

Estudios DFT de la adsorción de propano y propeno sobre superficies metálicas en catalizadores de Ag/ZrO₂ como modelo para reacciones de combustión catalítica de hidrocarburos livianos

Ruggera, José F.¹, Ocsachoque, Marco¹, Montaña, Maia¹, Lick, Ileana D.¹, Casella, Mónica L.¹

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA, CCT CONICET-La Plata, UNLP, CICPBA). Calle 47 N° 257, 1900 La Plata, Buenos Aires, Argentina
jfruggera@quimica.unlp.edu.ar

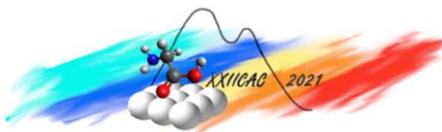
Palabras Claves: DFT, MODELADO MOLECULAR, Ag, COMBUSTIÓN, PROPENO

Resumen

Se realizaron estudios de modelado molecular a nivel DFT de la adsorción de propano y propeno sobre superficies de Ag como modelo de la interacción de hidrocarburos livianos con catalizadores de Ag/ZrO₂ para la reacción de combustión catalítica. Se encontró que el modo de adsorción más estable del propeno a través de su sistema π sobre un átomo de Ag tiene energías consistentes con una quimisorción y genera un alargamiento del enlace C₁=C₂ lo que explicaría el aumento de la actividad de los catalizadores en función de su carga metálica. Por otra parte, en el caso del propano la energía de adsorción calculada es consistente con una fisorción y no se genera ninguna distorsión del enlace C₁-C₂, la débil interacción del propano con la superficie metálica explicaría la prácticamente nula variación de la actividad de los catalizadores respecto de su contenido metálico.

Abstract

Molecular modeling studies were carried out at the DFT level of the adsorption of propane and propene on Ag surfaces as a model of the interaction of light hydrocarbons with Ag/ZrO₂ catalysts for the catalytic combustion reaction. It was found that the most stable mode of adsorption of propene through its π system on an Ag atom has energies consistent with chemisorption and generates an elongation of the C₁=C₂ bond, which would explain the increase in the activity of the catalysts in function of its metallic charge. While in the case of propane the calculated adsorption energy is consistent with a physisorption and no distortion of the C₁-C₂ bond is generated, the weak interaction of propane with the metal surface would explain the practically zero variation in the activity of the catalysts with respect to their metallic content.



Introducción

En la actualidad existe un aumento significativo de la utilización de motores diésel a nivel mundial. Las legislaciones cada vez más severas respecto de la emisión de gases y material particulado (MP) de estas fuentes móviles presentan un desafío en la ingeniería de motores diésel [1, 2]. Las emisiones gaseosas están compuestas principalmente por óxidos de nitrógeno (NO_x), óxidos de carbono (CO_x), óxidos de azufre (SO_x) y compuestos orgánicos volátiles (VOCs) entre otros. En particular, dentro de los compuestos orgánicos volátiles, podemos encontrar hidrocarburos livianos de cadena corta en el rango C2-C10, siendo los de cadena más corta, C2-C3, los más difíciles de eliminar [3].

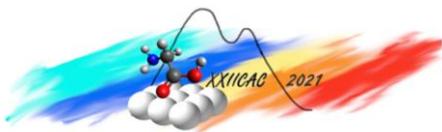
Una de las tecnologías más ampliamente utilizadas para el control de la emisión de material particulado y gases provenientes vehículos con motores diésel es la utilización de filtros y convertidores catalíticos. Estos dispositivos o unidades de tratamiento post-combustión se ubican en serie en la salida de los caños de escape de los vehículos. En algunas aplicaciones actuales, los gases primero atraviesan un catalizador de oxidación (DOC Diesel oxidation catalyst) para eliminar hidrocarburos remanentes, luego pasan por un filtro catalítico para eliminar MP y posteriormente son tratados por las unidades de reducción catalítica selectiva y de eliminación de amoníaco [4, 5]. Tanto la unidad de oxidación como los filtros son materiales estructurados con fases catalíticas estructurales (por ejemplo, esponjas) así como fases impregnadas. Estos catalizadores permiten la regeneración continua de los filtros posibilitando que el proceso de oxidación se lleve a cabo a bajas temperaturas, en el rango normal de funcionamiento de los sistemas que es entre 300 y 400 °C, aproximadamente.

Dentro de los catalizadores utilizados en los convertidores podemos encontrar aquellos que utilizan como fase activa metales nobles como Pt, Pd, Au, Rh, Ag, etc. [6–9]. Estos catalizadores de metales nobles presentan las mejores performances debido a su alta actividad a bajas temperaturas, resistencia al envenenamiento y casi nula producción de subproductos peligrosos por combustiones incompletas. Sin embargo, los altos costos y baja disponibilidad de estos metales obligan a una máxima optimización de su uso. En este sentido, se ha puesto mucho esfuerzo en la elección de la fase activa, el soporte y en particular, en la dilucidación del sitio donde ocurre la reacción, con el fin de mejorar la performance de los mismos.

Una pregunta abierta es si optimizar un catalizador para determinado grupo de moléculas es lo ideal, ya que en muchos casos moléculas similares comparten mecanismos de reacción similares. Sin embargo, esto no es siempre así, y por esto la elección del catalizador óptimo puede diferir. Por ejemplo, en la combustión de alcanos y alquenos sobre catalizadores de Pt/ Al_2O_3 y Pt/ TiO_2 los órdenes de reacción son positivos y negativo respectivamente [10], lo cual sugiere un distinto cubrimiento del hidrocarburo en la superficie, un paso limitante de la reacción diferente y hasta diferentes roles en otros reactivos como oxígeno o agua.

La razón del comportamiento diferente en la combustión catalítica entre alcanos y alquenos es el doble enlace $\text{C}=\text{C}$ presente en los alquenos que posibilita una fuerte adsorción sobre la superficie de los metales nobles a través de la interacción generada entre los orbitales π del hidrocarburo y los orbitales d de los metales de transición. Sin embargo, los alcanos interactúan con la superficie metálica a través de fuerzas de van der Waals las cuáles son mucho más débiles, generando que los mecanismos de reacción sean diferentes. En la mayoría de los mecanismos de reacción propuestos, el paso determinante de la velocidad de reacción es estimado a partir de datos de órdenes de reacción sin demasiados conocimientos experimentales o teóricos de lo que ocurre a nivel molecular en la superficie del catalizador. Debido a esto es interesante conocer en profundidad cómo un distinto tipo de interacción entre el sustrato y la superficie metálica puede modificar el paso determinante de la velocidad de una reacción o inclusive el mecanismo de la misma.

En este trabajo se estudiarán a partir de cálculos teóricos de modelado molecular, relaciones estructura-actividad, con el fin de explicar la diferencia en la actividad de catalizadores de Ag soportados sobre ZrO_2 reportada previamente [9] para la reacción de combustión catalítica de hidrocarburos livianos, utilizando propano y propeno como moléculas modelo.



Detalles computacionales

Se realizaron cálculos *ab initio* implementando la teoría del funcional de la densidad (DFT) de forma periódica utilizando el software Quantum Espresso [11,12]. Se utilizó un funcional de intercambio y correlación con corrección por gradiente de la densidad PBESOL [13] y pseudopotenciales tipo PAW (projector augmented-wave) [14]. Para todos los cálculos, ya sean los de tipo *bulk*, los de superficie (*slab*) o para moléculas libres en el vacío, la energía cinética de corte para ondas planas y la densidad de carga utilizadas en los cálculos fueron de 30 Ry y 120 Ry respectivamente. El criterio de convergencia utilizado para la energía total fue $<10^{-4}$ Ry y para las fuerzas atómicas fue $<10^{-3}$ Ry/ua. Para los cálculos de superficie se utilizó una supercelda de 4x4 de Ag (111) y una profundidad de tres capas, tanto para la capa superior como para las moléculas adsorbidas se permitió una relajación completa durante la optimización, mientras que las dos capas inferiores se mantuvieron fijas. Se utilizó una grilla de puntos- k -3x3x1 en el espacio recíproco utilizando el método Monkhorst-Pack. Se consideró una distancia de alrededor de 20 Å de vacío en el eje Z para evitar efectos de borde en esta dirección. La energía de adsorción para cada especie fue calculada mediante la ecuación 1.

$$E_{ads} = E_{sup+molec} - (E_{sup} + E_{molec}) \quad (1)$$

Donde E_{ads} es la energía de adsorción para cada molécula adsorbida, $E_{sup+molec}$ es la energía electrónica total del sistema molécula adsorbida sobre la superficie, E_{sup} es la energía electrónica total de la superficie metálica y E_{molec} es la energía de cada una de las moléculas libres en el vacío.

Resultados y discusión

Los estudios de modelado molecular utilizando cálculos DFT se realizaron en una superficie plana de Ag (111) para tratar de explicar la diferencia en el comportamiento de los catalizadores en las reacciones de combustión de propano y propeno. Si bien en estos catalizadores las nano partículas de Ag se encuentran soportadas sobre ZrO_2 , en el modelo propuesto sólo se tuvo en cuenta la superficie metálica con el fin de evidenciar la influencia de la carga metálica de los catalizadores en la actividad para cada uno de los reactivos estudiados. Con este objetivo investigamos y comparamos las energías de adsorción de propano y propeno como un primer acercamiento al entendimiento de cuál es el paso fundamental en la reacción de combustión catalítica de ambas sustancias. Mientras hay un acuerdo general en que el paso determinante de la velocidad de reacción para la combustión del propano es la primera ruptura del enlace C-H [15, 16], en el caso del propeno está aún en debate.

En la **Figura 1** podemos observar las estructuras optimizadas para los estudios de adsorción de propano y propeno. En el caso de propano se encontró una sola estructura estable (**Figura 1 a y b**) en tanto que para el propeno se encontraron dos estructuras estables (**Figuras 1 c, d y e, f**). En la **Figura 1c** podemos observar la vista vertical de uno de los modos de adsorción del propeno que denominaremos *top* en el cual el doble enlace $C_1=C_2$ se sitúa justo por encima de la superficie de un átomo de Ag, mientras que en la **Figura 1 e** se observa la estructura optimizada del modo de adsorción que llamaremos *punte*, en el cual el doble enlace $C_1=C_2$ se ubica de forma paralela por encima del enlace (puente) entre dos átomos de Ag vecinos. En el modo de adsorción *top* el propeno se adsorbe sobre un solo átomo de Ag superficial a través de un enlace π , mientras que en el modo de adsorción *punte* el propeno está interactuando con dos átomos de Ag a través de dos enlaces tipo σ .

En la **Tabla 1** se presentan los resultados obtenidos para las distancias entre los átomos de carbono C_1 y C_2 y el o los átomos de Ag superficial más cercano a ellos y las distancias del enlace C_1-C_2 para propano y propeno antes y luego de adsorberse, así como también las energías de adsorción para los distintos casos calculados con la **Ec. (1)**.

En las dos primeras columnas podemos observar que para el caso del propano se obtuvieron las mayores distancias entre el sustrato y la superficie, los valores están entre 3.57 y 3.87 Å, mientras que, **si comparamos** las distancias entre C_1 y C_2 del propeno con la superficie, en ambos modos de adsorción

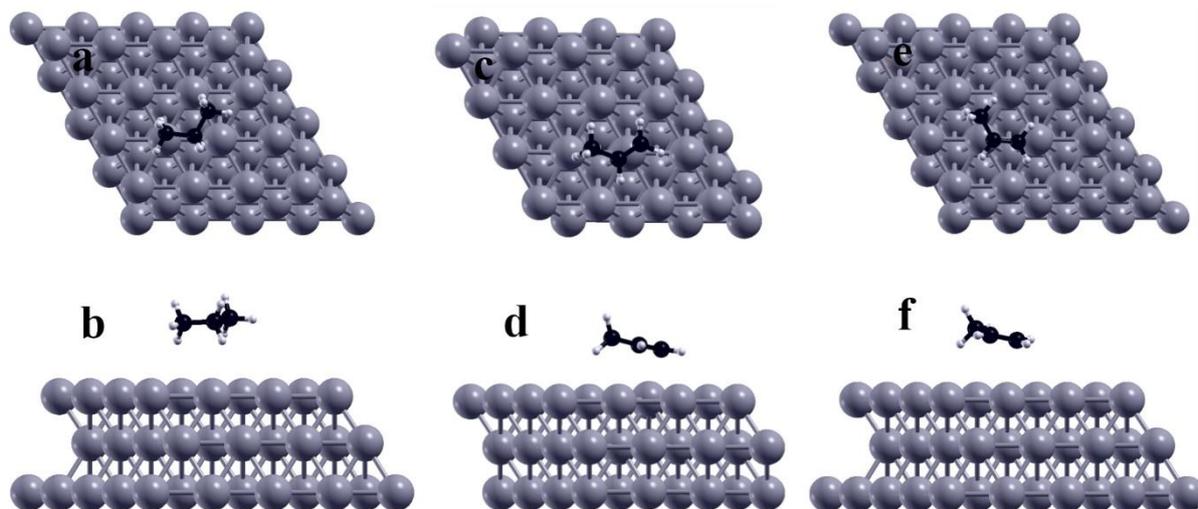


Figura 1: estructuras optimizadas para la adsorción de propano a) y b), propeno top c) y d) y propeno puente e) y f)

encontramos una menor distancia que en el caso anterior. Respecto del propeno los resultados mostraron que en el modo de adsorción *top* el sustrato se encuentra mucho más cercano a la superficie que en el modo *punte*. Mientras que en el modo de adsorción *top* las distancias entre C₁ y C₂ y el átomo de Ag al cual están ligados son 2.58 y 2.74 Å respectivamente, en el modo de adsorción *punte* las distancias entre C₁ y C₂ y los dos átomos de Ag superficiales más cercanos son 3.10 y 3.25 Å. Otro de los parámetros evaluados para comparar los distintos tipos de interacciones es la distancia de enlace C₁-C₂ antes y luego de adsorberse. En el caso del propano podemos ver que esta distancia de enlace se mantiene constante en un valor de 1.52 Å antes y luego de adsorberse. No ocurre lo mismo en el caso del propeno, la distancia del doble enlace C₁-C₂ calculada para esta molécula en el vacío fue de 1.34 Å, en tanto que para el caso de la adsorción modo *top* esta distancia es de 1.35 Å y para la adsorción tipo *punte* de 1.34 Å. Este estiramiento calculado en la distancia del enlace C₁-C₂ para el modo de adsorción del propeno *top* es una evidencia de una mayor interacción con el soporte y a su vez explica una activación de este enlace, debida a la presencia de la superficie metálica, para una posible ruptura del mismo. Sin embargo, en el caso de la interacción entre el propano y la superficie metálica, no se evidencia ningún efecto de la misma que permita suponer una activación de este enlace ya que no existe ningún estiramiento respecto de su longitud de enlace en el vacío.

En la última columna de la **Tabla 1** se presentan las energías de adsorción calculadas a partir de la **Ec. 1**. Los resultados de las energías de adsorción están en concordancia con el análisis realizado de las longitudes de enlace. En este sentido podemos observar que las estructuras más estables son los dos modos de adsorción del propeno, sobre todo cuando se adsorbe de modo *top*, este presenta una energía de adsorción de -0.77 eV mientras que en modo *punte* su energía es de -0.21 eV. Estas energías demuestran una fuerte interacción entre el sustrato y el soporte del tipo quimisorción. Sin embargo, la adsorción del propano sobre la superficie metálica presenta una energía de -0.14 eV, esta baja energía de adsorción está de acuerdo con una adsorción física o fisorción.

Tabla 1: Longitud C₁-Ag y C₂-Ag para la adsorción de todas las especies (A), longitud del enlace C₁-C₂ antes y luego de adsorberse (A) y energías de adsorción calculadas según **Ec. (1)** (eV).

	Longitud C ₁ -Ag (A)	Longitud C ₂ -Ag (A)	Longitud C ₁ -C ₂ libre (A)	Longitud C ₁ -C ₂ adsorbido (A)	E _{ads} (eV)
Propano	3.57	3.87	1.52	1.52	-0.14
Propeno top	2.58	2.74	1.34	1.35	-0.21
Propeno puente	3.10	3.25	1.34	1.34	-0.77

A partir de los resultados obtenidos por los estudios teóricos se puede explicar el comportamiento de los catalizadores de Ag/ZrO_2 estudiados en la reacción de combustión catalítica de sustancias contaminantes provenientes de fuentes móviles [9]. En la **Figura 2** se presentan los resultados de T50, como un parámetro de actividad de los catalizadores estudiados. Si comparamos las temperaturas obtenidas para la combustión del 50% del reactivo (T50) cuando el sustrato fue propano, podemos observar una disminución de $110\text{ }^\circ\text{C}$ respecto de la reacción no catalizada, lo que indica que el soporte tiene cierta actividad, y luego no se aprecia una disminución de la misma a medida que aumenta la carga metálica en el catalizador. Cuando se utiliza sólo el soporte de ZrO_2 la T50 para el propano fue de $490\text{ }^\circ\text{C}$ y al utilizar catalizadores con un 1 %, 5% y 10% de Ag respecto al soporte ($\text{Ag1}/\text{Z}$, $\text{Ag5}/\text{Z}$ y $\text{Ag10}/\text{Z}$) la T50 sólo disminuyó a $485\text{ }^\circ\text{C}$, $480\text{ }^\circ\text{C}$ y $450\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, lo que implica una disminución del 8 %, como máximo, utilizando el catalizador con mayor contenido de Ag, respecto de la T50 obtenida con el soporte solo. Sin embargo, si observamos el comportamiento de la reacción para el propeno es diferente, si bien también existe una disminución de $110\text{ }^\circ\text{C}$ en la T50 cuando se utiliza el soporte respecto de la reacción no catalizada, se encontró que este parámetro disminuye de $520\text{ }^\circ\text{C}$ para cuando se usó ZrO_2 a $470\text{ }^\circ\text{C}$, $280\text{ }^\circ\text{C}$ y $210\text{ }^\circ\text{C}$, cuando se utilizaron los catalizadores con 1 %, 5% y 10 % de Ag, respectivamente. Esto implica una disminución del 60 % en la T50 cuando se utiliza el catalizador con mayor contenido metálico respecto del valor obtenido para la reacción catalizada sólo por el soporte.

Los resultados de los cálculos DFT pueden explicar la marcada dependencia de la actividad del catalizador con la carga metálica para el propeno y la prácticamente nula variación de este parámetro cuando el reactivo es propano. Tanto las energías de adsorción calculadas como las longitudes de enlace para la interacción propeno/superficie metálica, nos indican una quimisorción, principalmente a través del sistema π del propeno sobre un átomo de Ag, que genera un leve estiramiento del enlace $\text{C}_1=\text{C}_2$, activándolo para una futura ruptura, en lo que muchos autores indican como el paso determinante de la velocidad de reacción para esta sustancia [2, 17, 18]. Para el caso del propano la energía de interacción con la superficie metálica es mucho menor que para el propeno y es del orden de las interacciones del tipo de van der Waals. Esta fisisorción no genera ninguna distorsión en el enlace C_1-C_2 por lo cual tampoco induce ninguna activación del mismo, y esto explica la baja dependencia de la actividad del catalizador con el porcentaje metálico para la reacción de combustión del propano.

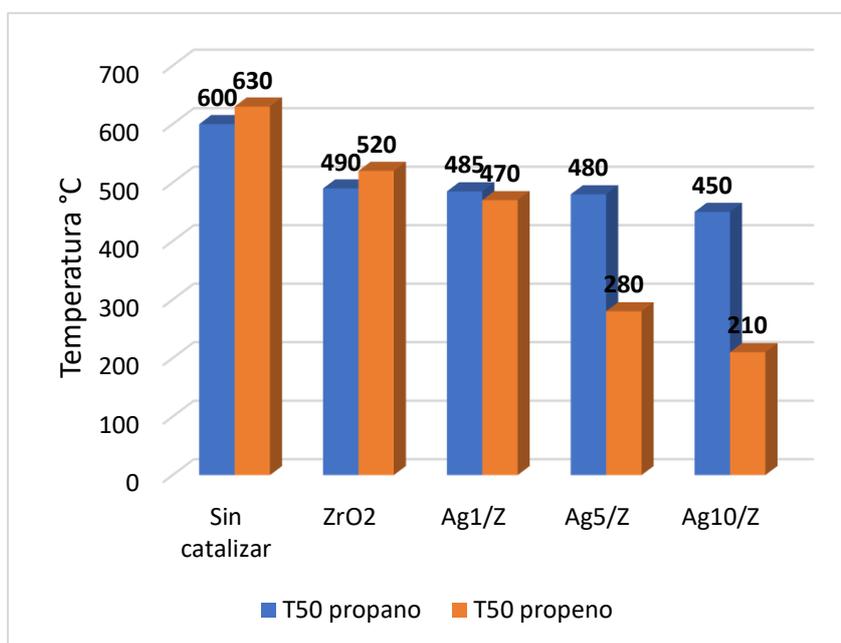
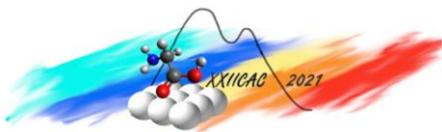


Figura 2: T50 para la reacción de combustión de propano y propeno utilizando los catalizadores ZrO_2 , $\text{Ag1}/\text{Z}$, $\text{Ag5}/\text{Z}$ y $\text{Ag10}/\text{Z}$

Conclusiones

A partir de los estudios de modelado molecular utilizando cálculos DFT se pudo explicar la diferencia en el comportamiento de los catalizadores de Ag soportados sobre ZrO_2 para ambos reactivos en la reacción de combustión catalítica.



En el caso de la reacción de combustión catalítica de propeno se puede explicar el aumento de actividad de los catalizadores en función de la carga metálica de los mismos debido a que el paso determinante de la velocidad de reacción es la ruptura del enlace C1=C2 y para ello el propeno necesita adsorberse sobre las nanopartículas de Ag que activan y debilitan este enlace, lo cual se pudo demostrar a partir de las energías de adsorción y las longitudes de enlace calculadas.

En contrapartida, la baja energía de adsorción calculada para el propano, energía de interacción débiles consistentes con una fisisorción, y la nula deformación o activación del enlace C1-C2, explican la escasa dependencia de la actividad de los catalizadores con respecto a su carga metálica.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado con el aporte financiero de CONICET, la Universidad Nacional de La Plata y la ANPCYT.

Referencias

1. M. V. Twigg, *Appl.Catal. B: Environmental* 70(2007) 2-15.
2. A.-C. Yang, V. Streibel, T. S. Choksi, H. Aljama, B. Werghe, S. R. Bare, R. S. Sánchez-Carrera, A. Schäfer, Y. Li, F. Abild-Pedersen, M. Cargnello, *J.Catal.* 401(2021) 89-101.
3. T. V. Choudhary, S. Banerjee, V. R. Choudhary, *Appl.Catal. A: General* 234, 1 (2002).
4. M. Shelef, R. W. McCabe, *Catal. Today*62 (2000) 35-50.
5. G. A. Stratakis, A. M. Stamatelos, *Combust. Flame* 132 (2003) 157-169.
6. L. F. Liotta, *Appl.Catal. B: Environmental* 100(2010) 403-412.
7. M. Cortés-Reyes, C. Herrera, M. Á. Larrubia, L. J. Alemany, *Appl.Catal.B: Environmental* 193 (2016) 110-120.
8. O. Demoulin, B. Le Clef, M. Navez, P. Ruiz, *Appl.Catal. A: General* 344, 1 (2008) 1-9.
9. M. Montaña, M. S. Leguizamón Aparicio, M. A. Ocsachoque, M. B. Navas, I. de C. L. Barros, E. Rodríguez-Castellón, M. L. Casella, I. D. Lick, *Catalysts* 9 (2019)297.
10. M. S. Avila, C. I. Vignatti, C. R. Apesteguía, T. F. Garetto, *Chem. Eng. J.* 241 (2014) 52-59.
11. P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. B. Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R. A. DiStasio, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Küçükbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N. L. Nguyen, H.-V. Nguyen, A. Otero-de-la-Roza, L. Paulatto, S. Poncé, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, S. Baroni, *J. Phys.: Condens. Matter* 29 (2017)465901.
12. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R. M. Wentzcovitch, *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009)395502.
13. J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008)136406
14. P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50 (1994)17953.
15. R. Burch, M. J. Hayes, *J. Mol.Catal. A-Chem* 100 (1995) 13-33.
16. A. Tomita, T. Miki, Y. Tai, *Appl.Catal. A: General* 522 (2016) 138-144.
17. P. Marécot, A. Fakche, B. Kellali, G. Mabilon, P. Prigent, J. Barbier, *Appl.Catal. B: Environmental* 3, (1994)283-294.
18. A. S. Kota, R. K. Dadi, D. Luss, V. Balakotaiah, *Chem. Eng. Sci.* 166 (2017)320-333.