

Resumen

En esta tesis hemos estudiado dos reacciones catalíticas heterogéneas y hemos comparado el comportamiento de diferentes agentes orgánicos directores de estructura utilizados en la síntesis de zeolitas. Dado que los distintos temas de esta tesis no están relacionados entre sí, no se ofrece una introducción general sobre toda la materia. En su lugar, cada tema se introduce de forma independiente en su capítulo correspondiente. A continuación se esboza la estructura de este manuscrito.

En el Capítulo 1 se ofrece una introducción a los conceptos fundamentales de la catálisis heterogénea que aparecerán en la discusión de los resultados presentados desde el Capítulo 3 al Capítulo 5. También se ofrece una breve descripción de las diferentes topologías de zeolitas existentes y de sus composiciones químicas. Este capítulo termina con algunos comentarios generales sobre la motivación de este trabajo.

Toda esta disertación ha utilizado la química computacional como herramienta fundamental para el análisis científico. Por ello, en el Capítulo 2 se explican los modelos y métodos teóricos sobre este tema. La primera parte del capítulo se centra en los fundamentos de la química cuántica y, en concreto, se explica con detalle la Teoría del Funcional de la Densidad la cual constituye la base de los métodos computacionales aplicados. En esta sección, las nociones básicas del método Hartree-Fock sirven de prólogo a la DFT, tras lo cual se dilucidan aspectos más prácticos, como el concepto de Superficie de Energía Potencial y las técnicas para su exploración. Los fundamentos de la dinámica molecular ab initio también se introducen hacia el final de este capítulo. Para concluir, se ofrece una descripción general de los distintos modelos de zeolitas utilizados.

El Capítulo 3 presenta los primeros resultados de este trabajo correspondientes a la reacción de metanol a olefinas catalizada por diferentes zeolitas con cavidades de poro pequeño. Esta reacción es un proceso industrial relevante que produce olefinas de cadena corta como eteno ($C_2^=$), propeno ($C_3^=$) y buteno ($C_4^=$) a escala industrial a partir de la biomasa. El sistema catalítico comprende tanto la estructura inorgánica de la zeolita que contiene los sitios ácidos Brønsted como las especies orgánicas confinadas, que forman la “*hydrocarbon pool*” y producen olefinas ligeras mediante pasos sucesivos de metilación y craqueo. Hemos centrado nuestros esfuerzos en comprender la naturaleza de la “*hydrocarbon pool*”, una molécula de benceno polimetilada, y sus mecanismos de reacción para poder discernir entre ellos e identificar los catalizadores adecuados para mejorar la producción de propeno o eteno en función de la topología de cada cavidad zeolítica. Hemos podido identificar el grado de metilación de la “*hydrocarbon pool*” como el factor clave para potenciar el mecanismo de la ruta “*paring*”, donde el propeno es el producto mayoritario, o el mecanismo de la ruta “*side-chain*”, siendo el eteno el producto predominante. Este hallazgo nos permite establecer una relación entre la estabilización de los dos intermedios clave y la selectividad experimental observada con un alto grado de correlación.

Por otra parte, también investigamos la naturaleza de la reacción de transalquilación del dietilbenceno y los principales resultados obtenidos se presentan en el Capítulo 4. En este capítulo presentamos una nueva herramienta para el estudio de reacciones competitivas catalizadas por zeolitas. Utilizando un cribado computacional rápido con “*force fields*” para los intermedios clave de la reacción y un detallado estudio mecanístico usando la teoría del funcional de la densidad somos capaces de reconocer y cuantificar sutiles diferencias en la estabilización de intermedios y estados de transición dentro de huecos microporosos similares, aproximándonos así al nivel de reconocimiento molecular de las enzimas. Con estas herramientas somos capaces de seleccionar como catalizador una zeolita que obstaculice el mecanismo “*alkyl-transfer*” reduciendo la producción de eteno no deseado y potenciando al mismo tiempo el mecanismo

“diaryl-mediated pathway”. Una vez descartado el mecanismo no deseado, también somos capaces de obstaculizar la desproporción de dietilbenceno, una ruta no deseada del mecanismo *“diaryl-mediated pathway”* que conduce a la producción de trietilbenceno, mientras que se favorece la transalquilación de dietilbenceno aumentando el rendimiento obtenido de etilbenceno. Para cerrar este capítulo, se comparan los resultados teóricos con las selectividades experimentales obtenidas para ocho zeolitas candidatas obteniéndose una buena correlación entre teoría y experimento.

Finalmente, durante el último capítulo introducimos nuevas herramientas predictivas basadas en la teoría del funcional de la densidad que abordan dos temas diferentes sobre la síntesis de zeolitas con agentes directores de estructura. Por un lado, en la primera sección del Capítulo 5, estudiamos la afinidad energética de cationes alquilamonio comercialmente disponibles con ligeras diferencias en sus grupos alquilo, TEA, MTEA y DMDEA, para la síntesis de CHA y sus efectos sobre la calidad del material obtenido. Evaluamos las energías de interacción entre la zeolita y el catión de diferentes combinaciones de agentes directores y cationes Na^+ con métodos DFT periódicos pudiendo distinguir pequeños efectos de estabilización causados por ligeras diferencias estructurales entre moléculas que repercuten en la estructura final sintetizada. Las conclusiones de este estudio apuntan hacia MTEA como el mejor agente director de estructura para la síntesis de CHA. Para finalizar esta sección, nuestras predicciones teóricas se comprueban con la síntesis experimental de muestras de CHA utilizando los agentes directores de estructura estudiados. El análisis estructural de las muestras obtenidas confirma que la síntesis realizada con MTEA cristaliza en un material CHA perfecto, mientras que la muestra obtenida usando TEA presenta intercrecimientos GME y DMDEA produce una estructura tipo LEV.

Como final de esta tesis, presentamos una nueva metodología teórica para abordar la predicción del posicionamiento del Al en la zeolita SSZ-39 con estructura AEI. Durante la segunda sección del Capítulo 5, identificamos las características estructurales de diferentes agentes directores de estructura para la síntesis de AEI que mejoran las probabilidades de dispersión del Al en posiciones tetraédricas distintas de T1 obteniendo un catalizador AEI diferente de los sintetizados clásicamente con N,N-dimetil-2,6-dimetilpiperidinio y N,N-dimetil-3,5 dimetilpiperidinio. Estudiando la estabilización y movilidad de diferentes agentes directores de estructura candidatos dentro de las cavidades AEI con métodos DFT, llegamos a la conclusión de que si la síntesis AEI se realiza con el notablemente móvil 9,9-dimetil-9-azabicyclo [3.3.1]nonano-9-ilo, permitiendo que la carga positiva ronde todas las posiciones dentro de la cavidad, debería obtenerse un catalizador AEI con una distribución de Al dispersa entre de las posiciones T1 y T3.