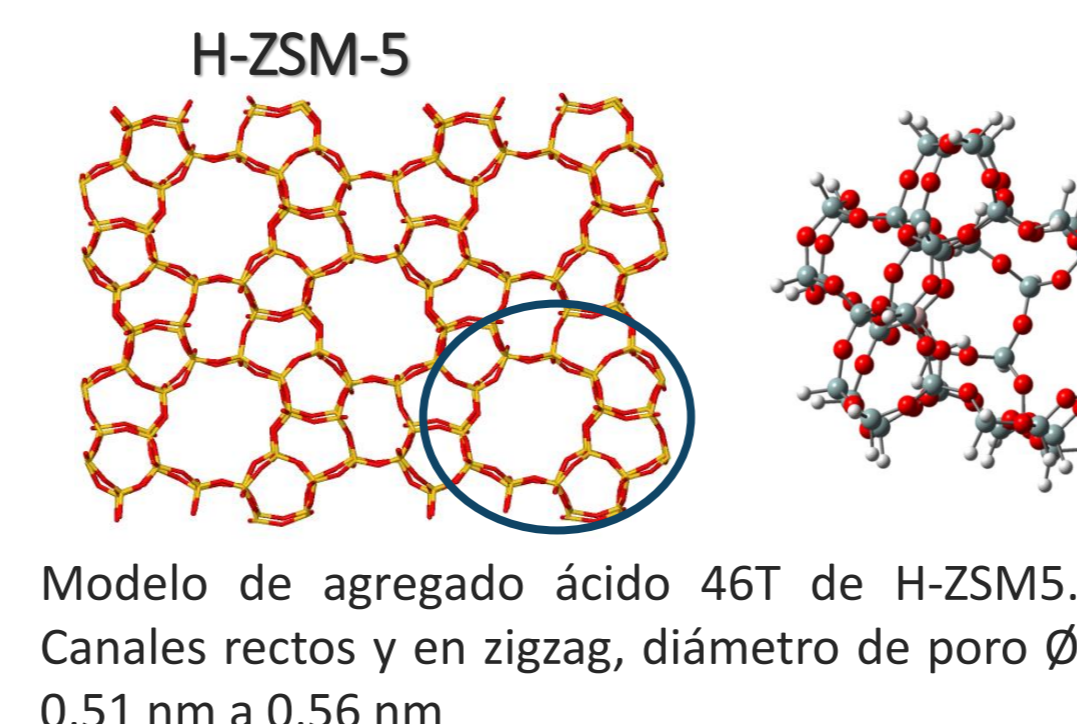
En las reacciones de esterificación catalizadas por zeolitas se presenta la adsorción de ácidos carboxílicos como un paso relevante en el mecanismo^{1,2}.

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 (como molécula modelo de ácidos grasos libres) en las zeolitas H-ZSM-5, H-Beta, H-MOR y H-Y -considerando sus diferencias en relación a tamaño de poro, cavidad y estructura tridimensional- e inferir su contribución a la actividad catalítica.

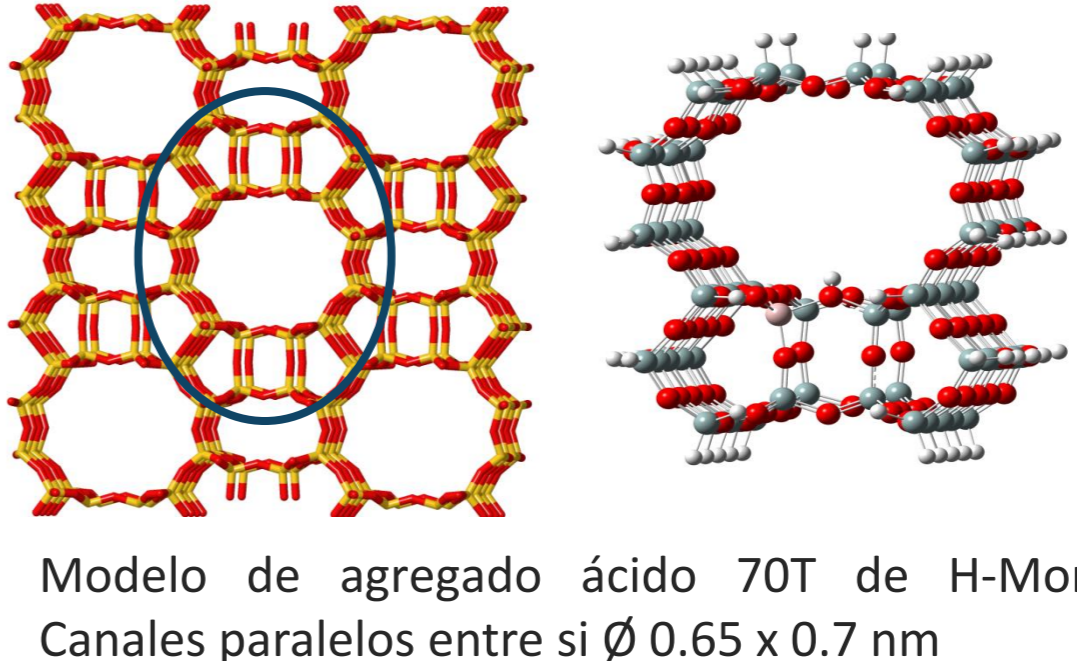


METODOLOGÍA

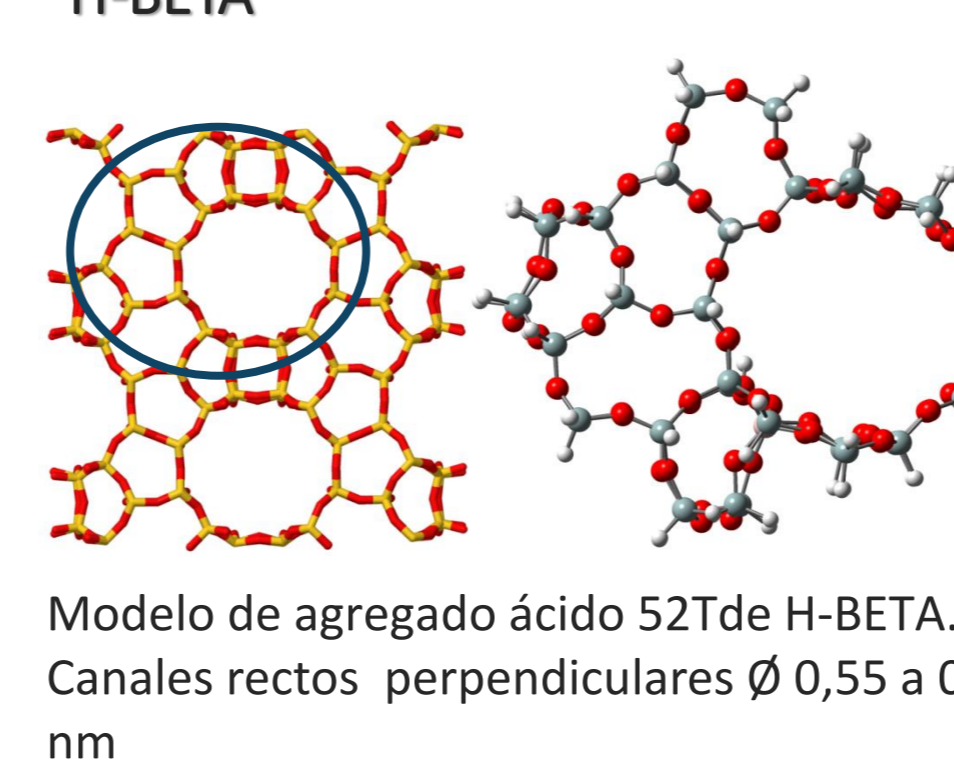
Modelado del catalizador:



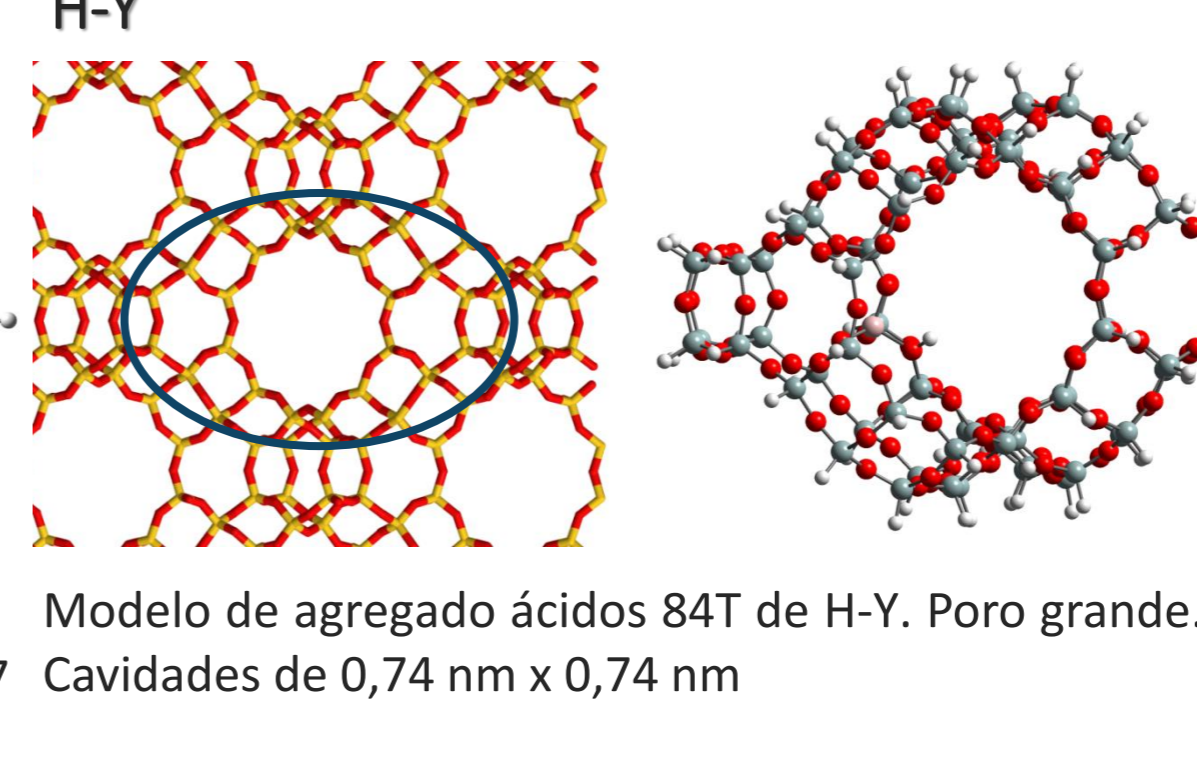
H-MOR



H-BETA



H-Y



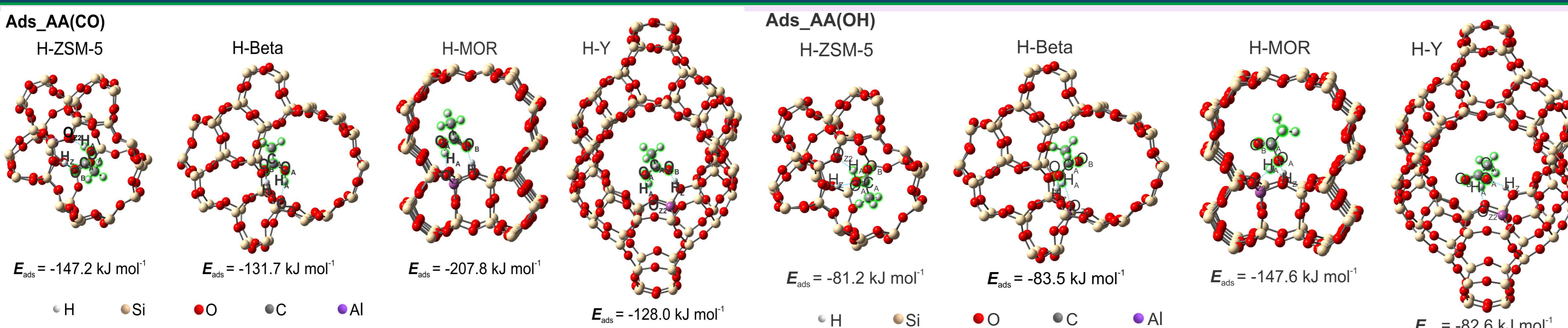
La estructura de los catalizadores se representó con un modelo de agregado 46T (donde T representa átomos tetraédricos de Si y Al) para H-ZSM-5 (de composición total H₄₉O₆₈Si₄₅Al), 52T para H-Beta (H₆₃O₇₂Si₅₁Al), 70T para H-Mor (H₆₉O₁₁₄Si₆₉Al) y 84T para HY (de composición total H₇₃O₁₃₂Si₈₃Al).

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 Gaussian09³

Estudio de Interacciones: Análisis topológico de la densidad electrónica [ρ(r)]. Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas, QTAIM⁴

Método: M06-2X/6-31+G(d,p). Programa AIMAll⁵

RESULTADOS Y DISCUSIÓN



En la Figura 1 se muestran las estructuras más estables encontradas para la adsorción de ácido acético en el sitio ácido de Brønsted de H-ZSM-5, H-Beta, H-MOR y H-Y. Se informan también sus respectivas energías de adsorción calculadas a nivel M06-2X/6-31G(D) en kJ/mol.

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

	H-ZSM5	H-BETA	H-MOR	H-Y
Ads_AA(C=O)	-147,22	-131,20	-207,82	-127,98
Ads_AA(OH)	-81,24	-82,92	-147,62	-82,62

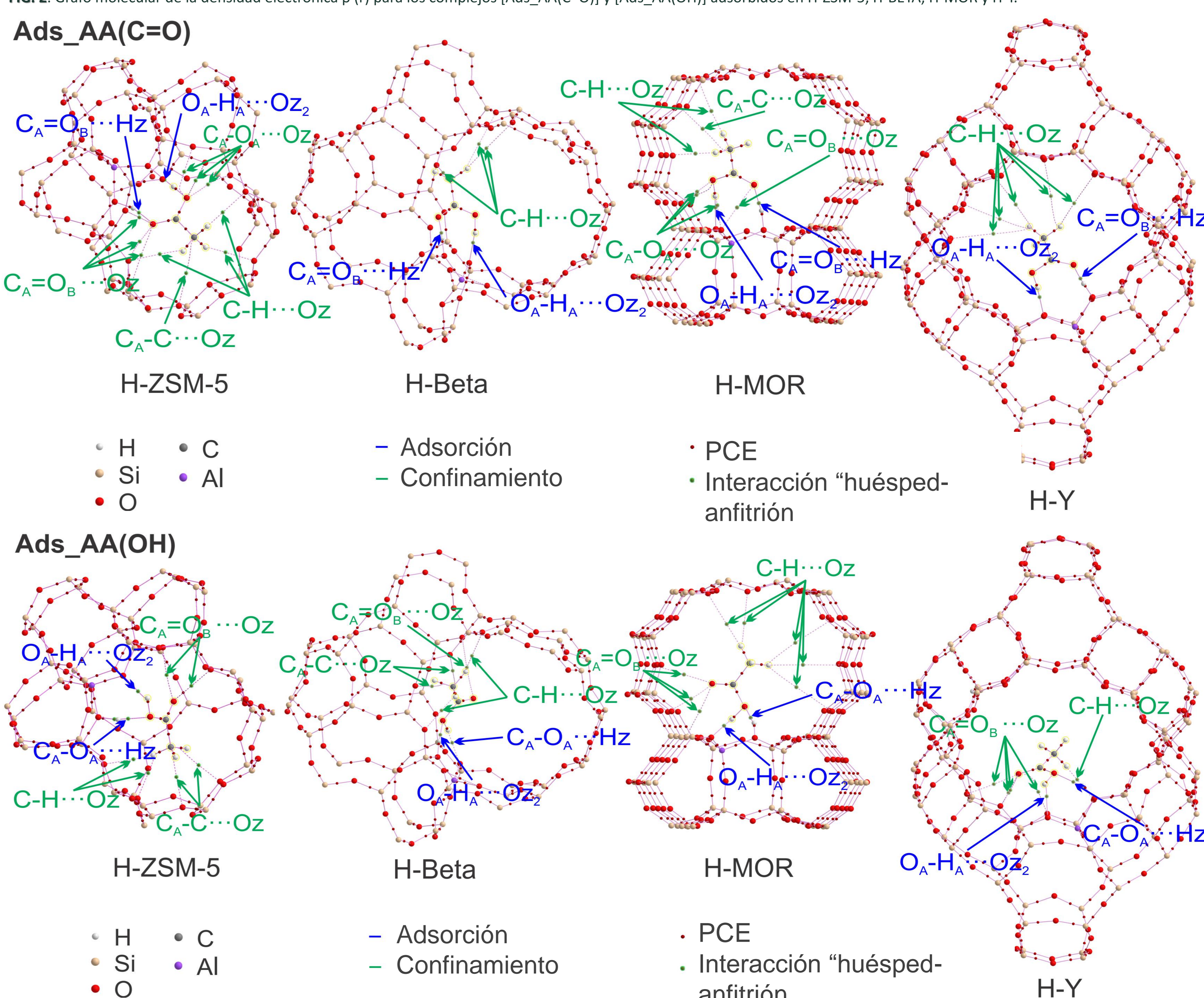
FIG 1. Estructuras más estables encontradas para la adsorción de ácido acético a través del carbonilo [Ads_AA(CO)] y del oxhidrido [Ads_AA(OH)] sobre cada una de las variedades de zeolitas estudiadas. Los átomos de hidrógeno terminales del agregado zeolítico fueron omitidos.

Análisis de las interacciones: el efecto de confinamiento y su relación con las características topológicas del catalizador

TABLA 2. Interacciones adsorbato-catalizador y su relación con la adsorción en el sitio activo y el efecto de confinamiento en términos de la Densidad Electrónica.³

Complejo	Interacción	n	H-ZSM5		H-BETA	
			$\Sigma\rho(r)$	%	$\Sigma\rho(r)$	%
Ads_AA(C=O) adsorción	C _A =O _B ...H _Z	1	0,0828	46,1	0,1243	70,6
	O _A -H _A ...O _{Z2}	1	0,0344	19,2	0,0469	26,7
	C-H...O _Z	3	0,0150	8,3	0,0042	2,4
	C _A -O _A ...O _Z	3	0,0257	14,3	-	-
	C _A =O _B ...O _Z	3	0,0195	10,9	-	-
Ads_AA(OH) adsorción	C _A -O _A ...H _Z	1	0,0484	39,3	0,0560	54,9
	O _A -H _A ...O _{Z2}	1	0,0342	27,8	0,0232	22,8
	C-H...O _Z	2	0,0142	11,5	0,0105	10,3
	C _A =O _B ...O _Z	2	0,0150	12,2	0,0001	0,1
	C _A -C...O _Z	2	0,0112	9,1	0,0121	11,8
Complejo	Interacción	n	H-MOR		H-Y	
			$\Sigma\rho(r)$	%	$\Sigma\rho(r)$	%
Ads_AA(C=O) adsorción	C _A =O _B ...H _Z	1	0,0776	49,06	0,0934	69,1
	O _A -H _A ...O _{Z2}	1	0,0294	18,62	0,0403	29,8
	C-H...O _Z	2	0,0099	6,26	0,0014	1,0
	C _A -O _A ...O _Z	3	0,0292	18,48	-	-
	C _A =O _B ...O _Z	1	0,0083	5,26	-	-
Ads_AA(OH) adsorción	C _A -O _A ...H _Z	1	0,0397	44,76	0,0316	28,8
	O _A -H _A ...O _{Z2}	1	0,0305	34,43	0,0285	26,0
	C-H...O _Z	5	0,0032	3,65	0,0115	10,5
	C _A =O _B ...O _Z	3	0,0152	17,16	0,0381	34,7
	C _A -C...O _Z	-	-	-	-	-

FIG. 2. Grafo molecular de la densidad electrónica $\rho(r)$ para los complejos [Ads_AA(C=O)] y [Ads_AA(OH)] adsorbidos en H-ZSM-5, H-BETA, H-MOR y H-Y.



En el proceso de adsorción intervienen dos interacciones principales que involucran tanto al grupo carbonilo como hidroxilo del ácido acético. Las interacciones (C_A=O_B...H_Z) y (O_A-H_A...O_{Z2}) representan el 98,9%, el 98,3%, el 67,7% y el 65,3%, para los complejos H-Y, H-BETA, H-MOR y H-ZSM-5 respectivamente, del total de densidad electrónica por lo cual su contribución a la energía de adsorción es importante, sobre todo en modelos de zeolitas con tamaño de poro o cavidad mas grandes. Por otro lado, en zeolitas monodimensionales (H-MOR) y aquellas tridimensionales con cavidades pequeñas (H-ZSM-5) 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, representando el 32,3% y 34,7% del total de la densidad electrónica contribuyendo en mayor medida a la energía de adsorción, confiriendo así al complejo adsorbido una mayor estabilidad en relación a H-BETA y H-Y.

CONCLUSIÓN

El efecto de confinamiento en zeolitas representa un papel esencial y está relacionado con la estructura mono, di y tridimensional del catalizador que permite estabilizar al ácido acético en su interior. La adsorción del ácido en cavidades monodimensionales y tridimensionales más pequeñas permite un mejor ajuste y así una adsorción más fuerte en el sitio activo.

Para zeolitas de cavidades de gran tamaño el efecto de confinamiento no es importante y toda la energía de adsorción se relaciona con la interacción en el sitio activo.

Se concluye así que la mayor contribución de las interacciones débiles entre zeolita y adsorbato favorece de manera significativa al efecto de confinamiento y la estabilidad.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas CONICET y a la Secretaría General de Ciencia y Técnica de la Universidad Nacional del Nordeste, UNNE.

REFERENCIAS

- Gomes, G.J.; Zalazar, M. F.; Lindino, C. A.; Scremin, F. R.; Bittencourt, P. R.; Budke Costa, M.; Peruchena, N. M. *Microporous and mesoporous materials*. 2017, 252, 17.
- G.J. Gomes, M. F. Zalazar, P. A. Arroyo, F. R. Scremin, M. Budke Costa, P. R. S. Bittencourt, C.A. Lindino, N. M. Peruchena. *ChemistrySelect*, 2019, 4, 3031
- Frisch, M. J., et al. Gaussian 09 (2009.), revision A.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT
- Bader, R. F. W. "Atoms in Molecules. A Quantum Theory" (1990); *Oxford Science Publications*. London.
- Keith, T. A. AIMAll (2013) Overland Park KS, USA, TK Gristmill Software.