

Contenido

Resumen	vii
Contenido	xiii
1 Introducción	1
1.1 ¿Por qué y cómo separar las olefinas de las parafinas?	1
1.2 Zeolitas	5
1.2.1 Breve historia de las zeolitas	5
1.2.2 Estructura...	6
1.2.3 Clasificación...	8
1.2.4 Propiedades y aplicaciones	8
1.3 Mecanismos de separación y difusión en las zeolitas	10
1.3.1 Separación selectiva por adsorción en zeolitas	10
1.3.1.1 Efecto de exclusión por tamaño.	11
1.3.1.2 Efecto cinético...	11
1.3.1.3 Efecto de equilibrio...	12
1.3.2 Difusión en las zeolitas: algunos conceptos...	14
1.4 Objetivos de esta Tesis...	16
2 Métodos y materiales	17
2.1 Espectroscopia de dispersión de neutrones	17
2.1.1 Propiedades de los neutrones	17
2.1.2 Aspectos básicos de la dispersión de neutrones	19
2.1.2.1 La sección transversal de dispersión...	20
2.1.2.2 Dispersión desde un único núcleo fijo	21
2.1.2.3 La regla de oro de Fermi	21
2.1.2.4 Comprensión de la sección transversal diferencial doble.	22
2.1.2.5 Dispersión coherente e incoherente	23
2.1.2.6 Funciones de correlación	25
2.1.2.7 Leyes de conservación de la energía y del momento.	26
2.1.3 Dispersión inelástica de neutrones	28
2.1.3.1 Geometría y rango cinemático de los instrumentos INS.	28
2.1.3.2 Espectrómetro IN1-Lagrange	31
2.1.3.3 Aproximación incoherente...	32
2.1.3.4 La ley de dispersión	33
2.1.4 Dispersión cuasielástica de neutrones	34
2.1.4.1 Coeficientes de autodifusión fickianos	36

2.1.4.2	Modelos de difusión por saltos	37
2.1.4.3	Espectrómetro IN5	38
2.2	Métodos computacionales	40
2.2.1	Principios de DFT	40
2.2.2	La formulación Hohenberg-Kohn-Sham de la DFT	41
2.2.3	Funciones DFT	42
2.2.4	La dinámica reticular	43
2.2.4.1	La aproximación armónica	43
2.2.5	Análisis de poblaciones y diferencia de densidad de electrones	46
2.2.6	Protocolo informático.....	47
2.3	Preparación de muestras.....	48
2.3.1	Síntesis de materiales zeolíticos	48
2.3.1.1	Obtención de Na-CHA.....	48
2.3.1.2	Obtención de NaCs-RHO	48
2.3.1.3	Obtención de HNa-LTA	48
2.3.2	Intercambio de cationes \Rightarrow Na	Ag 49
2.3.3	Carga de etileno	49
3	Evidencia, caracterización y comparación de la formación de π-complejos en la adsorción de etileno sobre diferentes Ag-zeolitas	51
3.1	Identificación de especies de plata e interacción con el etileno en muestras de Ag-zeolitas	53
3.2	Evidencia y caracterización del complejo π en la zeolita tipo CHA que contiene plata	54
3.2.1	Concepción del modelo informático	54
3.2.1.1	C H ₂₄ Ag ⁺ -ConfiguraciónCHA	54
3.2.1.2	C H ₂₄ Ag ⁺ -ConfiguraciónCHA	57
3.2.2	Comparación entre los resultados experimentales INS y los resultados teóricos DFT	58
3.2.3	Análisis frecuencial de las bandas vibracionales.....	59
3.2.4	Caracterización de la π -complexación	61
3.2.4.1	Diferencia de densidad de electrones y resultados de RMN C ¹³	62
3.2.4.2	Cálculo del desplazamiento de estiramiento C=C y espectro infrarrojo	63
3.2.4.3	Energía de adsorción y transferencia de carga.....	64
3.3	Evidencia y caracterización del complejo π en zeolita tipo RHO que contiene plata	65
3.3.1	Concepción de modelos computacionales	65
3.3.2	Comparación entre los resultados experimentales INS y los resultados teóricos DFT	67
3.3.3	Análisis de frecuencia de las bandas vibracionales	70
3.3.4	Caracterización de la π -complexación	71
3.3.4.1	Diferencia de densidad de electrones y resultados de RMN C ¹³	71
3.3.4.2	Cálculo del desplazamiento de estiramiento C=C y espectro infrarrojo	72
3.3.4.3	Energía de adsorción y transferencia de carga.....	72
3.4	Evidencia y caracterización de π -complejos en zeolita tipo LTA que contiene plata.....	73
3.4.1	Concepción de modelos computacionales	73
3.4.2	Comparación entre los resultados experimentales INS y los resultados teóricos DFT	75
3.4.3	Análisis frecuencial de las bandas vibracionales.....	76
3.4.4	Caracterización de la π -complexación	78
3.4.4.1	Diferencia de densidad de electrones y resultados de RMN C ¹³	78
3.4.4.2	Cálculo del desplazamiento de estiramiento C=C y espectro infrarrojo	79
3.4.4.3	Energía de adsorción y transferencia de carga.....	79
3.5	Efectos de la topología de la jaula en la formación de complejos Ag-C ₂ H ₄ π en zeolitas que contienen plata	79
3.6	Conclusión parcial.....	83
4	Difusión de etileno adsorbido en Ag-zeolitas	85
4.1	Experimentos de dispersión cuasielástica de neutrones.....	85
4.1.1	Descripción general de los datos QENS	85

4.1.1.1	Herraje HWHM.....	90
4.1.1.2	Activación Barrera de difusión.....	92
4.1.2	Debate	93
4.2	Conclusión parcial	95
5	Conclusiones generales	97
APÉNDICE		101
A.1	Patrones XRD.....	101
A.2	Espectros UV-vis y ^{13}C NMR.....	101
A.3	Detalles estructurales de los modelos DFT	103
A.3.1	Detalles del cálculo energético del modelo Ag-CHA: configuración del marco .	103
A.3.2	$\text{C H}_{24} \text{Ag}_3^+$ -ConfiguraciónCHA	104
A.3.3	AgRHO y NaAg-RHO: detalles de configuración.....	105
A.4	Cálculo del desplazamiento de estiramiento C=C.....	105
A.5	Análisis de la carga de Mulliken.....	106
A.6	Dinámica molecular	115
A.7	Apoyo a los datos QENS e INS.....	118
A.7.1	QENS C H_{24} Ag-CHA.....	118
A.7.2	QENS C H_{24} CsAg-RHO.....	124
A.7.3	QENS C H_{24} HAg-LTA.....	130
A.7.4	S(Q) de C H_{24} Ag-zeolitas.....	136
A.7.5	INS: muestra calentada a 300K.....	137
Bibliografía		139