

1



Introducción

1.1 Presentación

Actualmente la catálisis es una parte esencial de muchos procesos de la industria química dirigidos tanto a minimizar el costo energético y la cantidad de materia prima como a reducir la contaminación. Esto explica el gran número de estudios teóricos y experimentales encaminados a aumentar el conocimiento del proceso catalítico a nivel microscópico, mesoscópico y macroscópico [1].

Debido a la tendencia mundial hacia una legislación ambiental más severa, los ácidos fuertes más comunes como HF y H₂SO₄ necesitan ser reemplazados progresivamente. Los sólidos ácidos o superácidos como las zirconias sulfatadas, los heteropoliácidos y las zeolitas ácidas, son fáciles de manipular y presentan la ventaja de que pueden reciclarse. La tendencia al reemplazo se ve reflejada por un creciente esfuerzo en la investigación en el campo de la catálisis sobre sólidos ácidos y superácidos [2].

El gas natural y los productos obtenidos del fraccionamiento del petróleo están constituidos, principalmente, por hidrocarburos saturados. La importancia de estos hidrocarburos reside fundamentalmente en la posibilidad de producir productos más complejos a través de diferentes procesos petroquímicos, uno de los cuales es la producción de olefinas por activación de alcanos sobre catalizadores ácidos.

La evidencia de la existencia de los iones carbonio, resultantes de la protonación de alcanos, se remonta a finales de 1960 y especialmente a través de los trabajos pioneros de Olah y colaboradores [3] en líquidos superácidos. Posteriores trabajos de Hiroaka y Kebarle [4], usando espectrometría de masa a baja temperatura, confirmaron la existencia de iones carbonios simples en fase gaseosa.

El interés en torno a estas estructuras se incrementó cuando se propuso su participación en la iniciación de procesos de craqueo de petróleo [5], tales como los catalizados por zeolitas ácidas. Las reacciones de hidrocarburos en medios superácidos y sobre zeolitas poseen interés para investigar el mecanismo de activación electrofílica de alcanos, de gran importancia en procesos petroquímicos.

Los estudios teóricos pueden proveer información que no es posible obtener experimentalmente o, en todo caso, sería muy difícil de obtener. Al mismo tiempo, aún cuando sea posible el estudio experimental, pueden mejorar la comprensión de los resultados

experimentales al permitir un análisis de las reacciones de catálisis a nivel microscópico. Debido al enorme avance en recursos computacionales han aparecido cada vez más y mejores estudios teóricos ya que con computadoras más rápidas y con mejor capacidad de memoria es posible trabajar con modelos de tamaño mayor y, por tanto, más reales.

Los métodos teóricos utilizados en el estudio de los iones carbonio en fase gaseosa así como en interacción con pequeños agregados del catalizador han producido resultados satisfactorios. Estos métodos van desde niveles semiempíricos hasta métodos *ab initio* con altos niveles de teoría, según el tamaño de las estructuras estudiadas.

Cuando se utilizan métodos *ab initio*, además de las limitaciones debidas a los reducidos tamaños de los agregados utilizados, la precisión de los métodos depende del número de funciones base y del nivel de correlación incluido en el cálculo. La utilización de métodos post-Hartree-Fock para incluir efectos de correlación implica una demanda computacional que se incrementa con el aumento del número de átomos del agregado [6]. Los métodos derivados de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) [7], que incluyen un tratamiento aproximado de la correlación electrónica y del intercambio, son una alternativa a los métodos post-Hartree-Fock debido a que permiten cálculos con agregados de mayor número de átomos en menor tiempo computacional. Numerosos estudios a nivel *ab initio* de agregados [8-12] han mostrado que el método DFT es ampliamente efectivo para cálculos con agregados que simulan zeolitas.

El tratamiento teórico de interacciones adsorbato-superficie ha avanzado rápidamente a un estado en el cual es posible la comprensión cualitativa detallada de los aspectos estructurales y electrónicas. En muchos casos, pueden hacerse predicciones cuantitativas precisas de estructuras y energías [13].

En las últimas tres décadas se ha desarrollado una nueva teoría [14] llamada “átomos en moléculas” (Atoms in Molecules, AIM) [15, 16] que permite aumentar la comprensión de los fenómenos químicos obteniendo información a partir de las funciones de onda electrónicas. Esta teoría permite obtener información acerca del sistema en estudio a partir de las propiedades de la densidad de carga electrónica molecular y sus puntos críticos. Así, es posible asignar una estructura a una especie química determinando el número y la clase de dichos puntos críticos. También es posible, en el marco de esta teoría, determinar si una estructura es topológicamente estable con respecto a la probable formación o ruptura de los enlaces químicos y, en caso de inestabilidad, predecir los posibles cambios estructurales.

La determinación de la clase y el número de puntos críticos y, consecuentemente, de la estructura molecular es, computacionalmente, un procedimiento correcto, comparable por su simplicidad de implementación y tiempo computacional con los requerimientos de un análisis poblacional de Mulliken [17]. La información química del sistema en estudio se obtiene de modo simple a partir de la distribución de carga en términos de las propiedades de densidad de carga electrónica molecular y sus puntos críticos.

El objetivo fundamental de esta tesis es tratar de dilucidar, en el marco de la teoría DFT, el comportamiento y la reactividad de determinado tipo de zeolita caracterizando desde el punto de vista electrónico y estructural los sitios activos, el efecto de la sustitución isomórfica de silicio por aluminio y los posibles mecanismos de interacción y reacción de moléculas orgánicas livianas de interés industrial.

En ese contexto, esta tesis constituye un estudio teórico acerca de algunos aspectos fundamentales de las reacciones catalíticas de alcanos que utilizan las zeolitas como catalizadores. El trabajo se centra especialmente en la catálisis heterogénea a nivel microscópico y está dirigido fundamentalmente a aumentar la comprensión de los aspectos óptico y está dirigido fundamentalmente a aumentar la comprensión de los aspectos mecanísticos de la conversión de hidrocarburos catalizada por sólidos ácidos.

Usando técnicas de la química teórica, se presenta el estudio de reacciones que involucran la activación de alcanos sobre zeolitas ácidas realizados en el marco de la teoría AIM. Para ello se modelaron reacciones catalíticas que implican la interacción de metano y etano con un agregado que representa un sitio ácido zeolítico. Se estudia también la topología de la densidad de carga electrónica de una serie de carbocationes en fase gaseosa. La predicción de los cambios estructurales en la geometría de las especies estudiadas se presenta sobre la base de las propiedades de la elipticidad de los enlaces y la curvatura de los caminos de enlace, definidas en términos de la distribución de carga.

La tesis se ha organizado tratando de seguir una línea que va desde la caracterización de los fragmentos aislados hasta la de los agregados resultantes de la interacción. Así, luego de la presentación de algunos aspectos generales y de la discusión de la metodología utilizada, se presenta el estudio topológico de los cationes metonio y etonio y de dos agregados de tres tetraedros cada uno, denominados genéricamente T3. A continuación se realiza un estudio detallado de los procesos de adsorción entre metano y los dos agregados T3. Para concluir, se describen los resultados del estudio de las reacciones de intercambio de hidrógeno y de deshidrogenación de metano y etano, respectivamente.

Como consecuencia, la organización de la exposición es la que se describe a continuación. En el Capítulo 2 se realiza una breve descripción acerca de los carbocationes, los medios superácidos, la estructura de las zeolitas y sus aplicaciones, el modelado en el estudio de zeolitas y la activación de alcanos sobre sólidos ácidos. En el Capítulo 3, correspondiente a la descripción de los métodos utilizados, se describen, en primer lugar, los aspectos fundamentales de la mecánica cuántica con énfasis en la Teoría de Funcionales de la Densidad. A continuación, se presentan los aspectos fundamentales de la teoría AIM que permitirán la comprensión de los aspectos analizados posteriormente.

Los métodos de la mecánica cuántica constituyen herramientas confiables que pueden utilizarse para poner a prueba hipótesis mecánicas y predecir propiedades, esto es, estructuras y energías asociadas. En el Capítulo 4, el estudio de la topología de la densidad de carga electrónica de los cationes metonio y etonio en fase gaseosa se realiza en comparación con las propiedades encontradas en metano y etano, con el objeto de analizar el cambio de dichas propiedades como resultado de la protonación y de conocer sus características topológicas para luego poder compararlas con las que presentan en interacción con sitios ácidos zeolíticos.

La aplicación de técnicas de la mecánica cuántica no sólo posibilita la comprensión de las propiedades electrónicas y estructurales que gobiernan las reacciones catalíticas sino también permite manipular la naturaleza del sitio activo, primer paso hacia un objetivo a largo plazo de diseño de un catalizador. La sustitución isomórfica de silicio por aluminio en un agregado zeolítico se estudia en el Capítulo 5, con el objeto de tratar de establecer desde un punto de vista topológico los efectos producidos en el agregado T3 puramente silíceo como resultado de la sustitución.

En el complejo análisis de los factores que parecen controlar las diferentes reacciones superficiales, los resultados teóricos ayudan a comprender la naturaleza de las interacciones adsorbato-catalizador. Con el objeto de evaluar la influencia de la sustitución isomórfica en los procesos de adsorción, en el Capítulo 6 se realiza un estudio detallado de la adsorción entre metano y un agregado que simula el sitio ácido de una zeolita. Los resultados se comparan con los obtenidos en la interacción entre metano y un agregado T3 puramente silíceo.

Los cálculos químico-cuánticos de primeros principios han resultado ser satisfactorios en la predicción de geometrías de adsorción y energías de las especies en estado fundamental, de intermediarios y en la búsqueda de estados de transición. El mecanismo de las reacciones

catalíticas puede discutirse en términos del tipo de complejo intermediario formado en el curso de la reacción entre el reactante y el grupo de átomos en la superficie del sólido. La interacción con el centro activo modifica la estructura electrónica de la molécula reaccionante. Haciendo uso de estos métodos, en el Capítulo 7 se analiza la estructura electrónica y la naturaleza de los estados de transición de las reacciones de intercambio de hidrógeno y de deshidrogenación de metano. Dado que los mecanismos propuestos para ambos procesos involucran la presencia de carbocationes, los resultados se evalúan en comparación con las propiedades estructurales y electrónicas de metano y del ión metonio aislados, tal como se discuten en el Capítulo 4.

De manera análoga y con el objeto de avanzar en la comprensión de las propiedades electrónicas y la naturaleza de los enlaces formados, en el Capítulo 8 se reportan los resultados obtenidos en el estudio de los estados de transición de las reacciones de intercambio de hidrógeno y de deshidrogenación de etano sobre un agregado T3 que simula el sitio activo de una zeolita ácida.

Si bien al final de cada Capítulo se van adelantando algunas conclusiones, en el Capítulo 9 se resumen las conclusiones generales del trabajo de tesis.

A lo largo de toda la tesis, las estructuras se han identificado con una numeración correlativa de modo de facilitar su identificación en las discusiones realizadas. Contrariamente, las Tablas y Figuras conservan una numeración correlativa sólo dentro de cada Capítulo. Las referencias respectivas se indican en el Capítulo 10.

Dada la importancia de la descripción de las propiedades topológicas de la densidad electrónica en los iones carbonio, hasta recientemente no exploradas, se incluye un Anexo con el estudio topológico de los cationes $C_3H_9^+$ y $C_4H_{11}^+$. Dicho estudio, que no forma parte del cuerpo principal de la tesis por estar fuera de sus objetivos, constituyó un análisis previo muy importante acerca de las características topológicas de los carbocationes en fase gaseosa y, especialmente, de los enlaces de tres centros y dos electrones que poseen estas especies. Las propiedades observadas permitieron sentar una base importante para el análisis posterior de las características de estas especies involucradas en los mecanismos propuestos para las reacciones de hidrocarburos sobre zeolitas. Las estructuras, Figuras y Tablas en este Anexo se han numerado independientemente del cuerpo principal de la tesis y el texto ha sido redactado de modo que su omisión no interfiera en la lectura de los Capítulos.