

MODELIZACIÓN Y ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE TOLUENO EN MORDENITA DOPADA CON SODIO.

MODELIZATION AND ANALYSIS OF THE ADSORPTION OF TOLUENE BY SODIUM-DOPED MORDENITE.

N. C. Cabana ^{a*}, A. V. Boix ^b, P. G. Bolcatto ^{ab}

^a Instituto de Física del Litoral (CONICET/Universidad Nacional Del Litoral).

Gral Güemes 3450 S3000GLN, Santa Fe, Argentina.

^b Facultad de Ingeniería Química (FIQ), Universidad Nacional Del Litoral.

Santiago del Estero 2829 S3000AOM, Santa Fe, Argentina

Recibido: 20/11/2013; aceptado: 26/08/14

En este trabajo se presentan resultados de cálculos teóricos tendientes a analizar las geometrías y las energías de interacción en el problema de adsorción de tolueno sobre un tipo de zeolita modificada, la mordenita dopada con sodio. Los cálculos se realizaron utilizando el código fireball, que es una implementación tight-binding de la teoría de la funcional de la densidad. Los resultados, en un muy buen acuerdo con la evidencia experimental, indican que el grupo metilo del tolueno interactúa más fuertemente con sitios de oxígenos cercanos a cationes. También se encuentra una adsorción estable cuando la interacción se da entre los electrones π del anillo aromático con los propios cationes de sodio.

Palabras clave: zeolita, adsorción, DFT.

In this paper theoretical results on geometries and interaction energies of toluene on modified zeolites are presented. The calculation are performed with the fireball code, a tight-binding implementation of the Density Functional Theory. The results are in good agreement with experimental data indicating that the major interaction occurs between de metile group and oxigenes closer to the cations. Besides, there is an stabilization when the π electrons interact with the Na atoms.

Keywords: zeolite, adsorption, DFT.

I. INTRODUCCIÓN

Una de las principales fuentes de contaminación atmosférica proviene de los procesos de combustión en transporte e industria y por tanto, es deseable minimizar la emisión de determinados hidrocarburos y óxidos de nitrógeno¹. Los catalizadores de tres vías acoplados a motores de combustión interna resultan una alternativa válida y de probada eficacia cuando el motor está en régimen²⁻⁴. Sin embargo, a bajas temperaturas, el efecto catalítico no es efectivo y se verifica entonces la emisión de hidrocarburos sin quemar⁵⁻⁷. Para resolver este problema, una opción es retener los hidrocarburos hasta que el equipo entre en temperatura de trabajo normal. Una de los materiales aptos para esta retención son las zeolitas del tipo de las mordenitas modificadas con la incorporación de diferentes cationes. Por lo tanto, el estudio de la adsorción de hidrocarburos en estos materiales es de suma importancia. Subsidiariamente, la comprensión de este fenómeno de adsorción puede ser de utilidad en otros ámbitos, como por ejemplo en la industria de la construcción, donde ya se habla del problema del edificio enfermo debido - entre muchos otros factores- a la presencia de sustancias volátiles y

potencialmente contaminantes en los propios materiales que se utilizan en la construcción y equipamiento del inmueble.

Como una aproximación al problema general y extendiendo trabajos previos en la misma línea^{8,9} presentamos aquí resultados sobre la adsorción de un tipo de hidrocarburo, el tolueno, sobre una zeolita en particular, la mordenita (MOR) dopada con cationes de sodio (NaMOR). Si bien el estudio general de este sistema contempla distintos experimentos, principalmente espectroscopía infrarroja, desorción térmica programada, presentamos aquí resultados de un exhaustivo estudio teórico utilizando técnicas tight-binding en el marco de la teoría de la funcional de la densidad (DFT) que permitió complementar los resultados experimentales y comprender las condiciones de adsorción en estas trampas de hidrocarburos.

II. MÉTODOS

Para el cálculo teórico de las energías de interacción y geometrías de enlaces se utilizó el código fireball^{10,11}. Este programa se enmarca en la aproximación de densidad local (LDA) dentro de la teoría de la funcional

* ncabana@santafe-conicet.gov.ar.

de la densidad (DFT). Para los estados de valencia utiliza funciones localizadas alrededor de cada uno de los átomos intervinientes y que son estrictamente nulas más allá de un radio de corte apropiado. La influencia de los electrones del carozo se incorpora a través de pseudopotenciales. En la Tabla 1 se resumen los radios de corte seleccionados para cada estado de cada átomo.

TABLA 1: RADIOS DE CORTE EN UNIDADES DEL RADIO DE BOHR $a_0=0.5291 \text{ \AA}$.

ÁTOMO	$r_s (a_0)$	$r_p (a_0)$
O	3.5	3.7
Na	5.3	
Al	5.3	5.9
Si	5.0	5.2

Los cálculos se realizaron a $T = 0 \text{ K}$ y las energías se optimizaron siguiendo una estrategia numérica equivalente al método de gradientes conjugados.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Optimización de NaMOR

Las zeolitas son esencialmente estructuras de tetraedros de SiO_4 unidos de manera tal que forman canales de aumentan sensiblemente la superficie de adsorción. A su vez, la MOR es una zeolita modificada en la que algunos silicios son sustituidos por aluminios. En particular, trabajamos con una que tiene una relación molar $\text{Si/Al} = 5$, es decir, que por cada 5 átomos de silicios habrá un átomo de aluminio.

La sustitución en la estructura cristalina de una zeolita de un átomo por otro de menor valencia (Si^{4+} por Al^{3+}), da lugar a la aparición de una carga negativa en la estructura que debe ser neutralizada por un protón o un catión metálico¹² y para este trabajo se eligió el Na^+ . El valor para el dopaje consistente con la fracción molar elegida corresponde a 8 sodios, la máxima cantidad de aluminio utilizada en la celda primitiva.

Experimentalmente, las posiciones de los cationes extra red no se determinan fácilmente. Por otra parte, hay una diferencia clara entre mordenitas naturales y sintéticas, debido a la diferente naturaleza de sus cationes extra red, como se ha demostrado recientemente¹³. En mordenitas naturales, predominan cationes de Ca y K , y en las zeolitas sintéticas generalmente se utiliza cationes de Na . Debido a la presencia de agua, alrededor del 60% de las posiciones de los Na no puede ser determinada con precisión, siendo presumiblemente localizados principalmente en el canal principal¹³.

Para poder determinar las posiciones de los sodios, se limitó el número de configuraciones posibles, realizando cálculos de energía total para cuatro modelos de celdas primitivas en las que se variaron las posiciones de los aluminios cumpliendo la regla empírica de Löwenstein de no unir dos tetraedros AlO_4 vecinos. En estas simulaciones el movimiento de los sodios tienen libertad de: cambiar el centro de masa del sistema,

rotación, distribución de velocidades y momentum total de traslación, garantizando la reversibilidad microscópica del sistema, mientras que los átomos que conforman la MOR (Si-O-Al) se mantienen congelados.

Así, se encontraron los sitios de mayor preferencia de estos sodios y fue posible obtener por primera vez una estabilización completa de la mordenita modificada. En la Figura 1 se muestran las geometrías y energías de la celda primitiva de las dos estructuras más estables, que denominamos NaMOR3 y NaMOR4.

Descripción de posiciones finales:

NaMOR3: cuatro cationes de Na centrados en los anillos de 4 miembros y cuatro más dentro de los anillos de 5, cercanos a un átomo de oxígeno (sitios B y C respectivamente).

NaMOR4: cuatro cationes de Na centrados en los anillos de 4 miembros, dos Na dentro de los anillos de 5, cercanos a un átomo de oxígeno y dos más entre los anillos de 12 y los de 4 (sitios B, C y D respectivamente)

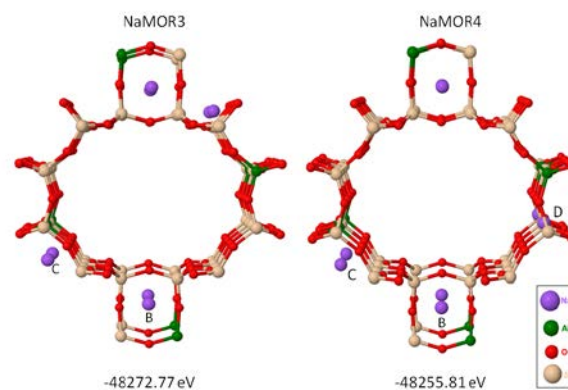


Figura 1. Modelos y energías de la celda primitiva de NaMOR.

Sistemas de Adsorción

Se analizaron tres diferentes posiciones de adsorción del tolueno en el sistema modelo NaMOR3, las cuales se describen a continuación:

NaMOR3To1A: En la Fig. 2.a se muestra la situación To1A en nuestro modelo NaMOR3, la ubicación del tolueno en esta posición fue elegida para favorecer la interacción del grupo metilo CH_3 con los cationes de Na (sitios C). En la Fig. 2.b se muestra la ubicación final del Tolueno al ser adsorbido, donde el metilo se alinea a los oxígenos más próximos (anillo de 6 miembros lateral), que corresponde a la interacción de los grupos C-H del hidrocarburo con los átomos de oxígenos de la estructura (sitios básicos). Esta tendencia es la misma reportada por Barthomeuf¹⁴ para la adsorción de benceno en el anillo de 12 miembros de una faujasita.

NaMOR3To1B: En la Fig. 3.a se muestra un tolueno en posición To1B y adsorbido en nuestro modelo NaMOR3. Aquí el tolueno interacciona con los Na a

través de los electrones π que están por encima y por debajo de su anillo aromático. En la Fig. 3.b se muestra la ubicación final del tolueno al ser adsorbido donde se puede verificar como el tolueno optimiza su orientación de modo de acentuar la interacción de los electrones π con los cationes.

NaMOR3TolC: En la Fig. 4.a se muestra un Tolueno en posición TolC siendo adsorbido en nuestro modelo NaMOR3. Aquí el Tolueno está en condiciones similares a las de la Fig. 3 pero rotado, es decir, se procuró un estudio para el caso donde los electrones π no tuvieran una interacción directa con los cationes de Na y comparar con los resultados anteriores. En la Fig. 4.b se muestra la ubicación final del tolueno al ser adsorbido.

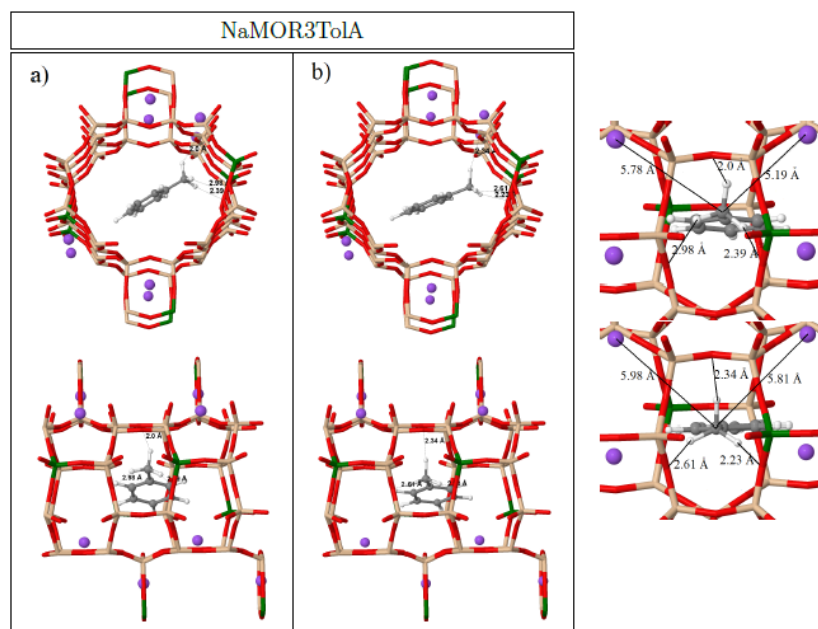


Figura 2. Interacción entre el tolueno y el sistema periódico NaMOR3TolA, en esta simulación el tolueno está dentro en posición paralela al plano ab. Además, el metilo se orienta hacia los Na (sitios C): a) vista frontal y lateral en posición inicial; b) vista frontal y lateral en posición final.

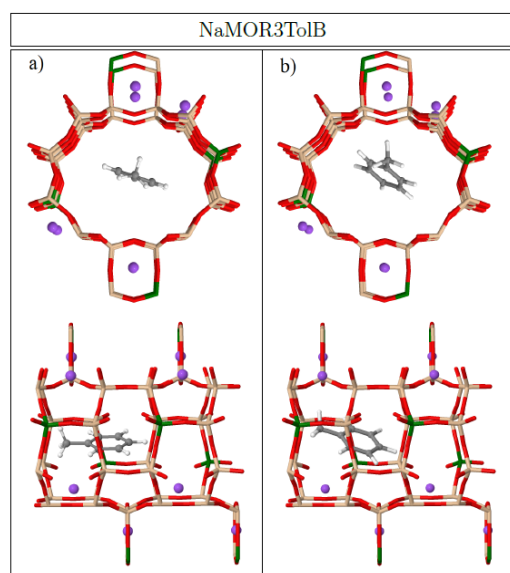


Figura 3. Interacción entre el Tolueno y el sistema periódico NaMOR3TolB, en esta simulación el tolueno está en posición σ perpendicular al plano ab. Además con la nube electrónica π orientada a los Na: a) vista frontal y lateral en posición inicial; b) vista frontal y lateral en posición final.

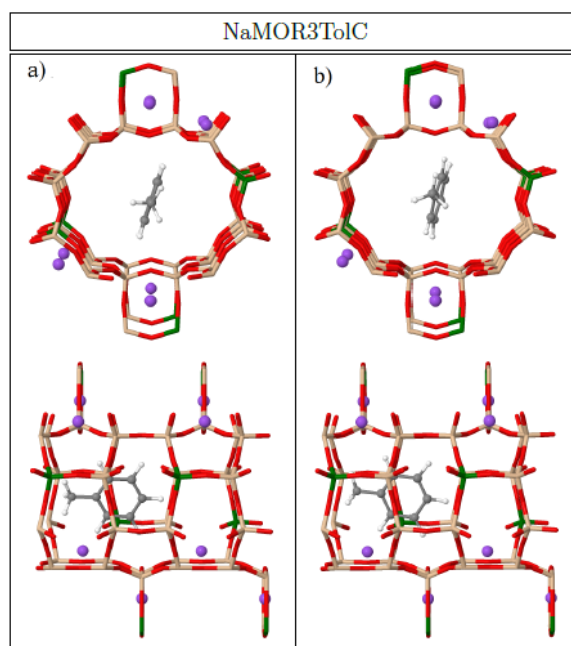


Figura 4. Interacción entre el tolueno y el sistema periódico NaMOR3ToIC, en esta simulación el tolueno está en posición σ perpendicular al plano ab . Además con la nube electrónica π rotada 45° en comparación a NaMOR3ToIB: a) vista frontal y lateral en posición inicial; b) vista frontal y lateral en posición final.

Energías de Adsorción

Para el cálculo de la energía de adsorción se debió calcular primero la estructura sin sodios, luego con ellos y finalmente con el tolueno adsorbido en diferentes posiciones:

$$E_{ads} = E_{NaMORTol} - E_{NaMOR} - E_{Tol} \quad (1)$$

Definida de este modo, un valor negativo de la energía de adsorción (E_{ads}) da cuenta de un sistema adsorbido de manera estable.

En la Tabla 2 se resumen los resultados de las energías de adsorción para los tres sistemas del tolueno adsorbido. Se tiene que para un tolueno en una posición TolA, se obtuvieron los valores de

energías de mayor adsorción en comparación con TolB y TolC. Se le atribuye a la interacción del grupo metilo con los oxígenos de la red próximos a los Na más cercanos, indicando que el Tolueno posee una mayor interacción con los sitios de mayor basicidad.

El Tolueno en una posición TolC arroja valores de energías adsorción bajas, indicando poca interacción del Tolueno y los cationes de Na. A partir del resultado obtenido, la energía de adsorción de tolueno en NaMOR3 aumentó en el orden de: TolA>TolC>TolB. Estos resultados están en muy buen acuerdo con la interpretación que surge de los resultados experimentales de Serra *et al*^{8,9}.

TABLA 2: ENERGÍAS DE ADSORCIÓN DE ESTRUCTURAS MODELOS

SISTEMAS	Energías (eV)	E_{ads} (eV)	E_{ads} (Kcal/mol)
NaMOR3	-48272.77		
Tolueno	-1184.91	-2.56	-59.24
NaMOR3TolA	-49460.25		
NaMOR3	-48272.77		
Tolueno	-1184.91	-1.16	-26.91
NaMOR3ToIB	-49458.85		
NaMOR3	-48272.77		
Tolueno	-1184.91	-1.40	-32.30
NaMOR3ToIC	-49459.08		

III. CONCLUSIONES

Los resultados teóricos obtenidos en este trabajo indican que la principal interacción del tolueno con la zeolita es entre los electrones del grupo metilo con los oxígenos cercanos a los cationes. También se observa adsorción cuando la interacción se da entre los electrones del anillo aromático y la base de Lewis generada por la incorporación del catión. Estos resultados están en un todo de acuerdo con resultados experimentales previos obtenidos por el grupo de trabajo y por lo tanto se constituyen en una sólida base para progresar en el diseño de nuevos materiales con las condiciones de adsorción deseadas.

IV. REFERENCIAS

- 1 – J. Farrauto, R. M. Heck.; Catal. Today **55**, 179 (2000) .
- 2 – Y. Traa, B. Burger, J. Weitkamp; Microp. and Mesop. Mat. **30**, 3 (1999).
- 3 – V. I. Pârvulescu, P. Grange, B. Delmon; Catal. Today **46**, 233 (1998).
- 4 – J. Jirát, M. Kubíček, M. Marek; Chem. Eng. Sci. **56**, 1597 (2001).
- 5 – K. F. Czaplewski, T. L. Reitz, Y. Kim, R. Q. Snurr; Microp. and Mesop. Mat. **56**, 55 (2002).
- 6 – A. Shichi, A. Stsuma, T. Hattori; Catal. Today **93**, 777 (2004).
- 7 – S. P. Elangovan, M. Ogura, Y. Zhang, N. Chino, T. Okubo; Appl. Catal. B **57**, 31 (2004).
- 8 – R. M. Serra, E. E. Miró, P. G. Bolcatto and A. V. Boix; Actas del XXII CICAT, Chile (2010).
- 9 – R. M. Serra, E. E. Miró, P. G. Bolcatto and A. V. Boix; Microp. and Mesop. Mat. **147**, 17 (2012).
- 10 - A. A. Demkov *et al*; Phys. Rev. B **52** 1618 (1995).
- 11 - O. F. Sankey and D. J. Niklewski. Phys. Rev. B, **40**, 3979 (1989).
- 12 - W. M. Meier; Z. Kristallogr. **115**, 439 (1961).
- 13 – P. Simoncic and T. Armbruster; Am. Mineral, **89**, 421 (2004).
- 14 – D. Bathomeuf; Catalysis Reviews, **38**, 4-521(1996).