

RECONVERSIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS DE 9 CARBONOS A XILENOS USANDO MÉTODOS COMPUTACIONALES

Tesis Doctoral
Doctorado en Química Sostenible

Presentada por:
Jordi Toda Calderón

Dirigida por:
Dr. Germán Sastre

Valencia – Febrero – 2018



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



EXCELENCIA
SEVERO
OCHOA



AGRADECIMIENTOS

Quisiera dar las gracias a ciertas personas que han hecho todo esto posible y que sin su presencia no sería quien soy ahora.

En primer lugar a mi mujer, Vanessa, por su paciencia estos 4 años, donde la distancia ha hecho que más de una vez no haya podido estar a su lado en momentos difíciles. Y por ser la roca que me impidió hundirme en la tormenta.

A mis padres, por creer siempre en mi y por hacerles sentir orgullosos por alcanzar esta meta.

Al Dr. Germán Sastre, por brindarme la oportunidad de viajar en el barco de la investigación, de tener una paciencia infinita conmigo, por nunca dejar de intentar que aprendiera cosas nuevas, por sus discusiones objetivas, sin el cual esta tesis no habría sido posible.

Al Profesor Avelino Corma, por ser el “alma mater” del ITQ y permitirme hacer la tesis aquí.

A Estefania, por ser la mejor compañera de doctorado estos 4 años, por compartir alegrías y decepciones, por esos cafés mañaneros o vespertinos, por esas charlas en el bareto, por sus ideas científicas y su personalidad alegre, que ha hecho esta tesis doctoral mucho más amena y soportable.

Al Dr. Tirso López-Ausens, por compartir parte del camino de la tesis, por sus inacabables conocimientos en diferentes materias y ser un ejemplo del trabajo duro.

A la Dra. Mercedes Boronat, per les seves converses en Valenciá, tan agráides tan a fora com a dins del despatx.

A Reisel, por traer la alegría de Cuba al despacho, sus amplios conocimientos de programación y por todos los buenos momentos.

Quisiera agradecer, también, al Dr. José. R. B. Gomes del CICECO- Aveiro Institute of Materials por todo lo que aprendí en mis 18 meses en Portugal. Gracias a esa oportunidad logré construir el puente que me llevó al ITQ y a la presente tesis doctoral. Obrigado, Richard!!

y por último, quiero recordar a dos personas que, por desgracia, ya no se encuentran entre nosotros... pero que han estado presentes durante la mayor parte del tiempo que ha durado esta tesis doctoral. Os fuisteis antes de que pudiera terminarla y por eso, también os la dedico...

A mi amiga, Sandra Mingot Ruiz, y a mi suegra, Nuria Rovira Joli. D.E.P

Acrónimos

BKS	Best, Kramer & Van Santen
CTM	Control del Tráfico Molecular
DPM	Difenilmetano
ELM	Extensive Local Motion
GULP	General Utility Lattice Program
IZA	International Zeolite Association
LP	Leapfrog Verlet
MOPAC	Molecular Orbital Package
OPLS	Optimized Potentials for Liquid Simulations
SLC	Sanders Leslie & Catlow
TMB	Trimetilbenceno
TraPPE	Transferable Potentials for Phase Equilibria
VV	Velocity Verlet

ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN

1.1 Petroquímica.....	7
1.1.1 Fracción BTX.....	9
1.2 Reconversión de los TMB.....	11
1.3 Xilenos: Usos, producción y coste.....	12
1.4 Zeolitas.....	14
1.4.1 Composición química.....	15
1.4.2 Síntesis de Zeolitas.....	15
1.4.3 Centros ácidos.....	16
1.4.4 Tamaños de poro.....	18
1.4.5 Tipos de zeolitas.....	18
1.5 Las zeolitas multi-poro y la reacción de transalquilación.....	21
1.6 La reacción de transalquilación de tolueno con TMB.....	23
1.6.1 Mecanismo del ion carbonio.....	24
1.6.2 Mecanismo del Difenilmetano (DPM).....	24
1.6.3 Discusión del mecanismo.....	26
1.7 Tráfico molecular.....	33
1.8 Objetivos.....	36

II. METODOLOGÍA

2.1 Potenciales.....	37
2.1.1 Potenciales para los hidrocarburos: intra- & inter-atómicos.....	40
2.1.1.1 Potencial TraPpe.....	41
2.1.1.2 Potencial Oie&Kiselev.....	42
2.1.1.3 Potencial OPLS.....	45
2.1.1.4 Potencial de Theodorou.....	46
2.1.1.5 Potenciales para los estados de transición.....	47
2.1.2 Potenciales para silicatos.....	47
2.1.2.1 BKS.....	47
2.1.2.2 Nicholas.....	48
2.1.2.3 SLC.....	49
2.1.3 Potenciales para aluminio-silicatos.....	51
2.1.3.1 SLC.....	51
2.1.3.2 Sas.....	54
2.2 Optimización Geométrica (mopac & gulp).....	55
2.3 La Dinámica molecular.....	56
2.3.1 El algoritmo de verlet.....	57
2.3.1.1 Leapfrog Verlet.....	57
2.3.1.2 Velocity Verlet.....	58
2.3.2 Termostatos.....	59
2.3.2.1 Nosé-Hoover.....	59
2.3.2.2 Evans.....	61
2.3.2.3 Berendsen.....	62
2.3.3 Interacciones electrostáticas.: sumatorio de Ewald.....	63
2.3.4 Cálculo de los coeficientes de difusión.....	64

2.3.5 Cálculo de los diámetros de poro.....	68
2.3.6 Cálculo de las trayectorias.....	68
2.3.7 Condiciones de simulación.....	69
2.3.7.1 Equilibración.....	69
2.3.7.2 Control de las fuerzas.....	70
2.3.7.3 Control de las velocidades.....	70
2.3.7.4 Tiempo de simulación.....	70
2.3.7.5 Longitud del paso.....	71
2.3.7.6 Progresión de las temperaturas.....	72
2.3.7.7 Truncamiento del potencial.....	73
2.3.7.8 Lista de átomos vecinos.....	74
2.3.7.9 Lista de átomos excluidos.....	74

III. RESULTADOS

3.1 Zeolitas de 10: la elección del potencial.....	77
3.1.1 Selección de zeolitas monoporos.....	77
3.1.2 Coeficientes de difusión.....	82
3.1.2.1 Zeolita ZSM-5.....	84
3.1.2.2 Zeolita SFG.....	86
3.1.2.3 Zeolita TUN.....	87
3.1.3 Conclusiones.....	87
3.2 Zeolitas de 10+12: selección de zeolitas multi-poro.....	88
3.2.1 Coeficientes de difusión, tamaños y formas de anillos.....	98
3.2.1.1 Zeolita BOG.....	98
3.2.1.2 Zeolita IWR.....	99
3.2.1.3 Zeolita MSE.....	101
3.2.1.4 Zeolita SFS.....	105
3.2.1.5 Zeolita SOF.....	108
3.2.1.6 Zeolita UWY.....	111
3.2.2 Conclusiones.....	117
3.3 La zeolita UWY.....	117
3.3.1 Distribución y número de centros ácidos.....	118
3.3.2 Precisión del potencial.....	123
3.3.3 Coeficientes de difusión.....	124
3.3.3.1 Difusión en alta concentración.....	124
Xilenos.....	124
Mezcla tolueno+TMB.....	128
3.3.3.2 Difusión en baja concentración.....	131
Difusión de los estados de transición tipo DPM.....	133
3.3.3.3 Efecto de la composición química.....	134
3.3.4 Tráfico molecular en la UWY.....	140
3.3.5 Conclusiones.....	145

IV. CONCLUSIONES GENERALES.....147

Resumen en castellano.....	150
----------------------------	-----

Resum en valenciá.....	152
------------------------	-----

Abstract.....	154
Apéndice.....	155

PUBLICACIONES

- **Toda, J.**; Corma, A.; Abudawoud, R. H.; Elanany, M. S.; M. Al-Zahrani, I. M.; and Sastre, G. Influence of force fields on the selective diffusion of para-xylene over ortho-xylene in 10-ring zeolites. *Molecular Simulation*, **2015**, Vol. 41, 16 – 17, 1438–1448.

- **Toda, J.**; Corma, A.; Sastre, G. Diffusion of Trimethylbenzenes and Xylenes in Zeolites with 12- and 10-Ring Channels as Catalyst for Toluene-Trimethylbenzene Transalkylation. *J. Phys. Chem. C*, **2016**, 120, 16668–16680.

- **Toda, J.**; Corma, A.; Sastre G. Diffusion of Trimethylbenzenes, Toluene and Xylenes in UWY Zeolite as Catalyst for the Transalkylation of Trimethylbenzenes with Toluene. (*pendiente de publicación: J. Phys. Chem. C.*)

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Petroquímica

La petroquímica es la rama de la ciencia que se dedica al estudio y tratamiento del petróleo y el gas natural como materias primas para el desarrollo de productos químicos aplicables en diferentes aspectos de nuestra sociedad. El primer caso documentado donde se usó la ciencia de la petroquímica se remonta al siglo IX, donde el sabio Iraní Al-Razi consiguió obtener queroseno a partir del denominado “*aceite de roca*”, cuya denominación provenía del latín “*petra oleum*”, que a su vez tenía su origen en el griego “πετρέλαιον”. No obstante, habría que esperar hasta el siglo XIX, cuando el químico Benjamin Siliman (1779-1864) consiguió, mediante destilación, descomponer el petróleo en varias sustancias (una de las cuales el queroseno) y partes menos volátiles que podían resultar útiles como lubricantes. Este hecho marcó un punto de inflexión en aspectos tan cotidianos como el alumbrado de las ciudades, ya que hasta ese momento se usaba aceite de ballena como combustible, y a partir de ese momento empezó a ser sustituido por lámparas de queroseno. A partir de ahí, la industria petroquímica fue creciendo a pasos agigantados hasta convertirse en el motor económico mundial que es hoy en día.

Sin embargo, un error muy común es creer que la industria petroquímica solo sirve para producir combustibles tales como la gasolina, el gasóleo, etc... y no es así. Los beneficios de esta industria los podemos encontrar a diario, ya sea en nuestra oficina, en nuestra casa o incluso en nuestra ropa. Por ejemplo: muchas gomas y detergentes provienen de productos petroquímicos intermedios como resinas con base de metanol. La fabricación de colchones se basa en el poliuretano, y perfumes y saborizantes tienen su origen en compuestos ricos en acetaldehídos. Sin mencionar que la mayoría de envases de plástico están formados por polímeros de polietileno. No obstante, todos estos productos provienen de un proceso de separación del petróleo más depurado y sofisticado que el empleado por Siliman. Dicho proceso es el que se conoce como Craqueo Catalítico Fluido (o FCC en inglés) y es el proceso más utilizado por las

1. Introducción

plantas petroquímicas de todo el mundo. Originalmente, el primero en usar este proceso de forma comercial fue el químico Almer McAfee, en 1915, donde empleó cloruro de aluminio para catalizar la rotura de enlaces de grandes moléculas de petróleo en fracciones más pequeñas. Sin embargo, debido a los elevados costes del catalizador, el proceso no fue adaptado a gran escala. Unos años más tarde, en 1922, el ingeniero mecánico francés Eugene Jules Houdry¹ descubrió que el farmacéutico E. A. Prudhomme había desarrollado un proceso catalítico para convertir el lignito (un carbón mineral) en gasolina. No obstante, al igual que McAfee, los costes económicos frenaron su desarrollo y Houdry y Prudhomme tuvieron que buscar formas alternativas de financiación. En los años posteriores, Houdry descubrió que lo que se conoce como “tierra de Fuller”, una arcilla que contiene aluminosilicatos, era capaz de convertir los aceites procedentes del lignito en gasolina de una forma mucho más eficiente. A partir de ese momento, Houdry concentró sus esfuerzos en crear un catalizador para el procesamiento del petróleo. Sus esfuerzos se vieron recompensados en el año 1930, cuando la compañía *Vacuum Oil* se percató de las investigaciones de Houdry y le invitó a instalarse en los estados unidos para desarrollar ahí su tecnología. En los siguientes 6 años, tras una serie de fusiones empresariales, Houdry mejoró aún más el proceso catalítico, llegando incluso a desarrollar un método de regeneración del catalizador después de un uso continuado de 10 minutos. Hacia mediados de Abril de 1936, el proceso Houdry era capaz de procesar hasta 25.000 barriles de petróleo al día, de los cuales el 50% del producto final era gasolina de un alto octanaje, comparado con solo el 25% obtenido por otros procesos catalíticos anteriores.

Sin duda, la parte fundamental del proceso de Houdry fueron los catalizadores de aluminio-silicato, ya que incrementaron enormemente el nivel de octanaje de las gasolinas resultantes ya que eran capaces de generar más isoparafinas ramificadas e hidrocarburos aromáticos, responsables de los niveles de octanaje. Houdry, sentó las bases del proceso FCC y de su relación con las zeolitas, cuya composición y estructura veremos más adelante.

1 Houdry, E. J. Practical Catalysis and Its Impact on Our Generation. *Advances in catalysis*. 1957, 9, 499-509.

1.1.1 Fracción BTX

Como hemos comentado anteriormente, la industria petroquímica genera una gran diversidad de productos intermedios, que acaban luego siendo la base para la fabricación de productos comerciales que usamos a diario. Muchos de estos productos intermedios, provienen de lo que se denomina fracción BTX, que son las siglas de Benceno, Tolueno y Xileno (Figura 1.1).

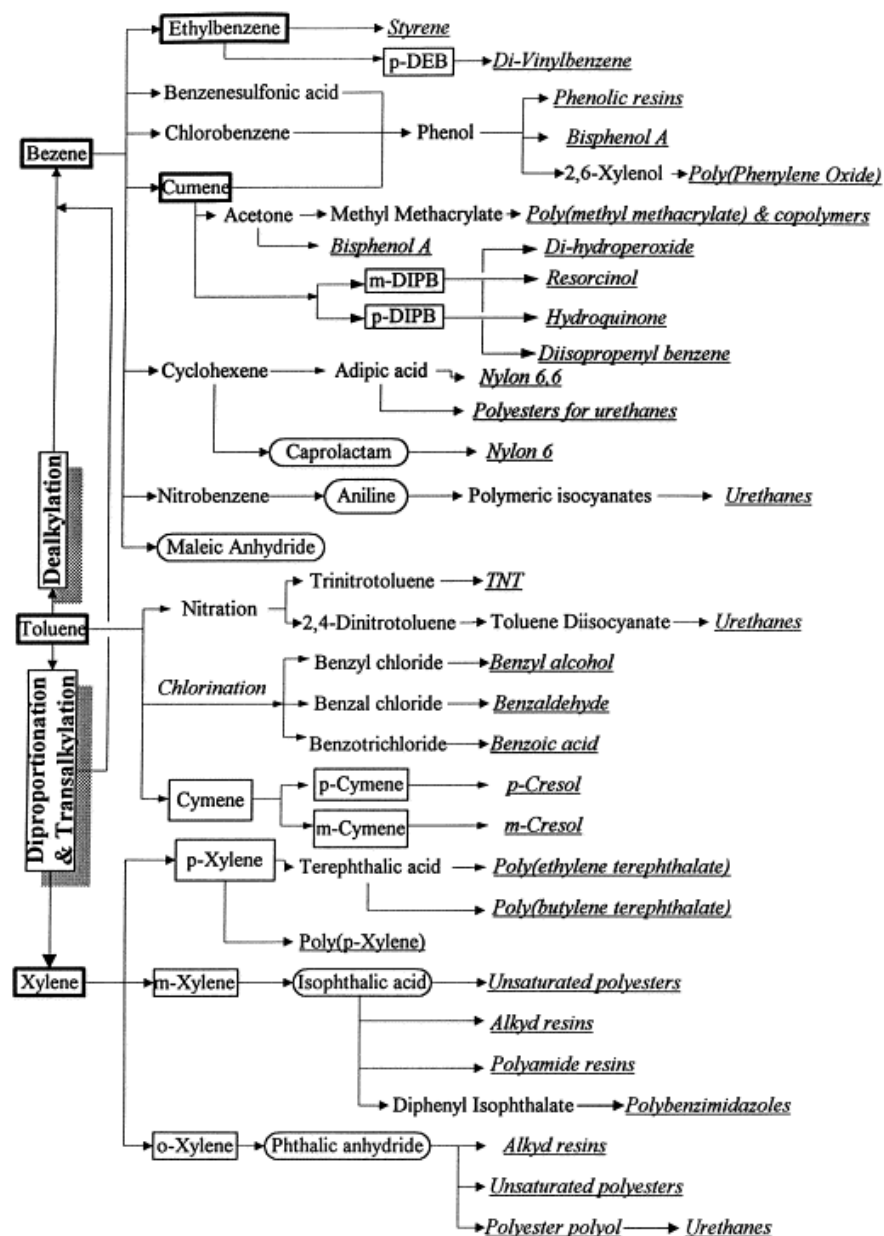


Figura 1.1 Esquema de los derivados del Benceno, Tolueno y Xileno.²

Dichos productos se obtienen a partir de la destilación fraccionada del

² Wittcoff, H. A. The Chemical Industry: Technology and Concepts, Chem Systems Inc., in: Union Chem. Lab., Ind. Tech. Res. Inst., Hsinchu, Taiwan, 12–13 March, 1992.

1. Introducción

petróleo, donde se descomponen las largas cadenas de hidrocarburos en compuestos con menor número de átomos de carbono (Figura 1.2).

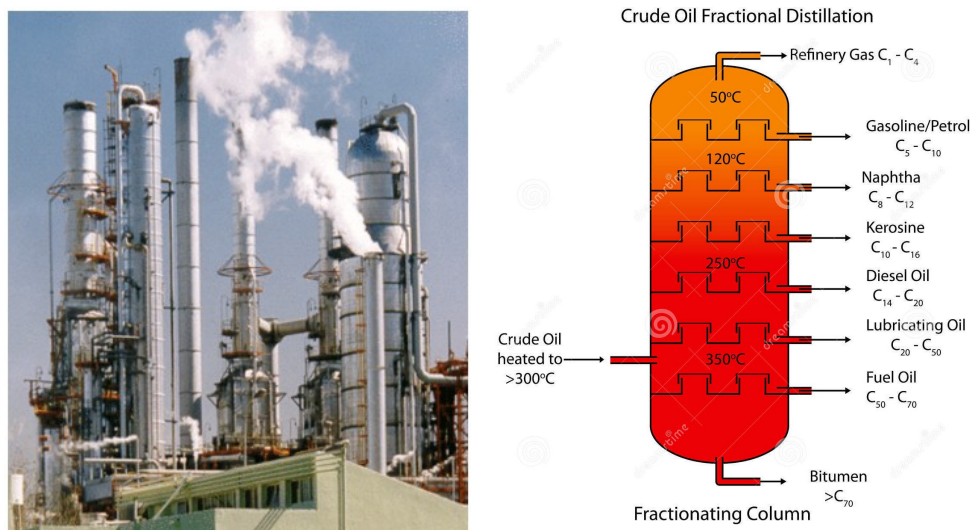


Figura 1.2. (Izquierda) Imagen de una columna de destilación de hidrocarburos. (Derecha) esquema de la destilación fraccionada de petróleo.

El gas de refinería está compuesto por moléculas ligeras de hasta 4 átomos de carbono, tales como el butano, el metano, etano, etc... aunque su composición varía en función de la composición original del crudo que entra en la columna de fraccionamiento. La gasolina es la fracción más conocida, abarcando compuestos como butanos, butenos y metilnaftalenos, y sus usos son principalmente como combustibles de automoción. La fracción de las naftas, con compuestos que pueden ir desde los 8 a los 12 átomos de carbono (C₈-C₁₂) puede dividirse en naftas ligeras y pesadas, en función del punto de ebullición de los componentes que la forman. El queroseno es una mezcla de hidrocarburos más pesados (C₁₀-C₁₆) cuyo uso casi exclusivo es el de combustible de aviación. El fuel oil es una mezcla de largas cadenas de hidrocarburos, particularmente alcanos, cicloalcanos y compuestos aromáticos y principalmente se quema para generar calor o bien como combustible en algunos motores. El betún, es la fracción más pesada del petróleo (>C₇₀), compuesta principalmente por hidrocarburos aromáticos policíclicos. Es también la fracción más contaminante ya que su uso actual se limita al asfalto para pavimentar carreteras.

De entre todas estas fracciones, la fracción de las naftas es una de las más importantes. Durante muchos años, las empresas petrolíferas usaron compuestos aromáticos provenientes de esta fracción del petróleo para aumentar el índice de octanaje de las gasolinas. Siendo uno de esos compuestos las moléculas aromáticas de 9 carbonos (C₉) conocidas como trimetilbencenos (TMB).

1.2 Reconversión de los TMB

Sin embargo, en el año 1990, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos, la EPA (U.S. Environmental Protection Agency), publicó su Acta del Aire Limpio o CAA (Clean Air Acta)³ donde se imponía una reducción a los niveles de compuestos aromáticos en las gasolinas, entre los que se encontraban sustancias como los trimetilbencenos. Este hecho tuvo una gran repercusión en la industria petroquímica, ya que despojaba a una parte importante de la fracción de las naftas de uno de sus usos principales, como era el de aditivo para gasolinas. Como consecuencia, los compuestos C₉ como los TMB perdieron rápidamente valor en el mercado y pasaron de ser productos con un alto valor añadido a productos sin una salida comercial directa. Se abrió entonces el camino a nuevas vías de reutilización de los TMB, puesto que seguían produciéndose en el seno de la fracción de naftas. Fue entonces cuando se pensó que se podían hacer reaccionar estos trimetilbencenos con una de las sustancias de la fracción BTX, el tolueno. Mediante una reacción de transalquilación se podía obtener xileno (Figura 1.3), otro de los productos de la fracción BTX de gran valor añadido. De esta forma, se conseguía reciclar los malogrados TMB en productos petroquímicos de alto valor añadido.

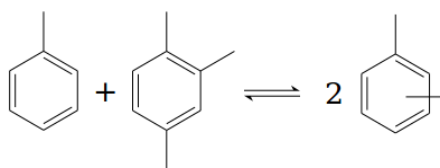


Figura 1.3: Esquema simplificado de la reacción de transalquilación de tolueno con el 1,2,4-trimetilbenceno para obtener dos moléculas de xileno.

Sin embargo la reacción de transalquilación de tolueno con trimetilbenceno no es tan simple y pueden producirse otras reacciones secundarias, como reacciones de isomerización y dealquilación que pueden afectar al rendimiento final de la reacción principal (Figura 1.4).

³ http://epa.gov/oar/caa/caaa_overview.html#titleIII

1. Introducción

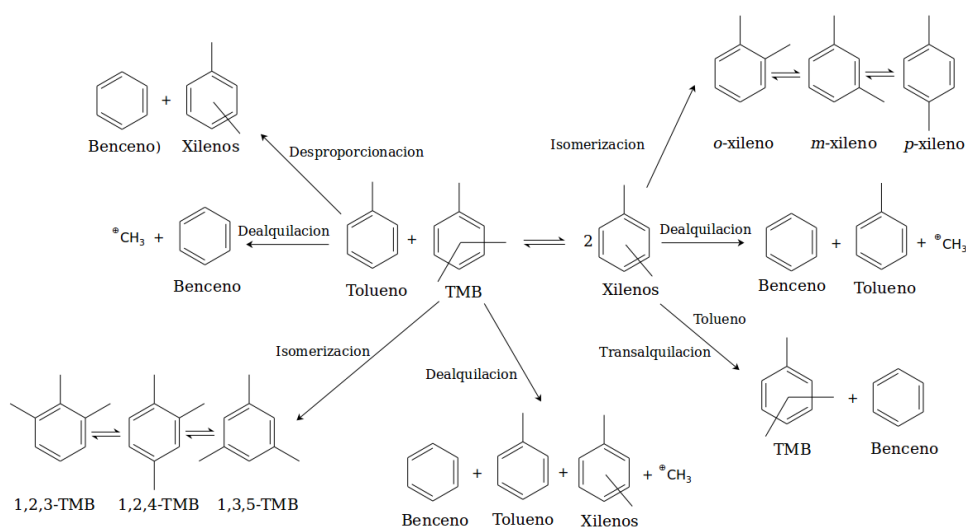


Figura 1.4: Esquema de la reacción de transalquilación de tolueno con trimetilbenceno junto con todas las posibles reacciones secundarias de isomerización y dealquilación.

1.3 Xilenos: usos, producción y coste

Como ya hemos dicho anteriormente, el xileno es uno de los tres integrantes de la fracción BTX, y una de las sustancias más demandadas por el mercado. Solo en los Estados Unidos, y para el caso del p-xileno, la demanda se ha duplicado en los últimos 20 años, desde los 200 millones de galones (756 millones de litros) en 1995 hasta los más de 400 millones de galones (1.512 millones de litros) en 2015 (Figura 1.5).

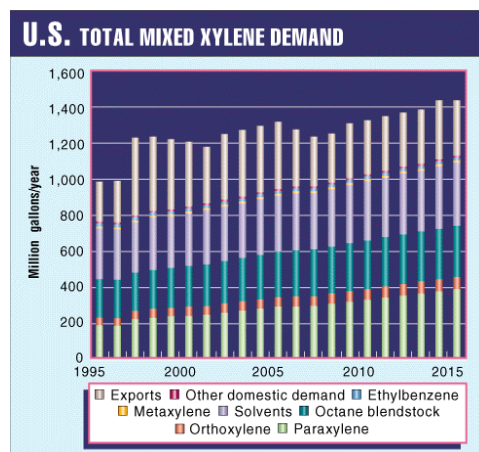


Figura 1.5. Evolución de la demanda de xilenos en los últimos 20 años en los EE.UU en millones de galones por año.⁴ 1 Galón (U.S.A) = 3.78 litros.

Los tres isómeros del xileno (orto, meta y para) tienen diferentes usos, así como producción y precios, siendo los más importantes los isómeros orto y para (Tabla 1.1).

⁴ <http://www.ogj.com/articles/print/volume-96/issue/in-this-issue/general-interest/us-toluene-mixed-xylene-and-paraxylene-demands-to-see-steady-growth.html>

El orto-xileno, se usa principalmente en la producción de anhídrido ftálico, un compuesto orgánico y plastificante. Uno de los usos más comunes de este anhídrido ftálico, es la obtención de cloruro de polivinilo (PVC), otro uso bastante extendido es la fabricación de resinas de poliéster insaturadas, compuestos fáciles de endurecer que se moldean como líquidos, y se curan permanentemente bajo calor. El uso comercial principal de dichas resinas es la fabricación de materiales de fibra de vidrio para las industrias de la construcción. Por último, el anhídrido ftálico también se emplea en la fabricación de resinas, que se utilizan para hacer coberturas de superficie para maquinarias, muebles y otros materiales.

Tabla 1.1 Precio (\$/Ton) para los tres isómeros del xileno en las regiones de Europa y Estados Unidos⁵.

	Precio (\$/Ton) (2015)	
	Europa	EE.UU
o-xileno	734	761-783
p-xileno	723	750

El meta-xileno se destina a la producción de ácido isoftálico, el cual tiene muchos usos en la fabricación de plásticos. A menudo se utiliza para producir recubrimientos de gel y otros recubrimientos que se benefician de su dureza, la corrosión y resistencia a las manchas, así como su resistencia al calor. Este ácido juega un papel importante en la fabricación de poliésteres para tuberías resistentes a la corrosión marina y tanques de automoción. También se emplea en los revestimientos para los aparatos electrodomésticos, automóviles, revestimiento de aluminio y muebles metálicos para oficina.

Por último, tenemos el para-xileno, cuyo uso principal reside en la producción masiva de ácido tereftálico. Este ácido se utiliza principalmente como materia prima para fibras de poliéster y para producir tereftalato de polietileno (PET), el material de la mayoría de los recipientes de plástico utilizados en la industria alimentaria, incluyendo botellas de bebidas. También se utiliza en la producción de colorantes, perfumes sintéticos, medicamentos, aditivos para piensos de aves de corral y algunos pesticidas.

Hasta ahora hemos estado hablando de las propiedades de estas sustancias, así como su alto interés industrial pero ¿como se producen actualmente los xilenos? Pues con la ayuda de unos compuestos denominados “Zeolitas”, que se llevan usando, desde los años 70⁶.

5 <http://www.platts.com/IM.Platts.Content/ProductsServices/Products/euroamericaspetchemscan.pdf>

6 Bursian, N. R.; Shavadin, Y. A.; Davidova, Z. A.; Shilyaev, V. A.; Zhemchugova, E. I. Production of xylenes by transalkylation of toluene with trimethylbenzenes. *Chemistry and Technologies of Fuels and Oils*. 1975, 11, 162-165.

1. Introducción

1.4 Zeolitas

El descubrimiento de las zeolitas se remonta a 1756, cuando el geólogo sueco Axel Fredrik Cronstedt^{7, 8} observó que ciertos minerales como la Estilbita, al ser calentados, producían grandes cantidades de vapor de agua. Eso sucedía porque estos materiales eran porosos, y podían albergar agua en su interior, que luego era liberada mediante calor, originando el fenómeno de la ebullición, observado por Cronstedt. Debido a este fenómeno los denominó Zeolitas, usando los términos griegos ζέω (*zeo*) "hervir" y λίθος (*lithos*) "piedra".

Desde su descubrimiento, numerosos científicos empezaron a fijarse en las distintas propiedades de estos nuevos materiales. En 1862, Henri Étienne Sainte-Claire Deville documentó la primera síntesis hidrotermal de la Levynita⁹. En 1896, Friedel, observó que varios líquidos como el Benceno y el Cloroformo, quedaban "encerrados" en el interior de zeolitas deshidratadas^{10,11}. Como resultado de sus observaciones, desarrolló la idea que la estructura de dichas zeolitas era similar a la de una esponja. En 1909, y siguiendo esa misma línea, Grandjean observó la adsorción de amoníaco, aire e hidrógeno en la Chabacita deshidratada¹². 14 años más tarde, en 1925, Weigel y Steinhoff documentaron por primera vez una "adsorción selectiva" en la Chabacita deshidratada, al notar que la zeolita absorbía sustancias como el agua, el alcohol metílico y etílico o el ácido fórmico pero, sin embargo, no retenía sustancias como la acetona, el eter o el Benceno¹³. Pero no fue hasta 1932, que McBain acuñó el término "*tamiz molecular*" para referirse a ese tipo de propiedad y definir a los sólidos que la poseían¹⁴.

Sin embargo, si a alguien hay que hacer referencia cuando hablamos de zeolitas es al químico neozelandés Richard M. Barrer, considerado una figura fundamental en el mundo de las zeolitas. Dos años después del trabajo de McBain, Barrer publicó un estudio sobre el mecanismo de la difusión dentro de un cristal de sílice¹⁵ donde se comprobaba la selectividad del material hacia algunos tipos de gases. Además, en muy poco tiempo, también logró demostrar que mezclas de moléculas podían ser separadas de forma selectiva y cuantitativa teniendo en cuenta el tamaño y las dimensiones de esas moléculas. En ese trabajo se definieron 3 tipos de

7 Cronstedt, A. Akad. Handb. Stockholm, 18, 120 (1756).

8 Colella, C.; Gualtieri, A. F. Cronstedt's zeolite. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2007**, 105, 213–221.

9 de St Claire Deville, H. (1862) *Comptes Rendus Acad. Sci.*, 54, 324.

10 Friedel, G. New experiments on zeolites. *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **1896**, 19, 363-390.

11 Friedel, G. Zeolites and the substitution of various substances for the water which they contain. *C. R. Acad. Sci.* **1896**, 122, 948-951.

12 Grandjean, F. Optical study of the absorption of the heavy vapors by certain zeolites. *C. R. Acad. Sci.* **1910**, 149, 866-868.

13 Weigel, O.; Steinhoff, E. Adsorption of organic liquid vapors by chabazite. *Z. Kristallogr.* **1925**, 61, 125-154.

14 McBain, J. W. *The Sorption of Gases and Vapors by Solids*, Rutledge and Sons, **1932**, Chapter 5.

15 Barrer, R. M. The Mechanism of Activated Diffusion Through Silica Glass. *J. Chem. Soc.* **1934**, 378-386.

tamices moleculares, de los cuales se derivaron numerosas patentes, siendo el primero de ellos publicado en 1938¹⁶.

1.4.1 Composición química

La estructura química de las zeolitas está compuesta por una red tridimensional de tetraedros de Silicio y Aluminio ($M^{n+}_{x/n} [AlO_2]_x [SiO_2]_y$) siendo la unidad fundamental de la estructura los tetraedros $SiO_{4/2}$ y $AlO_{4/2}$ al estar los oxígenos compartidos por dos átomos de Silicio o Aluminio.

Las diferentes formas de coordinación de los tetraedros, así como la relación silicio/aluminio originan distintos tipos de zeolitas y, en este proceso, se forman cavidades o canales de distinto tamaño, donde se alojan cationes y moléculas de agua. Por otro lado, cada átomo de aluminio (Al^{III+}) que sustituye a uno de silicio (Si^{IV+}) proporciona una carga negativa, la cual se neutraliza con las cargas positivas que aportan cationes tales como el Na^+ , el K^+ o el Ca^{2+} .

1.4.2 Síntesis de zeolitas

Desafortunadamente, las zeolitas en estado natural no son viables para su aplicación en procesos industriales debido al elevado grado de impurezas que contienen. Había por lo tanto que conseguir desarrollar un método que permitiera la síntesis de zeolitas de forma artificial, para que pudieran ser aplicadas en la industria. El pionero de esta nueva etapa fué el químico neozeoladés Richard M. Barrer, quien en 1948 publicó su síntesis de zeolitas, con la que logró sintetizar artificialmente la Mordenita¹⁷ y otra zeolita^{18,19} que más tarde sería clasificada como “*KFI*” por la IZA (*International Zeolite Association*). Años más tarde, Milton logró sintetizar la zeolita A²⁰ cristalizando geles aluminosilícicos en un medio acuoso fuertemente básico. En los años 70', Charnell usó la misma metodología pero incluyendo también la zeolita X²¹. Este método se conoce como “síntesis hidrotermal”, y consiste en transformar una mezcla de soluciones acuosas, que suele ser de $NaOH$, $NaAl(OH)_4$ y Na_2SiO_3 en compuestos cristalinos de aluminosilicatos. A medida que se va añadiendo la solución de silicato a la mezcla de aluminato y sosa la solución resultante se transforma en un gel, de composición química $Na_a(AlO_2)_b(SiO_2)_cNaOH \cdot H_2O$.

El proceso de conversión del gel amorfo en zeolitas se activa térmicamente y tiene lugar en un intervalo de temperaturas que va desde 60-200°C, salvo

16 Barrer, R. M. The Sorption of Polar and Nonpolar Gases by Zeolites. *Proceedings of the Royal Society*. **1938**, 392-420.

17 Barrer, R. M. Synthesis and reactions of mordenite. *J. Chem. Soc.* **1948**, 2158.

18 Barrer, R. M. Synthesis of a zeolitic mineral with chabazite - like sorptive properties. *J. Chem. Soc.* **1948**, 127

19 Barrer, R. M.; Riley, D. W. Sorptive and molecular sieve properties of a new zeolitic mineral. *J. Chem. Soc.* **1948**, 133.

20 Breck, D. W.; Eversole, W. G.; Milton, R. M.; Reed, T. B.; Thomas, T. L. Crystalline Zeolites. I. The Properties of a New Synthetic Zeolite, Type A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 5963-5972.

21 Charnell, J. F. Gel growth of large crystals of Sodium A and Sodium X zeolites. *Journal of Crystal Growth*. **1971**, 8, 291-294.

1. Introducción

en zeolitas con mayor contenido en silicio, en las que se necesitan temperaturas mayores, realizándose las síntesis en autoclaves. El gel se mantiene cierto tiempo por debajo de la temperatura de cristalización para que tenga lugar la disolución o despolimerización de la sílice, la cual se produce por las condiciones alcalinas utilizadas en la síntesis, consiguiéndose un aumento de la concentración de sílice en la disolución. Después de la despolimerización de la sílice, los aniones silicatos que se forman condensan, dando lugar a especies oligoméricas en disolución. En estas disoluciones alcalinas, los silicatos oligoméricos aniónicos reaccionan con el aluminio, produciendo la estructura del aluminosilicato.

El posterior crecimiento de los cristales tiene lugar a partir de los núcleos formados por unión de los precursores, obteniéndose cristales de mayor tamaño. Un método alternativo que se utiliza para aumentar la estabilidad de las zeolitas es eliminar parte del aluminio presente en la estructura, sin modificar sustancialmente la red; este proceso se denomina desaluminización.

En la década de los 90', se desarrollaron nuevos métodos para síntesis de compuestos con la misma o similar estructura cristalina que algunas zeolitas ya conocidas, y en las que el aluminio y/o el silicio estaban total o parcialmente sustituidos por otros elementos como el titanio²², el germanio²³, o el galio^{24,25}.

Un importante factor a tener en cuenta en la síntesis de zeolitas artificiales y que fue otro de los factores que la impulsaron, a parte de reducir el número de impurezas, fue el hecho de poder controlar otra propiedad fundamental para las aplicaciones catalíticas de las zeolitas: los centros ácidos.

1.4.3 Centros ácidos

Como acabamos de ver, una estructura zeolítica está formada por una red tridimensional de tetraedros SiO_2 . La carga formal +4 asociada al Si y la carga formal -2 del oxígeno se compensan mutuamente, dando lugar a una estructura eléctricamente neutra. Sin embargo, cuando se sustituye uno de estos cationes de Si por uno de aluminio (Al), que tiene una carga formal +3, el oxígeno no puede compensar esta falta de carga positiva, y la estructura adquiere carga negativa (-1). Para compensar esta carga se puede introducir otro metal (M^+) en la estructura, lo que implica la formación de un centro ácido de Lewis, o bien un protón (H^+) lo que conlleva la creación de un centro ácido de Brønsted (Figura 1.6).

22 Uguina, M. A.; Serrano, D. P.; Ovejero, P.; Van Grieken, R.; Camacho, M. Synthesis of titanium silicalite-1 from an SiO_2 - TiO_2 cogel using a wetness impregnation method. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 27.

23 Corma, A.; Martín-Aranda, R. M.; Sanchez, F. Zeolites as base catalyst: condensation of benzaldehyde derivatives with activated methylenic compounds on germanium-substituted Faujasite. *J. Catal.* **1990**, 126, 192-198.

24 Occelli, M. L.; Eckert, H.; Wölker, A.; Auroux, A. Crystalline galliosilicate molecular sieves with the Beta structure. *Micropor. Mesopor. Mat.* **1990**, 30, 219-232.

25 Occelli, M. L.; Schwering, G.; Fild, C.; Eckert, H.; Auroux, A.; Iyer, P. S. Galliosilicate molecular sieves with the faujasite structure. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2000**, 34, 15-22.

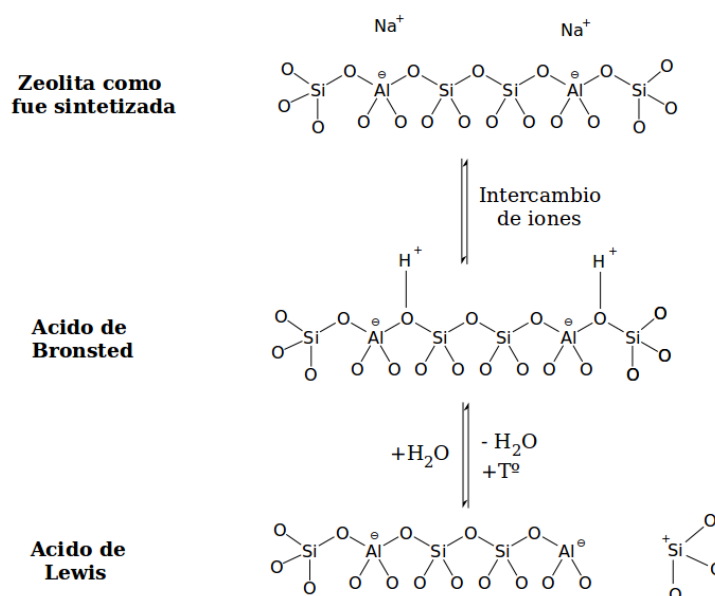


Figura 1.6. Creación de un centro ácido de Brønsted y uno de Lewis en una estructura zeolítica. (Adaptado de Smart and Moore²⁶)

Estos centros Brønsted actúan como dadores de protones, y están localizados en los oxígenos que hacen de puente entre los diferentes átomos de silicio y aluminio (SiOHAl).

Por lo general, el número de centros ácidos en la zeolita es igual al número de átomos de Al presentes en la red cristalina²⁷. De esta forma, si se tiene un control sobre la proporción entre el Si y el Al (Si/Al) se puede determinar el número exacto de centros Brønsted que tiene la estructura. Sin embargo, no es suficiente con saber el número, es necesario saber también en que parte de la estructura se encuentran esos centros. Para ello se introducen en la zeolita moléculas orgánicas de naturaleza básica, para que se absorban en los centros ácidos y luego detectar esas absorciones mediante espectroscopia infrarroja (IR). Normalmente, estas moléculas son compuestos de nitrógeno tales como al amoniaco (NH₃), la piridina (C₅H₅N) o distintas aminas (R-NH₂), y es el enlace entre el nitrógeno de estas moléculas y el protón del centro ácido (N-H⁺) el que se detecta por IR a una frecuencia de 1540 cm⁻¹. El hecho que no se use una única base para este procedimiento está relacionado con la localización de los centros ácidos dentro de la estructura zeolítica. Como ya sabemos, las zeolitas forman canales y cavidades de distintos tamaños, y los centros ácidos pueden estar distribuidos por solo algunas de esas cavidades o por solo un tipo de canales. Por este motivo, es necesario el uso de moléculas básicas con diferentes tamaños para que sea

26 Smart, E. L.; Moore, E. A. *Solid State Chemistry: An Introduction*. Taylor&Francis. (2005) ISBN 0-203-49635-3.

27 Katada, N.; Kageyama Y.; Niwa, M. Acidic Property of Y- and Mordenite-Type Zeolites with High Aluminum Concentration under Dry Conditions. *J. Phys. Chem. B.* **2000**, 104, 7561-7564.

1. Introducción

posible abarcar todas las posibilidades sobre la localización y la cuantificación de los centros ácidos.

1.4.4 Tamaños de poro

Antes hemos dicho que las zeolitas son materiales porosos pero ¿que tamaños pueden alcanzar dichos poros? Las zeolitas pertenecen a la categoría de los materiales “micro porosos”, lo que implica que el diámetro de sus poros es inferior a 20 Å (< 2 nm). Sin embargo, dentro de esta misma categoría de materiales, es posible clasificar a las zeolitas en función del número de átomos de oxígeno (Figura 1.7) que forman el anillo y definir así el tamaño del poro (Tabla 1.2).

Tabla 1.2. Clasificación del tamaño de poro de las zeolitas según el número de átomos de O que forman el anillo.

Tamaño de poro	Nº de átomos
Pequeño	8
Medio	10
Grande	12
Extra grande	>12

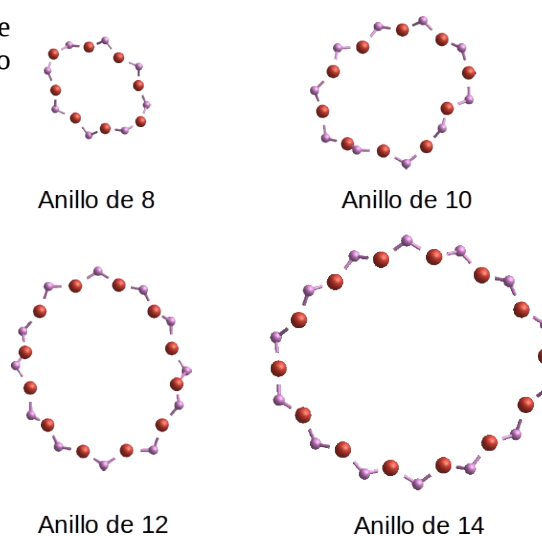


Figura 1.7. Principales tamaños de anillos en las zeolitas. (código de colores: violeta, Si; Rojo, O).

1.4.5 Tipos de Zeolitas

Como ya se ha descrito anteriormente, las zeolitas forman canales a lo largo de su estructura y, dependiendo de si estos canales están o no conectados entre sí, podemos hablar de sistemas de canales mono-, bi- o tridimensionales. En muchas de esas estructuras, los diferentes canales contienen el mismo número de átomos de oxígeno, como en la ZSM-5, que está formada por dos canales de 10. A este tipo de zeolitas se las denomina zeolitas de tipo “monoporo”, ya que todos sus canales, independientemente del número que sean, se engloban dentro de la misma categoría de tamaño de poro (sean pequeños, medios, grandes o extra grandes). Sin embargo, hay zeolitas que contienen sistemas de canales con distinto número de átomos, lo que conlleva un sistema de canales con distintas categorías de tamaño de poro en una misma estructura. Esto es lo que se conoce como zeolitas de tipo “multiporo”. La Boggsita, por ejemplo, es un claro ejemplo de este tipo de zeolitas, ya que contiene en su estructura un canal de 12 y un canal de 10 conectados entre sí. Esto implica tener dos canales, uno con un tamaño de

poro grande y uno con uno de poro medio, respectivamente, compartiendo la misma estructura.

A lo largo de los últimos años, el desarrollo de nuevas zeolitas multiporo se ha ido incrementando con especial énfasis en dos períodos: entre 1988 y 1995 y a partir del año 2003 (Tabla 1.3).

Tabla 1.3. Año, número y código IZA de nuevas zeolitas multiporo sintetizadas en los últimos 50 años. Actualizado 13-Diciembre-2017.

Año	Nº Zeolitas	Código IZA	Año	Nº Zeolitas	Código IZA
1963	1	DAC	2001	1	OBW
1966	3	FER, STI, GME	2002	1	ITH
1967	1	HEU	2003	3	IWW, USI, IWR,
1973	1	-WEN	2004	2	SFO, UTL
1981	1	LOV	2005	2	RRO, SOS
1987	1	EON	2006	2	MSE, ITT
1988	3	AFS, AFY, BPH	2007	1	UOS
1990	2	MFS, BOG,	2008	3	STW, ITR, SOF
1991	2	VSV, -CLO	2009	3	LTF, PUN, SFS
1992	2	WEI, AFR	2010	3	UWY, IRR, -IRY
1993	2	SZR, DFO	2011	2	SFV, SEW
1995	2	RSN, CON	2012	4	ITG, BOZ, -ITN, OKO
1996	1	MOZ	2013	1	PCR
1997	2	CGF, SBE	2014	4	POS, EWT, IFW, UOV
1999	1	CGS	2015	2	CSV, IFU

Actualmente, la IZA (*International Zeolite Association*) tiene catalogadas 63 estructuras de tipo multiporo (Tabla 1.4). La mayoría de esas estructuras poseen canales con dos o tres tamaños de poro diferentes, pero algunas de ellas pueden contener canales de la misma categoría (poro pequeño, medio, grande, extra-grande) si bien el número de átomos de oxígeno que conforman el anillo es diferente (caso de las zeolitas con sistemas de canales 8×9×9).

1. Introducción

Tabla 1.4. Relación de las 60 de zeolitas multiporo reportadas en la IZA en función del tipo de canales que contienen. Actualizado 13-Diciembre-2017.

Tamaño de poro mínimo	Sistema de canales	Código IZA
8	8×9×9	LOV, RSN, VSV
	8×8×10	CGF, HEU, SZR, UOS
	8×8×8×10	OBW
	8×8×12×12	LTF
	8×10	CGS, CSV, DAC, FER, IFW, MFS, PCR, RRO, STI, STW, WEI, WEN
	8×10×10	BOZ
	8×10×12	IWW, PUN
	8×10×12×12	DFO, UOV
	8×12	AFR, AFS, AFY, BPH, EON, GME, SBE, SFO,
	8×12×12	SOS,
	8×20	MOZ CLO
9	9×10×10	ITH, ITR
10	10×12	BOG, ITN, SEW, SFS, SOF,
	10×10×12	USI
	10×10×10×12	IWR, MSE, SFV
	10×10×10×10×12	ITG
	10×12×12	UWY
	10×18	CON
	10×21	ITT EWT
11	11×12	OKO, POS
12	12×14	UTL
	12×14×20	-IFU
	12×18	IRR
	12×12×28	ITQ-43
>12	15×16	-IRY

1.5 las zeolitas multiporo y la reacción de transalquilación

Actualmente, en la industria petroquímica, la obtención de p-xileno se lleva a cabo mediante procesos de isomerización de xilenos, tales como *XyMax*^{28,29} o *XyMax-2*³⁰, y desproporción de tolueno, como *Xylene-Plus*^{31,32}, usando zeolitas de tipo “monoporo”. La zeolita más usada es la ZSM-5, que posee un tamaño de poro medio (5.5×5.1 y 5.6×5.3 Å). La razón de su éxito radica en que el diámetro de sus canales es selectivo para la difusión de ese isómero, sin embargo, si se quieren utilizar moléculas más voluminosas, como los TMB, las zeolitas de poro medio carecen de canales lo suficientemente grandes como para que difundan. Meshram et. al.³³ estudiaron la reacción de transalquilación de tolueno con TMB en las zeolitas HZSM5 y NiHZSM5, comprobando que dicha reacción solo se producía en la superficie de la zeolita, y no en su interior, mientras que las reacciones de desproporción de tolueno si que sucedían en los canales de la zeolita, al tener dicha molécula suficiente espacio para difundir. Por otro lado, las zeolitas de poro grande poseen un tamaño de canal suficiente para permitir la difusión de los TMB. Siguiendo esta línea, varios estudios han abordado la reacción de transalquilación usando zeolitas monoporo de tamaño de poro grande. Lee, Park y Rhee³⁴ estudiaron la transalquilación de tolueno con 1,2,4-TMB empleando la forma ácida de las zeolitas Mordenita, Beta y Omega. Estas zeolitas poseen canales de 12 de ~7 Å de diámetro y, aunque la Mordenita y la Omega pueden ser incluidas en la categoría de zeolitas multiporo al tener ambas pequeños canales de 8, estos canales son demasiado pequeños para que moléculas como el tolueno puedan difundir en ellas. Así que, a efectos prácticos, pueden considerarse zeolitas monoporo con canales de 12. En el estudio, se concluye que la Mordenita podría ser un buen candidato para albergar la reacción de transalquilación de tolueno con 1,2,4-TMB dado que, después de un proceso de desaluminización, es la zeolita que presentaba la mayor estabilidad catalítica de las tres.

En un contexto similar, Cejka et. al.³⁵ emplearon la zeolitas Y, Mordenita y Beta para estudiar la misma reacción de transalquilación. En ese estudio, utilizó diferentes relaciones Si/Al para comprobar el efecto de la fortaleza de los centros ácidos en la zeolita Beta, concluyendo que con una relación Si/Al = 12.5, se mostraba un mayor grado de obtención de xileno. Además,

28 Hydrocarbon Process. Int. Ed., **2001**, 80(7), 32; **2002**, 81(7) 75.

29 Xymax Now available. *Eur. Chem. News.* **2001**, 74(1947), 27.

30 Chementator: An improved Xylene-isomerization process is now available. *Chem. Eng. (N.Y)*, **2003**, 110(13), 16.

31 U.S Patents 3.116.340; 3.350.469; 3.437.709

32 Verdol, J. A. Here's new way to move xylenes. *Oil Gas J.* **1969**, 67(23), 63.

33 Meshram, N. R.; Kulkarni, S. B.; Ratnasamy, P. Transalkylation of Toluene with C9 aromatic hydrocarbons over ZSM-5 zeolites. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1984**, 34A, 119-126.

34 Lee, Y-K.; Park, S-H.; Rhee, H-K.; Transalkylation of toluene and 1,2,4-trimethylbenzene over large pore zeolites. *Catalysis Today*, **1998**, 44, 223-233.

35 Krejci, A.; Al-Khattaf, S.; Ali, M. A.; Bejblova, M.; Cejka, J. Transalkylation of toluene with trimethylbenzenes over large-pore zeolites. *Appl. Catal. A: Gen.* **2010**, 377, 99-106.

1. Introducción

a diferencia de las zeolitas Y y Mordenita, la Beta demostró mayor estabilidad a largo plazo dentro del reactor. También remarcaban el hecho que el transporte y la desorción de los reactivos más voluminosos (TMB) son un aspecto fundamental que puede condicionar toda la reacción de transalquilación.

Al-Kathaff³⁶ estudió la reacción usando la versión ultra estable de la zeolita Y, la USY. En sus conclusiones, destacaban el hecho que la reactividad estaba muy condicionada por el número de grupos metilo por anillo aromático, de esta forma, un tolueno es más propenso a aceptar otro grupo metilo y formar así una molécula de xileno que no a perder uno y convertirse en una molécula de benceno, sin grupos metilos.

36 Al-Khattaf, S.; Tukur, N. M.; Al-Amer, A. 1,2,4-Trimethylbenzene Transformation Reaction Compared with its Transalkylation Reaction with Toluene over USY Zeolite Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, 4459-4467.

1.6 La reacción de transalquilación de tolueno con TMB

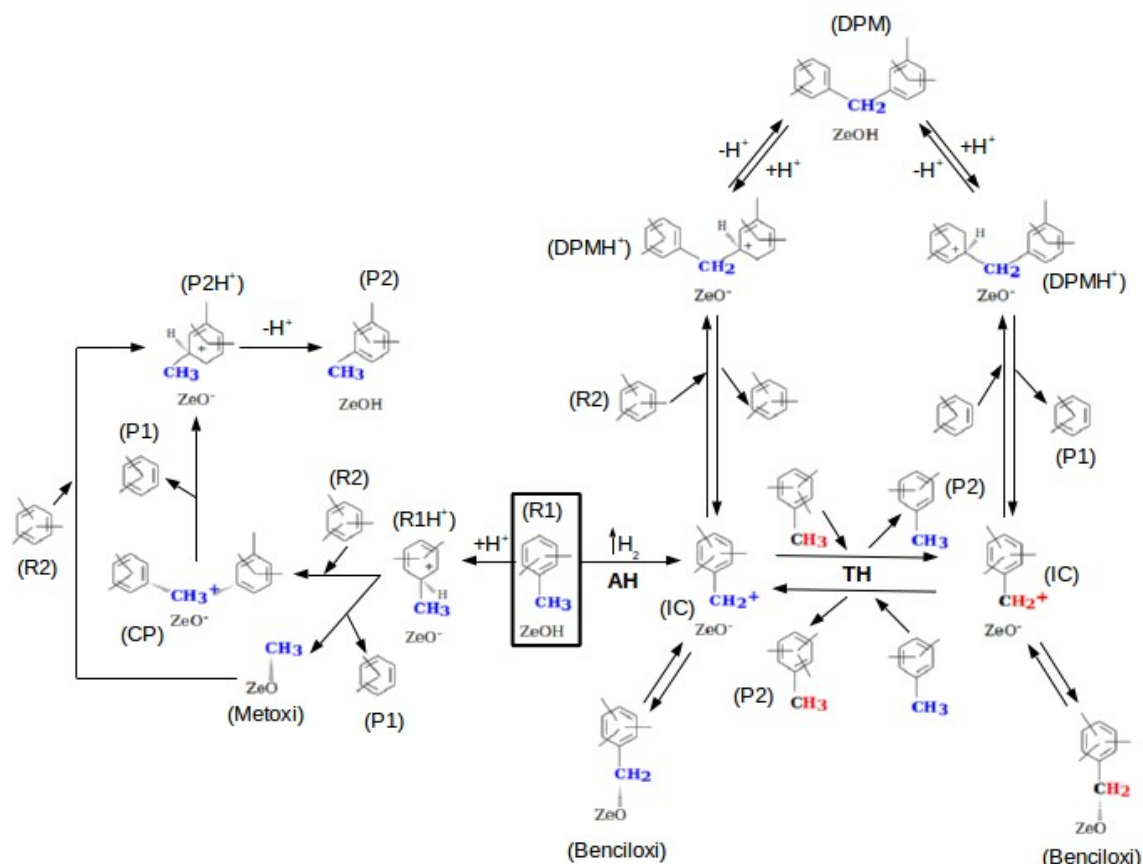


Figura 1.8. Mecanismos de reacción para la reacción de transalquilación de tolueno con trimetilbenceno, considerando compuestos aromáticos con uno o varios grupos metilo. R1=Reactivo 1; R2=Reactivo 2; P1=Producto 1; P2=Producto 2; DPM=Difenilmetano; AH=Abstracción de Hidruro; TH=Transferencia de Hidruro; CP= Carbono pentacoordinado; IC= Ion carbenio; Metoxi= metóxido; Benciloxi= Benciloxido. Código de colores: azul= grupo metilo transferido de un anillo aromático a otro; rojo=hidrógenos implicados en la reacción de transferencia de hidruro.

Como ya se ha dicho anteriormente, la reacción de transalquilación de tolueno con trimetilbenceno, usando zeolitas como catalizadores, se remonta a principios de los años 70^{37,38}. Esta reacción, se inicia con la adsorción de una de las moléculas orgánicas (tolueno o TMB) sobre uno de los centros ácidos de la zeolita (R1), pero a partir de aquí, la reacción puede discurrir por dos tipos de mecanismos diferentes.

En 1986, Santilli³⁹ proponía los dos tipos de mecanismos en el caso de la

37 Beck, T. A.; Thomas, T. H.; Wickman, R. F. Moving bed process using sieve catalyst to make xylenes by toluene disproportionation and transalkylation with c9-c10 alkylbenzenes. U.S. Patent No.3,551,509, **1970**.

38 Bursian, N. R.; Shavandin, Yu. A.; Davydova, Z. A.; Shilyaev, V. A.; Zhemchugova, E. I. Production of xylenes by transalkylation of toluene with trimethylbenzenes. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. **1975**, 11, 162-165.

39 Santilli, S. D. The Mechanism of Aromatic Transalkylation in ZSM-5. *J. Catal.* **1986**,

1. Introducción

transalquilación de etilbenceno con xilenos en la zeolita ZSM-5. Mas tarde, en 1992, Tsai⁴⁰ volvía a proponer un esquema parecido para describir la reacción de desproporcionación de n-propilbenceno y casi al mismo tiempo (1993) Corma⁴¹, también sugería el mismo esquema para la desproporcionación de m-xilenos en la zeolita Y.

Lo que compartían estos trabajos era que en los dos mecanismos tenían una forma muy diferente de describir como el protón ácido de la zeolita interactuaba con la molécula orgánica (R1) así como la manera en que se transfería el grupo alquilo de un anillo aromático al otro.

1.6.1 Mecanismo del Ion Carbonio

En uno de los mecanismos, llamado mecanismo del ion carbonio o del carbono pentacoordinado, el protón ácido de la zeolita ataca uno de los carbonos aromáticos donde está unido uno de los grupos CH₃, protonando el anillo aromático (R1H⁺). A partir de aquí pueden suceder dos cosas: 1) el CH₃ se desprende del anillo aromático adsorbiéndose en el oxígeno de la zeolita, formando un metóxido (metoxi) y generándose una molécula de xileno (P1). 2) el grupo metilo se enlaza a una nueva molécula aromática (R2), que puede tener varios o ningún grupo CH₃, formando la estructura de carbono pentacoordinado entre los dos anillos aromáticos (CP). En el caso del metóxido, el grupo CH₃ adsorbido reacciona con una nueva molécula aromática (R2) atacando una de las posiciones del anillo aromático (P2H⁺). En el caso que no se haya formado el metóxido, el grupo CH₃ se transfiere directamente de un anillo aromático a otro, pasando por un estado de transición en el que está unido a los dos anillos aromáticos, para más tarde desprenderse de uno de ellos y producir una molécula de xileno neutra (P1) y la molécula aromática cargada (P2H⁺). La última etapa consiste en la retrodonación del protón ácido a la zeolita, generando así la molécula de producto neutra (P2).

1.6.2 Mecanismo del Difenil metano (DPM)

Por lo que respecta al otro mecanismo, la etapa iniciadora consiste en una abstracción de hidruro (AH) entre el protón de la zeolita y uno de los hidrógenos de un grupo CH₃, resultando la formación de H₂ y la creación de un ión carbenio (IC). Este ión, a su vez, puede adoptar la forma de óxido y formar un bencilóxido (Benciloxi), o bien puede mantener la forma catiónica. Indistintamente a lo que ocurra, el siguiente paso consiste en hacer reaccionar esta especie iónica con otra molécula aromática neutra (R2), y esto puede dar lugar a dos procesos muy distintos. En uno de ellos, la especie iónica ataca uno de los carbonos aromáticos y forma un puente CH₂ entre los dos anillos. Esta especie es la que se conoce como intermedio difenil metano protonado (DPMH⁺), que luego devolverá el protón a la

99, 327-334.

40 Tsai, T-C.; Wang, I. Disproportionation Mechanism Study of Probing by n-Propylbenzene. *J. Catal.* **1992**, 133, 136-145

41 Corma, A.; Llopis, F.; Monton, J. B. Influence of the Structural Parameters of Y Zeolite on the Transalkylation of Alkylaromatics. *J. Catal.* **1993**, 140, 384-394.

zeolita y se convertirá en el difenil metano neutro (DPM).

Por otro lado, el ión carbenio (IC) puede reaccionar con el otro anillo aromático de otra manera, y es mediante una transferencia de hidruro (TH). En este proceso, se transfiere un H⁻ de la especie neutra (R2) hacia el ión carbenio, obteniéndose un nuevo ion carbenio (IC) y una nueva especie neutra (P2). Obviamente el tipo de especies obtenidas en este proceso dependerán del número de grupos metilos que tengan ambas moléculas, y cuyas posibles combinaciones están detalladas A continuación (Tabla 1.5).

Tabla 1.5: Todas las posibles combinaciones para la reacción de transferencia de hidruro (TH, mecanismo DPM, Figura 1.8) en función del tipo de ion carbenio y de la molécula neutra (R1) con la que reaccione: Carbenio (1) + R1 → P2 + Carbenio (2).

Carbenio (1)	R1	P2	Carbenio (2)
	C ₆ H ₅ -CH ₃	C ₆ H ₅ -CH ₃	[C ₆ H ₅ -CH ₂] ⁺
[C ₆ H ₅ -CH ₂] ⁺	CH ₃ -C ₆ H ₄ -CH ₃	C ₆ H ₅ -CH ₃	[CH ₃ -C ₆ H ₄ -CH ₂] ⁺
	(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃ -CH ₃	C ₆ H ₅ -CH ₃	[(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃ -CH ₂] ⁺
	C ₆ H ₅ -CH ₃	CH ₃ -C ₆ H ₄ -CH ₃	[C ₆ H ₅ -CH ₂] ⁺
[CH ₃ -C ₆ H ₄ -CH ₂] ⁺	CH ₃ -C ₆ H ₄ -CH ₃	CH ₃ -C ₆ H ₄ -CH ₃	[CH ₃ -C ₆ H ₄ -CH ₂] ⁺
	(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃ -CH ₃	CH ₃ -C ₆ H ₄ -CH ₃	[(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃ -CH ₂] ⁺
	C ₆ H ₅ -CH ₃	(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃ -CH ₃	[C ₆ H ₅ -CH ₂] ⁺
[(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃ -CH ₂] ⁺	CH ₃ -C ₆ H ₄ -CH ₃	(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃ -CH ₃	[CH ₃ -C ₆ H ₄ -CH ₂] ⁺
	(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃ -CH ₃	(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃ -CH ₃	[(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃ -CH ₂] ⁺

Estos nuevos iones carbenio pueden volver a formar un bencilóxido o bien permanecer en forma catiónica, para luego reaccionar con otra molécula neutra y realizar una nueva transferencia de hidruro.

Si no hay transferencia de hidruro y el mecanismo procede con la formación del intermedio DPM neutro descrito anteriormente, el siguiente paso consiste en la reprotonación del DPM por parte del protón ácido de la zeolita. Sin embargo, el lugar hacia donde vaya el protón determinará el punto donde se romperá el puente -CH₂- y, por consiguiente, el tipo de productos que se obtendrán al final. Los dos posibles sitios donde el protón puede ir son los carbonos aromáticos de ambos anillos aromáticos del DPM que están enlazados al puente -CH₂-. Una vez el protón se une a uno de los dos carbonos, se produce la escisión del puente -CH₂-, generando o bien uno de los productos en forma de xileno (P1) o otra molécula aromática (R2) y un ión carbenio. Al igual que el primer ion carbenio, este tiene las mismas posibilidades de reaccionar con otra molécula aromática (R2) ya sea mediante una transferencia de hidruro o de volver a generar otro DPMH⁺. En ambas posibilidades, el ciclo vuelve a empezar, por lo que mientras haya entrada de reactivos, la generación de intermedios tipo DPM se irá sucediendo y con ello la obtención de productos.

En la siguiente Tabla, se detallan todas las combinaciones entre los reactivos iniciales (R1) y las posibles moléculas orgánicas con las que pueden

1. Introducción

reaccionar (R2) así como los productos finales que se obtendrían para cada combinación.

Tabla 1.6: Todas las posibles combinaciones de los reactivos R1 y R2 (considerando la molécula R1 adsorbida en el centro ácido de la zeolita) así como las posibles combinaciones de productos resultantes (P1 y P2) para los dos tipos de mecanismos. $R1 + R2 \rightarrow P1 + P2$.

R1	R2	P1 + P2
tolueno	benceno	benceno + tolueno
	tolueno	benceno + xileno
	xileno	benceno + TMB
	TMB	benceno + TeMB
xileno	benceno	tolueno + tolueno
	tolueno	tolueno + xileno
	xileno	tolueno + TMB
	TMB	tolueno + TeMB
TMB	benceno	xileno + tolueno
	tolueno	xileno + xileno
	xileno	xileno + TMB
	TMB	xileno + TeMB

1.6.3 Discusión del mecanismo

Ahora bien, una vez expuestos los dos principales mecanismos, la pregunta es: ¿tienen los dos las mismas posibilidades de suceder? ¿o por el contrario hay uno más favorable que el otro? Para responder a esta pregunta, muchos investigadores han dado argumentos a favor y en contra de ambos mecanismos.

Dumitriu⁴², en 1996, argumentaba que la alta proporción de m-xileno obtenido en la reacción de transalquilación de tolueno con TMB no podía ser debido al primer mecanismo (ion carbonio), ya que las posiciones preferentes para la transferencia de metilo eran las posiciones orto- y para-, siendo estos isómeros del xileno los teóricos productos mayoritarios de reacción. Además, para descartar la isomerización como causa principal de la obtención de m-xileno, se realizaron experimentos con o-xileno en la zeolita USY, comprobando que la conversión a m-xileno era muy pequeña. Por otro lado, mediante el mecanismo del DPM (sección 1.6.2), se podía justificar la obtención de m-xileno como producto principal suponiendo que la posición principal para la transferencia del metilo era la posición meta-

42 Dumitriu, E.; Hulea, V.; Kaliaguine, S.; Huang, M. M. Transalkylation of the alkylaromatic hydrocarbons in the presence of ultrastable Y zeolites. Transalkylation of toluene with trimethylbenzenes. *Appl. Catal. A.: Gen.* **1996**. 135, 57-81.

Por último, Dumitru añadía el hecho que las moléculas de TMB, al ser estas más básicas que el Si, interaccionaban más fácilmente con los centros Brønsted, lo que facilitaba la formación de los intermedios DPM. Un año más tarde, Corma y García⁴³, en un extenso estudio sobre reacciones orgánicas catalizadas por sólidos ácidos, presentaron argumentos a favor y en contra de la presencia de intermedio con iones carbonio y carbenio, aunque sin poder afirmar mediante cual de ellos se originaban los intermedios de las distintas reacciones. Guisnet⁴⁴, en el año 2000, publicó un trabajo que ha sido referencia para muchos investigadores en esta materia. En él, describía el mecanismo de formación de las especies tipo DPM para la reacción de desproporciónación de xileno, mostrando detalladamente cada etapa de formación de los intermedios así como la obtención de los productos finales. Al mismo tiempo, definía que las condiciones para que tuviera lugar uno u otro mecanismo dependían del impedimento estérico que pudiera haber alrededor de los centros ácidos. En caso de ser muy alto, la formación de los intermedios tipo DPM podría verse impedida y, en consecuencia, siendo favorecido el mecanismo del ion carbonio. Por el contrario, si había el espacio suficiente, el mecanismo favorecido sería el del DPM. Eso se debe a que en el mecanismo del ion carbonio, los anillos aromáticos no están en el mismo plano, sino que están paralelos, con el grupo CH_3^+ en medio (Figura 1.9 izquierda) mientras que en los intermedios tipo DPM, al estar los dos anillos unidos por el puente $-\text{CH}_2-$, la distancia entre los extremos de la molécula es mayor (Figura 1.9, derecha)

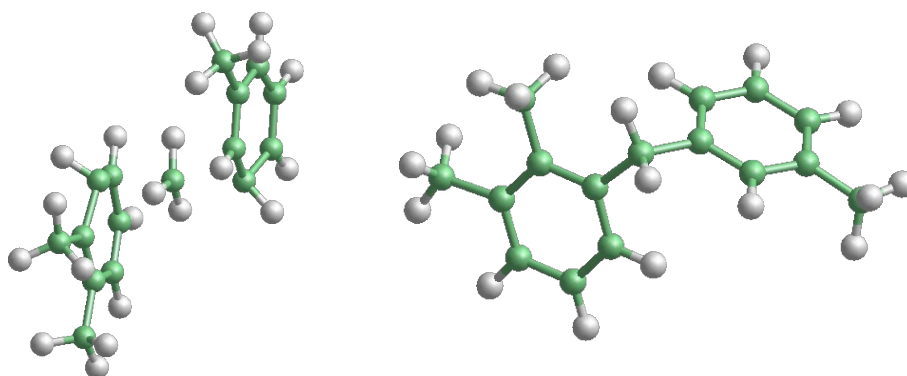


Figura 1.9. Diferencias entre el estado de transición para el mecanismo del ion carbonio (izquierda) y el intermedio DPM (derecha) en la reacción de transalquilación entre el 1,2,3-TMB y el tolueno. Código de colores: verde, carbono; blanco, hidrógeno.

Como se ha comentado anteriormente, otra posibilidad a la transferencia directa del grupo CH_3 , dentro del mecanismo del ion carbonio, es la formación de una especie de tipo metóxido (Metoxi, Figura 1.8), siendo el grupo CH_3 adsorbido en la posición de uno de los oxígenos de la zeolita. La existencia de esta especie en reacciones catalizadas por zeolitas ha sido

43 Corma, A.; García, H. Organic reactions catalyzed over solid acids. *Cat. Tod.* **1997**, 38, 257-308.

44 Guisnet, M.; Gnep, N. S.; Morin, S. Mechanisms of Xylene Isomerization over Acidic Solid Catalysts. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2000**, 35-36, 47-59.

1. Introducción

estudiada en numerosas ocasiones^{45,46,47,48,49}. En estos trabajos, se puede apreciar la transferencia del grupo metilo desde el anillo aromático al oxígeno del centro ácido de la zeolita, formando el metóxido (Figura 1.10).

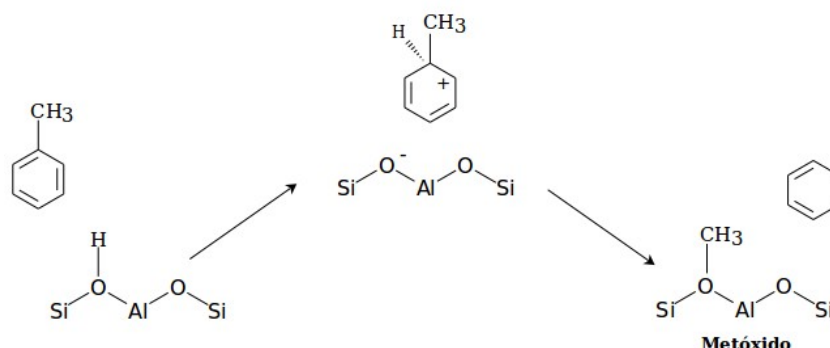


Figura 1.10: Esquema de formación del metóxido, adaptado de Cejka et. al.⁴⁵

Asimismo, un estudio de Ivanova y Corma⁵⁰, detectó estos compuestos mediante RMN en la alquilación de tolueno con metanol usando la zeolita H-ZSM-11. Por este motivo, no se descarta que el mecanismo discorra formando esta especie intermedia.

Para el caso del mecanismo del DPM, también existe la duda de si, una vez realizada la abstracción de hidruro (AH, Figura 1.8), la especie catiónica resultante se adsorbe en el oxígeno de la zeolita formando un alcóxido (ej: ZO-CH₂-C₆H₃-(CH₃)₂), o bien permanece como ion carbenio (ej: (CH₃)₂-C₆H₃-CH₂⁺ + ZO⁻). Con el fin de aportar datos que permitieran conocer la estabilidad de ambas especies, Sauer y Clark⁵¹, en un estudio computacional sobre la desproporción de m-xileno realizado en 2003, llevaron a cabo cálculos mecano-cuánticos (QM/MM), comprobando que la energía relativa del conjunto ión carbenio + m-xileno (~90 kJ/mol) era más elevada que la energía para el conjunto metóxido + m-xileno (~30 kJ/mol).

45 Cejka, J.; Wichterlova, B. Acid-Catalysed Synthesis of Mono- and Dialkyl Benzenes over Zeolites: Active Sites, Zeolite Topology, and Reaction Mechanisms. *Catalysis Reviews*, **2002**, 44 (3), 375-421.

46 Svelle, S.; Kolboe, S.; Olsbye, U.; Swang, O. A Theoretical Investigation of the Methylation of Methylbenzenes and Alkenes by Halomethanes over Acidic Zeolites. *J. Phys. Chem. B*. **2003**, 107, 5251-5260.

47 Resasco, D. E.; Wang, B.; Crossley, S. Zeolite-catalysed C-C bond forming reactions for biomass conversion to fuels and chemicals. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, 6, 2543-2559.

48 Van der Mynsbrugge, J.; Moors, S. L. C.; De Wispelaere, K.; Van Speybroeck, V. Insight into the Formation and Reactivity of Framework-Bound Methoxide Species in H-ZSM-5 from Static and Dynamic Molecular Simulations. *Chem. Cat. Chem.* **2014**, 6, 1906-1918.

49 De Wispelaere, K.; Bailleul, S.; Van Speybroeck, V. Towards molecular control of elementary reactions in zeolite catalysis by advanced molecular simulations mimicking operating conditions. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, 6, 2686-2705.

50 Ivanova, I. I.; Corma, A. Surface Species Formed and Their Reactivity during the Alkylation of Toluene by Methanol and Dimethyl Ether on Zeolites As Determined by in Situ ¹³C MAS NMR. *J. Phys. Chem. B*. **1997**, 101, 547-551

51 Clark, L. A.; Sierka, M.; Sauer, J. Stable Mechanistically-Relevant Aromatic-Based Carbenium Ions in Zeolite Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2136-2141.

Un año más tarde, en 2004, los mismos autores⁵² realizaron, cálculos QM/MM sobre las zeolitas FAU, MOR y MFI para los dos tipos de mecanismos. En su estudio, centrado en la desproporcionación de m-xileno, calcularon diferentes etapas del mecanismo del ion carbonio contemplando la formación del metóxido. Obtuvieron un rango de energías de activación para la formación de especies TMB a partir de metóxido y m-xileno adsorbido entre 70-90 kJ/mol. En el caso del mecanismo tipo DPM, las diferencias entre el conjunto ion carbenio + m-xileno (82 kJ/mol) y alcóxido + m-xileno (30 kJ/mol) seguían siendo de unos ~50 kJ/mol, reforzando más la opción de que tras la reacción de abstracción de hidruro, el ion carbenio resultante se adsorbía en el oxígeno de la zeolita para formar un alcóxido a la espera de reaccionar con otro anillo aromático y formar el intermedio DPM.

Por otro lado, Rozanska⁵³, en un estudio teórico realizado en 2001 sobre las reacciones de transalquilación de aromáticos catalizadas por zeolitas ácidas, estudió ambos mecanismos y calculó las energías de activación para diferentes etapas de los dos mecanismos. En este trabajo destaca el hecho que la energía de activación necesaria para la abstracción de hidruro (AH, Figura 1.8) es ~300 kJ/mol, mientras que la energía requerida para la protonación del anillo aromático por parte del protón ácido de la zeolita ($R1H^+$) era de ~200 kJ/mol. Sin embargo, tras estas primera etapas, ambos mecanismos invertían el orden de energías, siendo el mecanismo del ion carbonio el que demandara una barrera de activación mayor (298 kJ/mol) para la transferencia del CH_3^+ de un anillo aromático a otro (Figura 1.8, entre $R1H^+$ y $P2H^+$) mientras que la energía de activación necesaria para la formación del intermedio DPM era de 253 kJ/mol. Por otro lado, además, Rozanska también hacía referencia a la reacción de transferencia de hidruro (TH, Figura 1.8), como etapa que permitía al mecanismo del DPM ser energéticamente más favorable que el otro mecanismo, al tener una energía de activación de 178 kJ/mol.

Tres años más tarde, y en una línea similar, Toulhoat⁵⁴ realizó un estudio de los dos mecanismos para la reacción de desproporcionación de xilenos. En él, los valores obtenidos para las energías de activación de los procesos de abstracción de hidruro (AH, Figura 1.8) y de protonación del anillo aromático ($R1H^+$, Figura 1.8) era de 212 y 166 kJ/mol, respectivamente. Nuevamente, la barrera energética para la primera etapa del mecanismo del DPM era más elevada que el del mecanismo del ion carbonio, y también, nuevamente, se sugería la posibilidad de la transferencia de hidruro (TH, Figura 1.8) como vía de continuación del ciclo catalítico. Además, la barrera de activación necesaria para pasar de la forma protonada del DPM ($DPMH^+$,

52 Clark, L. A.; Sierka, M.; Sauer, J. Computational Elucidation of the Transition State Shape Selectivity Phenomenon. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 936-947.

53 Rozanska, X.; Saintigny, X.; van Santen, R. A.; Hutschka, F. A DFT Study of Isomerization and Transalkylation Reactions of Aromatic Species Catalyzed by Acidic Zeolites. *J. Catal.* **2001**, 202, 141-155.

54 Demuth, T.; Raybaud, P.; Lacombe, S.; Toulhoat, H. Effects of zeolite pore sizes on the mechanism and selectivity of xylene disproportionation—a DFT study. *J. Catal.* **2004**, 222, 323-337.

1. Introducción

Figura 1.8) a su forma neutra (DPM, Figura 1.8) se establecía en 70 kJ/mol, siendo este valor mucho más bajo que el obtenido por Rozanska. Por otro lado, los investigadores también destacaron el hecho que los intermedios tipo DPM estaban fuertemente desestabilizados en zeolitas con canales de 10, mientras que en zeolitas con canales de 12 eran mucho más estables. Esta última afirmación, se indica que el mecanismo vía DPM, al ser más voluminoso (Figura 1.9) requiere de un espacio mayor para poder llevarse a cabo, mientras que el mecanismo del ion carbonio, podría darse en zeolitas de poro medio. Por otro lado, un estudio de Serra et. al. sobre reacciones de alquilación y dealquilación de moléculas de 8 y 9 carbonos⁵⁵, resaltaba el mecanismo de tipo bimolecular, con la formación de intermedios tipo DPM, descartando casi cualquier posibilidad que las reacciones estudiadas siguieran un mecanismo de tipo monomolecular con presencia de carbonos pentacoordinados. Sin embargo, lo que ha dado un golpe de efecto a favor de uno de los dos mecanismos ha sido la detección, en 2006, de los intermedios tipo DPM mediante cromatografía de gases (GC-MS), dotando así a este mecanismo de una importante evidencia experimental. Los primeros en hacerlo fueron el grupo de Svelle et. al.⁵⁶ en un estudio sobre la desproporción de tolueno. En ese trabajo, se presentaba un esquema de reacción del mecanismo del DPM donde se hacía un poco más de hincapié en un hecho concreto. Que antes de que tuviera lugar la transferencia de hidruro (TH, Figura 1.8) los iones carbenio optarían por generar nuevos intermedios tipo DPM como (Figura 1.8, de ion carbenio CH_2^+ a DPMH^+). Dos años más tarde, Hunger⁵⁷ proporcionaba otra evidencia experimental al detectar las especies DPM mediante RMN de ^{13}C , pero su esquema del mecanismo no incluía la alternativa a la transferencia de hidruro descrita por Svelle. Ya en los últimos años (2012-2016), el grupo de Suk Bong Hong ha realizado varios trabajos^{58,59,60,61} tanto experimentales como teóricos en los que también se han detectado los intermedios DPM mediante GC-MS. Además, en todos ellos se considera el mismo esquema de reacción descrito por Svelle, destacando en el hecho que la generación de nuevos intermedios

55 Serra, J. M.; Guillon, M.; Corma, A. A rational design of alkyl-aromatics dealkylation transalkylation catalysts using C8 and C9 alkyl-aromatics as reactants. *J. Catal.* **2004**, 227, 459-469.

56 Svelle, S.; Olsbye, U.; Lillerud, K-P.; Kolboe, S.; Bjørgen, M. Diphenylmethane-Mediated Transmethylation of Methylbenzenes over H-Zeolites. *J. AM. CHEM. SOC.* **2006**, 128, 5618-5619.

57 Huang, J.; Jiang, Y.; Marthala, V. R. R.; Hunger, M. Insight into the Mechanisms of the Ethylbenzene Disproportionation: Transition State Shape Selectivity on Zeolites. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 12642-12644.

58 Min, H-K.; Cha, S. H.; Hong, S. B. Mechanistic Insights into the Zeolite-Catalyzed Isomerization and Disproportionation of m-Xylene. *ACS Catal.* **2012**, 2, 971-981.

59 Byun, Y.; Jo, D.; Shin, N. D.; Hong, S. B. Theoretical Investigation of the Isomerization and Disproportionation of m-Xylene over Medium-Pore Zeolites with Different Framework Topologies. *ACS Catal.* **2014**, 4, 1764-1776.

60 Cha, S. H.; Byun, Y.; Min, H-K.; Hong, S. B. 1,2,4-Trimethylbenzene disproportionation over large-pore zeolites: An experimental and theoretical study. *J. Catal.* **2015**, 323, 145-157.

61 Byun, Y.; Cha, S. H.; Jeon, H. J.; Hong, S. B. n-Propylbenzene Disproportionation: An Efficient Tool for Assessing the Framework Topology of Large-Pore Zeolites. *J. Phys. Chem. C.* **2016**, 120, 6125-6135.

DPM a partir de los iones carbenio (IC, Figura 1.8) era energéticamente más favorable que la transferencia de hidruro. Otro aspecto que concluyen los investigadores es en el hecho que este mecanismo podría llegar a darse en zeolitas de poro medio siempre y cuando éstas dispongan de cavidades lo suficientemente espaciaosas como para alojar a los intermedios y estados de transición. De no ser así, dicho mecanismo tendría serias dificultades para llevarse a cabo.

Tras todo lo expuesto anteriormente, podemos concluir que los dos mecanismos son posibles, si bien es cierto que hay más evidencias experimentales que sustentan el mecanismo del DPM, el mecanismo del ion carbonio está más favorecido en zeolitas de poro medio. Energéticamente hablando, este último requiere de una menor energía de activación inicial (Figura 1.11) pero la formación del estado de transición que da lugar al ion carbonio es más demandante que las energías de activación implicadas en el mecanismo del DPM (Figura 1.12). Por otro lado, el mecanismo del DPM es capaz de crear un ciclo catalítico de menor energía que le permite ser más viable a pesar de la gran energía de activación inicial. Este ciclo puede darse a través de una transferencia de hidruro, generando nuevos iones carbenio (TH, Figura 1.8), o bien que los nuevos iones carbenio (Figura 1.8, hidrógenos rojos) sigan reaccionando con otros reactivos (R1).

Por todo ello, en esta tesis entenderemos que la selectividad de forma con respecto al estado de transición implicará que solo aquellas zeolitas en las que se puede formar el estado de transición serán viables para llevar a cabo la reacción, teniendo en cuenta que en la transalquilación, el intermedio más voluminoso es precisamente el estado de transición. Por otro lado, de acuerdo con lo visto arriba, elegiremos el mecanismo de DPM como la ruta a través de la cual suponemos que se forma el estado de transición y, en particular, elegiremos el intermedio neutro (llamado DPM en la figura 1.12) para evaluar su viabilidad de formación a través de su difusividad, lo cual nos dará una información precisa de en que partes del microporo se puede formar. Esto se estudiará a partir de la página 133.

Por último, para estas especies intermedias (DPM) diseñaremos un potencial (sección 2.1.1.5) que nos permita incluirlo en las interacciones necesarias para realizar las dinámicas moleculares correspondientes. Este concepto, ha sido recientemente presentado en nuestro centro por el Prof. Corma⁶² donde se expone que se pueden utilizar moléculas con estructuras similares a los estados de transición de un reacción concreta como agentes directores de estructura (OSDA) para la síntesis de nuevas zeolitas. Este método novedoso abre la puerta a nuevas síntesis de la UWY con menor porcentaje de germanio en su estructura, que es uno de los factores que encarece su fabricación. Se podrían emplear moléculas con dimensiones similares a los intermedios tipo DPM para así generar las cavidades necesarias para albergar los estados de transición de la reacción de transalquilación de tolueno con TMB.

62 Gallego, E. M.; Portilla, M. T.; Paris, C.; León-Escamilla, A.; Boronat, M.; Moliner, M.; Corma, A. "Ab initio" synthesis of zeolites for preestablished catalytic reactions. *Science*, **2017**, 355, 1051–1054.

1. Introducción

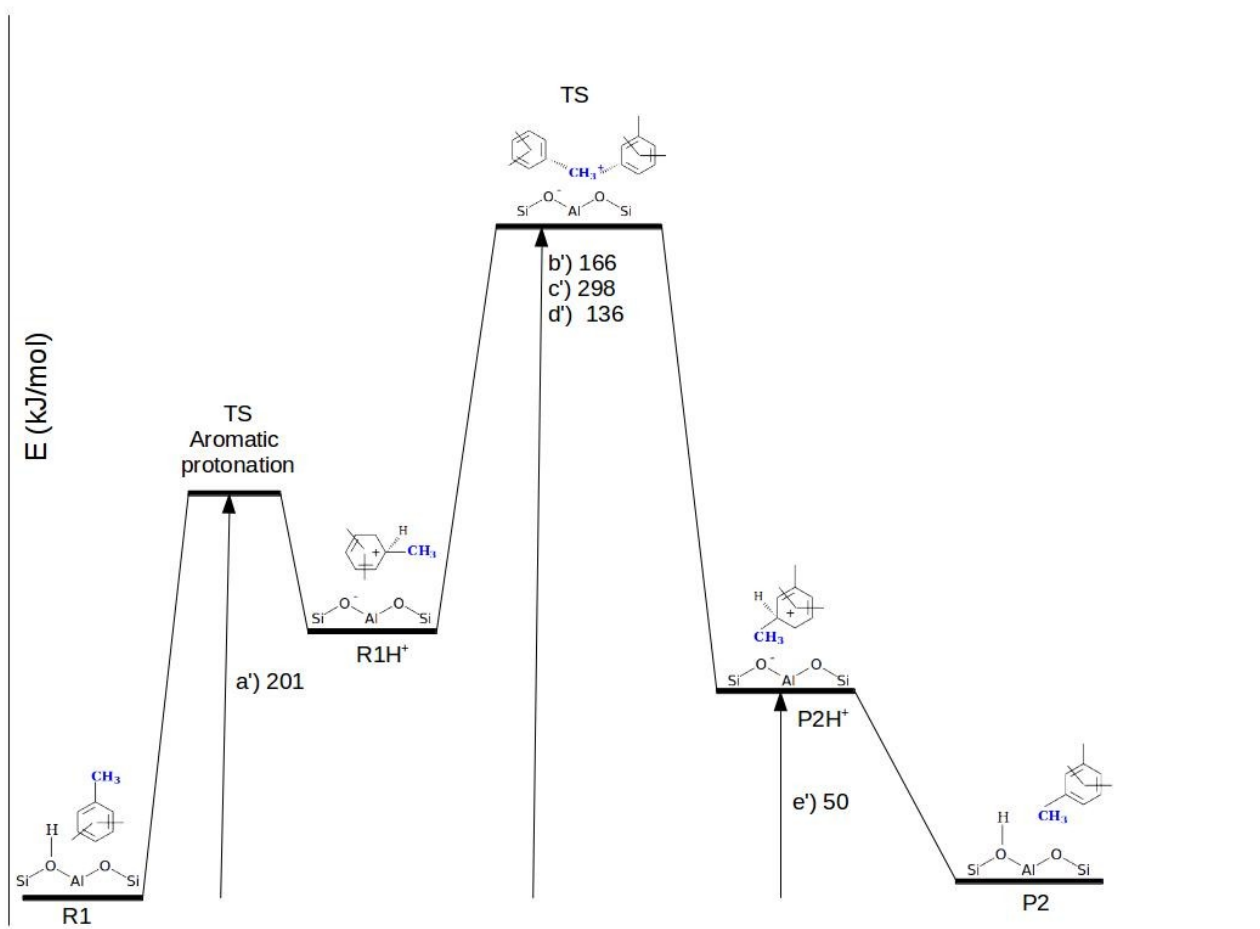


Figura 1.11: Diagrama de energía para el mecanismo del ion carbonio. a') 201 kJ/mol (Rozanska et. al)¹²; b') 166 kJ/mol (Toulhoat)¹³; c') 298 kJ/mol (Rozanska et. al.)¹²; d') 136 kJ/mol (Sauer, Clark)¹¹; e') ~50 kJ/mol (Sauer, Clark)¹⁰.

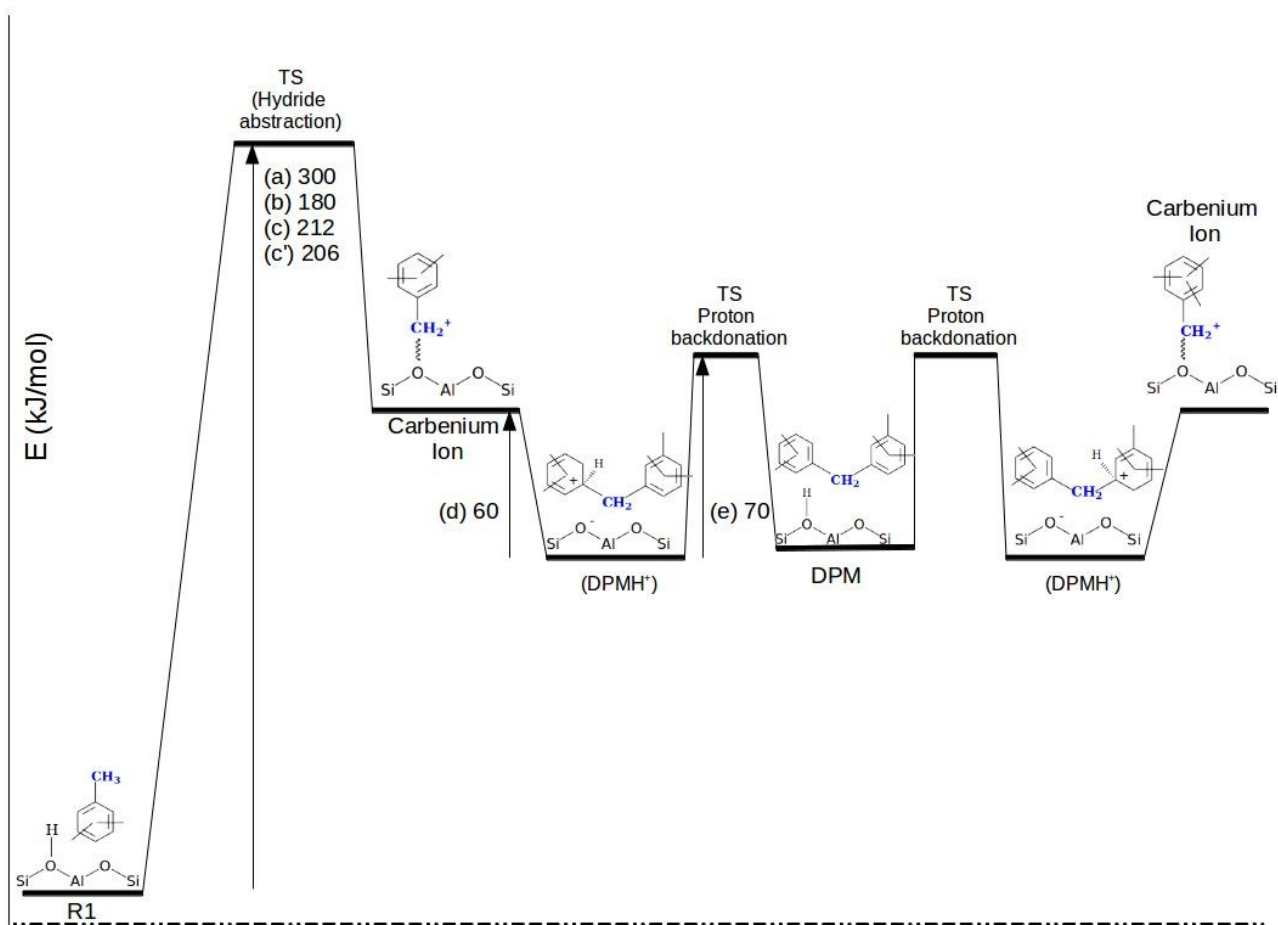


Figura 1.12: Diagrama de energía para el mecanismo del DPM. a) ~ 300 kJ/mol (Rozanska et. al.)¹²; b) ~ 180 kJ/mol (Suk Bon Hong)¹⁹; c) ~ 212 kJ/mol (Toulhoat)¹³; c') ~ 206 kJ/mol (Sauer, Clark)¹¹; d) ~ 60 kJ/mol (Toulhoat)¹³; e) ~ 70 kJ/mol (Toulhoat)¹³.

1.7 Tráfico Molecular

Como hemos visto anteriormente, las zeolitas de poro medio se han usado (y se usan) para la obtención selectiva de p-xileno, pero no pueden albergar los TMB, necesarios para la reacción de transalquilación. Por otro lado, las zeolitas de poro grande si que son capaces de transportar esas voluminosas moléculas, pero carecen de selectividad en sus canales, al tratarse únicamente de canales grandes donde pueden difundir por igual los TMB y los xilenos. Así pues, para el caso de la reacción de transalquilación de tolueno con trimetilbenceno, las zeolitas de tipo multiporo resultan muy atractivas al poseer ambos tipos de canales. Una combinación de tamaños de poro medio y grandes en una misma estructura podría permitir la circulación selectiva de moléculas en función de su tamaño. Este concepto, llamado “control del tráfico molecular” (CTM), fue introducido en los años 80 por Éric Derouane⁶³ donde exponía que la diferente forma de los canales en la

63 Derouane, E. G.; Gabelica, Z. A Novel Effect of Shape Selectivity: Molecular Traffic Control in Zeolite ZSM-5. *J. Catal.* **1980**, 65, 486-489.

1. Introducción

ZSM-5 permitía que productos y reactivos de una misma reacción circularan por canales distintos dentro de una misma estructura. Sin embargo, este concepto no ha sido unánimemente aceptado dentro de la comunidad científica, sobre todo durante los primeros años. En una réplica al trabajo de Derouane, Lowe⁶⁴ mostraba sus reticencias con respecto al CTM argumentando que no se contemplaban fenómenos de contra-difusión y que se asumía que solo las moléculas de metanol podían difundir por los canales estrechos de la ZSM-5, ignorando la influencia que las moléculas de agua podían tener en el proceso de difusión del metanol. El mismo año, un trabajo de Pope⁶⁵ discutía la validez de la teoría de Derouane al realizar medidas de adsorción de diferentes hidrocarburos sobre muestras de zeolita ZSM-5 y NaY. Pope realizó pruebas con varios hidrocarburos con el objetivo de pre-saturar la zeolita y luego comprobar como difundían otros hidrocarburos. Los resultados que obtuvo le indicaban que no había ninguna evidencia de un control del tráfico molecular, ya que moléculas que, teóricamente, deberían haber ido por los canales que no estaban saturados, presentaban una difusividad diferente a la predecida usando la teoría de Derouane.

Por otro lado, hay otros investigadores que han defendido el concepto del tráfico molecular. En un trabajo de Kärger et. al.⁶⁶ Se empleó un modelo unidimensional de partículas (llamado *single-file system*) que emula las condiciones de un canal rectilíneo en una zeolita y se creó una red de dos canales (α y β) perpendiculares. A partir de aquí, usando los reactivos “A” y “B” y partiendo de la reacción unidireccional $A \rightarrow B$ que tenía lugar en las intersecciones de los canales, se simularon dos tipos de condiciones diferentes: En una de ellas, se establecía que las moléculas “A” solo podían moverse a través del canal α , y que las moléculas “B” solo podían hacerlo por el canal β , estableciendo así las condiciones para un control del tráfico molecular (CTM). Por otro lado, la otra condición establecía que tanto “A”, como “B” podían moverse libremente por los dos canales (α y β). Los resultados que obtuvieron demostraron un incremento de la reactividad de $A \rightarrow B$ así como de la concentración de B para el caso del CTM. En el caso donde ambos canales no presentaban ninguna selectividad para las moléculas A y B, la concentración de B no era tan elevada.

Los investigadores, concluían que este resultado se basaba en que, si las moléculas de B solo podían moverse por el canal β , entonces no podían obstaculizar el movimiento de las moléculas A, que solo estaban en el canal α . De esta forma, había un flujo continuo de moléculas A hacia las intersecciones, donde se transformaban a moléculas B y éstas, a su vez, salían de la intersección por los canales β . Sin embargo, si las moléculas B podían moverse también por el canal α , entonces el flujo de moléculas A que llegaba a la intersección ya no era “puro”, sino que también había parte

64 Lowe, B.; Whan, D. A.; Spencer, M. S. Comments on Molecular Traffic Control in Zeolite ZSM-5. *J. Catal.* **1981**, 70, 237.

65 Pope, C. G. An Investigation of the Postulate of “Molecular Traffic Control in Zeolite ZSM-5”. *J. Catal.* **1981**, 72, 174-176.

66 Neugebauer, N.; Brauer, P.; Kärger, J. Reactivity Enhancement by Molecular Traffic Control. *J. Catal.* **2000**, 194, 1-3.

de moléculas B que ya se han generado en otras intersecciones. Esto se traducía en que las moléculas A tenían muchas más dificultades para llegar a la intersección, ya que estaban obstaculizadas por las moléculas B. De esta forma, la cantidad de moléculas B generadas era mucho menor. De esta forma, se demostraba, desde un punto de vista teórico, la efectividad del CTM para el incremento de la reactividad de una reacción.

En una línea similar, Brzank y Schütz⁶⁷ emplearon simulaciones tipo Monte-Carlo usando un modelo parecido al utilizado por Kärger⁶⁶ para simular las condiciones de los canales de una zeolita. En sus conclusiones, determinaban que la eficiencia del CTM, se veía poco afectada por un tamaño más grande del sistema. Esto implicaba que, desde un punto de vista teórico, en un sistema de canales más numeroso y con diferentes tamaños, el efecto del CTM tendría un efecto significativo en la obtención de uno de los productos.

No obstante, no fue hasta el año 2009, cuando los investigadores Roque-Malherbe e Ivanov⁶⁸ utilizaron técnicas experimentales para tratar de verificar la teoría del tráfico molecular. En su estudio, utilizaron la técnica espectroscópica conocida como *FTIR* (Fourier Transform Infrared spectroscopy) para medir los coeficientes de difusión del p-xileno y el o-xileno en la zeolita H-CIT-1 (topología CON según la IZA), que posee canales de 10 y de 12 interconectados. Cuando realizaron experimentos de co-difusión, es decir, cuando ambos isómeros “entraban” o bien “salían” juntos de la estructura a través de los canales de 12, observaron que la difusividad de ambos estaba co-relacionada, siendo los coeficientes de difusión similares para ambos isómeros. Si bien era cierto que esto podía ser una señal de la existencia del tráfico molecular, aún no era suficientemente concluyente. Para asegurarse, realizaron un experimento de contra-difusión, que consistía en saturar primero la zeolita con uno de los isómeros para luego introducir el otro. En un primer caso, se introdujo primero el o-xileno y más tarde el p-xileno, mostrando los resultados un incremento significativo en los valores de los coeficientes de difusión del p-xileno. La razón de este comportamiento podía atribuirse al hecho que los o-xilenos, al no poder difundir en el canal de 10 debido a su tamaño, saturarán el canal de 12. El p-xileno, pudiendo difundir por los canales de 12 y 10, difundiría en exclusiva por el canal de 10, y eso explicaría su incremento en los coeficientes de difusión. En el segundo caso, en el que se introducía primero el p-xileno en la zeolita y luego el o-xileno, observaron una disminución del valor de sus coeficientes de difusión. Los investigadores concluyeron que en este caso, el p-xileno obstaculizaba al o-xileno en el canal de 12, ya que este último solo podía difundir en ese canal. Estos experimentos, demostraban que era posible que la difusión de xilenos en la H-CIT-1 estuviera influenciada por el control del tráfico molecular.

67 Brantz, A.; Schütz, G. M. Amplification of molecular traffic control in catalytic grains with novel channel topology design. *J. Chem. Phys.* **2006**, 124, 214701.

68 Roque-Malherbe, R.; Ivanov, V. Codiffusion and counterdiffusion of para-xylene and ortho-xylene in a zeolite with 10 MR/12 MR interconnected channels. An example of molecular traffic control. *J. Molec. Catal. A: Chemical.* **2009**, 313,7–13.

1. Introducción

Sin embargo, a día de hoy, la comunidad científica sigue estando dividida, teniendo tanto detractores como seguidores de la teoría de Derouane.

En nuestro caso, sí que aceptamos los conceptos de Derouane, con lo cual, suponemos que se pueden usar los canales de una zeolita de tipo multiporo para lograr una obtención selectiva de una o más moléculas. Para nuestro caso particular, los canales de poro grande se emplearían para la difusión de las moléculas de TMB, mientras que los canales de poro medio servirían para la separación selectiva de las moléculas de xileno y, en el mejor de los casos, del p-xileno.

1.8 Objetivos

El objetivo, por tanto, de la presente tesis doctoral, consistirá en la búsqueda de una estructura zeolítica de tipo multiporo, que contenga canales de 12 y 10 y que permita albergar la reacción de transalquilación de tolueno con trimetilbenceno. Por otro lado, en esta estructura, buscaremos maximizar la producción de xilenos sobre cualquier otro producto derivado de la reacción principal de transalquilación (Figura 1.4). Por último, haremos especial énfasis en que dicha estructura pueda lograr una obtención selectiva de p-xileno, puesto que es el isómero industrialmente más demandado. Para ello se emplearán distintas técnicas computacionales que nos permitirán comprobar la validez de nuestras hipótesis.

Capítulo 2

METODOLOGÍA

En esta sección trataremos todos los aspectos relacionados con las herramientas computacionales empleadas en la presente tesis doctoral, desde las expresiones matemáticas responsables del buen funcionamiento de las simulación hasta los programas utilizados para cada función específica del proceso de investigación.

2.1 Potenciales

En el campo de la química de la computación, un potencial (o campo de fuerza) es una función matemática que, junto con una serie de parámetros, es capaz de calcular la energía potencial de un conjunto o sistema definido de átomos.

Dicha energía potencial resulta de la suma de los términos energéticos relacionados con los enlaces entre los átomos ($E_{\text{ENLAZANTE}}$) y de los términos no-enlazantes ($E_{\text{NO-ENLAZANTE}}$):

$$E_{\text{TOTAL}} = E_{\text{ENLAZANTE}} + E_{\text{NO-ENLAZANTE}} \quad (1)$$

Dentro del conjunto de términos “enlazantes”, encontramos la energía de enlace (E_{ENLACE}), la energía de los ángulos de enlace (E_{ANGULO}) y la energía de los ángulos diedros (E_{DIEDRO}) entre los diferentes átomos del sistema.

$$E_{\text{ENLAZANTE}} = E_{\text{ENLACE}} + E_{\text{ANGULO}} + E_{\text{DIEDRO}} \quad (2)$$

En lo referente a los términos de la energía de enlace (E_{ENLACE}) y de ángulo (E_{ANGULO}), las funciones matemáticas responsables de ello suelen ser de forma cuadrática, lo que impide la ruptura de los enlaces y de los ángulos de enlace. Para el caso de los ángulos diedros, términos adicionales pueden ser introducidos en la función matemática para asegurar la planaridad de moléculas aromáticas como el benceno y demás anillos aromáticos.

2. Metodología

Por lo que respecta al conjunto de términos “no-enlazantes”, las contribuciones a la energía provienen de las fuerzas electrostáticas ($E_{\text{ELECTROSTÁTICA}}$) y de van der Waals (E_{vdw}).

$$E_{\text{NO-ENLAZANTE}} = E_{\text{ELECTROSTÁTICA}} + E_{\text{vdw}} \quad (3)$$

Los términos no-enlazantes son más difíciles de describir, ya que un átomo solo está enlazado a unos pocos átomos cercanos pero interacciona con todos y cada uno de los otros átomos de la molécula a la que pertenece.

Para la parte correspondiente a las fuerzas de Van der Waals se suele emplear el potencial conocido como *Lennard-Jones 12-6*⁶⁹ (eq. 4)

$$V_{LJ} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] = \epsilon \left[\left(\frac{r_m}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right] \quad (4)$$

En esta expresión, ϵ representa la profundidad del pozo de potencial, σ representa la distancia inter-atómica donde el potencial es 0, r es la distancia entre partículas y r_m la distancia donde el potencial entre esas partículas es mínimo. De esta manera, la expresión matemática queda reflejada de forma gráfica (Figura 2.1) en donde la fuerza inter-molecular puede ser atractiva o repulsiva según el valor de r .

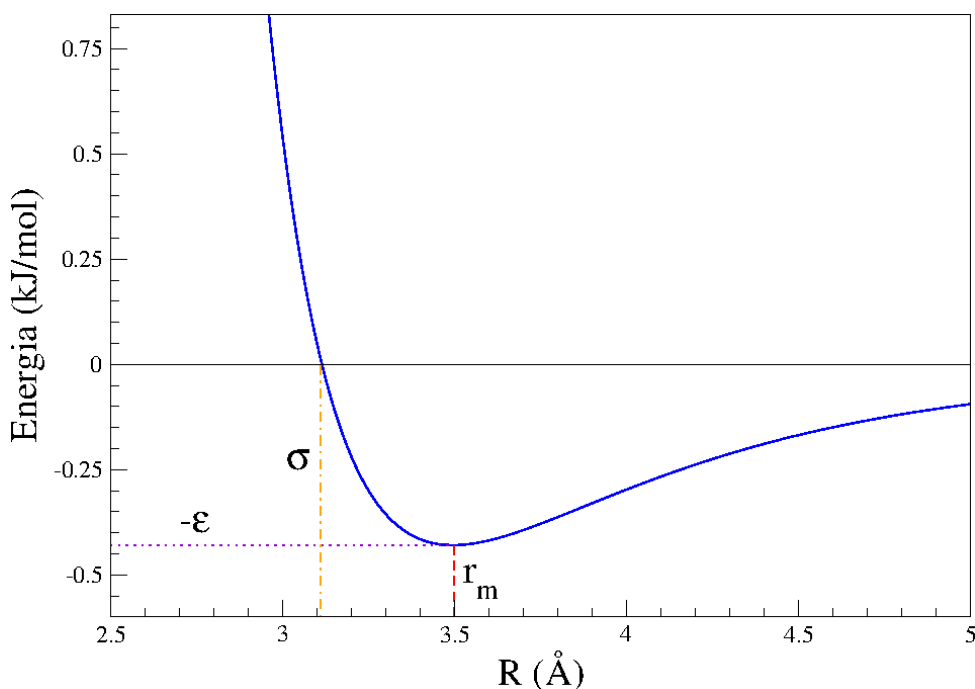


Figura 2.1: Ejemplo de curva de energía potencial en función de la distancia inter-atómica entre un átomo de carbono y uno de Oxígeno. σ y ϵ están definidas en la ecuación nº4. $r_m = 2^{1/6} \sigma$.

69 Jones, J. E. On the Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas. *Proc. R. Soc. Lond. A.* **1924**, 106, 463-477.

Sin embargo, existe otra equivalencia matemática a la expresión del potencial de Lennard-Jones que suele ser usada en algunos programas de simulación:

$$V_{LJ} = \left[\frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} \right] \quad (5)$$

Esta expresión equivale a la forma matemática que hemos visto anteriormente (eq 4) de la siguiente manera

$$4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] = \left[\frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} \right] = \frac{4\varepsilon\sigma^{12}}{r^{12}} - \frac{4\varepsilon\sigma^6}{r^6} \quad (6)$$

de donde puede deducirse que

$$\begin{aligned} A &= 4\varepsilon\sigma^{12} \\ B &= 4\varepsilon\sigma^6 \\ \sigma &= \left(\frac{A}{B} \right)^{\frac{1}{6}} \\ \varepsilon &= \frac{B^2}{4A} \end{aligned} \quad (7)$$

Normalmente, los valores de ε y σ para ciertos tipos de átomos ya están calculados y tabulados en la literatura, siendo la interacción de dos átomos del mismo tipo (por ejemplo, dos oxígenos) correspondiente al mismo valor tabulado. Ahora bien, en el caso de querer calcular la interacción entre dos tipos de átomos diferentes (por ejemplo, entre un carbono y un oxígeno) entonces tendremos que calcular la combinación de los valores de ε y σ de ambos átomos. Para lograr tal propósito es preciso utilizar las reglas de combinación que definieron Lorentz⁷⁰ y Berhelot⁷¹.

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \cdot \varepsilon_j} \quad \sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (8)$$

en las que “i” y “j” representan los dos tipos de átomos entre los cuales queremos calcular la interacción. De esta forma, ε_i y σ_i representan los valores tabulados de ε y σ para el átomo “i”, y análogamente, ε_j y σ_j los valores para el átomo “j”.

Por otro lado, aparte de las expresiones matemáticas, los potenciales incorporan un conjunto de parámetros específicos para cada elemento en particular: masa atómica, radio de VdW, constantes de enlace, cargas, distancias de enlace, valores de ángulos y ángulos diedros en el equilibrio.

70 Lorentz, H. A. Ueber die Anwendung des Satzes vom Virial in der kinetischen Theorie der Gase. *Annalen der Physik*. **1881**, 248 (1): 127–136.

71 Berthelot, D. Sur le mélange des gaz. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences*. **1898**, 126, 1703-1855.

2. Metodología

Dichos valores están relacionados con la función específica que desempeña ese elemento en el sistema, ya que no es lo mismo un oxígeno actuando como -OH que como un grupo -COOH.

Ahora bien, existen dos tipos de potenciales claramente diferenciados: Los potenciales llamados “united atom” son un tipo de potenciales en los que se asumen ciertas simplificaciones en la representación de los átomos, lo que conlleva un menor requerimiento de tiempo de cálculo. Por otro lado, los potenciales llamados “full-atom” o “all-atom” ofrecen una descripción más completa de cada átomo del sistema, incrementando así la precisión del cálculo y, al mismo tiempo, aumentando significativamente el tiempo de computación necesario. A continuación, describiremos los diferentes potenciales empleados a lo largo de la tesis doctoral, así como su aplicación para describir los diferentes aspectos de nuestro sistema de cálculo.

2.1.1 Potenciales para los hidrocarburos: intra- & inter-atómicos

En nuestro modelo, tenemos dos tipos de moléculas diferentes: por un lado, tenemos los compuestos orgánicos (xilenos, bencenos, toluenos y trimetilbencenos) y por otro lado tenemos las zeolitas. Como es lógico, no es lo mismo describir una molécula discreta, o de pequeño tamaño, que un sistema periódico formado por decenas, centenares o incluso miles de átomos, como es el caso de las zeolitas. La composición química de los dos grupos es completamente diferente, de manera que el potencial que se emplee para definir las características de uno no puede ser el mismo que usemos para definir las características del otro. Por ese motivo, empezaremos hablando, primero, de los potenciales para definir a las moléculas orgánicas.

Como nuestras moléculas orgánicas carecen de heteroátomos y están formadas en su totalidad por C e H, debemos encontrar un potencial que sea específico para hidrocarburos. Dicho potencial debe definir no solo las características estructurales de las moléculas (enlaces y ángulos entre los distintos átomos) sino también las diferentes interacciones que experimenten los hidrocarburos con el entorno. Estas interacciones pueden ser de tres tipos:

- Interacciones Intra-moleculares: Las interacciones entre los diferentes átomos de un mismo compuesto orgánico (Ej: los átomos del m-xileno).

- Interacciones Inter-moleculares: Las interacciones entre diferentes compuestos orgánicos (Ej: p-xileno-tolueno, benceno-benceno, etc...).

- Interacciones Inter-moleculares orgánico-zeolita: Las interacciones entre un compuesto orgánico y la zeolita donde está contenido.

2.1.1.1 Potencial de TraPPE

El primer potencial que empleamos se conoce como TraPPE⁷² (Transferable Potentials for Phase Equilibria) y es del tipo “united atom”. En este tipo de potenciales, los átomos de hidrógeno se “funden” con el carbono al que están enlazados, considerando así a la unidad CH_x como un bloque compacto y con carga 0, al que se le llama “pseudo-átomo”.

Por lo que respecta a los distintos parámetros intra-moleculares, los valores que emplea este potencial están descritos en la siguiente tabla:

Tabla 2.1: Parámetros de distancia de enlace, ángulo y ángulos dihedros para los pseudo-átomos en el potencial de TraPPE⁷².

Enlace	r_0 (Å)			
CH _x - CH _y	1.54			
Ángulo	θ_0	k_θ/k_B (K)		
CH _x -(CH ₂)-CH _y	114	62500		
CH _x -(CH)-CH _y	112	62500		
CH _x -(C)-CH _y	109.47	62500		
Ángulo diedro	c_0/k_B (K)	c_1/k_B (K)	c_2/k_B (K)	c_3/k_B (K)
CH _x -(CH ₂)-(CH ₂)-CH _y	0	335.03	-68.19	791.32
CH _x -(CH ₂)-(CH)-CH _y	-251.06	428.73	-111.85	441.27
CH _x -(CH ₂)-(C)-CH _y	0	0	0	461.29
CH _x -(CH)-(CH)-CH _y	-251.06	428.73	-111.85	441.27

Donde la energía de los ángulos (θ) es descrita por funciones de carácter armónico:

$$\mu_{\text{angulo}} = \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 \quad (9)$$

Y la de los ángulos dihedros (Φ) por la siguiente expresión:

$$\mu_{\text{dihedro}} = c_0 + c_1 [1 + \cos \Phi] + c_2 [1 - \cos (2\Phi)] + c_3 [1 + \cos (3\Phi)] \quad (10)$$

En el caso de las interacciones no-enlazantes o inter-moleculares entre distintas moléculas orgánicas, estas son definidas por parámetros del tipo Lennard-Jones 12-6 (eq. 4) estableciendo, para este potencial de TraPPE, los siguientes valores para los distintos tipos de pseudo-átomos (Tabla 2.2).

⁷² Martin, M. G.; Siepmann, J. I. Transferable potentials for phase equilibria. 1. United-atom description of n-alkanes. *J. Phys. Chem. B.* **1998**, 102, 2569–2577.

2. Metodología

Tabla 2.2: Parámetros Lennard-Jones empleados en el potencial de TraPPE.

Pseudo-átomo	ϵ (eV)	σ (Å)
CH ₃ - CH ₃	0.00844	3.750
CH - CH	0.00435	3.695
C - C	0.00181	3.880
*CH - CH ₃	0.00606	3.722
*CH - C	0.00280	3.787
*CH ₃ - C	0.00390	3.815

* Los valores de estas combinaciones se han obtenido empleando las reglas de Lorentz y Berhelot.

Finalmente, las interacciones orgánico-zeolita se describen utilizando una variante del potencial TraPPE específicamente diseñada para estos casos llamada TraPPE-Zeo⁷³ (Tabla 2.3)

Tabla 2.3: Valores de los parámetros de Lennard-Jones y electrostáticos utilizados por el potencial de TraPPE-Zeo.

átomos	ϵ (eV)	σ (Å)	q (e)
Si - Si	0.00190	2.30	-2.0
O - O	0.00457	3.40	-0.75
* CH ₃ - O	0.00621	3.52	--
* C - O	0.00287	3.59	--
* CH - O	0.00445	3.49	--

* Los valores de estas combinaciones se han obtenido empleando las reglas de Lorentz y Berhelot.

La combinación de ambos potenciales es lo que nos proporcionará una descripción global del sistema, al estar definidas todas las características e interacciones. De este modo, si utilizamos la siguiente notación para considerar las diferentes interacciones,

intra-molecular hidrocarburos|*inter-molecular hidrocarburos*|*inter-molecular hidrocarburo-zeolita*

la combinación de potenciales empleada quedará de la siguiente manera:

TraPPE | TraPPE | TraPPE-Zeo

2.1.1.2 Potencial de Oie&Kiselev

Este potencial se compone de una mezcla de dos potenciales: por un lado, el

⁷³ Bai, P.; Tsapatsis, M.; Siepmann, J. I. TraPPE-zeo: Transferable potentials for phase equilibria force field for all-silica zeolites. *J. Phys. Chem. C.* **2013**, 117, 24375–24387.

potencial desarrollado por Oie⁷⁴, describe las interacciones intra-moleculares de los hidrocarburos, y por otro lado, el potencial desarrollado por Kiselev⁷⁵ se encarga de describir las interacciones inter-moleculares entre hidrocarburos, así como las interacciones con la zeolita.

En el caso del potencial de Oie, la distribución de las componentes de la energía sigue el mismo esquema visto con anterioridad (eq. 2) pero añadiendo también la contribución electrostática (energía de Coulomb):

$$E_{\text{organico}} = E_{\text{enlace}} + E_{\text{angulo}} + V_{\text{diedro}} + V_{\text{coul}} \quad (11)$$

siendo las expresiones matemáticas asociadas a cada uno de los términos, las descritas a continuación:

$$E_{\text{enlace}} = \frac{1}{2} k_{ij} (r_{ij} - r_{ij}^0)^2 \quad (12)$$

$$E_{\text{angulo}} = \frac{1}{2} k_{ijk} (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^2 \quad (13)$$

$$E_{\text{diedro}} = A_{ijkl} [1 + \cos(n\Phi_{ijk} - \delta_{ijkl})] \quad (14)$$

$$E_{\text{coul}} = q_i q_j / r_{ij} \quad (15)$$

Si definimos a lo átomos de carbono e hidrógeno que forman parte de un anillo aromático como CA y HA, y a los carbonos que forman un grupo metilo como CM y HM, entonces, los valores de los diferentes parámetros (eq. 8-11) para todas las posibles interacciones intra-moleculares empleados en la presente tesis doctoral son los descritos en la siguiente tabla:

74 Oie, T.; Maggiora, T. M.; Christoffersen, R. E.; Duchamp, D. J.; Development of a flexible intra- and intermolecular empirical potential function for large molecular systems. *Int J Quantum Chem Quantum Biol Symp.* **1981**, 8, 1–47.

75 Kiselev, A. V.; Lopatkin, A. A.; Shulga, A. A.; Molecular statistical calculation of gas adsorption by silicalite. *Zeolites.* **1985**, 5, 261–267.

2. Metodología

Tabla 2.4: Valores de los parámetros empleados en el potencial de Oie.

Enlace	k_{ij} (eV Å ⁻²)	r_{ij}^0 (Å)	
CA-CA	48.94	1.385	
CA-CM	31.75	1.510	
CA-HA	31.25	1.085	
CM-HM	28.75	1.095	
Ángulo	k_{ij} (eV)	θ_{ij}^0 (Å)	
CA-CA-CA	3.44	120.0	
CA-CA-CM	3.44	120.0	
CA-CA-HA	3.44	120.0	
CA-CM-HM	2.50	109.5	
HM-CM-HM	2.06	109.5	
Diedro	A_{ijkl} (eV)	n	δ_{ij}^0 (Å)
CA-CA-CA-CA	0.2166	2.0	180.0
CA-CA-CA-HA	0.0867	2.0	180.0
CA-CA-CA-CM	0.0867	2.0	180.0
CM-CA-CA-HA	0.0867	2.0	180.0
HA-CA-CA-HA	0.0867	2.0	180.0
CA-CA-CM-HM	0.0043	3.0	0.0

Para el caso del potencial de Kiselev, el cálculo de la energía de interacción entre el adsorbato y la zeolita emplea el llamado método del “átomo-atomo” (Atom-atom potential, AAP) en el cual se usa la expresión de Lennard-Jones de 6-12:

$$\Phi = -C r^{-6} + B r^{-12} \quad (16)$$

donde el parámetro C se define como

$$C = \frac{3}{2} e^2 a_0^{1/2} \frac{(\alpha_1 \alpha_2)}{\left(\sqrt{\frac{\alpha_1}{n_1}} + \sqrt{\frac{\alpha_2}{n_2}} \right)} \quad (17)$$

Donde α_1 y α_2 son las polarizabilidades de los átomos que interactúan, e es la carga del electrón, n_1 y n_2 le número de electrones en los átomos y a_0 es el radio de la primera órbita de Bohr.

Y el parámetro B como

$$B = \frac{1}{2} C (r_1 + r_2)^6 \quad (18)$$

donde r_1 y r_2 son los radios de Van der Waals de los átomos que interaccionan.

Los valores de los parámetros relacionados con la interacción de las moléculas orgánicas con la zeolita son los siguientes, tomados del artículo de Tomlinson.

Tabla 2.5: Valores de los parámetros Lennard-Jones para las interacciones inter-moleculares organico-zeolita empleados en el potencial de Kiselev.

interacción	B (eV Å¹²)	C (eV Å⁶)
C _(sp²) - O	15000	22.402
C _(sp³) - O	11000	17.654
H-O	1556.4	5.5717
C _(sp²) - H	3721.2	7.6182
C _(sp³) - H	2800	5.8415
H-H	384.84	1.9867
C _(sp²) - C _(sp²)	32475	29.838
C _(sp³) - C _(sp³)	19692	18.0933

Al igual que con el potencial de Trappe, la combinación potenciales es lo que determina la forma final del potencial que describe todas las interacciones. Si seguimos la notación empleada en el caso anterior, nuestra expresión del potenciales en este caso:

$$\text{Oie} | \text{Kiselev} | \text{Kiselev}$$

2.1.1.3 Potencial OPLS

Este potencial, creado por Jorgensen et. al.⁷⁶ emplea los siguientes términos para definir las interacciones entre hidrocarburos, tanto las intra-moleculares como las inter-moleculares (Tabla 2.6).

⁷⁶ Jorgensen, W. L.; Maxwell, D. S.; Tirado-Rives, J. Development and testing of the opls all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 11225-11236.

2. Metodología

Tabla 2.6: Términos empleados por el potencial OPLS referidos a la molécula orgánica.

Tipo	ϵ (eV)	σ (Å)
$C_{(sp^3)} - C_{(sp^3)}$	0.00285	3.500
$C_{(sp^2)} - C_{(sp^2)}$	0.00302	3.550
$C_{(sp^3)} - C_{(sp^2)}$	0.00293	3.520
H-H	0.00129	2.420
$C_{(sp^3)} - H$	0.00191	2.960
$C_{(sp^2)} - H$	0.00197	3.550

Que, si deseamos convertir en términos A y B, debemos usar la relación (5) y combinarlo con las reglas de mezcla de mezcla de Berhelot (eq 8) para obtener las diferentes combinaciones entre los términos.

Tabla 2.7: Términos del potencial OPLS utilizados en los cálculos tras calcular todas las interacciones.

Interacción	A_{ij} (eV Å ⁻¹²)	B_{ij} (eV Å ⁻⁶)
CH ₃ - CH ₃	38658.282	21.029
CH - CH	48636.120	24.299
H - H	209.791	1.044
CH ₃ - H	3474.255	5.1654
CH - H	3884.360	5.546

2.1.1.4 Potencial de Theodorou

En este otro potencial, desarrollado por Theodorou et. al.⁷⁷ introduce nuevos términos para las interacciones inter-moleculares entre las moléculas orgánicas y la zeolita (Tabla 2.8), por lo que no modifica ni la parte intra- ni la parte inter-atómica entre los hidrocarburos.

Tabla 2.8: Parámetros empleados por el potencial de Theodorou referidos a la interacción hc-Zeolita.

Potencial	A_{ij} (eV Å ⁻¹²)	B_{ij} (eV Å ⁻⁶)
CH ₃ -O	13836.303	18.728
CH-O	13836.303	18.728
H-O	1657.247	5.2940

77 Kolokathis, P. D.; Pantatosaki, E.; Gatsiou, C-A.; Jobic, H.; Papadopoulos, G. K.; Theodorou, D. N. Dimensionality reduction of free energy profiles of benzene in silicalite-1: calculation of diffusion coefficients using transition state theory. *Mol. Simul.* **2014**, 40, 1 – 3, 80–100.

2.1.1.5 Potenciales para los estados de transición

Para la descripción de los estados de transición de tipo difenilmetano (DPM), se han utilizado los mismos parámetros empleados por el potencial de Oie|Kiselev. La razón de que no haya diferencias con respecto a la descripción del resto de moléculas orgánicas se basa en dos factores: en primer lugar, en la similitud de dichos estados de transición con las moléculas de TMB, xileno y tolueno, dado que son dos de esas moléculas unidas mediante un enlace $-\text{CH}_2-$, por lo que tanto los ángulos de enlace, como los átomos que están enlazados son los mismos. En segundo lugar, este CH_2 , que hace de puente entre los dos anillos aromáticos, puede ser descrito de la misma manera que los carbonos que forman los anillos aromáticos. Este hecho puede parecer extraño, teniendo en cuenta que este es un enlace que no se da en ninguna de las moléculas de reactivos (TMB, tolueno) o de productos (xilenos). Sin embargo, dado que está conectado a dos anillos aromáticos, la deslocalización electrónica de estos hace que no sea tan diferente de cualquiera de los carbonos que integran los anillos, salvo porque está unido a otro átomo de hidrógeno. Si el puente entre los dos anillos aromáticos fuese una cadena del tipo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, entonces si que habría sido necesario describir esos dos carbonos de forma diferente al de los anillos aromáticos, puesto que cada uno de ellos solo estaría unido a un anillo aromático.

Llegados a este punto, y una vez definidos los dos potenciales que se emplearán para definir las moléculas orgánicas, es hora de buscar un potencial que defina bien el sistema más extenso: la zeolita.

2.1.2 Potenciales para Silicatos

A pesar de ser una red tridimensional muy extensa en comparación con las moléculas orgánicas, la zeolita no debe tratarse como si fuera un ente inmóvil. Las altas temperaturas de reacción provocan vibraciones entre todos los átomos de la red, y eso puede ocasionar cambios en la estructura. Así pues una buena descripción de la red cristalina de la zeolita y sus capacidades flexibles es clave a la hora de lograr representar la difusión de moléculas orgánicas en su interior. Para este propósito se han probado 4 potenciales diferentes:

2.1.2.1 Potencial BKS

El potencial desarrollado por van Best, Kramer y Van Santen⁷⁸, al que de ahora en adelante llamaremos BKS, de forma abreviada, tiene una forma un tanto diferente:

$$\Phi_{ij} = q_i q_j / r_{ij} + A_{ij} \exp(-b_{ij} r_{ij}) - c_{ij} r_{ij}^6 \quad (19)$$

⁷⁸ van Beest, B. W. H.; Kramer, G. J.; van Santen, R. A. Force fields for silicas and aluminophosphates based on ab initio calculations. *Phys Rev Lett.* **1990**, 64, 1955–1958.

2. Metodología

Donde Φ_{ij} es la energía de interacción entre el átomo i y el átomo j para las interacciones entre los diferentes átomos de la zeolita. Siendo dichos valores los descritos a continuación (Tabla 2.9).

Tabla 2.9: Valores de los parámetros utilizados por el potencial BKS.

átomos	A_{ij} (eV)	b_{ij} (\AA^{-1})	c_{ij} (eV \AA^{-6})	Cargas atómicas
O-O	1388.7730	2.76000	175.0000	$q_o = -1.2$
Si-O	18003.7572	4.87318	133.5381	$q_{si} = -2.4$

Este potencial también emplea lo que se conoce como cargas fraccionales, que se definen como la suma de la carga nuclear y la carga en la parte de la nube de electrones que rodea el átomo. Siendo la energía electrostática representada mediante la siguiente expresión.

$$V_{elect} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \sum_{ij\text{ pairs}} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (20)$$

donde q_i i q_j son las cargas fraccionales, para los átomos i y j y r_{ij} es la distancia entre ambas partículas.

Cabe decir que, el potencial BKS es del tipo “ion rígido” (rigid-ion) lo que implica que no se utiliza el modelo de “core-shell”, que veremos más adelante.

2.1.2.2 Potencial de Nicholas

Otro de los potenciales empleados ha sido el desarrollado por Nicholas et. al.⁷⁹ e ideado inicialmente para la descripción de la sodalita. Este potencial, como la mayoría, se basa en la suma de distintas contribuciones a la energía total, donde el término referente al enlace entre el Si-O está descrito mediante un potencial de tipo armónico.

$$V(r) = (k_r/2)(r - r_{eq})^2 \quad (21)$$

En el caso de los términos referidos a los ángulos de enlace, este potencial describe ecuaciones diferentes para los enlaces O-Si-O y Si-O-Si. La razón de esta diferenciación se basa en el hecho que el enlace O-Si-O es de tipo armónico, pudiéndose así describir de la misma manera que para la distancia Si-O.

$$V(\theta) = (k_\theta/2)(\theta - \theta_{eq})^2 \quad (22)$$

Mientras que el enlace Si-O-Si es fuertemente anarmónico, obligando a usar

79 Nicholas, J. B.; Hopfinger, A. J.; Trouw, F. R.; Iton, L. E. Molecular modeling of zeolite structure. Structure and dynamics of silica sodalite and silicate force field. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4792–4800.

una función diferente de tipo cuadrático:

$$V(\theta) = (k_{\theta 1}/2)(\theta - \theta_{eq})^2 - (k_{\theta 2}/2)(\theta - \theta_{eq})^3 - (k_{\theta 3}/2)(\theta - \theta_{eq})^4 \quad (23)$$

Por lo que respecta al tratamiento de las interacciones no-enlazantes, la expresión se rige por el potencial de Lennard-Jones (12-6)

$$V(r) = B/r^{12} - A/r^6 \quad (24)$$

por último, las interacciones electrostáticas vienen definidas por el potencial de Coulomb:

$$V(r) = q_i q_j / \epsilon r \quad (25)$$

siendo q_i y q_j las cargas de los átomos i y j , r la distancia inter-atómica y ϵ la constante dieléctrica.

Tabla 2.10: Valores de los parámetros de enlace, ángulo, torsión, L-J y electrostáticos empleados por el potencial de Nicholas.

enlace	K_r (kcal/mol \AA^2)	R_{eq} (\AA)		
Si-O	597.32	1.61		
Angulo	K_θ kcal/(mol.deg ²)	θ_{eq} (deg)		
	138.12	109.5		
O-Si-O	$k_{\theta 1}$ (kcal/(mol.deg))	$k_{\theta 2}$ (kcal/(mol.deg ⁴))	$k_{\theta 3}$ (kcal/(mol.deg ⁶))	θ_{eq} (deg)
Si-O-Si	10.85	22.72	13.26	149.5
L-J (12-6)	A (kcal \AA^6 /mol)	B (kcal \AA^{12} /mol)	Cargas atómicas	
Si	2514.1821	9730572.0000	1.1	
O	192.8247	158994.0156	-0.55	

El potencial de Nicholas, al igual que ocurre con el potencial BKS, pertenecen a la categoría de potenciales de ión rígido, y es de tipo enlazante, lo cual es muy poco frecuente para describir zeolitas.

2.1.2.3 Potencial SLC

Finalmente, el último potencial empleado es el desarrollado por Sanders, Leslie y Catlow⁸⁰, al que llamaremos, de forma abreviada, SLC. Este potencial, se diferencia de los descritos anteriormente al incorporar el modelo del core-shell⁸¹.

80 Sanders, M. J.; Leslie, M.; Catlow, C. R. A. Interatomic potentials for SiO₂. J. Chem. Soc. Chem. Comm. **1984**, 1271–1273.

81 Catlow, C. R. A; Mackrodt, W. C. Computer Simulation of Solids, eds. Lecture Notes in Physics, Vol. 166, Springer, **1982**.

2. Metodología

Este modelo, se basa en introducir la polarizabilidad electrónica mediante la descripción del átomo en un sistema de dos partículas: por un lado un núcleo o “core” con carga $q_{i,0}$ y por otro lado una esfera externa o “shell” sin masa y de carga $q_{i,D}$. Este “core” y este “shell” están unidos mediante una expresión de carácter armónico y la polarización electrónica se imita por el desplazamiento relativo de ambas cargas debido a un campo electrostático externo. Para el caso de las interacciones de tipo no-enlazante como las interacciones de Van der Waals, se considera que solo se dan lugar entre los “shells” y no entre los “cores”. En nuestro caso, solo los oxígenos han sido separados en “cores” y “shells” al ser la parte de la zeolita que más puede polarizarse al interactuar con otras moléculas.

Este potencial es el único que emplea cargas iónicas formales, que son la carga total resultante en un enlace iónico. El uso de las cargas formales proporciona una descripción correcta de las propiedades cohesivas de los sólidos cristalinos.

Para las interacciones Si-Si y O-O se emplea un Potencial de tipo Buckingham

$$V_{ij} = A_{ij} \exp(-r_{ij}/B) - C_{ij} r_{ij}^{-6} \quad (26)$$

y la energía del ángulo O-Si-O se define como:

$$E_{\text{angulo}} = k_{ijk} (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^2 \quad (27)$$

dando lugar a los siguientes valores para los parámetros:

Tabla 2.11: Valores de los parámetros utilizados por el potencial SLC.

ij	A (eV)	B (Å)	C (eV Å ⁻⁶)	Carga O core	Carga O shel	Core-shel k (eV Å ⁻²)	K (eV rad ⁻²)
Si-O	1283.9073	0.3205	10.6616	+0.8482	-2.8482	74.9204	2.097
O-O	22764.000	0.149	27.88	--	--	--	--

Tras todo lo expuesto anteriormente, si combinamos los potenciales responsables de la descripción de las moléculas orgánicas con los potenciales enfocados a describir las zeolitas, obtenemos la forma final de los potenciales que emplearemos en nuestras simulaciones. Si expresamos dicha combinación en términos de “Potencial zeolita + Potencial orgánico”, obtenemos las siguientes expresiones:

- 1) TraPpe-Zeo + TraPpe|TraPpe|TraPpe-Zeo (a esta combinación la llamaremos “TraPpe”)
- 2) BKS + Oie|Kiselev|Kiselev (a esta combinación la llamaremos “BKS”)
- 3) Nicholas + Oie|Kiselev|Kiselev (a esta combinación la llamaremos “Nicholas”)
- 4) SLC + Oie|Kiselev|Kiselev (a esta combinación la llamaremos “SLC”)

2.1.3 Potenciales para Aluminio-silicatos

2.1.3.1 SLC

Hasta ahora, hemos modelado sistemas de pura sílice, en donde la unidad estructural de la zeolita se compone únicamente de Si y O. Ahora bien, en el momento en el que deseamos simular un aluminio-silicato, es necesario incluir nuevos átomos como el Al y el H dentro de la estructura de la zeolita. Esto conlleva la creación de centros ácidos de tipo Brønsted (sección 1.4.3) donde algunos Si son reemplazados por Al y, a su vez, a los O vecinos se les une un átomo de H. Obviamente, este hecho crea nuevas interacciones entre los átomos de la zeolita, y diferencia dos tipos de oxígenos: los que poseen un H enlazado, a los que llamaremos “OH” y los que no.

Para ajustar el potencial a este nuevo set de interacciones dentro de la zeolita, introducimos nuevos términos⁸² (Tabla 2.8) al potencial SLC descrito anteriormente. La mayoría de ellos siguen la expresión del potencial de Buckingham (eq. 26) pero hay un término que se expresa mediante el potencial de Morse:

$$V(r) = D[1 - e^{-\alpha(r-r_0)}]^2 \quad (28)$$

donde r es la distancia entre los átomos, D es la “profundidad” del pozo de potencial y α la “anchura” (Figura 2.2) siendo la expresión para α :

$$\alpha = \sqrt{K/2D} \quad (29)$$

siendo K la constante de fuerza en el mínimo del pozo de potencial.

82 Schröder, K-P.; Sauer, J.; Leslie, M.; Catlow, C. R. A.; Thomas, J M. Bridging hydroxyl groups in zeolitic catalyst: a computer simulation of their structure, vibrational properties and acidity in protonated faujasites (H-Y zeolites). *Chem. Phys. Let.* **1992**, 188, 320-325.

2. Metodología

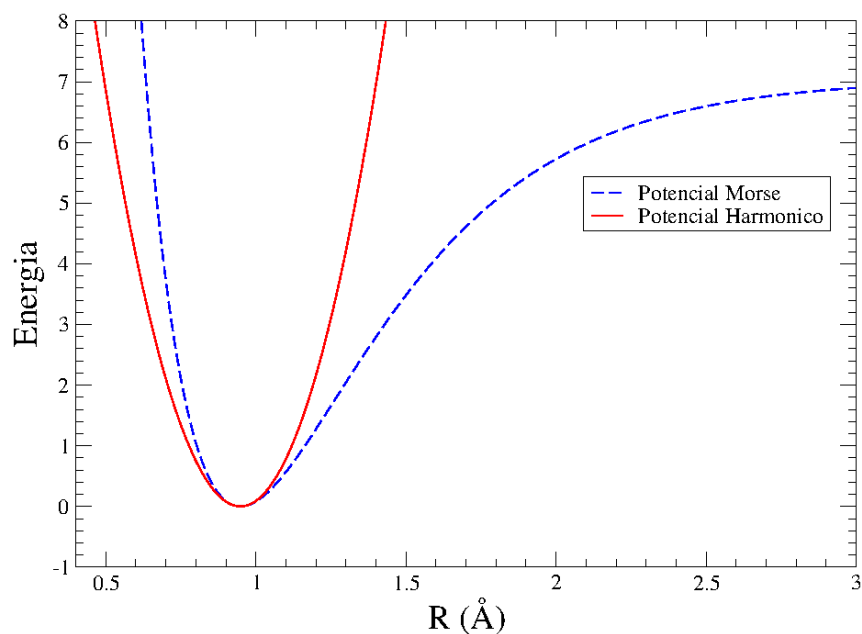


Figura 2.2: potencial de Morse en comparación con el potencial armónico para el sistema $O_{zeo}-H$.

Tabla 2.12: Valores empleados por el potencial SLC

Buckingham			
ij	A (eV)	B (Å)	C (eV Å ⁻⁶)
Al-O	1460.3	0.29912	0.0
Si-OH	983.5566	0.32052	10.66158
Si-O	1283.9073	0.3205	10.6616
O-O	22764.0000	0.1490	27.8790
Al-OH	1142.6775	0.29912	0.0
O-H	311.97	0.25	0.0
Spring (eV·Å ²)			
Core-shel	74.9204		
Morse			
	D (eV)	α (Å ⁻¹)	r_0 (Å)
OH-H	7.0525	2.1986	0.9485
Cargas (e)			
Si	4.0		
Al	3.0		
O _{core}	0.86902		
O _{shel}	-2.86902		
OH	-1.426		
H	0.426		

Sin embargo, los nuevos parámetros presentaron ciertas dificultades en las simulaciones, al no ser capaces de mantener la energía del sistema constante (Figura 2.3) incluso con el uso de diferentes variables. Además, se realizó una simulación sin las moléculas de hidrocarburo para poder descartar que la interacción orgánico-zeolita fuera la responsable de dichas dificultades, revelando que así era, y que el problema tenía su raíz en el potencial de la zeolita.

Durante toda la tesis se ha observado que ninguna de las simulaciones de dinámica molecular presente este problema, y que tanto la energía como la temperatura permanezcan constantes durante toda la simulación.

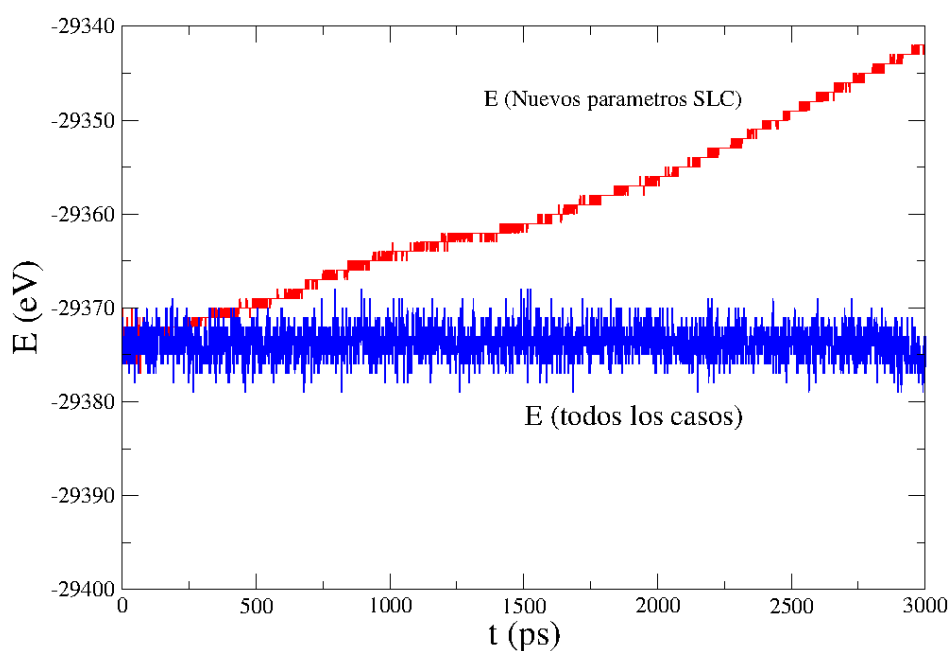


Figura 2.3: Variación de energía (eV) respecto al tiempo de simulación (ps) para distintas simulaciones de la zeolita UWY con xilenos (m-x, meta-xileno; o-x, orto-xileno; p-x, para-xileno). La franja azul simboliza los casos empleando el potencial SLC con la UWY de pura sílice y la franja roja muestra la evolución de la energía al usar los nuevos parámetros de SLC⁸² en el caso de la UWY ácida.

2. Metodología

2.1.3.2 Potencial Sas

Por ese motivo optamos por la implementación de un nuevo potencial para la zeolita (Tabla 2.13) obtenido del trabajo de Ghysels et al⁸³ y Sastre⁸⁴

Tabla 2.13: Valores empleador por el potencial de Ghysels. Los O1 representan a los oxígenos que tienen un H enlazado y son vecinos de un átomo de Al, y los O2 los oxígenos que no están enlazados a ningún átomo de H.

átomos	A_{ij} (eV Å ⁻¹²)	B_{ij} (eV Å ⁻⁶)	
Si-Si	0.5601	0.0004	
Al-Si	1.0153	0.0005	
Al-Al	1.8405	0.0006	
Si-O1	218.1689	0.9583	
Si-O2	172.6992	0.1086	
Al-O1	259.9127	0.0786	
Al-O2	342.4165	0.0786	
O1-O1	26877.9664	29.8306	
O2-O2	26877.9664	29.8306	
O1-O2	26877.9664	29.8306	
Three body			
$i j k$	K_{ijk}^{tb} (eV Å ⁻²)	$\theta_{0,ijk}$ (deg)	
O2-Si-O2	1.4944	109.47	
Si-O2-Si	1.5509	142.71	
Si-O2-Al	1.7875	140.83	
morse			
	D (eV)	A (eV rad ⁻¹)	$r_{0,ij}$ (Å)
O1-H1	7.052	2.1986	0.9476
Cargas (e ⁻)*			
Si	2.100		
Al	1.575		
O1	-0.725		
O2	-1.050		
H1	0.200		

*La carga del centro ácido es ${}_3\text{OSi-OH-AlO}_3$.

83 Ghysels A.; Moors, S. L. C.; Hemelsoet, K.; DeWispelaere, K.; Waroquier, M.; Sastre, G.; Van Speybroeck, V. Shape-selective Diffusion of Olefins in 8-ring Solid Acid Microporous Zeolites. *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119 (41), 23721–23734.

84 Sastre, G. Computational Study of Diffusion of Propane In Small Pore Acidic Zeotypes AFX and AEI. *Catal. Today* **2014**, 226, 25–36.

2.2 Optimización Geométrica (mopac & gulp)

Hasta ahora solo hemos hablado de potenciales, de su función, tipo, sus características, etc... sin embargo hay una parte importante dentro del proceso de cálculo que merece ser detallada.

Como hemos dicho anteriormente, la reacción de transalquilación de tolueno con trimetilbenceno puede acontecer desde dos mecanismos distintos (apartado 1.6) que implican la presencia de moléculas orgánicas con carga diferente de 0. La localización de la carga así como los valores de dichas cargas en cada uno de los átomos que forman las moléculas orgánicas es necesario para lograr obtener una aproximación más realista de nuestro modelo computacional. Para lograr este propósito, tanto para las moléculas que forman los estados de transición como para las moléculas con carga neutra tales como los xilenos o los TMB, se ha empleado el programa MOPAC (Molecular Orbital Package).⁸⁵

Este programa emplea hamiltonianos de tipo semi-empírico para obtener los orbitales moleculares, la entalpia de formación, etc...y, a pesar de la poca precisión de los métodos semi-empíricos, si se aplica a moléculas pequeñas, los resultados son aceptables. En nuestro caso, hemos empleado el método semi-empírico PM7, que es una versión mejorada del PM6⁸⁶. Asimismo, la obtención de las cargas también provienen de MOPAC aunque, para facilitar el cálculo de las futuras dinámicas moleculares, se decidió usar la media aritmética para ajustar el mismo valor de carga para cada tipo de átomo. De este modo, todos los hidrógenos del hidrocarburo tienen un mismo valor de carga, los carbonos del anillo aromático otro, y los carbonos de los grupos metilo otro diferente.

Una vez tenemos la molécula orgánica parcialmente optimizada y con el sistema de cargas bien definido, se puede proceder a una optimización con un nivel de precisión más elevado que el método semi-empírico.

Como el lector habrá notado, en el uso de MOPAC no se ha mencionado la optimización de la red cristalina de la zeolita, a pesar de que esta posee centros ácidos que pueden otorgar carga a la estructura tridimensional. La razón de ello es que MOPAC no dispone de herramientas para tratar sistemas periódicos, y aunque los tuviera, el método semi-empírico sigue siendo demasiado poco preciso para un sistema de esta magnitud.

Para esta etapa del proceso de cálculo, hemos utilizado el programa **GULP** (General Utility Lattice Program)⁸⁷ que permite llevar a cabo el proceso de optimización de la zeolita. Este programa, está diseñado para realizar una gran cantidad de cálculos basados en potenciales moleculares. Originalmente, el código fue escrito para facilitar el ajuste de los potenciales inter-atómicos a superficies de energía potencial y datos de carácter empírico. Sin embargo, hoy en día, el programa es capaz de realizar simulaciones de sólidos periódicos, clusters en fase gas, defectos aislados en

85 MOPAC2016, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, <http://OpenMOPAC.net> (2016).

86 Stewart, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements. *J. Molec. Model.* **2007**, 12, 1173–1213.

87 Gale, J. D.; Rohl, A. L. The General Utility Lattice Program. *Mol. Simul.* **2003**, 29, 291-341.

2. Metodología

un material, interfaces y polímeros.

En nuestro caso, hemos empleado GULP para efectuar tanto las optimizaciones geométricas como los cálculos de energías de interacción, y se han empleado los mismos potenciales que en las dinámicas moleculares. En el caso de las optimizaciones geométricas, hemos trabajado sobre dos sistemas: el “orgánico + zeolita”, donde se optimizaban las posiciones de las moléculas orgánicas dentro del sistema de canales de la estructura zeolítica, y la “zeolita aislada”, para comprobar las diferencias geométricas al no haber presentes otras moléculas en la estructura. En el caso de los cálculos de energía, se efectuaron medidas de energía sobre las estructuras optimizadas.

2.3 La Dinámica molecular

Entramos ya en la descripción de lo que es la principal técnica computacional empleada en la presente tesis doctoral: la Dinámica Molecular (DM)

La dinámica molecular tiene su origen en los años 50^{88,89}, y es un método de simulación diseñado para estudiar el movimiento de átomos y moléculas a lo largo del tiempo. Para ello, se establece un tiempo de simulación finito durante el cual dichos átomos y/o moléculas pueden interactuar entre sí, lo que permite ver su evolución durante el período de tiempo establecido. Dicha evolución se puede expresar en forma de las trayectorias que describen las moléculas desde su posición inicial hasta el punto en que hayan llegado al concluir el tiempo de simulación. La forma de obtener estas trayectorias es mediante la resolución numérica de las ecuaciones de Newton, considerando un sistema de partículas que interactúan entre sí y donde las fuerzas entre partículas y sus energías potenciales se calculan empleando potenciales inter-atómicos (sección 2.1). Sin embargo, hay que tener en cuenta que se usan ciertas aproximaciones a la hora de integrar estas ecuaciones, y de eso pueden acumularse errores durante el proceso de integración. Estos errores, aunque pueden ser minimizados con el uso de los algoritmos apropiados, es muy difícil que lleguen a desaparecer del todo. Aún así, la dinámica molecular nos permite entender a las moléculas no como entidades rígidas, sino como cuerpos animados y representa un punto intermedio entre los experimentos y la teoría.

La forma más simple de dinámica molecular se da en el colectivo microcanónico (NVE), que consiste en considerar que el sistema macroscópico es un sistema aislado. De esta forma, al no existir intercambio con el exterior, el volumen (V), la masa (N) y la energía (E) del sistema permanecen constantes. Entonces, para un sistema de n partículas con

88 Fermi, E.; Pasta, J.; Ulam, S.; Tsingou, M. *Los Alamos report*. LA-1940 (1955).

89 Alder, B. J.; Wainwright, T. E. *Studies in Molecular Dynamics*. I. General Method. *J. Chem. Phys.* **1959**, 31, 459.

coordenadas X y velocidades V se plantean las siguientes ecuaciones diferenciales:

$$F(X) = -\nabla U(X) = M\dot{V}(t) \quad (30)$$

$$\dot{X}(t) = V(t) \quad (31)$$

Donde $U(X)$ representa la función de energía potencial, que incluye las atracciones y repulsiones de los átomos entre si debido a los enlaces químicos, interacciones de tipo electrostáticos y fuerzas de van der Waals de las moléculas.

El colectivo NVE es difícil de realizar experimentalmente, por lo que, generalmente, en las simulaciones se suele utilizar el colectivo canónico (NVT).

En este el colectivo, al igual que ocurre en el NVE, el volumen no se altera (V) y no se intercambia masa (N). Sin embargo, la diferencia es que la temperatura (T) instantánea del sistema no es única, si no que se mantiene constante alrededor de un valor medio especificado. En el colectivo NVT, la energía de los procesos endotérmicos y exotérmicos es intercambiada con un “termostato”, del cual hablaremos más adelante en la sección 2.3.2.

2.3.1 El algoritmo de Verlet

Como se ha mencionado anteriormente, mediante la resolución de las ecuaciones del movimiento de Newton, es posible conocer las futuras posiciones y velocidades de las partículas de un sistema, dando lugar a las trayectorias. Los encargados de hacer este trabajo son los algoritmos, funciones matemáticas cuyo objetivo principal es, dadas las posiciones y velocidades iniciales a un tiempo inicial t_0 , proporcionar las posiciones y velocidades al tiempo $t_0 + \Delta t$. En nuestro caso, el algoritmo utilizado en la presente tesis doctoral es el llamado algoritmo de Verlet.

Este algoritmo, desarrollado por el físico francés Loup Verlet⁹⁰ se encarga de las operaciones de integración de la posición y la velocidad en cada paso de la simulación. Existen dos variantes de este algoritmo:

Verlet Leapfrog

El primero es el llamado Verlet Leapfrog (LF) y en el se requiere conocer el valor de la posición (x) y la fuerza (f) a un instante de tiempo (t) mientras que las velocidades (v) se encuentran medio instante de tiempo atrás. El primer paso en este algoritmo consiste en hacer avanzar las velocidades hasta $t + \frac{1}{2} \Delta t$ integrando la fuerza:

90 Verlet, L. Computer Experiments on Classical Fluids | Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Physical Review*. **1967**, 159, 98–103.

2. Metodología

$$v(t + \frac{1}{2}\Delta t) \leftarrow v(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \Delta t \frac{f(x)}{m} \quad (32)$$

donde m es la masa de la partícula y Δt es el incremento de tiempo.

En el siguiente paso, las posiciones son calculadas nuevamente mediante los nuevos valores de la velocidad

$$r(t + \Delta t) \leftarrow r(t) + \Delta t v(t + \frac{1}{2}\Delta t) \quad (33)$$

La velocidad a un instante de tiempo “ t ” se obtiene del valor medio de las velocidades a un tiempo $1/2t$ a ambos lados de t .

$$v(t) = \frac{1}{2} [v(t - \frac{1}{2}\Delta t) + v(t + \frac{1}{2}\Delta t)] \quad (34)$$

Velocity Verlet

La segunda variante se conoce como Verlet velocity (VV) y, a diferencia del Verlet Leapfrog, se asume que las posiciones, velocidades y fuerzas son conocidos en cada paso de la simulación.

Este algoritmo funciona de la siguiente manera: en una primera fase, se calcula la velocidad correspondiente a la mitad de un paso en la simulación.

$$v(t + \frac{1}{2}\Delta t) \leftarrow v(t) + \frac{1}{2}\Delta t \frac{f(t)}{m} \quad (35)$$

y luego se obtiene la posición del paso entero

$$r(t + \Delta t) \leftarrow r(t) + \Delta t v(t + \frac{1}{2}\Delta t) \quad (36)$$

Luego, en una segunda fase, se usan estas nuevas posiciones para obtener los nuevos valores de las fuerzas $f(t + \Delta t)$ que, a su vez, se usarán para obtener la velocidad final del paso entero:

$$v(t + \Delta t) \leftarrow v(t + \frac{1}{2}\Delta t) + \frac{1}{2}\Delta t \frac{f(t + \Delta t)}{m} \quad (37)$$

Al completar ambas fases, se obtiene una sincronización total de las posiciones, velocidades y fuerzas para cada paso de la simulación.

Ahora bien, si algo comparten la versión LP como la VV del algoritmo de Verlet es la manera como obtienen los valores de la temperatura en cada instante de la simulación. Para ello, se utilizan las velocidades atómicas, asumiendo que el momento total del sistema es 0.

$$T = \frac{\sum_{i=1}^N m_i v_i^2(t)}{k_B f} \quad (38)$$

donde i representa las partículas (ya sean átomos o moléculas), N el número total de partículas del sistema, k_B la constante de Boltzmann y f el número de grados de libertad del sistema ($3N-3$) si el sistema es periódico y sin restricciones. Conservándose la energía total del sistema

$$\hat{H} = U + KE \quad (39)$$

donde U es la energía potencial del sistema y KE la energía cinética a tiempo t .

2.3.2 El termostato

Otra parte muy importante del proceso de simulación consiste en el control de la temperatura ya que, en la realidad, las condiciones experimentales para una reacción suelen darse a una temperatura concreta. En dinámica molecular, los encargados de asegurar que la temperatura se mantendrá alrededor de un promedio establecido a lo largo de la simulación son los llamados “termostatos”.

Un termostato es una estructura matemática que produce fluctuaciones de la energía total del sistema para mantener la temperatura constante. Representan restricciones sobre las ecuaciones de movimiento, introduciendo grados de libertad.

En este trabajo, se han utilizado tres tipos de termostatos:

2.3.2.1 Termostato de Nosé-Hoover

Este termostato, fue creado por William G. Hoover⁹¹ donde las ecuaciones del movimiento de Newton se modifican de la siguiente manera:

$$\frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} = \mathbf{v}(t) \quad (40)$$

$$\frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} = \frac{\mathbf{f}(t)}{m} - \chi(t)\mathbf{v}(t) \quad (41)$$

El coeficiente de fricción (χ) viene dado por la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{d\chi(t)}{dt} = \frac{N_f k_B}{Q} (T(t) - T_{ext}) = \frac{T(t) - T_{ext}}{T_{ext} \cdot T_t^2} \quad (42)$$

91 Hoover, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A.* **1985**, 31, 1695-1697.

2. Metodología

donde $Q = N_f k_B T_{ext} T_T^2$ y representa la “masa” efectiva del termostato, T_T es una constante específica de tiempo que suele tener valores comprendido entre 0.5 - 2 ps, k_B es la constante de Boltzmann, N_f es el número de grados de libertad del sistema, $T(t)$ la temperatura en cada instante de tiempo y T_{ext} la temperatura deseada.

Si empleamos el algoritmo del Verlet Leapfrog (LF) la integración procede de la siguiente manera:

$$\chi(t + \frac{1}{2}\Delta t) \leftarrow \chi(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \Delta t \frac{N_f k_B}{Q} (T(t) - T_{ext}) \quad (43)$$

$$\chi(t) \leftarrow \frac{1}{2} [\chi(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \chi(t + \frac{1}{2}\Delta t)] \quad (44)$$

$$\underline{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) \leftarrow \underline{v}(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \Delta t [\frac{\underline{f}(t)}{m} - \chi(t)\underline{v}(t)] \quad (45)$$

$$\underline{v}(t) \leftarrow \frac{1}{2} [\underline{v}(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \underline{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t)] \quad (46)$$

$$\underline{r}(t + \Delta t) \leftarrow \underline{r}(t) + \Delta t \underline{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) \quad (47)$$

Si, por el contrario, empleamos el algoritmo de Velocity Verlet (VV), la integración sigue de la siguiente manera:

$$\chi(t + \frac{1}{2}\Delta t) \leftarrow \chi(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \frac{\Delta t N_f k_B}{2Q} (T(t) - T_{ext}) \quad (48)$$

$$\underline{v}'(t) \leftarrow \underline{v}(t) - \frac{\Delta t}{2} \chi(t + \frac{1}{2}\Delta t) \underline{v}(t) \quad (49)$$

$$\underline{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) \leftarrow \underline{v}'(t) + \frac{\Delta t}{2} \frac{\underline{f}(t)}{m} \quad (50)$$

$$\underline{r}(t + \Delta t) \leftarrow \underline{r}(t) + \Delta t \underline{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) \quad (51)$$

$$\underline{v}'(t + \Delta t) \leftarrow \underline{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) + \frac{\Delta t}{2} \frac{\underline{f}(t + \Delta t)}{m} \quad (52)$$

$$\chi(t + \Delta t) \leftarrow \chi(t + \frac{1}{2}\Delta t) + \frac{\Delta t N_f k_B}{2Q} (T(t + \Delta t) - T_{ext}) \quad (53)$$

$$\underline{v}(t + \Delta t) \leftarrow \underline{v}'(t + \Delta t) - \frac{\Delta t}{2} \chi(t + \Delta t) \underline{v}'(t + \Delta t) \quad (54)$$

2.3.2.2 Termostato de Evans

Este termostato, creado por Evans⁹², también recibe el nombre de “*Gaussian Constraints*”. En él, la temperatura cinética, que es una manera teórica de promediar el efecto de un pico de temperatura (o desviación respecto a la temperatura de trabajo) en un sistema, se puede hacer constante mediante la imposición de una restricción adicional del sistema. De este modo, si uno escribe la ecuación del movimiento como:

$$\frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} = \mathbf{v}(t) \quad (55)$$

$$\frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} = \frac{\mathbf{f}(t)}{m} - \chi(t)\mathbf{v}(t)$$

con la restricción de la temperatura:

$$\frac{dT}{dt} \propto \frac{d}{dt} \left(\sum_i (m_i v_i)^2 \right) \propto \sum_i m_i^2 \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{f}_i(t) = 0 \quad (56)$$

y escogiendo

$$\chi = \frac{\sum_i m_i \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{f}_i(t)}{\sum_i m_i^2 v_i^2(t)} \quad (57)$$

se logra minimizar la diferencia de los mínimos cuadrados entre las trayectorias restringidas y las Newtonianas.

Al igual que en el termostato Hoover, según el algoritmo que se emplee en la simulación (VV o LP) las expresiones del termostato son ser algo diferentes. En el caso de usar el algoritmo del Velocity Verlet (VV) la expresión final quedaría de la siguiente manera:

$$\chi(t) \leftarrow \frac{\sum_i m_i \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{f}_i(t)}{\sum_i m_i^2 v_i^2(t)} \quad (58)$$

$$\mathbf{v}'(t) \leftarrow \mathbf{v}(t) - \frac{\Delta t}{2} \chi(t) \mathbf{v}(t) \quad (59)$$

$$\mathbf{v}(t + \frac{1}{2} \Delta t) \leftarrow \mathbf{v}'(t) + \frac{\Delta t}{2} \frac{\mathbf{f}(t)}{m} \quad (60)$$

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) \leftarrow \mathbf{r}(t) + \Delta t \mathbf{v}(t + \frac{1}{2} \Delta t) \quad (61)$$

⁹² Evans, D. J.; Morris, G. P. Non-Newtonian Molecular Dynamics. *Computer Physics Reports*, **1984**, 1, 297-343.

2. Metodología

$$\underline{v}'(t+\Delta t) \leftarrow \underline{v}(t+\frac{1}{2}\Delta t) + \frac{\Delta t}{2} \frac{\underline{f}(t+\Delta t)}{m} \quad (62)$$

$$\chi(t+\Delta t) \leftarrow \sum_i m_i \underline{v}'_i(t+\Delta t) \cdot \underline{f}_i(t+\Delta t) / \sum_i m_i^2 v_i'^2(t+\Delta t) \quad (63)$$

$$\underline{v}(t+\Delta t) \leftarrow \underline{v}'(t+\Delta t) - \frac{\Delta t}{2} \chi(t+\Delta t) \underline{v}'(t+\Delta t) \quad (64)$$

2.3.2.3 Termostato de Berendsen

Este termostato, creado por Berendsen et. al.⁹³ en 1984 funciona escalando la velocidad de las partículas de acuerdo a una temperatura de referencia T_{ext} mediante la siguiente expresión:

$$\chi(t) \leftarrow \sqrt{\left[1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left(\frac{T_{ext}}{T(t)} - 1\right)\right]} \quad (65)$$

Donde $\chi(t)$ es el factor de escalado de la velocidad, Δt es el incremento de tiempo entre cada estado de la simulación (time step), τ_T es la constante de relajación (ps) y T_{ext} y $T(t)$ son las temperaturas de referencia (o de trabajo) y la temperatura en cada paso de la simulación, respectivamente. De esta forma, en cada paso de integración durante la simulación se resuelven las ecuaciones de Newton, se calcula el factor de escalado $\chi(t)$ y se re-escalan las velocidades:

$$v_i(t+\Delta t) = \chi(t) \cdot v_i(t) \quad (66)$$

la implementación de este termostato si usamos el algoritmo del VV es la siguiente:

$$\underline{v}(t+\frac{1}{2}\Delta t) \leftarrow \underline{v}(t) + \frac{\Delta t}{2} \frac{\underline{f}(t)}{m} \quad (67)$$

$$\underline{r}(t+\Delta t) \leftarrow \underline{r}(t) + \Delta t \underline{v}(t+\frac{1}{2}\Delta t) \quad (68)$$

$$\underline{v}'(t+\Delta t) \leftarrow \underline{v}(t+\frac{1}{2}\Delta t) + \frac{\Delta t}{2} \frac{\underline{f}(t+\Delta t)}{m} \quad (69)$$

$$\chi \leftarrow \left[1 + \frac{\Delta t}{T_t} \left(\frac{T}{T_{ext}} - 1\right)\right]^{1/2} \quad (70)$$

93 Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; van Gunsteren, W.; DiNola, A.; Haak, J. R. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 3684-3690.

$$\mathbf{v}(t+\Delta t) \leftarrow X \mathbf{v}'(t+\Delta t) \quad (71)$$

2.3.3 Interacciones electrostáticas: sumatorio de Ewald

Otra parte muy importante a tener en cuenta, a la hora de realizar dinámicas moleculares con zeolitas, es como se calculan las interacciones electrostáticas. Si estamos tratando con sistemas periódicos, el método más eficaz para llevar a cabo este cometido es el desarrollado por el físico y cristalógrafo alemán Paul Peter Ewald⁹⁴.

Para entender este método es necesario definir un modelo básico, que consiste en un sistema periódico de iones interaccionando mutuamente mediante el potencial de Coulomb. El método de Ewald introduce dos modificaciones en este modelo simple:

La primera de ellas consiste en que cada ion es neutralizado (a larga distancia) por la superposición de una nube esférica de carga opuesta centrada en el ion. La combinación de los iones y las nubes de carga opuesta se convierte en la parte de “*Espacio Real*” dentro del sumatorio de Ewald. La segunda modificación consiste en superimponer una segunda esfera de cargas (también centrada en el ion) pero esta vez, del mismo signo que las cargas del ion (lo que anula el efecto de la primera nube de cargas). El potencial debido a estas superimposiciones se obtiene de la ecuación de *Poisson* y se resuelve mediante series de Fourier en el “*Espacio recíproco*”. Sin embargo, la completa suma de Ewald requiere de una corrección adicional, conocida como “*auto corrección de la energía*”.

Lo que hace el método de Ewald es sustituir una suma potencialmente infinita en el espacio real por dos sumas finitas: una en el espacio real y otra en el espacio recíproco, más la energía de auto-corrección.

Para los sistemas moleculares, son necesarias modificaciones adicionales para corregir las interacciones intra-moleculares excluidas. En la suma del “Espacio real”, estas son simplemente omitidas, mientras que en la suma del espacio recíproco, es necesario hacer las modificaciones en el espacio real dado que no es fácil extraer los efectos de cargas individuales. Lo que importa es conseguir eliminar los términos correspondientes a la energía potencial de un ion “*l*” debido a la carga en una carga vecina “*m*” (o viceversa). La distinción entre la función de error “*erf*” y el error complementario más común “*erfc*” situado en el espacio real debe ser tenido en cuenta.

Tras todo esto, la energía total electrostática viene dada por la siguiente fórmula matemática o fórmula de Ewald:

94 Ewald, P. P. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. *Ann. Phys.* **1921**, 369, 253–287.

2. Metodología

$$U_c = \frac{1}{2V_0\epsilon_0} \sum_{\substack{\infty \\ k \neq 0}} \frac{\exp(-k^2/4\alpha^2)}{k^2} \left| \sum_j^N q_j \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \right|^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n < j}^{N^*} \frac{q_j q_n}{r_{nj}} \operatorname{erfc}(\alpha r_{nj}) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\text{moleculas}} \sum_{l \leq m}^{M^*} q_l q_m \left\{ \delta_{lm} \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} + \frac{\operatorname{erf}(\alpha r_{lm})}{r_{lm}^{1-\delta_{lm}}} \right\} \quad (72)$$

donde N es el número de iones del sistema y N^* el mismo número pero descontando cualquier tipo de interacción intra-molecular excluida. M^* representa el número de átomos excluidos para una molécula concreta e incluyendo la auto-corrección atómica. V_0 corresponde al volumen de la celda de simulación y \mathbf{k} es un vector de la celda recíproca definido por

$$\mathbf{k} = l\mathbf{u} + m\mathbf{v} + n\mathbf{w} \quad (73)$$

donde l , m y n son integrales y \mathbf{u} , \mathbf{v} y \mathbf{w} son los vectores básicos del espacio recíproco. Tanto V_0 como \mathbf{u} , \mathbf{v} y \mathbf{w} son derivados de los vectores (\mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c}) definiendo la celda de simulación. En consecuencia

$$V_0 = |\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}| \quad (74)$$

y

$$\mathbf{u} = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}} \quad (75)$$

$$\mathbf{v} = 2\pi \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}} \quad (76)$$

$$\mathbf{w} = 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}} \quad (77)$$

Mediante todas estas definiciones, podemos aplicar la formula de Ewald a cualquier sistema periódico.

2.3.4 Calculo de los coeficientes de difusión:

Como ya se ha dicho anteriormente, la dinámica molecular estudia el movimiento de átomos y moléculas a lo largo del tiempo a través de un medio, en nuestro caso, la zeolita. Así pues, el poder cuantificar ese desplazamiento es algo de suma importancia, ya que permite saber el grado de movilidad de las moléculas estudiadas a través del medio en el que están difundiendo. La magnitud encargada de medir estos desplazamientos recibe el nombre de *coeficiente de difusión*.

Su obtención, se remonta al año 1855, donde el físico alemán Adolf Fick desarrolló unas expresiones matemáticas conocidas como las “leyes de

Fick⁹⁵ que describían el proceso de difusión de materia o energía en un medio en el que inicialmente no existe equilibrio químico o térmico. Estas ecuaciones matemáticas se dividen en la primera ley de Fick

$$J = -D \frac{\delta \Phi}{\delta x} \quad (78)$$

donde J es el flujo, que mide la cantidad de sustancia que fluye a través de una unidad de área durante un intervalo de una unidad de tiempo. D es el coeficiente de difusión, Φ es la concentración o cantidad de sustancia por unidad de volumen y x es la posición.

Y la segunda ley de Fick, también conocida como ecuación de la difusión

$$\frac{\delta \Phi}{\delta t} = D \frac{\delta^2 \Phi}{\delta x^2} \quad (79)$$

donde Φ sigue siendo la concentración, t el tiempo, D el coeficiente de difusión y x la posición.

Sin embargo, en 1820, antes de la formulación de las leyes de Fick, el botánico escocés *Robert Brown* describió otro tipo de fenómeno muy relacionado con la difusión, el movimiento Browniano. Dicho fenómeno, se basa en el movimiento aleatorio que se observa en las partículas que se hallan en un medio fluido (líquido o gas), como resultado de choques contra las moléculas de dicho fluido. Una forma de cuantificar este movimiento es la dependencia en el tiempo de la distribución de la concentración de las partículas Brownianas que están inicialmente situadas en un espacio concreto.

Para poder aplicar las leyes de Fick a este proceso, las partículas deben poder ser diferenciadas de otras partículas, o, en otras palabras, “etiquetadas”. La concentración de distribución de estas partículas “etiquetadas” seguirá la segunda ley de Fick (79) que, en esta situación, se mantiene constante ya que la concentración total de partículas (así como su movilidad o difusividad) se mantiene constante a lo largo de la región que ese está considerando.

Es fácil de demostrar, por diferenciación, que para un sistema con difusividad constante

$$C = \frac{A}{\sqrt{t}} e^{-z^2/4Dt} \quad (80)$$

(donde A es una constante arbitraria) es una solución a la ecuación de la difusión o segunda ley de Fick. La cantidad total de sustancia que difunde (M) viene dada por

95 Fick, A. On liquid diffusion, Poggendorffs Annalen. 1855, 94, 59 - reprinted in Journal of Membrane Science, 1995, 100, 33–38.

2. Metodología

$$M = \int_{-\infty}^{+\infty} c \, dz \quad (81)$$

y al escribir $\zeta^2 = z^2 / 4Dt$ podemos ver que

$$M = 2A \sqrt{D} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\zeta^2} d\zeta = 2A \sqrt{\pi D} \quad (82)$$

La sustitución en la ecuación 80 muestra que si esa cantidad de soluto es inicialmente al plano en $z=0$ la distribución del soluto en instantes de tiempo posteriores vendrá dada por

$$\frac{C}{M} = \frac{e^{-z^2/4Dt}}{\sqrt{4\pi Dt}} \quad (83)$$

La solución correspondiente para la difusión isotrópica desde un punto de origen en un espacio tridimensional puede ser derivada de forma similar

$$\frac{C}{M} = \frac{e^{-r^2/4Dt}}{4\pi Dt^{3/2}} \quad (84)$$

donde r representa el vector de posición desde el origen. Las ecuaciones 83 y 84 ofrecen la probabilidad de encontrar (en una posición r) a una partícula o molécula que estaba inicialmente situada en el origen a $t=0$. Esta cantidad recibe el nombre de “propagador” y, al tratarse de una función de tipo gaussiano, está definido por el “desplazamiento cuadrático medio” de los difusores (las partículas de difunden) lo que puede ser obtenido a partir de las ecuaciones 83 y 84 por integración.

$$\langle z^2(t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} z^2 \frac{e^{-z^2/4Dt}}{\sqrt{4\pi Dt}} dz = 2Dt \quad (85)$$

$$\langle r^2(t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} r^2 \frac{e^{-r^2/4Dt}}{(4\pi Dt)^{3/2}} dz = 6Dt \quad (86)$$

Estas ecuaciones son conocidas, generalmente, como la relación de Einstein⁹⁶ y demuestran una correlación directa entre la difusividad, tal y como la definición Fick es su primera ecuación y la dependencia del tiempo del desplazamiento cuadrático medio.

El desplazamiento cuadrático medio o “*Mean Square Displacement*” en inglés (MSD), se podría traducir como la cantidad de sistema “explorado” por un partícula aleatoria en un tiempo dado, y es el método más comúnmente utilizado para medir la difusión de partículas y moléculas.

⁹⁶ Allen, M. P.; Tildesley, D. *Molecular Simulation of Liquids*; Oxford University Press: New York, 1980.

Para tener una idea del MSD de una partícula, se representa su desplazamiento en función del tiempo de simulación, y gracias a la relación de Einstein

$$MSD = \langle \Delta \vec{r}(t)^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0))^2 = 6 \cdot D_s \cdot t + B \quad (87)$$

en donde t es el tiempo de simulación, B es un factor térmico que proviene de las vibraciones atómicas y D_s representa el coeficiente de difusión, podemos ajustar la trayectoria a una ecuación del tipo $Y = AX + B$ (Figura 2.4) donde la pendiente de la recta nos dará el valor del coeficiente de difusión, D_s .

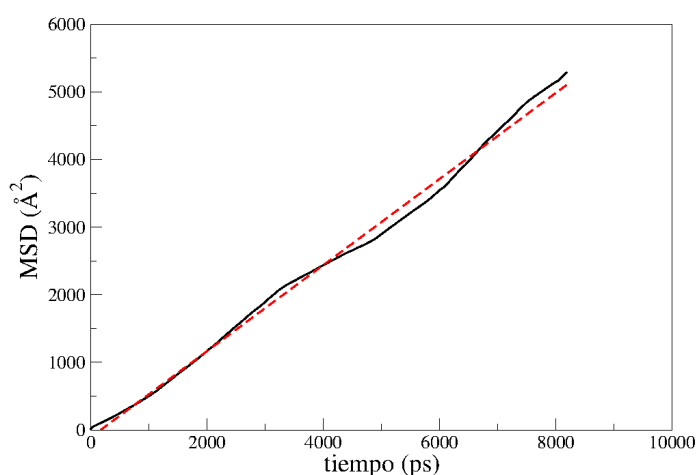


Figura 2.4: Representación del desplazamiento cuadrático medio (MSD, Å²) vs tiempo de simulación (ps) de una partícula.

A lo largo de esta tesis indicaremos los coeficientes de difusión en unidades de 10^{-8} cm²/s, y por lo tanto un valor de, por ejemplo, 2.0, significará $2.0 \cdot 10^{-8}$ cm²/s. El valor de un decimal se ha elegido por convención, y no se refiere a la precisión con la que esperamos obtener los valores de los coeficientes de difusión.

Este es un punto importante puesto que muchos factores podrían repercutir significativamente en el valor obtenido y muy especialmente entre otros, esta claro que una simple extensión de la simulación desde 10 a 20 ns daría unos valores parecidos aunque no igual. Y, de la misma manera, una distribución inicial de moléculas diferente en los distintos canales también daría lugar a otro coeficiente de difusión similar pero no igual. Durante toda la tesis los valores se utilizarán de un modo cualitativo, para ver y comparar diferencias, y -sobre todo- para, en conjunto con un detallado análisis de trayectorias, obtener una explicación del porque de las diferencias observadas. Con todo esto pretendemos interpretar los valores de difusión de cada molécula en cada zeolita, y explicar las diferencias para cada molécula y cada zeolita.

2. Metodología

2.3.5 Cálculo de los tamaños de poro

Nos referimos a los tamaños de poro cuando las dimensiones que aparecen en la IZA-web (type material) obtenidas de los valores cristalográficos reportados en los artículos; aunque también mencionamos las del IZA-cif, obtenidas mediante la minimización de la estructura mediante DLS (Distance least squares). Sin embargo, estos diámetros de poro son promedios, mientras que cabe también hablar de su fluctuación dinámica por efecto de las vibraciones de la red, en función de la temperatura. Sabiendo que las zeolitas son materiales flexibles, esas vibraciones pueden llegar a afectar a las dimensiones del diámetro de poro, y, supuestamente un buen potencial debe permitir simular este efecto de la manera más exacta posible. La dinámica molecular puede obtener los valores de diámetro de poro con el tiempo, y también su efecto por parte de las moléculas que difunden a través, como se ha investigado con detalle recientemente⁸³. En esta tesis hemos obtenido no solo los valores promedio del tamaño de poro sino también la amplitud de la distribución de tamaños de poro, midiendo el tamaño de poro en cada configuración salvada de la dinámica molecular. En la mayoría de los casos las simulaciones han durado 10ns y se ha salvado las conformaciones cada 1 ps, por lo que hemos obtenido 9901 configuraciones de las cuales se ha sacado las distribuciones de tamaños de poro que aparecen en el capítulo 3 de esta tesis.

Además, una versión reciente de ZeoTsites⁹⁷ nos ha permitido identificar cada tipo de anillo, y en cada anillo calcular sus $n/2$ diámetros, siendo 'n' el tamaño del anillo.

2.3.6 Cálculo de las trayectorias

Como ya hemos dicho en apartados anteriores, la dinámica molecular estudia el movimiento de átomos y moléculas a lo largo del tiempo. Esto nos permite obtener información valiosa tal como los coeficientes de difusión, sin embargo hay otra herramienta que nos permite estudiar más detalladamente el movimiento de las moléculas: las trayectorias moleculares.

Por definición, una trayectoria es el conjunto de posiciones sucesivas por las que pasa un cuerpo en su movimiento. En nuestro caso, las diferentes posiciones por las que se desplaza una molécula a lo largo de los canales de una zeolita.

Este desplazamiento se describe, en la dinámica molecular, en forma de las diferentes configuraciones atómicas que adopta el sistema a lo largo del tiempo de simulación y, dado que la zeolita (a pesar de ser flexible) tiene un movimiento muy reducido, en comparación con las moléculas orgánicas que difunden a través de ella, el conjunto de configuraciones obtenidas durante la simulación nos permite observar las trayectorias de las distintas moléculas orgánicas.

Existen dos tipos de trayectorias moleculares que podemos obtener de las

97 Sastre, G; Gale, J. D. ZeoTsites: a code for topological and crystallographic tetrahedral sites analysis in zeolites and zeotypes. *Micro. Meso. Mat.* **2001**, 43, 27-40.

configuraciones atómicas: las trayectorias espacio-espacio y las espacio-tiempo. Las primeras reflejan el desplazamiento de una molécula en el plano creado por dos direcciones perpendiculares, por ejemplo, X e Y. De esta forma, se puede analizar el grado de desplazamiento en ambas direcciones y determinar, así, si una molécula tiende a moverse más en una dirección que en otra. Las otras trayectorias, las espacio-tiempo, permiten ver el grado de desplazamiento de la molécula en una sola dirección a lo largo del tiempo de simulación. Esta información permite observar si la molécula ha tenido un desplazamiento constante en esa dirección o, por el contrario, ha visto disminuida su difusión (en esa dirección) en algún momento de la simulación.

En la presente tesis doctoral se han utilizado, principalmente, las trayectorias de tipo espacio-espacio (XY, YZ, XZ) pero acompañadas de un esquema de canales de la zeolita en cuestión por la que están difundiendo las moléculas orgánicas. De esta forma, superponiendo el esquema de trayectorias con el de los canales, se puede apreciar mucho mejor el desplazamiento de las moléculas a través de la estructura de la zeolita, lo cual permite un análisis mucho más preciso de su comportamiento a lo largo del tiempo de simulación.

2.3.7 Condiciones de simulación

Una vez descritos los diferentes potenciales y las diferentes expresiones matemáticas empleadas en dinámica molecular, es hora de hacer una breve descripción de las condiciones bajo las cuales hemos realizado las diferentes simulaciones. Este apartado se puede dividir en dos etapas, la etapa de equilibración y la etapa de simulación, propiamente dicha.

2.3.7.1 Equilibración

La equilibración es la primera fase de toda dinámica molecular, representa los primeros pasos en donde empiezan a moverse los átomos y moléculas de nuestro sistema, y por ello es una fase de gran importancia. Durante este periodo, se trata de hacer que el sistema alcance las condiciones de trabajo que hemos escogido, así como mantener un control sobre distintas variables que haga que nada se desmorone. Es como si lleváramos al sistema “de la mano” durante un tiempo, para finalmente dejarlo “libre” y que siga su camino por el mismo. La duración de esta etapa puede variar de muchos a pocos pasos, pudiendo establecer períodos más cortos si creemos que el sistema o las condiciones de trabajo no son muy exigentes o bien períodos más largos si el sistema es muy complejo o bien las condiciones de la simulación pueden ser dificultosas.

2. Metodología

2.3.7.2 Control de las fuerzas (“cap forces”)

Una de las herramientas utilizadas en la equilibración es lo que se conoce como el “control de las fuerzas”. Su función consiste en rebajar la energía de las partículas que exceden un valor determinado, y así evitar que un exceso de energía de las partículas desemboque en un aumento descontrolado de la temperatura. Su funcionamiento viene dado por la siguiente expresión.

$$\text{Factor de escalado} = k_B \cdot T \cdot \text{cap value} \quad (88)$$

donde el Factor de escalado es el valor que usaremos para escalar la energía de las partículas, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura instantánea y “cap value” el valor máximo que puede tener cada partícula antes que sea necesario aplicar el factor de escalado. Normalmente, el “cap value” suele ser de $1000 \text{ kT}/\text{\AA}$ pero puede modificarse en función de las necesidades del sistema.

2.3.7.3 Control de las velocidades

Otro mecanismo que ayuda a mantener el sistema estable durante la equilibración es el control de las velocidades. Como ya hemos comentado en el caso anterior, el control de las fuerzas impide que la energía de las partículas suba más de un límite establecido, y por ende, sus velocidades. Sin embargo, la frecuencia con la que se realiza ese control es otra herramienta que puede usarse para controlar la evolución del sistema.

De este modo, uno puede optar por ejercer un control total de las velocidades y revisarlas a cada paso de la equilibración, o bien optar por no limitar tanto al sistema y dejarlo evolucionar por sí solo espaciando los períodos de control. En nuestro caso, para algunas simulaciones se ha seleccionado la opción de control absoluto de las velocidades en cada paso, lo que implica un valor de $scale = 1$, mientras que en otros sistemas se ha optado por dejar el sistema más “libre”, disminuyendo la frecuencia de los controles cada 10 pasos, con un valor de $scale = 10$.

Una vez ha terminada la fase de la equilibración, todos estos mecanismos de control descritos con anterioridad dejan de actuar, y el sistema pasa a estar sujeto a otro tipo de variables, no tan restrictivas.

2.3.7.4 Tiempo de simulación

El tiempo de simulación es, quizás, la variable más importante a tener en cuenta, ya que de ella depende tanto el tiempo de cálculo, como la cantidad y, muchas veces, calidad, de la información que obtendremos de nuestra dinámica molecular.

Es obvio que a más tiempo de simulación, más tiempo de cálculo es requerido, por eso mismo es necesario el uso de *benchmarks*, para prever cuanto tiempo necesitaremos para realizar cierto número de pasos en

función del número de átomos de nuestro sistema. Para el caso de los potenciales de TraPPE, BKS, Nicholas y SLC mencionados anteriormente (sección 2.1) podemos ver los datos en la Figura 2.5.

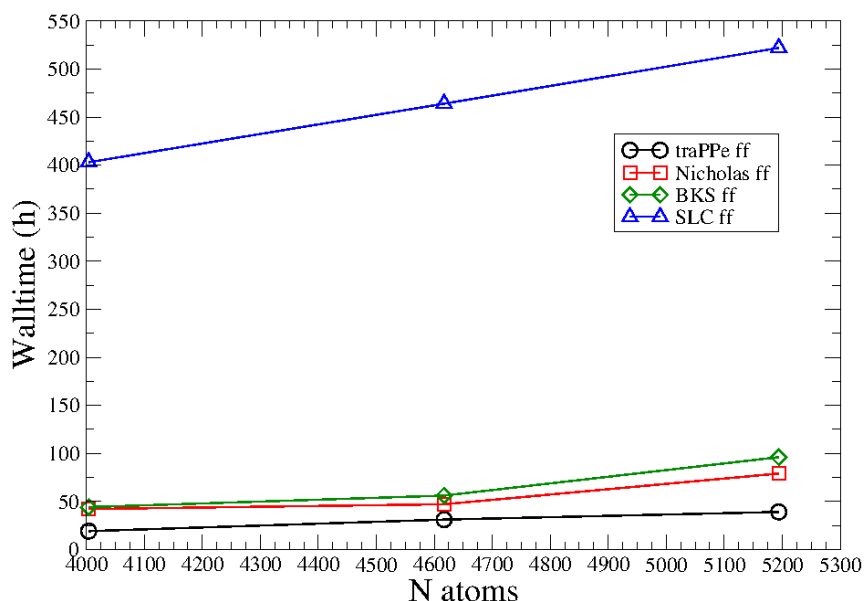


Figura 2.5: Benchmark de los potenciales de TraPPE, BKS, Nicholas y SLC, donde N atoms equivale al número total de átomos del sistema y el Walltime el tiempo que ha requerido hacer el cálculo.

Donde puede verse claramente como el potencial SLC es el que demanda más tiempo de cálculo, al trabajar con el modelo del core-shell.

Por otro lado, e independientemente del número de horas requeridas, es necesario establecer un mínimo de pasos de la simulación ya que, de no ser así, los datos obtenidos pueden ser insuficientes, al no haber dejado difundir el tiempo suficiente a las moléculas por el interior de la estructura. Así pues, para el caso de los potenciales de TraPPE, BKS, Nicholas y SLC, se estableció el tiempo de simulación en 4 ns.

Para el caso de las simulaciones cuyos sistemas poseen átomos de Al y protones ácidos en la estructura de la zeolita, hubo dos posibilidades. Si el sistema se calculó con el potencial del core-shell, o empleando el potencial de Ghysels⁸³ y Sastre⁸⁴.

2.3.7.5 Tiempo del paso (timestep)

En apartados anteriores (2.3.1) hemos hablado de los algoritmos de integración que se usan en dinámica molecular para resolver las ecuaciones del movimiento de Newton. En esos algoritmos, hay una variable común de la cual depende directamente el tiempo de cálculo que vamos a necesitar para llevar a cabo nuestra simulación, se trata de la longitud del paso o “timestep”.

La elección del valor de este parámetro puede resultar difícil: Por un lado, elegir un valor pequeño implica que se ejecutan más veces los

2. Metodología

procesos de integración de las ecuaciones del movimiento por parte del algoritmo de integración, lo que implica un mayor tiempo de cálculo para nuestro sistema. Por otra parte, si se opta por elegir un valor alto, este reduce significativamente el tiempo de cálculo, pero a riesgo de perder precisión en el mismo, ya que pasa bastante tiempo entre integración e integración y en ese lapso de tiempo puede que el sistema evolucione a estados menos favorables o incorrectos.

Pongamos el siguiente ejemplo para la difusión de una molécula de $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ en una zeolita: En el caso *A* elegimos un timestep bastante pequeño, por lo que el cálculo tarda 3 días en finalizar, mientras que en el caso *B* optamos por un timestep bastante superior, por lo que el cálculo finaliza en un día. Al comparar los resultados, vemos que el caso *B* muestra una situación en que el $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ tiene la geometría de uno de los grupos metilos distorsionada, así como el ángulo C-C-C, mientras que en el caso *A* no se observa ningún comportamiento anómalo ¿Que ha sucedido?

En el caso *A*, al estar usando un timestep más pequeño, cuando la molécula de $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ se empieza a acercar a la zeolita, las fuerzas de repulsión empiezan a actuar y, al calcular la siguiente posición con el algoritmo, esta resulta ser más alejada de la zeolita, ya que la energía es menor. En el caso *B*, al ser un timestep más grande, la diferencia entre dos posiciones contiguas es muy grande, por lo que la molécula pasa de “empezar a acercarse” a la zeolita a “estar delante” de ella.

Esta situación provoca que la repulsión sea enorme, ya que el sistema no ha tenido tiempo de ir corrigiendo este acercamiento (a diferencia del caso *A*) y, en consecuencia, el $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ es repelido bruscamente con la distorsión de su estructura como consecuencia.

Visto así, parece evidente que usar un *timestep* pequeño es la solución más adecuada para cualquier tipo de dinámica molecular. Eso es así para sistemas pequeños, donde esperar un poco más para la finalización del cálculo no es algo tan importante. No obstante, cuando se trata de sistemas periódicos de cientos o miles de átomos, usar un timestep demasiado pequeño incrementa enormemente el tiempo de calculo de la simulación, y eso es algo que tampoco es aconsejable, ya que puede ser un problema para el buen desarrollo de la investigación. En nuestro caso, hemos optado por un timestep de 1 fs.

2.3.7.6 Progresión de las temperaturas

Uno de los procedimientos que se han utilizado antes de realizar las simulaciones a largo plazo ha sido un incremento progresivo de la temperatura de trabajo. Este sencillo proceso, como bien indica por su nombre, consiste en aplicar a nuestro sistema pequeñas simulaciones de pocos pasos, empezando desde temperaturas muy bajas, e ir incrementando la temperatura en las posteriores simulaciones, hasta alcanzar la temperatura de trabajo deseada. Con este proceder, se permite que el sistema se establezca gradualmente, en caso de tener una configuración inestable, ya que las moléculas van ganando velocidad poco a poco.

En todos los casos, el escalado se ha realizado con los siguientes parámetros:

- * Rango de temperaturas: 10 K, 100 K, 200 K, 300 K, 400 K, 500 K, 573 K
- * Tiempo de simulación: 100 ps
- * Tiempo de equilibración: 50 ps

Una vez alcanzada la temperatura de trabajo (573 K), se procede a la realización de las simulaciones con un tiempo de cálculo más elevado.

Este método, si bien no es una variable concreta dentro del cálculo de la dinámica molecular (a diferencia del timestep, o el número de pasos) es una forma de trabajo más segura y más acorde a la realidad, ya que cualquier sistema gana temperatura y energía gradualmente, y no de forma instantánea.

2.3.7.7 Truncamiento del Potencial (*cutoff*)

En cualquier dinámica molecular, el cálculo más costoso, desde un punto de vista computacional, es de las interacciones no-enlazantes. El motivo es que si se pretende reproducir las condiciones de un sistema real, con N partículas, es necesario escoger unas condiciones de contorno que reproduzcan un entorno infinito de partículas rodeando nuestro sistema de N partículas, minimizando así los efectos de borde de la caja de simulación. Para lograr tal propósito, es necesario utilizar condiciones de contorno periódicas, donde la caja de simulación es considerada la celda primitiva de una red infinita y periódica de celdas idénticas. De esta forma, una partícula no solo interactúa con el resto de las $N-1$ partículas en la caja de simulación, sino también con todas sus imágenes periódicas en las réplicas de la caja de simulación. Bajo estas condiciones, si tenemos un sistema con N partículas, el cálculo de la interacción entre dos de ellas requiere de N^2 cálculos. Si deseamos saber la de tres partículas, el número de operaciones asciende hasta N^3 . De este modo, a medida que el número de átomos del sistema (N) se hace más grande, también lo hace el número de operaciones requeridas para el cálculo de las fuerzas, por lo que, al final, el sistema se hace imposible de calcular debido al gran número de operaciones requeridas.

Para evitar que esto suceda, se suelen truncar las interacciones moleculares, haciéndolas nulas más allá de cierta distancia de corte, lo que se conoce como “*cutoff*” en inglés. La aplicación de este *cutoff* se basa en el hecho que las contribuciones mayoritarias a la energía y a las fuerzas sobre una partícula i vienen proporcionadas por los átomos más próximos a esta, siendo cada vez menores las contribuciones de los átomos más lejanos. La determinación del valor de este cutoff o distancia de corte viene dado por la curva del potencial de Lennard-Jones (Figura 2.1), ya que nos indica a partir de qué distancia la energía de interacción empieza a tender a cero. Mediante esta medida, podemos reducir el coste computacional en la

2. Metodología

evaluación de la energía potencial del sistema. Si en principio una operación exige un tiempo computacional que escala como N^2 , siendo N el número de partículas, para potenciales truncados o de corto alcance se puede hacer que escale linealmente con N . Cabe decir, por eso, que para la correcta aplicación de esta herramienta, se requiere que el valor del *cutoff* sea menor que la mitad de la longitud más corta de la celda unidad.

2.3.7.8 Lista de átomos vecinos

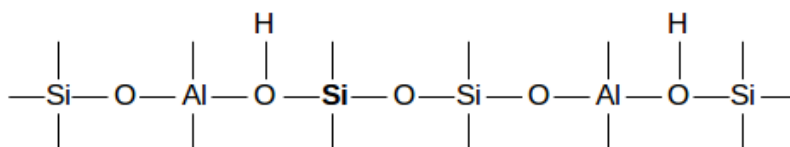
Como acabamos de ver, mediante el *cutoff* podemos reducir el número de cálculos de $N-1$ a sólo el número de átomos más cercanos o “vecinos”. Sin embargo, para determinar qué partículas son las que están a una distancia suficientemente grande para que el potencial deje de actuar, es preciso examinar, en cada paso de la simulación, la distancia entre todos los pares de partículas. Solo este cálculo requiere de N^2 operaciones, por lo que es necesario encontrar una forma de reducir este proceso.

La solución vino, nuevamente, de manos de Loup Verlet⁹⁰ (sección 2.3.1) el cual ideó un sistema para calcular la lista de átomos vecinos de una partícula y que se renovaba cada cierto número de pasos de la simulación. Para este propósito, se crea una lista, para cada partícula, de todos los átomos vecinos que están dentro del radio de actuación del potencial y así, en vez de calcular después de cada timestep la lista de partículas vecinas, se usa la misma lista durante varios timesteps.

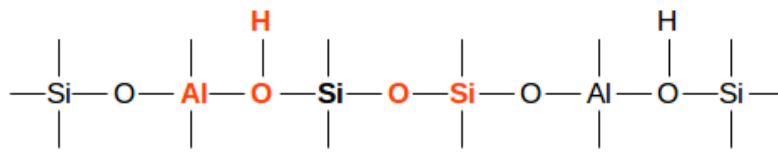
La frecuencia de refresco de la lista viene dada por la variable *delr*, que se actualiza cuando una o más partículas se desplazan un valor equivalente o mayor a *delr/2* respecto a su posición en la última actualización de la lista.

2.3.7.9 Lista de átomos excluidos

Por otro lado, existe también lo que se denomina “lista de átomos excluidos” y que actúa sobre la lista de átomos vecinos que acabamos de ver. Su funcionamiento consiste en excluir los átomos de la lista que están enlazados directamente al átomo en cuestión y, también, los que están a dos enlaces de distancia (lo que se denomina exclusión 1-3). La razón de este razonamiento se basa en el hecho que los átomos que están enlazados de esta manera no participan en las interacciones no-enlazantes dada su proximidad, y por ello son descartados. Por ejemplo, si estamos calculando la lista de vecinos para un átomo de Si en una red cristalina de una zeolita, entonces podemos tener una estructura tal que así



donde el Si (en negrita) es el átomo de quien estamos generando la lista de vecinos. Así pues, para este caso, los átomos excluidos dentro de la lista de átomos vecinos serían los indicados en rojo



dado que los oxígenos están enlazados al Si se descartan inmediatamente, pero también el átomo de Al al estar unido al Si a través del O. Lo mismo para el otro átomo de Si y el protón.

2. Metodología

Capítulo 3

RESULTADOS

3.1. Zeolitas de 10: La elección del potencial

Antes de realizar cualquier tipo de estudio teórico o computacional, es necesario escoger bien los parámetros que vamos a usar para definir nuestro sistema, que se va a componer de una estructura zeolítica y varias moléculas orgánicas. Este primer paso es fundamental para lograr que nuestro modelo teórico sea lo más parecido posible a la realidad. Sin embargo, hay que tener en cuenta que cuanto más definido queramos nuestro sistema, también va a requerir más horas de tiempo de cálculo.

3.1.1 Selección de zeolitas monoporo

Para cerciorarnos que nuestro modelo matemático se ajusta adecuadamente a la realidad, es recomendable usar sistemas de referencia que nos ayuden a ver cuan lejos o cerca estamos de las condiciones experimentales. Asimismo, la elección de sistemas más pequeños pero similares a lo que queremos realizar son un excelente banco de pruebas para optimizar nuestros parámetros. Un buen sistema de referencia es la zeolita ZSM-5, por la extensa literatura que puede encontrarse y por ser la zeolita más usada actualmente en la obtención de p-xileno.

Esta zeolita, se engloba dentro de lo que se denomina zeolitas de tipo “monoporo”, lo que significa que las ventanas que forman los diferentes canales de la zeolita tienen el mismo número de átomos. Esta categoría se aplica a zeolitas bi- y tridimensionales, y no importa de que número de átomos estén formadas las ventanas, siempre y cuando sea el mismo para todos los canales de la zeolita (por ejemplo, dos canales de 10, dos de 12, etc...).

La zeolita ZSM-5 posee un sistema de canales bidimensional compuesto por un canal rectilíneo de dimensiones $5.1 \times 5.5 \text{ \AA}$ en la dirección [010] que

3. Resultados

conecta de forma perpendicular con un canal sinusoidal de dimensiones $5.3 \times 5.6 \text{ \AA}$ en la dirección $[100]$ (Figura 3.1)

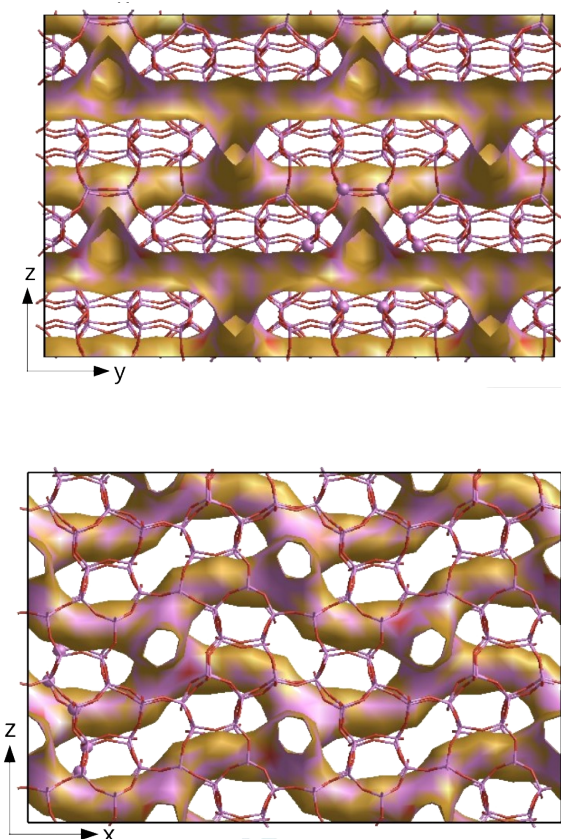


Figura 3.1. Proyecciones del sistema de canales de 10 en la ZSM-5. Abajo pueden observarse los canales rectilíneos en la dirección $[010]$ y arriba los canales sinusoidales en la dirección $[100]$. Los anillos que conforman la entrada a los canales están resaltados con esferas.

Dichos canales, permiten al p-xileno difundir de forma preferente respecto a los otros dos isómeros del xileno, el orto y el meta, y eso es así debido al tamaño y orientación de las tres moléculas en los canales de la zeolita.

Energéticamente hablando, las moléculas tienden a orientar los grupos más voluminosos (los metilos) en la misma dirección del canal en el que estén difundiendo (en este caso, el canal de 10) ya que así se minimizan las repulsiones con las paredes de la zeolita. De esta manera, de las dos dimensiones (altura y anchura) de la molécula, solo la más pequeña va a ser la dimensión limitante para saber si la molécula puede caber en el canal. Examinando las dimensiones de los tres isómeros del xileno (Figura 3.2) puede verse que sólo el p-xileno, con una anchura de 5.1 \AA , es lo suficientemente pequeño como para estar dentro del intervalo de tamaño de los anillos de 10 de la ZSM-5 (5.1×5.5 y $5.3 \times 5.6 \text{ \AA}$) mientras que los isómeros meta y orto, con anchuras de 5.8 \AA tienen serias dificultades para lograr introducirse en los distintos canales.

3.1 Zeolitas de 10: la elección del potencial

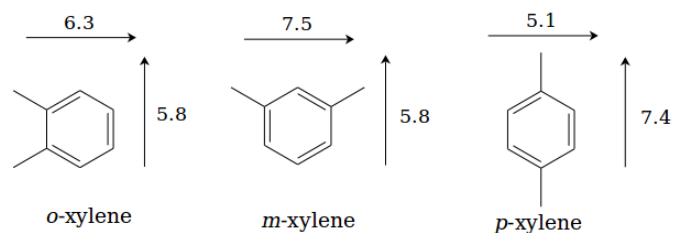


Figura 3.2. Dimensiones (altura y anchura) de los tres isómeros del xileno.

Una vez tenemos seleccionado y definido el que va a ser nuestro sistema de referencia y conocemos las dimensiones de las moléculas orgánicas, podemos buscar sistemas con características estructurales parecidas. De esta forma tendremos, por un lado, una comparación directa con los valores experimentales de la ZSM-5, y por otro lado, podremos ver como nuestros parámetros se comportan con sistemas parecidos al de referencia.

¿Pero, como encontramos sistemas similares a la ZSM-5? La búsqueda empieza en la base de datos de la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA)^{98,99} con el objetivo de encontrar estructuras que posean canales de 10 que permitan la difusión de moléculas de *p*-xileno y no de los otros isómeros.

Para nuestro criterio de búsqueda, restringimos el diámetro máximo de los canales de 10 a que sean entre 5.1 y 5.8 Å, para así evitar seleccionar estructuras en que el *o*- y el *m*-xileno puedan difundir igual que el *p*-xileno. Además, dado que en los canales de tipo sinusoidal la “altura” de las moléculas puede ser relevante dada la forma no rectilínea del canal, se acota, también, que el diámetro mínimo de los canales debe ser mayor que 4.8 Å.

Las zeolitas que resultan de aplicar este primer criterio de selección son: IMF, JST, MEL, MFI, MSE, SFG, SFV, SVR y TUN (siendo la MFI el código IZA para la ZSM-5). De estos 9 candidatos, se filtran los que poseen diámetros de poro con un rango de ± 0.5 Å de diferencia en relación a los tamaños de poro de la ZSM-5 (5.1×5.5 y 5.3×5.6 Å) resultando elegidas las zeolitas SFG y TUN.

La zeolita SFG (SSZ-38) se caracteriza por tener un sistema de 2 canales de 10 intra-conectados que forman un especie de pentágono (Figura 3.3, arriba).

98 Baerlocher, Ch.; McCusker, L. B.; Olson, D. H. *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6th Revised Edition, Elsevier, Amsterdam, 2007

99 <http://www.iza-online.org/database>

3. Resultados

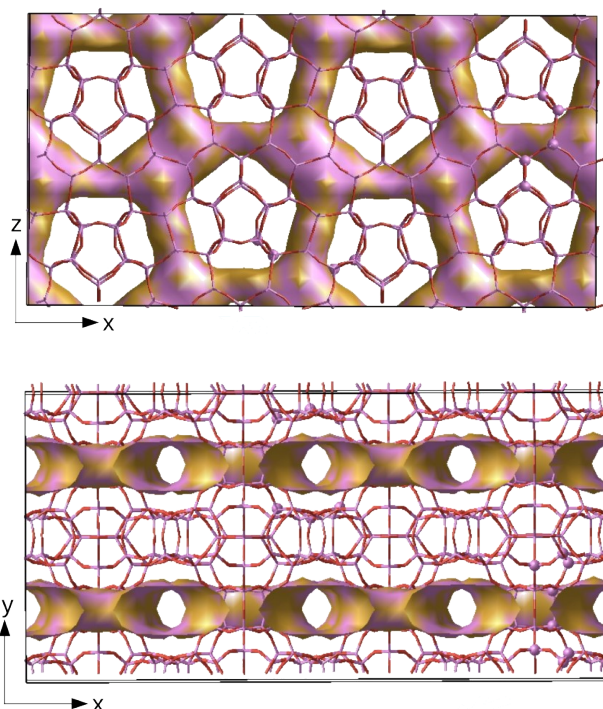


Figura 3.3. Proyecciones del sistema de canales de 10 en la SFG. Arriba puede apreciarse el sistema semi-pentagonal de los canales de 10. Abajo puede verse la sección de los canales de 10 en la dirección [001].

El primer canal de 10 se encuentra situado en la dirección [001] con un diámetro de poro de $5.2 \times 5.7 \text{ \AA}$, mientras que el segundo se encuentra ubicado en la dirección [100] con unas dimensiones de $4.8 \times 5.7 \text{ \AA}$. La zona de intersección de los canales también debe ser considerada dado el amplio espacio que forma y en el que podrían ubicarse moléculas de distinto tamaño.

La zeolita TUN (TNU-9) consiste en un sistema de tres canales de 10 (Figura 3.4), dos de los cuales son canales rectilíneos situados en la dirección [010], con diámetros de poro de 5.5×6.0 y $5.2 \times 6.0 \text{ \AA}$. El tercer canal es de tipo sinusoidal y está situado a lo largo de la dirección [101], con un diámetro de poro de $5.4 \times 5.5 \text{ \AA}$ y que intersecciona perpendicularmente a los dos canales rectilíneos descritos anteriormente. Sin embargo, el número de intersecciones varía según el canal, siendo el canal rectilíneo más grande ($5.5 \times 6.0 \text{ \AA}$) intersectado una única vez por un canal sinusoidal y el canal más pequeño ($5.2 \times 6.0 \text{ \AA}$) intersectado dos veces por los canales sinusoidales.

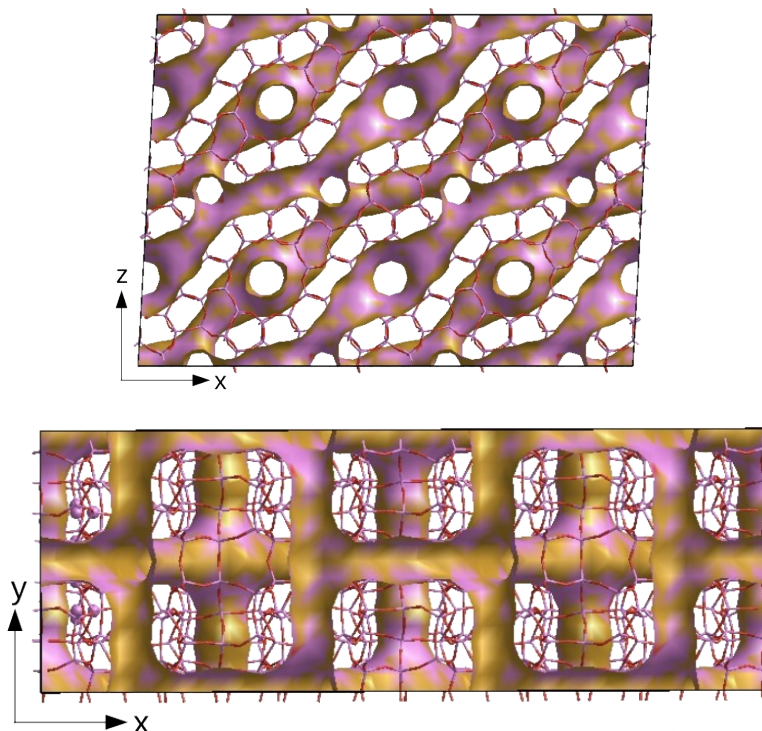


Figura 3.4. Proyecciones (ZX, arriba y YX abajo) del sistema de canales de la TUN.

Una vez hecha la selección de las estructuras y el sistema de referencia, falta definir las condiciones en las que realizaremos los cálculos, que abarcan las dimensiones de la celda unidad y la cantidad y tipo de moléculas orgánicas que introduciremos dentro de la estructura. Es importante, también, construir sistemas con relaciones $\text{SiO}_2/\text{orgánicos}$ parecidas, para que así sea más fácil la comparación de los resultados a concentraciones similares. Si una estructura tuviera una relación mucho más alta que las otras, podría distorsionar la interpretación de los resultados. Por otro lado, las moléculas orgánicas seleccionadas fueron el p-xileno y el o-xileno, utilizando solo una de ellas cada vez para cada zeolita. De este modo sería más fácil entender el grado de selectividad del p-xileno en cada estructura, al no estar influenciadas las moléculas orgánicas por el efecto de mezcla entre ellas. A continuación, se seleccionaron dos “sets” de celdas unidades para cada una de las tres zeolitas seleccionadas, manteniendo, en cada caso, una relación $\text{SiO}_2/\text{orgánico}$ parecida (Tabla 3.1). La elección de la dimensión de las celdas fue basada en el hecho de dejar el suficiente espacio a las moléculas para poder difundir dentro de la celda unidad, minimizando así la repetición de datos obtenida cada vez que una molécula cruzara a otra celda unidad.

3. Resultados

Tabla 3.1. Características de los dos “sets” empleados para las tres zeolitas seleccionadas. Tamaño de las celdas unidades (\AA^3), número de átomos totales de la zeolita (N átomos), número de Silicios por celda unidad (N SiO_2), dimensiones de la celda unidad, número de moléculas orgánicas (N Molec. Org) y la relación entre el número de silicios y el número de moléculas orgánicas (Rel. SiO_2/Org).

Zeolitas	Set 1					
	Tamaño celda	N átomos	N SiO_2	Celda unidad	N Molec. Org*	Rel. SiO_2/Org
MFI	60.27×59.21×26.28 \AA^3	5184	1728	3×3×2	10	172.8
SFG	76.59×25.15×39.19 \AA^3	3996	1332	2×2×2	8	166.5
TUN	55.69×40.03×39.13 \AA^3	4608	1536	3×2×3	9	170.7
	Set 2					
MFI	40.18×39.47×13.14 \AA^3	1920	640	2×2×1	10	192.0
SFG	51.06×25.15×26.13 \AA^3	1776	592	2×2×2	8	197.3
TUN	27.84×40.03×39.13 \AA^3	2304	768	1×2×2	9	192.0

*Las moléculas orgánicas pueden ser o-xileno o p-xileno

Una vez llegados a este punto, con nuestros sistemas “zeolita+orgánico” definidos, es hora de ver cual de los potenciales empleados (Metodología, sección 2.1) nos proporciona una descripción de las interacciones atómicas y moleculares más cercana a la realidad.

3.1.2 Coeficientes de difusión

El primer dato que obtenemos de nuestras simulaciones de dinámica molecular es lo que se conoce como “coeficientes de difusión”.

Como ya hemos explicado en el capítulo 2, la difusión es un proceso de transferencia de masa. Si tenemos un sistema donde hay un gradiente o diferencia de concentración entre dos puntos del medio se genera, entonces, un flujo de materia entre esos dos puntos. La relación entre ese flujo de materia y el gradiente de concentración viene dada por una constante de proporcionalidad, que resulta ser el coeficiente de difusión.

$$J = -D \frac{\delta\phi}{\delta x} \quad (1^{\text{a}} \text{ ley de Fick, página 65, eq 78})$$

las unidades del flujo (J) se pueden expresar como $\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{tiempo}$ (siendo cm una unidad de distancia, como podrían ser el m o los nm), ϕ en unidades de concentración, $\text{mol} \cdot \text{cm}^3$, y x en unidades de distancia, cm . De esta forma, el coeficiente de difusión, D , adopta las unidades de $\text{cm}^2/\text{tiempo}$, o lo que es lo mismo, de $\text{dirancia}^2/\text{tiempo}$.

Un valor de coeficiente más elevado, implica un mayor desplazamiento de la molécula, mientras que un valor más bajo significa que esta ha experimentado un desplazamiento menor. Dado que nuestras moléculas orgánicas se encuentran dentro de una red cristalina, el coeficiente de

difusión nos dará una idea de la magnitud de su movimiento y nos permitirá ver si son capaces de moverse adecuadamente a través de los canales de la zeolita.

De esta manera, usando las diferentes combinaciones de potenciales para describir las interacciones zeolita | orgánico-orgánico | orgánico-zeolita mencionadas en el capítulo 2, hemos empleado los potenciales: TraPpe-Zeo + TraPpe|TraPpe|TraPpe-Zeo, BKS + Oie|Kiselev|Kiselev, Nicholas + Oie|Kiselev|Kiselev, y SLC + Oie|Kiselev|Kiselev. Para facilitar la nomenclatura, estas combinaciones pasarán a llamarse a partir de ahora TraPpe, BKS, Nicholas y SLC, respectivamente, siendo los coeficientes de difusión obtenidos para el *o*- y el *p*-xileno en las tres zeolitas (MFI, SFG y TUN) los descritos en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Coeficientes de difusión ($10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) del *p*-xileno y *o*-xileno en las zeolitas MFI, SFG y TUN usando diferentes tipos de potencial.

Molécula	Potencial	Zeolita		
		MFI	SFG	TUN
<i>o</i> -xileno				
	TraPpe	0.4	0.4	0.8
	BKS	155	0.5	258
	Nicholas	0.8	20	6.0
	SLC	5.0	8.0	0.3
<i>p</i> -xileno				
	TraPpe	1097	772	73
	BKS	2747	1615	2638
	Nicholas	130	440	85
	SLC	1160	836	40

En ella podemos apreciar es la diferencia entre los valores de difusión del orto-xileno y el para-xileno, siendo estos últimos mucho mayores que los anteriores en todos los casos. Este comportamiento era de esperar ya que el isómero “para” siempre difunde más rápido que el orto- en zeolitas en los canales de 10 debido a que es el isómero con menor tamaño (5.1 Å *p*-xileno vs 7.5 m-xileno y 6.3 Å *o*-xileno). Aún así, vamos a analizar el comportamiento de ambos isómeros en cada zeolita en función del potencial utilizado en la simulación.

Una versión de esta tabla comparando los valores de difusión obtenidos con el potencial Sas, se encuentra en el apartado del apéndice de esta tesis doctoral (página 155).

3.1.2.1 Zeolita ZSM-5

Lo primero que podemos observar es que el potencial BKS ostenta los valores de difusión más elevados (155 en el caso del *o*-xileno y 2747 para el

3. Resultados

caso del p-xileno). A priori, uno podría pensar que este potencial es el que proporciona los mejores resultados de difusión, sin embargo, si consultamos los tamaños de poro medio obtenidos durante las simulaciones usando los diferentes potenciales (Tabla 3.3) encontramos el origen de estos valores.

Tabla 3.3. Tamaño medio de las ventanas de 10 (Å) de las zeolitas MFI, SFG y TUN obtenidos en las simulaciones utilizando diferentes potenciales y comparados con los valores cristalográficos de la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA).

Zeolita	Tamaño de poro (IZA)	Tipo de canal	Tamaño de poro (BKS)	Tamaño de poro (Nicholas)	Tamaño de poro (SLC)
MFI	5.3×5.6 [010]	Rectilíneo	4.2×6.9	5.3×5.3	5.2×5.5
	5.1×5.5 [100]	Sinusoidal	6.1×7.0	5.1×5.7	5.3×5.4
SFG	5.2×5.7 [001]	Ligeramente sinusoidal	4.2×7.2	5.6×5.8	5.3×5.8
	4.8×5.7 [100]	Sinusoidal	4.6×5.0	5.0×5.9	5.5×5.7
	5.2×6.0 [010]	Rectilíneo	5.5×6.2	5.5×5.6	5.4×5.6
TUN	5.5×6.0 [010]	Rectilíneo	5.5×7.0	5.7×5.9	5.8×5.8
	5.4×5.5 [101]	Sinusoidal	4.7×6.2	5.4×5.5	5.4×5.5

Comparando los valores proporcionados por la IZA con los valores obtenidos mediante el potencial BKS, resulta evidente que este último sobre-estima y/o subestima en muchos casos el tamaño del poro. Si observamos las diferencias para el caso de la ZSM-5 (MFI) vemos que los valores del potencial BKS discrepan en más de 1 Å en relación a los valores cristalográficos de la IZA (4.2×6.9 Å y 5.3×5.6 Å BKS contra 5.3×5.6 Å y 5.1×5.5 Å IZA). En consecuencia, los canales por los que difunden los xilenos en la simulación con BKS son más grandes de lo que deberían ser y eso origina que estos puedan difundir de forma más rápida gracias a lo que se conoce como “levitación”^{100,101,102,103,104,105}. Este fenómeno sucede cuando la interacción entre las moléculas y la zeolita no es ni atractiva ni repulsiva, por lo que las moléculas orgánicas “flotan” y se mueven sin ninguna restricción.

100 Derouane, E. G.; The energetics of sorption by molecular sieves: surface curvature effects. *Chem Phys Lett.* **1987**, *142*, 200-204.

101 Lambin, Ph.; Lucas, A. A.; Derykce, I.; Vigneron, J-P.; Derouane, E. G.; Van der Waals interaction at a material wedge. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 3814-3822.

102 Derykce, I.; Vigneron, J-P.; Lambin, Ph.; Lucas, A. A.; Derouane, E. G. Physisorption in confined geometry. *J Chem. Phys.* **1991**, *94*, 4620-4627.

103 Yashonath, S.; Santikary, P. Diffusion of sorbates in zeolites Y and A novel dependence on sorbate size and strength of sorbate-zeolite interaction. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 6368-6376.

104 Yashonath, S.; Bandyopadhyay, S. Surprising diffusion behaviour in the restricted regions of silicalite. *Chem Phys Lett.* **1994**, *228*, 284-288.

105 Bandyopadhyay, S.; Yashonath, S. Anomalous behaviour of cage-to- cage diffusion of methane in zeolites A and Y. *Chem Phys Lett.* **1994**, *223*, 363-368.

Por lo tanto, queda demostrado que este potencial distorsiona demasiado las dimensiones de los poros de la zeolita, por lo que los valores de difusión, si bien son muy elevados, no deben ser tenidos en cuenta debido a este motivo.

Por lo que respecta a los otros potenciales (TraPpe, Nicholas y SLC) para el caso del o-xileno los bajos valores de los coeficientes de difusión (0.4, 0.8 y 5.0) reflejan un comportamiento conocido como **ELM** (Extensive Local Motion), término acuñado por Catlow¹⁰⁶ y que describe el movimiento constante de una molécula alrededor de un microporo, por lo que su difusión es prácticamente nula al permanecer siempre en una misma localización. La razón de este fenómeno radica en el diámetro de poro obtenido por estos potenciales y al diámetro del o-xileno (5.78 Å). En el caso del potencial de TraPpe, dado que considera la estructura fija durante la simulación, sus valores de tamaño de poro son los mismo que la IZA (5.3×5.6 y 5.1×5.5 Å). En el caso de Nicholas y de SLC, los valores son bastante parecidos a la IZA (Tabla 3.3). En los tres casos, el diámetro del o-xileno es mayor que el diámetro de poro de los canales de la MFI y, por ese motivo, tiene serias dificultades para poder difundir. Por otra parte, las cavidades que se generan en la intersección de los canales en las direcciones [010] y [101] favorece que las moléculas de o-xileno permanezcan confinadas, favoreciendo así el efecto ELM.

Si hablamos ahora del p-xileno, descartando ya los valores obtenidos por el potencial BKS, tenemos que existen diferencias significativas en los valores de difusión para los otros tres potenciales: 1097 TraPpe, 130 Nicholas y 1160 SLC.

En el caso del potencial TraPpe, puede apreciarse una similitud de valores con los obtenidos por el potencial SLC. Dicha similitud tiene su origen en que los tamaños de ventana son parecidos en ambos casos (Tabla 3.3) por lo que es lógico que presenten coeficientes de difusión similares.

Una versión de la tabla 3.3 comparando los valores de los tamaños de poro obtenidos con el potencial Sas, se encuentra en el apartado del apéndice de esta tesis doctoral (página 155).

3.1.2.2 Zeolita SFG

Para el caso de la zeolita SFG, vemos que esta vez, el valor más alto de los coeficientes de difusión del o-xileno lo ostenta el potencial de Nicholas (20), mientras que en el caso de p-xileno, sigue siendo el potencial BKS (1615). Sin embargo, como ya se ha comentado para el caso de la ZSM5, el potencial BKS sobrestima los tamaños de poro de las estructuras. En el caso de la SFG, las diferencias se reducen entre 0.3 - 0.7 Å para el canal de tipo sinusoidal (4.6×5.0 Å BKS contra 4.8×5.7 Å IZA) pero se distorsionan enormemente para el canal ligeramente sinusoidal (4.2×7.2 Å BKS contra 4.6×5.0 Å IZA).

106 Sastre, G.; Raj, N.; Catlow, C. R. A.; Roque-Malherbe, R.; Corma, A. Selective Diffusion of C8 Aromatics in a 10 and 12 MR Zeolite. A Molecular Dynamics Study. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 3198-3209.

3. Resultados

El potencial de TraPpe, ostenta unos buenos valores de difusión para el p-xileno (772) pero, como el lector habrá notado, los datos de este potencial en relación a los tamaños de poro no figuran en la Tabla 3.3. La razón de eso es muy sencilla. Como ya se ha descrito anteriormente, el potencial TraPpe-zeo asume que la zeolita debe mantenerse rígida a lo largo de la simulación, por lo que no hay variación de los tamaños de poro. Por otro lado, no debemos olvidar que este potencial, al ser del tipo “united-atom”, es un potencial más simple y no ofrece una descripción precisa de las moléculas orgánicas. Por este motivo, y por el motivo descrito anteriormente con respecto al movimiento de la zeolita, los valores de difusión obtenidos no deben tomarse en otra consideración que no sea la de comparar este método con el empleado por los potenciales “full-atom”.

En lo referente a los potenciales de Nicholas y de SLC, mientras que para los valores de difusión del o-xileno las diferencias entre ambos potenciales no son muy significativas, en el caso del p-xileno sí que se aprecia un incremento considerable para el caso del potencial SLC sobre el de Nicholas. Este hecho llama la atención, sobre todo, porque las diferencias en los tamaños de poro para ambos potenciales son bastante similares si las comparamos con los valores proporcionados por la IZA. Para encontrar el origen de las diferencias en los valores de difusión es preciso analizar cada caso de forma particular. Por ejemplo, en el caso de la ZSM-5 (MFI), el canal sinusoidal en la dirección [100] (5.1×5.5 Å, IZA) es más estrecho en el caso del potencial de Nicholas (5.1×5.7 Å) que en el caso del potencial SLC (5.3×5.4 Å). Este hecho, combinado con la naturaleza sinusoidal del canal, tiene un efecto inmediato en la difusión del p-xileno ya que los cambios de dirección del canal son más abruptos que en los valores proporcionados por SLC, lo que implica que el p-xileno, en el caso de Nicholas, sufre unos cambios de dirección más pronunciados y eso le resta movilidad. Por este motivo, los valores de difusión del p-xileno son más altos en el caso de emplear el potencial SLC (836) que el de Nicholas (440).

3.1.2.3 Zeolita TUN

En el caso de la zeolita TUN, vemos que se repite el patrón observado en la zeolita ZSM-5, siendo el potencial BKS el que proporcionan los valores de los coeficientes de difusión más elevados para el o-xileno (258) y el p-xileno (2638). Nuevamente, estos valores pueden resultar engañosos, ya que los tamaños de poro obtenidos a lo largo de la simulación para la TUN (Tabla 3.3), son mucho más grandes que los reportados por la IZA (5.5×6.2 Å BKS contra 5.2×6.0 Å IZA; 5.5×7.0 Å BKS contra 5.5×6.0 Å IZA; 4.7×6.2 Å BKS contra 5.4×5.5 Å IZA). Si nos centramos en las moléculas de o-xileno, podemos observar que los valores obtenidos por el resto de potenciales son muy pequeños (0.8 TraPpe, 6.0 Nicholas y 0.3 SLC) dando lugar a fenómenos de ELM. Estos resultados son mucho más realistas dado que los canales de la TUN descritos por la IZA (Tabla 3.3) no son lo suficientemente grandes para las dimensiones del o-xileno (5.78 Å), y por

eso a este le cuesta difundir.

Por lo que respecta al p-xileno, los valores proporcionados por los otros potenciales son bastante inferiores a los obtenidos por el potencial BKS (73 TraPpe, 85 Nicholas, 40 SLC). Este hecho sorprende un poco teniendo en cuenta que los tamaños de poro obtenidos por dichos potenciales son más que suficientes para permitir una buena difusión del p-xileno (5.1 Å). La respuesta a este comportamiento de las moléculas radica en una particularidad estructural de la TUN, y es que la intersección de sus canales forma una cavidad bastante grande (~8 Å de diámetro) que provoca que las moléculas de p-xileno se queden “atrapadas” en ella. Los valores de difusión que vemos reflejados en la Tabla 3.2 muestran los desplazamientos de los p-xilenos entre dichas cavidades, y la razón de que no sean más elevados es, precisamente, porque pasan mucho tiempo en la cavidad y no en los canales por los que deberían difundir.

3.1.3 Conclusiones

En general, hemos podido ver que el potencial BKS tiende a sobre-estimar las dimensiones de los canales de las zeolitas analizadas, dando lugar a tamaños de poro más grandes de lo habitual, que proporcionan unos valores de difusión, que no se corresponden con la realidad de la geometría experimental (IZA). Por otro lado, el potencial TraPpe, tiene la ventaja (en tiempo computacional) de que no varía la geometría experimental de la zeolita durante la simulación pero, al mismo tiempo, tampoco tiene en cuenta la vibración del sistema debido a la temperatura. Además, al tratarse de un potencial de tipo “united atom” las moléculas orgánicas no están tan bien definidas ya que los hidrógenos son tratados como un conjunto compacto junto con el átomo de carbono al que están unidos. Esta representación, si bien requiere de menos tiempo de cálculo no proporciona una imagen real del sistema zeolita-orgánico. Los potenciales de Nicholas y SLC, son potenciales “full atom” que consideran todos los átomos de las moléculas orgánicas, tienen en cuenta las vibraciones de la zeolita y producen menos variaciones en la geometría de los canales, llegando a representar, casi exactamente, las dimensiones experimentales de los canales de las zeolitas.

Respecto a la difusión de p-xileno y o-xileno en las tres zeolitas estudiadas, queda patente el hecho que el p-xileno difunde mucho mejor que el o-xileno en todas las estructuras, y usando cualquiera de los potenciales empleados. Este hecho no es ninguna sorpresa, pues las dimensiones de los canales de 10 de las tres zeolitas son menores que el diámetro del o-xileno (5.7 Å) y dificultan su difusión. Únicamente la SFG en uno de sus canales en la dirección [001] y la TUN en sus canales en [010] pueden llegar a permitir un poco su difusión. El p-xileno, por otra parte, posee unas dimensiones más reducidas (5.1 Å) que le permiten difundir mejor por todos los canales de 10 de las tres estructuras.

Un dato más relevante es que la difusividad obtenida en la SFG es parecida

3. Resultados

a la obtenida en la ZSM-5, tanto en los potenciales de TraPPE, Nicholas y SLC. El hecho que con la SFG no se obtengan mayores coeficientes de difusión es, en parte, debido al efecto que ejerce la cavidad formada por las intersecciones de sus canales, que restan movilidad a los p-xilenos. Cabe decir, que con estos argumentos, no pretendemos sugerir que la SFG sea una alternativa real a la ZSM-5 en lo que a obtención de p-xileno se refiere, ya que para ello sería necesario hacer difundir los dos isómeros de forma simultánea, cosa que veremos en próximos capítulos.

Por último, de los 4 potenciales empleados, dos se perfilan como los más adecuados para representar de forma adecuada nuestros sistemas orgánico-zeolita: el potencial de Nicholas y el potencial SLC. Sin embargo, al tratarse el SLC de un potencial más complejo, se decide seleccionarlo como el potencial a utilizar en la siguiente fase de la investigación.

3.2 Zeolitas de 10+12: selección de zeolitas multiporo

Una vez hemos seleccionado cual es potencial óptimo para describir nuestros modelos “zeolita + orgánico”, el siguiente paso debe ir dirigido a refinar nuestro sistema para acercarlo más a las condiciones de la reacción de transalquilación de tolueno con trimetilbenceno. Para ello, esta nueva etapa debe contemplar la selección de nuevas estructuras zeolíticas más complejas y la inclusión de nuevos reactivos, como los trimetilbencenos (TMB).

Históricamente, el uso de zeolitas con canales de 12 tales como la Mordenita, Beta, Faujasita y Omega han sido probadas para la reacción de transalquilación que nos ocupa (ver introducción, sección 1.6). Sin embargo, a pesar de que estas estructuras poseen canales suficientemente espaciosos para la difusión de los TMB, también carecen de canales de menor tamaño para la difusión selectiva de moléculas mas pequeñas, por lo que son inadecuadas para nuestros propósitos. Las características estructurales requeridas en esta nueva fase deben de estar acordes con los mecanismos descritos para la reacción de transalquilación (introducción, punto 1.4) así como tener en cuenta los tamaños de las moléculas de TMB y los estados de transición más voluminosos (Figura 3.5).

3.2 Zeolitas de 10+12: selección de zeolitas multi-poro

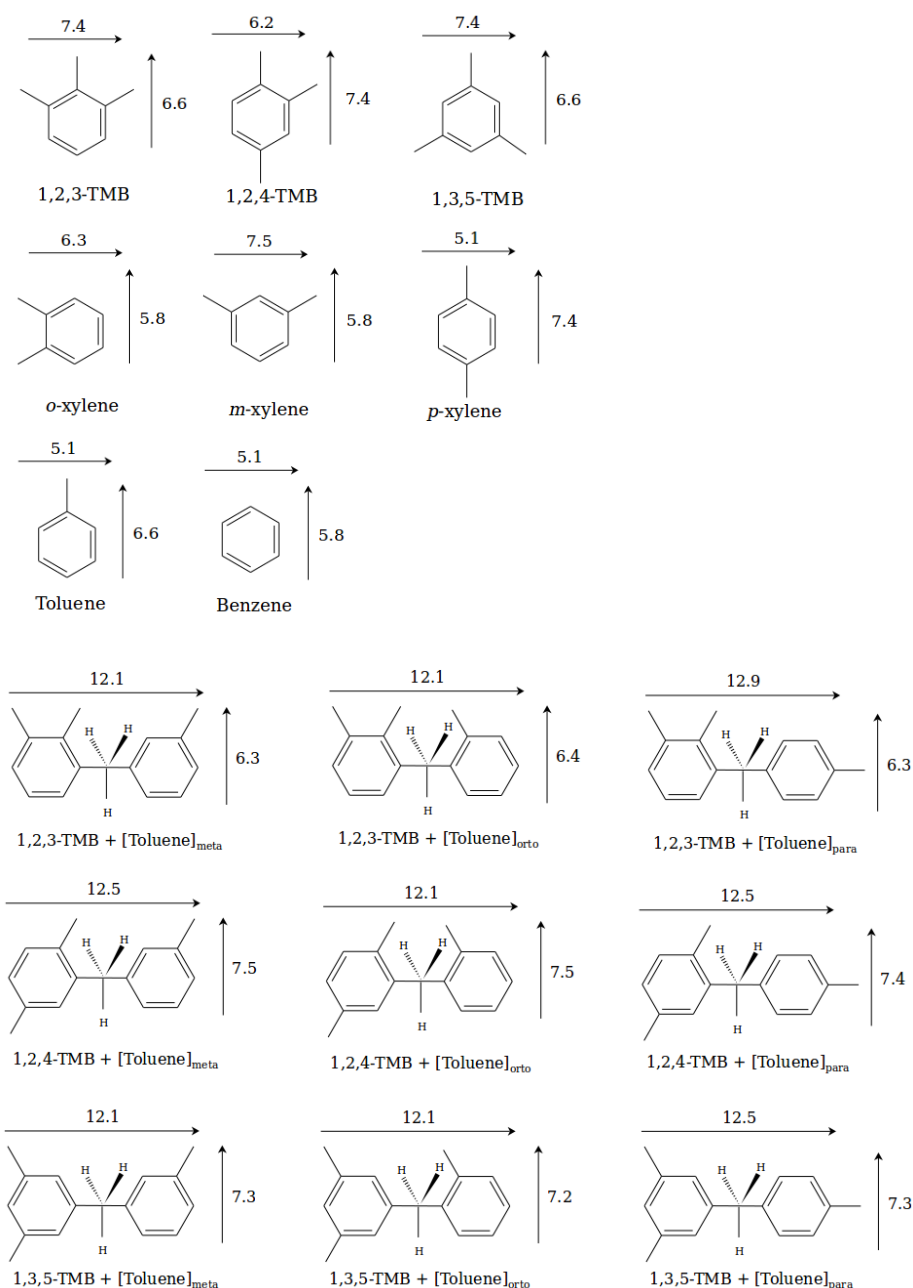


Figura 3.5: Dimensiones aproximadas (Å) de las moléculas orgánicas (1,2,3-, 1,2,4- y 1,3,5-TMB; o-, m- y p-xileno; tolueno y benceno) y los estados de transición (mecanismo DPM) más voluminosos involucrados en la reacción de transalquilación de tolueno con trimetilbenceno. Las geometrías han sido optimizadas mediante MOPAC.¹⁰⁷

Eso implica que necesitamos un mayor diámetro de los canales para permitir la difusión de las moléculas de TMB, cavidades que permitan la formación de los estados de transición (sobre todo de los intermedios tipo DPM) y canales de 10 que faciliten la difusión selectiva de moléculas de p-xileno.

¹⁰⁷ Stewart, J. J. P. MOPAC2012; Stewart Computational Chemistry: Colorado Springs, CO, 2012. <http://openmopac.net>

3. Resultados

Con estos conceptos en mente, procedemos a realizar una selección de estructuras entre todas las zeolitas de la base de datos de la IZA que cumplan los siguientes tres requisitos:

- 1) Estructuras que posean simultáneamente canales de 12 y 10.
- 2) Que los canales de 12 tengan dimensiones suficientes para permitan la difusión de todos los isómeros de los TMB.
- 3) Que los canales de 10 sean preferentes a la difusión de p-xileno en detrimento de los otros isómeros (orto y meta).

Como resultado de la condición (1), un total de 16 estructuras fueron seleccionadas: BOG, CON, DFO, ITG, ITN, IWR, IWW, MSE, PUN, SEW, SFS, SFV, SOF, UOV, USI y UWY. La zeolita OKO no fue incluida en su momento, a pesar de tener canales de 12 y 10, sin embargo, este hecho no afectó a la selección final de zeolitas ya que la OKO no cumplía con las demás condiciones. Así pues, sobre esta primera selección de 16 zeolitas, se aplicó la condición (2) comparando las dimensiones de los canales de 12 descritos en la IZA con las dimensiones obtenidas para los TMB (Figura 3.5). Más concretamente, las estructuras cuyos canales de 12 fueran más pequeños que la altura del isómero 1,2,4-TMB (7.4 Å) fueron eliminadas del proceso de selección, siendo descartadas las estructuras ITN y USY y obteniendo una nueva selección de 14 estructuras candidatas: BOG, CON, DFO, ITG, IWR, IWW, MSE, PUN, SEW, SFS, SFV, SOF, UOV y UWY.

A continuación, se aplicó la condición (3) sobre las 14 estructuras, comparando las dimensiones de los canales de 10 descritos en la IZA con las dimensiones obtenidas para el p-xileno (Figura 3.5). En este caso, se seleccionaron las estructuras cuyos canales de 10 fueran más pequeños que el m-xileno (5.8 Å) pero más grandes que el p-xileno (5.1 Å). Los candidatos que superaron la selección fueron: BOG, IWR, MSE, SFS, SFV, SOF y UWY. Sin embargo, en el caso de la zeolita SFV, a pesar de cumplir todos los requisitos establecidos anteriormente, se decidió no incluirla para realizar cálculos sobre ella debido al gran tamaño de su celda unidad (2352 átomos). Las dimensiones de esta celda 1×1×1 no podrían usarse para realizar simulaciones, sino que sería necesaria al menos una celda de dimensiones 2×2×2 para una buena difusión. Esto implicaría un total de $2352 \times 8 = 18816$ átomos y un coste en tiempo de cálculo demasiado elevado.

Por este motivo, la selección final de estructuras candidatas se estableció en 6 estructuras que cumplían todos los requisitos: BOG, IWR, MSE, SFS, SOF y UWY (Tabla 3.4).

Tabla 3.4. Tamaño de anillo (Å) y descripción de los canales para todas las zeolitas de pura sílice empleadas en la simulación.

Zeolita	Canal de 10	Tipo de canal	Canal de 12	Tipo de canal
BOG	5.5×5.8 [010] ⁽¹⁾	Rectilíneo	7.0×7.0 [100]	Rectilíneo
	4.6×5.3 [110]	Sinusoidal \perp [001]		
IWR	4.6×5.3 [010]	Rectilíneo	5.8×6.8 [001]	Intersectado \perp por cavidades en [100].
		Ambos conectados por cavidades [100]		
MSE	5.2×5.8 [100] ⁽²⁾	Ambos canales generan un aspecto exagonal	6.4×6.8 [001]	Intersectado \perp por canales de 10 en [110] y [1-10].
	5.2×5.2 [110]			
SFS	5.1×5.5 [001]	Rectilíneo	5.8×8.4 [010]	Rectilíneo
SOF	4.3×5.5 [100]			
	4.1×4.5 [101] ⁽³⁾ (9-ring)	Sinusoidal	4.4×9.7 [001]	Rectilíneo
UWY	5.0×5.7 [010] \perp 12-R	Rectilíneo	6.1×7.6 [001]	Intersectado \perp por canales de 10 en [010] y [100], generando un gran espacio.
	5.0×5.0 [010] \perp 10-R	Rectilíneo		
	5.4×5.8 [100] \perp 12-R	Rectilíneo		
	5.1×5.8 [001] \perp 10-R	Rectilíneo		

Antes de continuar, es necesario puntualizar el hecho que la zeolita SOF ha sido re-clasificada recientemente por la IZA, en respuesta a nuestra sugerencia¹⁰⁸ como una zeolita con anillos de 12 y 9. Sin embargo, durante la mayor parte de esta tesis doctoral, esta zeolita se encontraba descrita como una estructura con canales de 12 y 10. Dicha diferencia en el tamaño de los anillos se detectó durante la realización de este trabajo, y está descrita más adelante.

Una vez aclarado este punto, podemos pasar a describir el sistema de canales de cada una de las estructuras de la selección final.

La zeolita BOG¹⁰⁹ (Figura 3.6) contiene un canal rectilíneo de 12 con anillos circulares de 7.0×7.0 Å de diámetro a lo largo de la dirección [100]. En el caso de los canales de 10, estos están situados en la dirección [010] y poseen unas dimensiones de 5.5×5.8 Å.

108 Toda, J.; Corma, A.; Sastre, G.; Diffusion of Trimethylbenzenes and Xylenes in zeolites with 12- and 10-Ring Channels as Catalyst for Toluene-Trymethylbenzene Transalkylation. *J. Phys. Chem. C.* **2016**, 120, 16668-16680.

109 Pluth, J. J.; Smith, J.V. Crystal structure of boggsite, a new high-silica zeolite with the first three-dimensional channel system bounded by both 12- and 10-rings. *Am. Mineral.*, **1990**, 75, 501-507.

3. Resultados

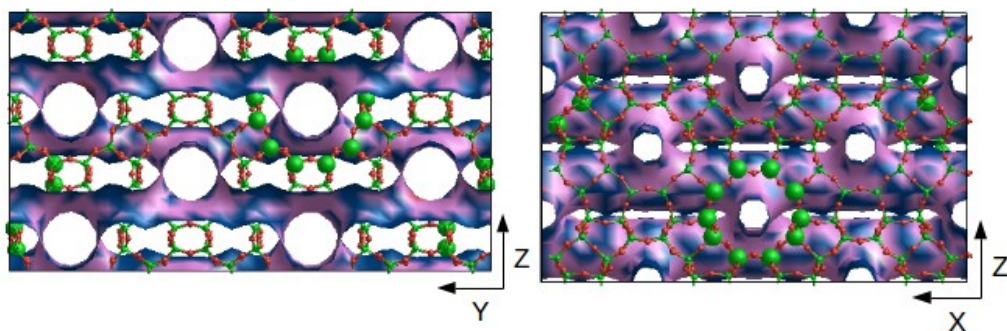


Figura 3.6: Sistema de canales y anillos en la zeolita BOG. (izq. proyección YZ; derecha, proyección XZ)

La zeolita IWR¹¹⁰ (Figura 3.7) también contiene canales rectilíneos de 12, pero con ventanas elípticas de $5.8 \times 6.8 \text{ \AA}$ en la dirección [001]. Este canal, a su vez, es perpendicular a una cavidad situada en la dirección [100] en lo que parece ser un canal interrumpido. En el caso de los canales de 10, uno de ellos tiene unas dimensiones de $4.6 \times 5.3 \text{ \AA}$ y está emplazados a lo largo de la dirección [010]. En el caso del otro canal, tiene una forma sinusoidal y trascurre a través de la dirección [001] aunque, debido a su forma, la ventana solo es visible desde la dirección [110].

Sin embargo es necesario puntualizar que estos canales actúan más como conectores entre las diferentes cavidades mencionadas anteriormente que no como verdaderos canales.

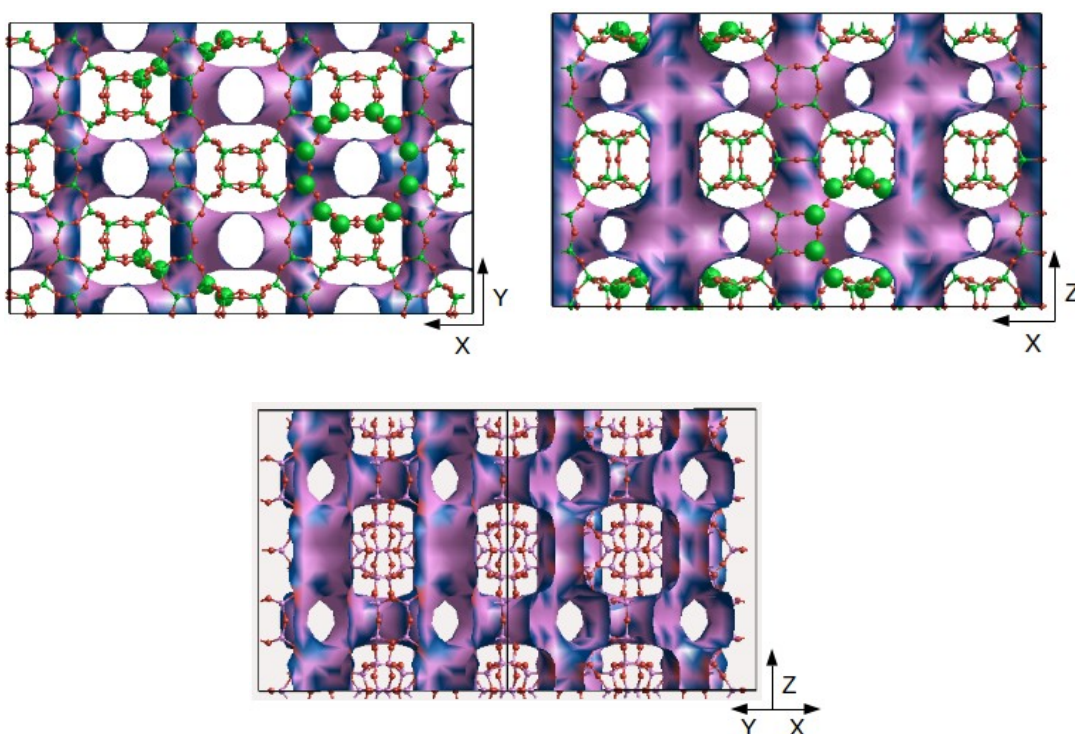


Figura 3.7: Sistema de canales y anillos en la zeolita IWR. (izq. proyección XY; derecha, proyección XZ; abajo, ventana del anillo de 10 en la dirección [110])

¹¹⁰ Castaneda, R.; Corma, A.; Fornes, V.; Rey, F.; Rius, J. Synthesis of a new zeolite structure ITQ-24, with intersecting 10- and 12-membered ring pores. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 7820-7821.

3.2 Zeolitas de 10+12: selección de zeolitas multi-poro

La zeolita MSE¹¹¹ (Figura 3.8 y 3.9) tiene sus canales rectilíneos de 12 situados en la dirección [001] con dimensiones de $6.4 \times 6.8 \text{ \AA}$. Estos canales, cruzan perpendicularmente con los canales de 10 en la dirección [110] y $[\bar{1}\bar{1}0]$ con ventanas de $5.2 \times 5.8 \text{ \AA}$. Dichos canales de 10 están conectados mediante intersecciones formando una silueta hexagonal (Figura 3.8, abajo).

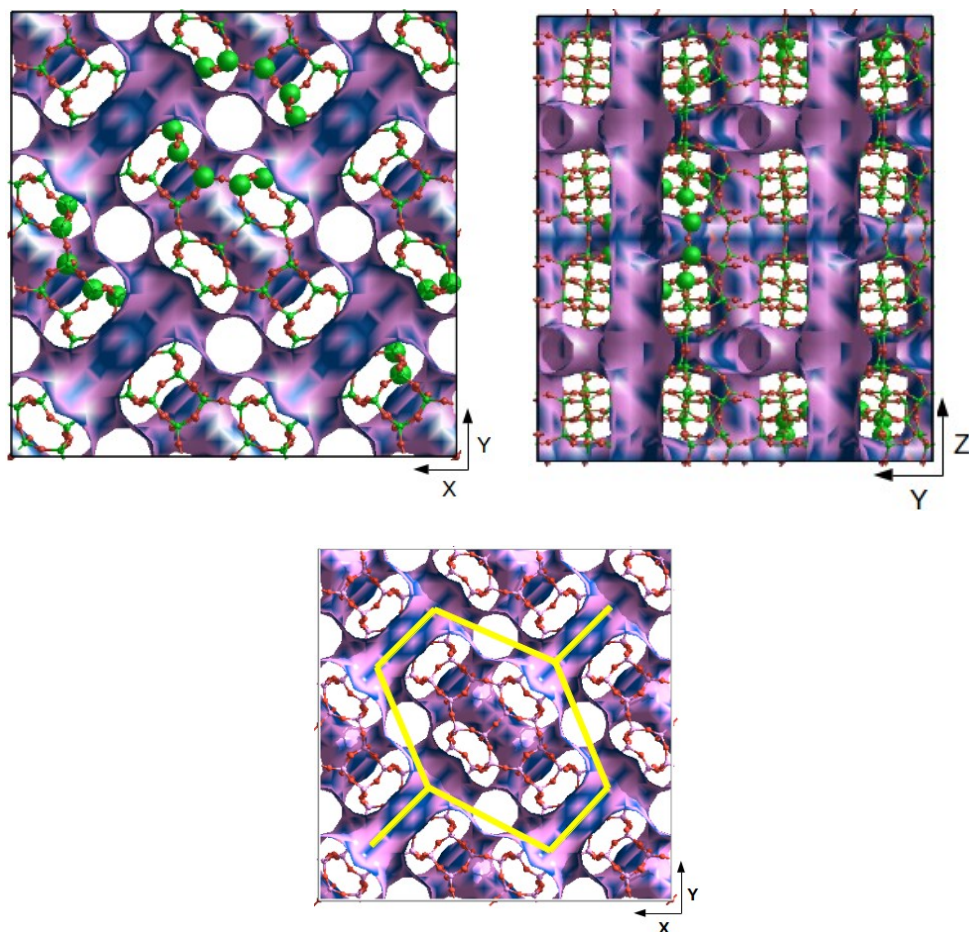


Figura 3.8: Sistema de canales y anillos en la zeolita IWR. (izquierda, arriba: proyección XY; derecha, arriba: proyección YZ; abajo: sistema hexagonal de canales de 10).

111 Dorset, D. L.; Weston, S. C.; Dhingra, S. S. Crystal structure of zeolite MCM-68: a new three-dimensional framework with large pores. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 2045-2050.

3. Resultados

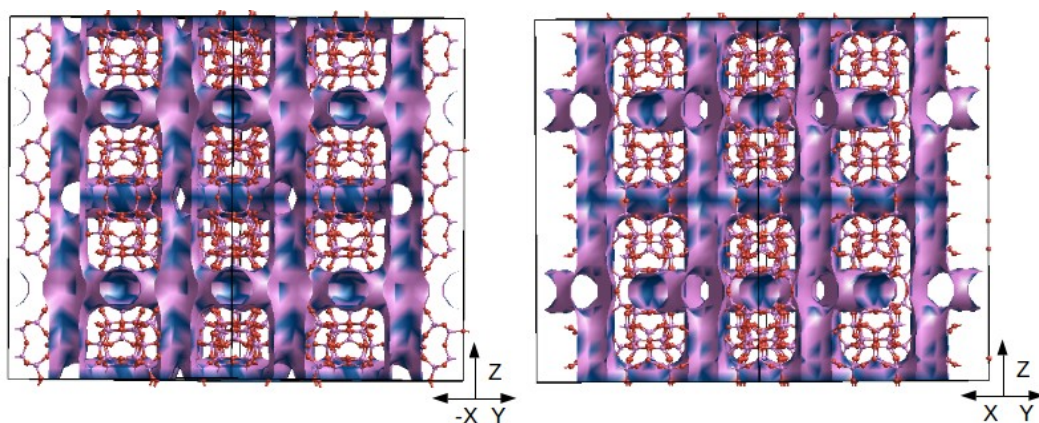


Figura 3.9: Sistema de canales y anillos en la zeolita IWR. (izquierda, ventanal en la dirección [-110]; derecha, ventanal en la dirección [110]).

Siguiendo con las zeolitas seleccionadas, la SFS¹¹² (Figura 3.10) posee canales rectilíneos de 12 en la dirección [010] pero con las ventanas en forma elíptica de $5.8 \times 8.4 \text{ \AA}$. Esta estructura es curiosa porque sus canales de 10 intersectan perpendicularmente a los de 12 solo por uno de los extremos, en vez de hacerlo por el centro como en otras estructuras. Dichos canales de 10 están orientados en la dirección [001] y poseen unas ventanas de $5.1 \times 5.5 \text{ \AA}$.

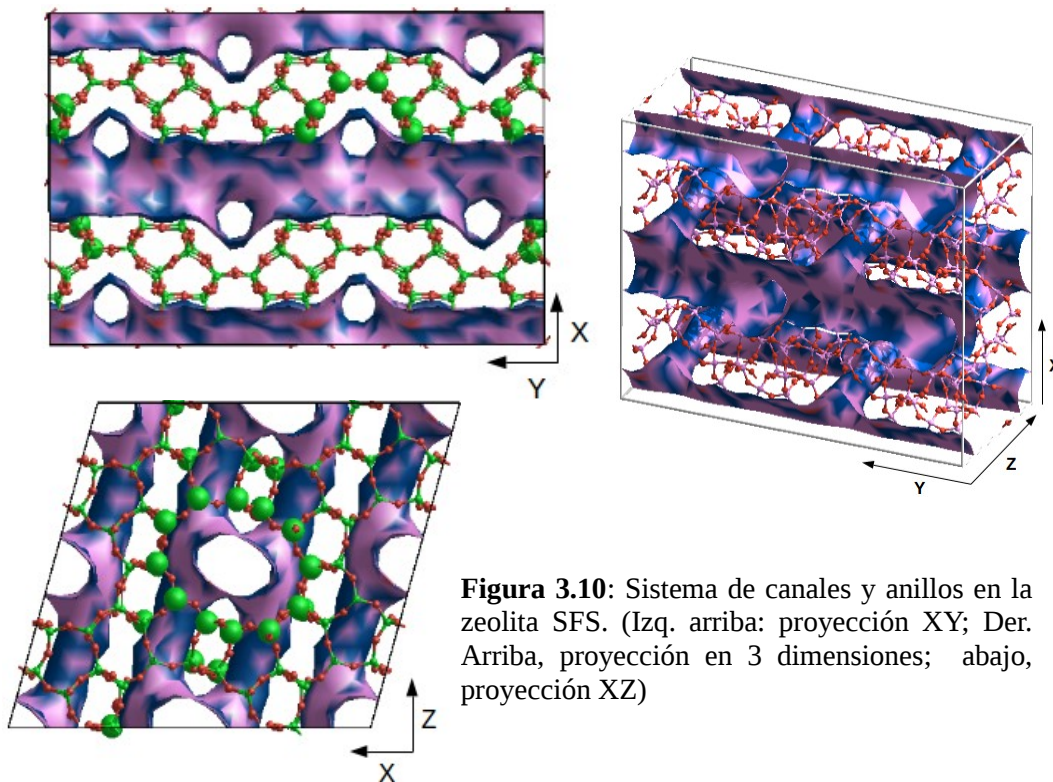


Figura 3.10: Sistema de canales y anillos en la zeolita SFS. (Izq. arriba: proyección XY; Der. Arriba, proyección en 3 dimensiones; abajo, proyección XZ)

112 Elomari, S.; Burton, A.; Medrud, R. C.; Grosse-Kunstleve, R. The synthesis, characterization, and structure solution of SSZ-56: An extreme example of isomer specificity in the structure direction of zeolites. *Microporous Mesoporous Mat.* **2009**, 118, 325-333.

La zeolita SOF¹¹³ (Figura 3.11) posee canales rectilíneos de 12 en la dirección [001], siendo una de sus dimensiones la más elevada de todas las zeolitas seleccionadas: $9.7 \times 4.4 \text{ \AA}$. Sin embargo la ventana de este canal tiene una forma elíptica, y la parte más estrecha (4.4 \AA) puede reducir su capacidad para permitir la difusión. Referente a los canales de 10, estos tienen una forma sinusoidal y se encuentran en la dirección [101] con ventanas de $4.3 \times 5.5 \text{ \AA}$ situadas en la dirección [100]

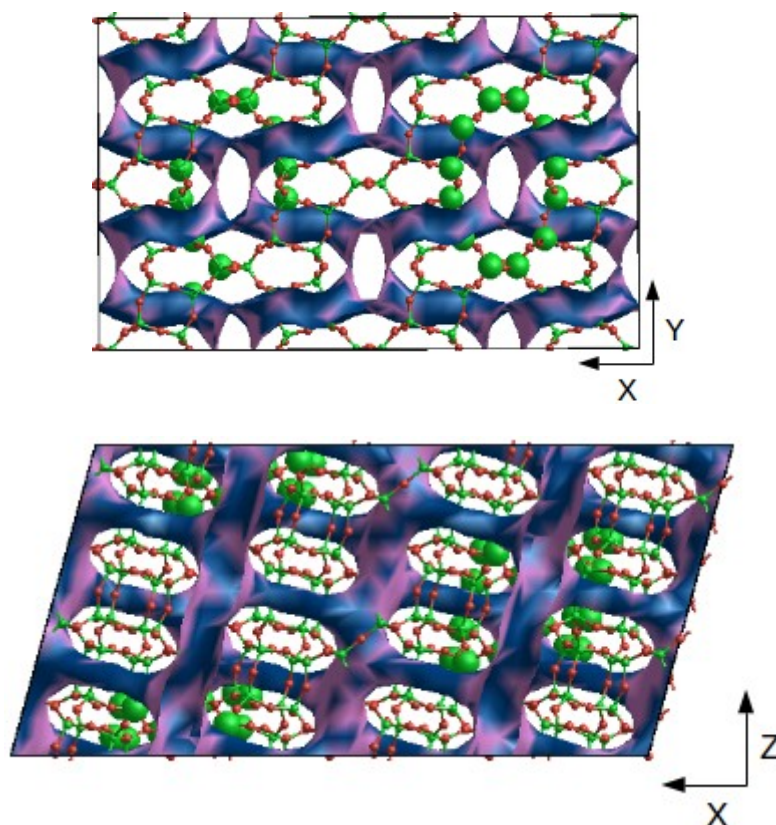


Figura 3.11: Sistema de canales y anillos en la zeolita SOF. (arriba, proyección en XY; abajo, proyección en XZ)

Por último, tenemos la zeolita UWY¹¹⁴ (Figuras 3.12), la cual posee un sistema de canales muy especial. En total hay 5 canales en la estructura, repartidos entre 4 canales de 10 y uno de 12 siendo todos ellos rectilíneos. Esto hace que la UWY tenga el mayor número de canales de todas las estructuras seleccionadas, así como el mayor número de intersecciones.

113 Tang, L.; Shi, L.; Bonneau, C.; Sun, J.; Yue, H.; Ojuva, A.; Lee, B.-L.; Kritikos, M.; Bell, R. G.; Bacsik, Z.; Mink, J.; Zou, X. A zeolite family with chiral and achiral structures built from the same building layer. *Nature Mater.* **2008**, 7, 381-385.

114 Dodin, M.; Paillaud, J.-L.; Lorgouillous, Y.; Caullet, P.; Elkaim, E.; Bats, N. A zeolitic material (IM-20) with a 3D pore system formed by straight 12- and 10-ring channels synthesized with imidazolium derivative as structure directing agent" *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 10221-10223.

3. Resultados

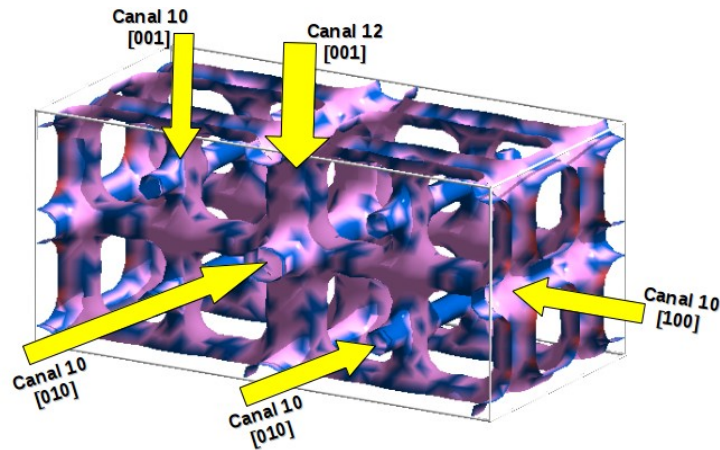


Figura 3.12. Sistema de canales de la UWY.

El canal de 12 se sitúa en la dirección $[001]$ con unas dimensiones de $6.1 \times 7.6 \text{ \AA}$ y es intersectado perpendicularmente por dos canales de 10 en $[100]$ y $[010]$ con dimensiones de $5.4 \times 5.8 \text{ \AA}$ y $5.0 \times 5.7 \text{ \AA}$, respectivamente. La intersección de estos tres canales genera un espacio al que llamaremos “intersección 3” (Figura 3.13) y es la cavidad principal de la zeolita. Sobre los otros, canales de 10, uno discurre paralelo al canal de 12, en la misma dirección $[001]$, con un tamaño de ventana de $5.1 \times 5.8 \text{ \AA}$. El otro canal de 10 está situado en la dirección $[010]$, con unas dimensiones de $5.0 \times 5.0 \text{ \AA}$, lo que lo hace inviable para la difusión de xilenos, debido a su pequeño tamaño. La intersección entre los canales de 10 en $[100]$ y $[001]$ la llamaremos “intersección 1”, mientras que la de los canales en $[010]$ ($5.0 \times 5.0 \text{ \AA}$) y $[100]$ la llamaremos “intersección 2” (Figura 3.13)

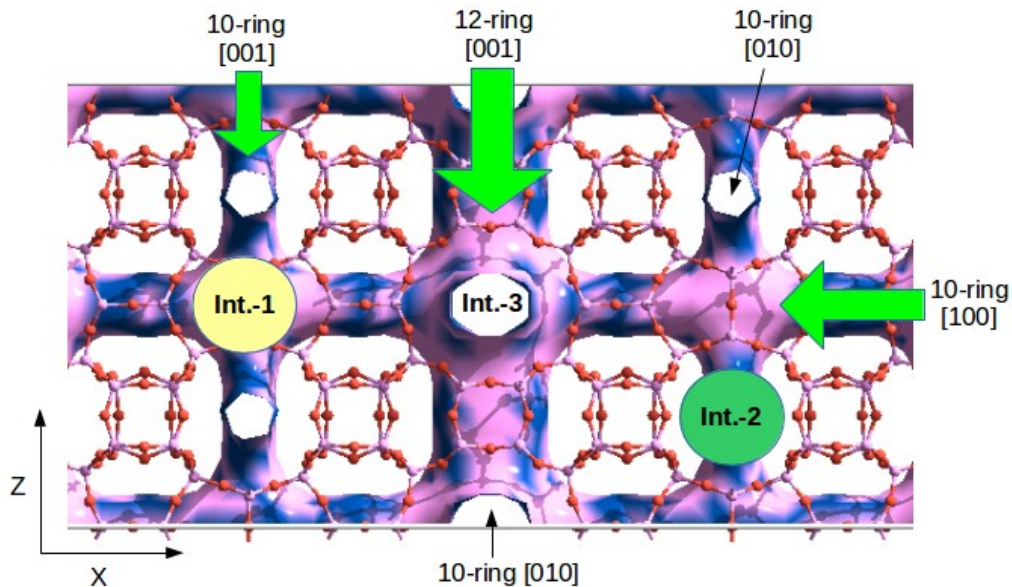


Figura 3.13: Sistema de canales de la zeolita UWY así como las diferentes intersecciones. Las flechas verdes indican la dirección de los canales mientras que las pequeñas flechas negras indican que la dirección del canal es perpendicular a la dirección del plano.

3.2 Zeolitas de 10+12: selección de zeolitas multi-poro

Antes de empezar con las simulaciones, necesitamos definir las características que van a tener nuestros modelos de cálculo. Por un lado, tenemos las dimensiones de las celdas unidades y el número total de átomos así como la cantidad de átomos de Si, expresados como unidades SiO₂ (Tabla 3.5). Por otro lado, hay que conocer las diferentes cantidades de reactivos y productos, así como la ocupación de las celdas unidades y la proporción con el número de átomos de silicio que vamos a utilizar (Tabla 3.6).

Tabla 3.5. Tamaño, parámetros de celda y número de átomos para las 6 estructuras seleccionadas. Lo modelos representados son de pura sílice.

Zeolitas	celda	a	b	c	α	β	γ	Numero de átomos	Unidades SiO ₂
BOG	2×2×2	40.02	47.16	25.33	90	90	90	2304	768
IWR	2×3×2	42.46	39.90	25.35	90	90	90	2016	672
MSE	3×2×2	54.73	36.49	41.11	90	90	90	4032	1344
SFS	3×2×4	42.03	40.05	49.95	90	106	90	4032	1344
SOF	2×3×3	40.66	36.25	30.82	90	105	90	2160	720
UWY	3×3×2	75.33	38.19	23.02	90	90	90	3600	1200

Tabla 3.6. Concentraciones de moléculas orgánicas para cada una de las zeolitas empleadas así como la relación con las unidades SiO₂.

Zeolitas	Concentraciones	Unidades SiO ₂	Número de celdas unidad	Molec/c.u.*	SiO ₂ /Molec. Org.
BOG	C1: 15 TMB + 6 xilenos	768	8	2.6	36.6
	C2: 6 xilenos			0.75	128.0
	C3: 31 TMB + 12 xilenos			0.19	17.8
	C4: 12 xilenos			1.5	64.0
IWR	C1: 15 TMB + 6 xilenos	672	12	1.75	32.0
	C2: 6 xilenos			0.5	112.0
MSE	C1: 15 TMB + 6 xilenos	1344	12	1.75	64.0
	C2: 6 xilenos			0.5	224.0
SFS	C1: 15 TMB + 6 xilenos	1344	24	0.875	64.0
	C2: 6 xilenos			0.25	224.0
SOF	C1: 15 TMB + 6 xilenos	720	18	1.17	34.3
	C2: 6 xilenos			0.33	120.0
UWY	C1: 15 TMB + 6 xilenos	1200	18	1.17	57.1
	C2: 6 xilenos			0.33	200.0
	C3: 21 xilenos			1.17	57.1
	C4: 21 p-xilenos			1.17	57.1

* número de moléculas orgánicas por celda unidad

Una vez establecidos todos los parámetros de las simulaciones y definidos

3. Resultados

todos los sistemas de cálculo, podemos proceder a realizar las dinámicas moleculares.

3.2.1 Coeficientes de difusión, tamaños y formas de anillos

3.2.1.1 Zeolita BOG

Los primeros cálculos se efectuaron usando la zeolita BOG con las dos concentraciones descritas en la Tabla 3.7. Los coeficientes de difusión obtenidos son los descritos a continuación:

Tabla 3.7. Coeficientes de difusión ($10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) de las moléculas de xileno y TMB en la zeolita BOG a una temperatura de 573K para dos tipos de concentraciones diferentes.

Hidrocarburo	Concentraciones	
	Reactivos y Productos ^a	Productos ^b
135-TMB	33*	--
124-TMB	1135	--
123-TMB	169	--
p-xileno	2083	1159
o-xileno	48*	1149
m-xileno	127	976

^a 5 1,2,3-TMB + 5 1,2,4-TMB + 5 1,3,5-TMB + 2 p-xileno + 2 o-xileno + 2 m-xileno

^b 2 p-xileno + 2 o-xileno + 2 m-xileno

* Desplazamientos muy pequeños, así como poca difusividad, se traducen en el llamado fenómeno ELM (Extensive Local Motion).

Lo primero en lo que nos fijamos són los elevados valores de difusión obtenidos para las moléculas 1,2,4-TMB y p-xileno (1135 y 2038, respectivamente), en la concentración de reactivos y productos así como los bajos valores obtenidos para el meta y orto-xileno (127 y 48). Incluso para el caso del o-xileno, se puede apreciar que está experimentando un fenómeno del ELM. La explicación de este comportamiento y de estos valores de difusión se explica por el hecho que la difusión de todas las moléculas se está produciendo a través de los canales de 12 de la BOG, y los TMB están obstaculizando el movimiento de de los isómeros orto- y meta-xileno. Una prueba de ello son los valores obtenidos para la concentración de “solo productos” (Tabla 3.7, columna derecha) en los que no hay presencia de TMB y en donde puede apreciarse un aumento muy significativo de los valores de los coeficientes de difusión para estos isómeros (1149 y 976) pues ya no están entorpecidos por las moléculas de TMB. Asimismo, el p-xileno también ve reducida su movilidad (de 2083 a 1159), ya que ahora debe compartir canal con los otros isómeros.

Sin embargo, la duda surge al preguntarse por que los xilenos no están usando los canales de 10 para difundir. En ambas concentraciones, ninguna de las moléculas de xileno ha hecho uso de los canales de 10, sino que,

incluso sin presencia de TMB, los xilenos siguen difundiendo únicamente por los canales de 12. La respuesta a este fenómeno debemos buscarla en la propia estructura de los canales de la zeolita BOG.

Las dimensiones del canal de 10 en la BOG son de $5.5 \times 5.8 \text{ \AA}$ por lo que nada hace pensar que una molécula de p-xileno (5.1 \AA) no pueda difundir en él. Esto sería cierto si la entrada al canal fuera totalmente perpendicular a la dirección de este, pero en este caso no lo es, como puede verse en la siguiente imagen:

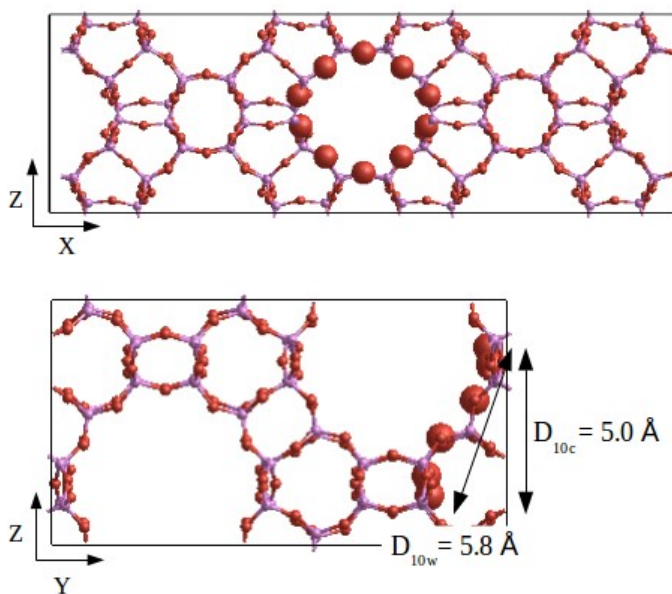


Figura 3.14: Proyecciones de la entrada del canal de 10 en la zeolita BOG en las direcciones [010] (arriba) y [100] (abajo) incluyendo la anchura total de la entrada ($D_{10w} = 5.8 \text{ \AA}$) así como la anchura efectiva de dicha entrada ($D_{10c} = 5.0 \text{ \AA}$).

Si uno observa la sección del canal de 10 desde la dirección [010] la entrada parece perpendicular, pero si observamos esa misma entrada desde la dirección [100] vemos que está inclinada. Teniendo en cuenta que el canal sigue la dirección [010], el diámetro efectivo de esta entrada no es de $5.8 \times 5.5 \text{ \AA}$ sino de $5.0 \times 5.5 \text{ \AA}$, y este diámetro es inferior al de la molécula de p-xileno (5.1 \AA) por lo que esta será incapaz de difundir a través de este canal. Del mismo modo, los isómeros orto- y meta- que poseen tamaños más grandes (5.8 \AA) tampoco podrán difundir. Por este motivo, la difusión de las moléculas de xileno en la zeolita BOG se limita a los canales de 12 y dado que no disponemos de un canal selectivo para las moléculas de p-xileno, esta estructura no es adecuada para nuestros propósitos.

3.2.1.2 Zeolita IWR

La segunda zeolita en ser probada fué la zeolita IWR, obteniendo los siguientes coeficientes de difusión:

3. Resultados

Tabla 3.8. Coeficientes de difusión ($10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) de las moléculas de xileno y TMB en la zeolita IWR a una temperatura de 573K para dos tipos de concentraciones diferentes.

Hidrocarburo	Concentraciones	
	Reactivos y Productos ^a	Productos ^b
135-TMB	4*	--
124-TMB	134	--
123-TMB	25*	--
p-xileno	132	1375
o-xileno	45*	358
m-xileno	21*	696

^a 5 1,2,3-TMB + 5 1,2,4-TMB + 5 1,3,5-TMB + 2 p-xileno + 2 o-xileno + 2 m-xileno

^b 2 p-xileno + 2 o-xileno + 2 m-xileno

* Desplazamientos muy pequeños, así como poca difusividad, se traducen en el llamado fenómeno ELM (Extensive Local Motion).

Un hecho que llama inmediatamente la atención son los bajos valores de difusión obtenidos para los TMB en la simulación con todas las moléculas (Reactivos y productos). En ella podemos observar que, a excepción del 1,2,4-TMB, todas las demás TMB están experimentando fenómenos de ELM. Observando las dimensiones de los canales de 12 la IWR ($5.8 \times 6.8 \text{ \AA}$) las moléculas de TMB no deberían tener tantas dificultades de movimiento pero, como ya pasó con el caso de la BOG, la estructura de la zeolita posee detalles que no siempre están contemplados en las tablas. En el caso de la IWR, este detalle consiste en una cavidad perpendicular a la dirección del canal de 12 en [001] (Figura 3.15) lo suficientemente grande como para que las moléculas experimenten una fuerte adsorción y disminuya su difusión.

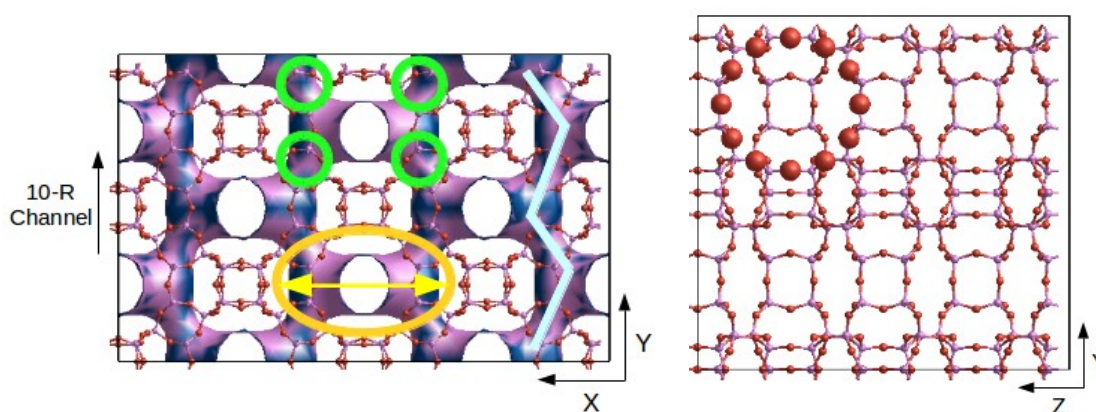


Figura 3.15: (izquierda) Zeolita IWR vista en al dirección [001]. La elipse amarilla señala la cavidad perpendicular al canal de 12 en [100], mientras que los círculos verdes representan las conexiones entre las cavidades. Finalmente, la línea azul muestra el el canal de 10 en [010]. (derecha) vista de la cavidad en la dirección [100].

La razón por la que isómero 1,2,4-TMB no experimenta dicha disminución de su difusión, es porque su estructura es la más parecida al p-xileno, y eso le permite seguir difundiendo por el canal de 12 sin sufrir tanto los efectos de adsorción de la cavidad.

Por otro lado, los xilenos, en el caso de la simulación con reactivos y productos, también experimentan fenómenos de ELM, a excepción de p-xileno, mientras que en el caso de haber ausencia de TMB, podemos apreciar un incremento significativo en sus coeficientes de difusión. Eso quiere decir que los xilenos están siendo obstaculizados por los TMB “retenidos” en las intersecciones y que, cuando estos no están presentes en la estructura, pueden difundir con normalidad. Eso también implica que los xilenos no usan el canal de 10 en [101] para difundir, como alternativa al canal de 12, la pregunta es ¿por que?

Si analizamos en tamaño del canal de 10 ($4.6 \times 5.3 \text{ \AA}$) vemos que es inviable para la difusión de los isómero orto- y meta-, pero no para el isómero para-, que es el de menor tamaño (5.1 \AA). Sin embargo, la razón de la poca difusión en ese canal no viene dado por el tamaño de ventana sino porque no hay “realmente” un canal de 10 en la dirección [101], sino más bien una sucesión de ventanas entre las diferentes cavidades antes mencionadas (Figura 3.15). Este hecho es el que provoca que no detectemos ningún tipo de difusión en la dirección del canal de 10 en [010].

3.2.1.3 Zeolita MSE

El caso de la zeolita MSE presenta bastantes similitudes con el de la IWR, al menos, en lo que a coeficientes de difusión se refiere.

Tabla 3.9. Coeficientes de difusión ($10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) de las moléculas de xileno y TMB en la zeolita MSE a una temperatura de 573K para dos tipos de concentraciones diferentes.

Hidrocarburo	Concentraciones	
	Reactivos y Productos ^a	Productos ^b
135-TMB	3*	--
124-TMB	194	--
123-TMB	10*	--
p-xileno	7*	479
o-xileno	8*	243
m-xileno	2*	188

^a 5 1,2,3-TMB + 5 1,2,4-TMB + 5 1,3,5-TMB + 2 p-xileno + 2 o-xileno + 2 m-xileno

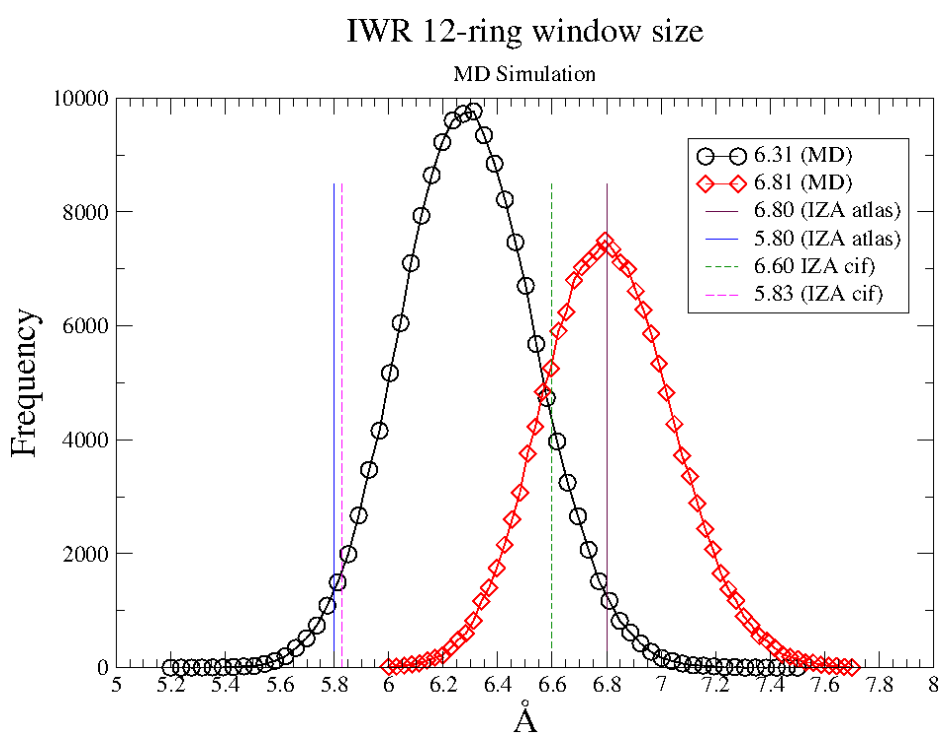
^b 2 p-xileno + 2 o-xileno + 2 m-xileno

* Desplazamientos muy pequeños, así como poca difusividad, se traducen en el llamado fenómeno ELM (Extensive Local Motion).

Al igual que en caso de la IWR, en la concentración con todas las moléculas (Reactivos y productos) se observa un fenómeno de ELM generalizado, con

3. Resultados

la ligera excepción, otra vez, del isómero 1,2,4-TMB. Este comportamiento no deja de resultar extraño, y más si comparamos los valores del tamaño del anillo de 12 para la MSE y la IWR (Tabla 3.4) en donde puede apreciarse que la primera ($6.4 \times 6.8 \text{ \AA}$) posee un mayor diámetro que la segunda ($5.8 \times 6.8 \text{ \AA}$). Sin embargo, el comportamiento observado tiene su explicación analizando el tamaño del anillo de 12 a lo largo de la simulación, tanto para la MSE como para la IWR (Figura 3.16). Si hacemos eso, nos damos cuenta que, durante la simulación, este hecho se invierte, teniendo la MSE un tamaño de anillo de 12 menor ($6.3 \times 6.5 \text{ \AA}$) que el de la IWR ($6.3 \times 6.8 \text{ \AA}$). Por este motivo la difusión de los TMB en la MSE es parecida a la difusión en la IWR.



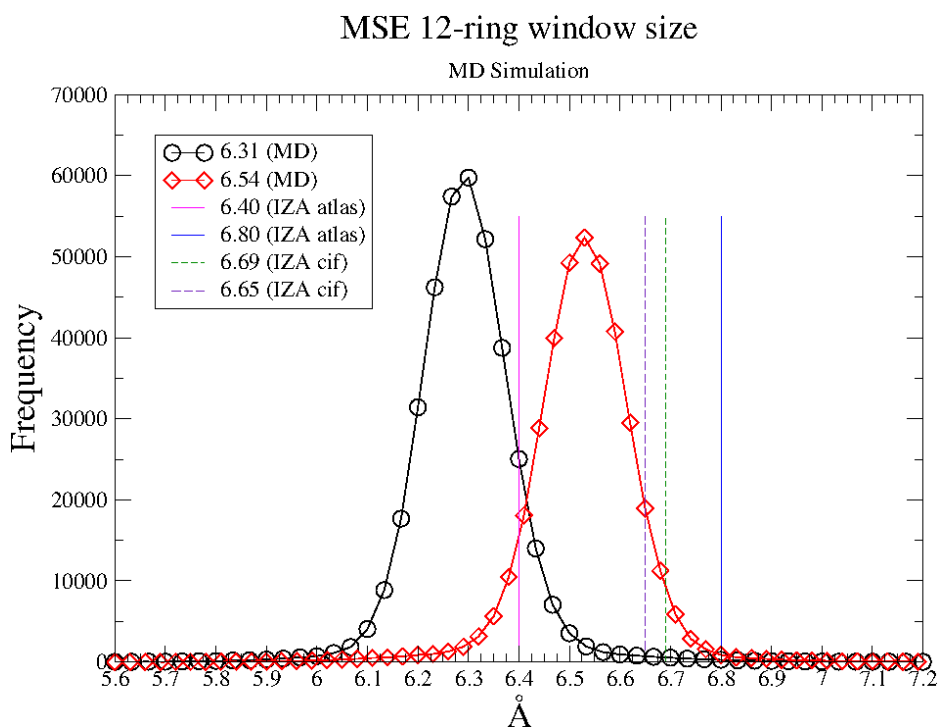


Figura 3.16. Distribución de tamaños de poro para los canales de 12 en la MSE (arriba(y en la IWR (abajo). Los círculos y diamantes representan los valores de la simulación de dinámica molecular, las líneas continuas muestran los valores experimentales (IZA-Atlas) y las líneas discontinuas representan las dimensiones ideales (IZA-Cif).

Si nos centramos ahora en los xilenos, observamos dos situaciones bien diferenciadas si hay o no presencia de moléculas de TMB. En el primer caso, todos los isómeros de xileno experimentan un claro caso de ELM (Figura 3.17) con un desplazamiento prácticamente nulo desde sus posiciones iniciales.

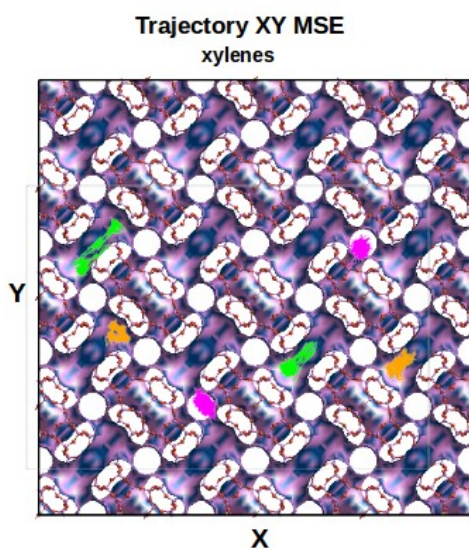


Figura 3.17. Trayectoria YX de las moléculas de xileno en la simulación con Reactivos y productos. Código de colores: púrpura, p-xileno; verde, o-xileno; naranja, m-xileno.

Por otro lado, en el caso de ausencia de moléculas de TMB, los coeficientes

3. Resultados

de difusión de los xilenos se incrementan de forma significativa, ya que la difusión se da en los canales de 12 en la dirección [001], ahora libres de las voluminosas moléculas de TMB (Figura 3.18).

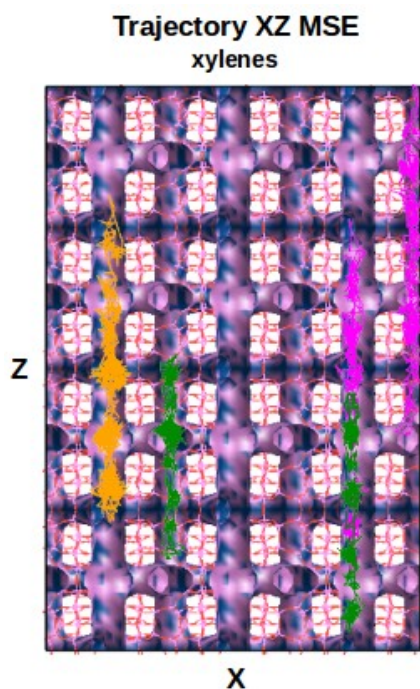


Figura 3.18. Trayectoria de las moléculas de xileno en la simulación con solo productos. Código de colores: púrpura, p-xileno; verde, o-xileno; naranja, m-xileno.

Pero, aún experimentando este incremento en la difusividad de los xilenos, puede verse claramente como el único canal empleado para dicha difusión es el de 12, con ausencia absoluta de difusión en los canales de 10. La razón de esta ausencia tiene su origen en la propia estructura de la MSE, donde los canales de 10 conforman un hexágono distorsionado (Figura 3.19) donde la difusión está sujeta a cambios de dirección bastante severos, que restan capacidad de difundir por ese camino.

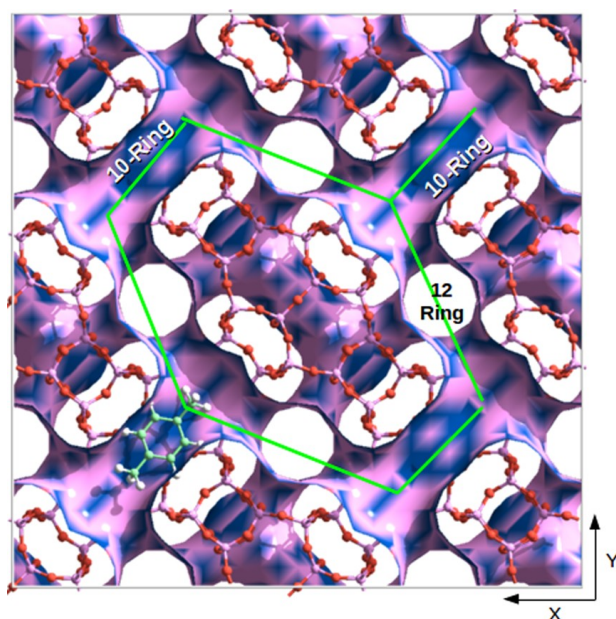


Figura 3.19. Camino hexagonal que forman los distintos canales de 10 en la zeolita MSE, visto desde la dirección de los canales de 12 en [001].

Además, el tamaño del anillo de 10 que da acceso al sistema de canales es demasiado pequeño ($4.9 \times 5.2 \text{ \AA}$) como para que una molécula de xileno pueda introducirse en él. Por estas dos razones, el único camino que pueden tomar los xilenos es a través de los canales de 12 y, en caso de presencia de otras moléculas, como los TMB, su movilidad se verá seriamente afectada. Finalmente, y tras todo lo expuesto anteriormente, podemos asegurar que la MSE no es la estructura que estamos buscando, ya que carece de un sistema selectivo de canales de 10 para las moléculas de p-xileno.

3.2.1.4 Zeolita SFS

Observando los coeficientes de difusión obtenidos en la zeolita SFS, para el caso de la simulación con reactivos y productos, es fácil apreciar que ninguna de las moléculas orgánicas muestra algún signo de difusión. Todas parecen estar experimentando un claro caso de ELM, afectando por igual a los voluminosos TMB y a los xilenos. Por el contrario, en el caso de la simulación en que solo los xilenos son considerados, el cambio es bastante notable, mostrando que los tres isómeros difunden sin problemas (Tabla 3.10).

3. Resultados

Tabla 3.10. Coeficientes de difusión ($10^{-8} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) de las moléculas de xileno y TMB en la zeolita SFS a una temperatura de 573 K para dos tipos de concentraciones diferentes.

Hidrocarburo	Concentraciones	
	Reactivos y Productos ^a	Productos ^b
135-TMB	46*	--
124-TMB	87*	--
123-TMB	78*	--
p-xileno	39*	205
o-xileno	14*	202
m-xileno	1*	456

^a 5 1,2,3-TMB + 5 1,2,4-TMB + 5 1,3,5-TMB + 2 p-xileno + 2 o-xileno + 2 m-xileno

^b 2 p-xileno + 2 o-xileno + 2 m-xileno

* Desplazamientos muy pequeños, así como poca difusividad, se traducen en el llamado fenómeno ELM (Extensive Local Motion).

Hablando de los TMB, resulta algo extraño que muestren tan poca difusión, siendo el canal de 12 lo suficientemente grande ($5.8 \times 8.4 \text{ \AA}$) como para permitir una buena difusión de estas moléculas a través de él. La única explicación es que las moléculas de TMB se estén entorpeciendo las unas a las otras, por lo que ven limitado su movimiento a través del canal.

Si nos centramos ahora en el análisis de las moléculas de xileno, en la simulación con reactivos y productos, las trayectorias (Figura 3.20) nos revelan que únicamente están difundiendo por el canal de 12. Eso implica que tienen que lidiar con las otras moléculas de TMB, haciendo casi imposible que puedan difundir correctamente.

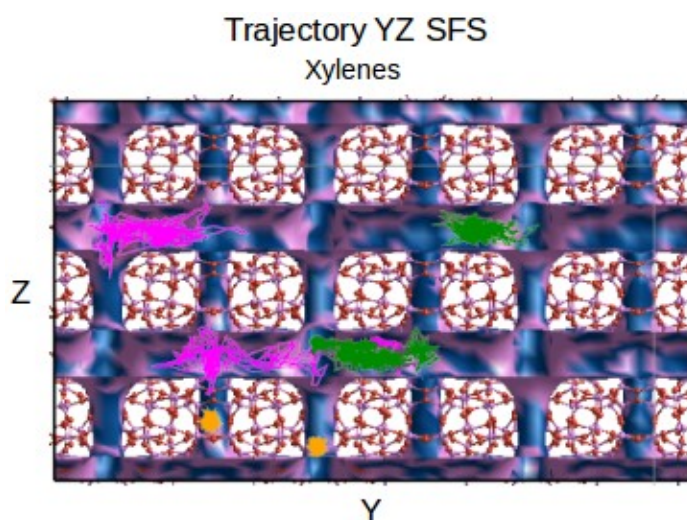


Figura 3.20. Trayectoria de las moléculas de xileno en la simulación con reactivos y productos. Código de colores: púrpura, p-xileno; verde, o-xileno; naranja, m-xileno.

Nuevamente surge la pregunta de por qué los xilenos no están usando el

canal de 10 en la dirección [001], cuyas dimensiones ($5.1 \times 5.5 \text{ \AA}$) deberían ser suficientes para permitir una difusión selectiva del p-xileno. La respuesta vuelve a estar (al igual que en el caso de BOG) en el ángulo que adopta la entrada al canal de 10 respecto a la dirección perpendicular del mismo (Figura 3.21).

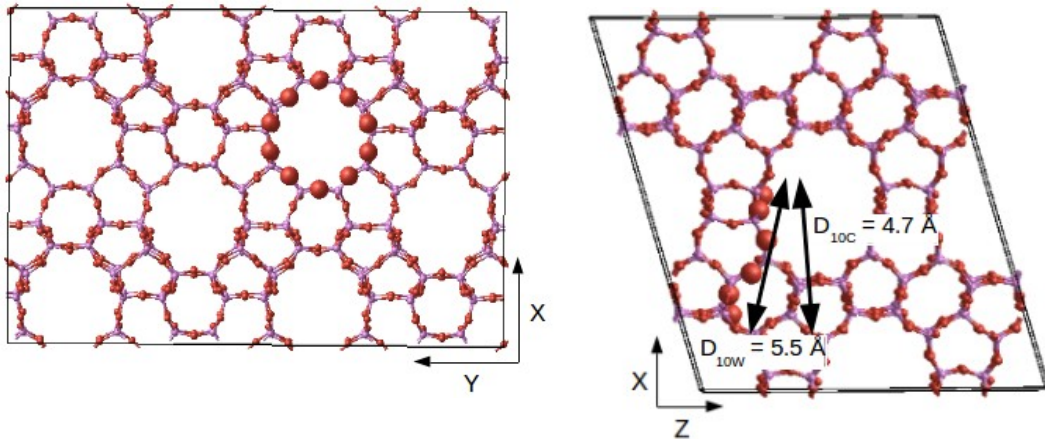


Figura 3.21. Proyecciones de la entrada del canal de 10 en la zeolita SFS en las direcciones [001] (izquierda) y [010] (derecha) incluyendo la anchura total de la entrada ($D_{10w} = 5.5 \text{ \AA}$) así como la anchura efectiva de dicha entrada ($D_{10c} = 4.7 \text{ \AA}$).

Lo que parece ser una entrada con un diámetro de 5.5 \AA , resulta tener, en realidad, un diámetro efectivo de 4.7 \AA , siendo esta anchura insuficiente para permitir la difusión de cualquiera de los isómeros del xileno, incluido el p-xileno (5.1 \AA).

Por otro lado, en la simulación sin TMB, los xilenos pueden difundir libremente por el canal de 12, como puede apreciarse en las trayectorias. Curiosamente, el m-xileno presenta un coeficiente de difusión que es más del doble que el de los otros isómeros (456 m-xileno, 202 o-xileno, 205 p-xileno). La razón de que esto suceda tiene que ver con las cavidades formadas por las intersecciones de los canales, donde el p- y el o-xileno pasan más tiempo que no el isómero meta-. (Figura 3.22).

3. Resultados

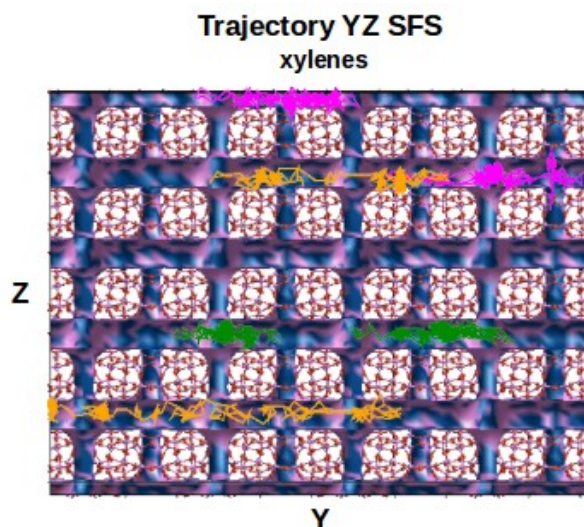


Figura 3.22. Trayectoria de las moléculas de xileno en la simulación con solo productos. Código de colores: púrpura, p-xileno; verde, o-xileno; naranja, m-xileno.

Al igual que en casos anteriores, la falta de un canal de 10 selectivo para el p-xileno impide que esta estructura sea un buen candidato para la reacción de transalquilación de tolueno con trimetilbenceno.

3.2.1.5 Zeolita SOF

La zeolita SOF se caracteriza por las grandes dimensiones de su canal de 12 en la dirección [001] ($9.7 \times 4.4 \text{ \AA}$). A pesar de que una de las dimensiones tiene un tamaño bastante pequeño (4.4 \AA) la difusión en este canal no se ve afectada, tal y como muestran los valores obtenidos para los coeficientes de difusión en el caso de los TMB (Tabla 3.11).

Tabla 3.11. Coeficientes de difusión ($10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) de las moléculas de xileno y TMB en la zeolita SOF a una temperatura de 573 K para dos tipos de concentraciones diferentes.

Hidrocarburo	Concentraciones	
	Reactivos y Productos ^a	Productos ^b
135-TMB	401	--
124-TMB	498	--
123-TMB	360	--
p-xileno	26*	17681
o-xileno	6*	12666
m-xileno	10*	8659

^a 5 1,2,3-TMB + 5 1,2,4-TMB + 5 1,3,5-TMB + 2 p-xileno + 2 o-xileno + 2 m-xileno

^b 2 p-xileno + 2 o-xileno + 2 m-xileno

* Desplazamientos muy pequeños, así como poca difusividad, se traducen en el llamado fenómeno ELM (Extensive Local Motion).

Este hecho se refuerza con el análisis de tamaño de poro hecho durante la simulación (Figura 3.23), en que puede verse como las dimensiones del canal de 12 se reducen significativamente en uno de los ejes y se incrementa ligeramente en el otro ($9.38 \times 4.50 \text{ \AA}$).

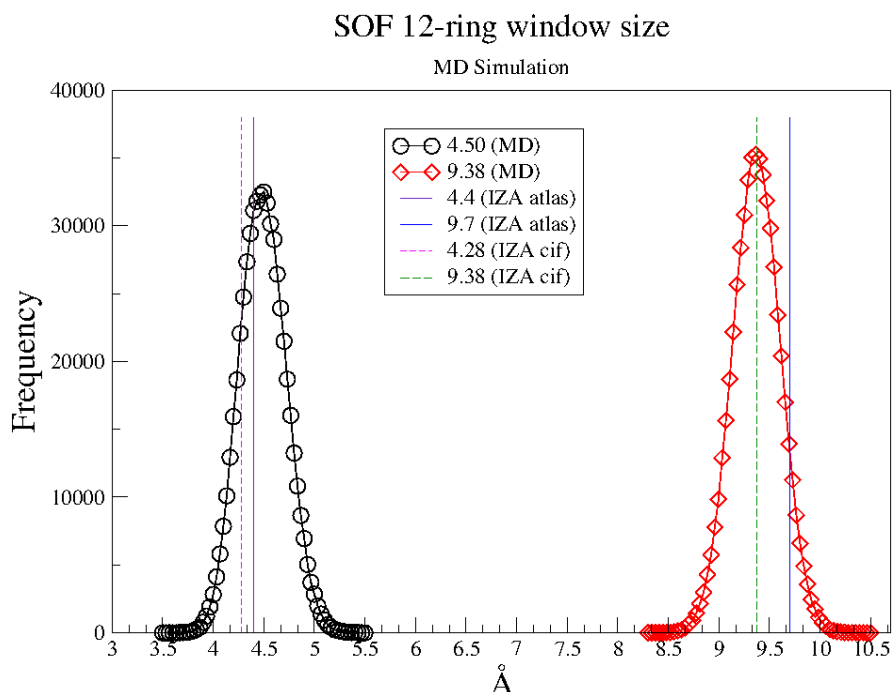


Figura 3.23. Distribución de tamaños de poro para los canales de 12 en la SOF. Los círculos y diamantes representan los valores de la simulación de dinámica molecular, las líneas continuas muestran los valores experimentales (IZA-Atlas) y las líneas discontinuas representan las dimensiones ideales (IZA-Cif).

Si pasamos ahora a hablar de los xilenos, en el caso de la simulación con reactivos y productos, podemos ver claramente por sus valores de difusión que están experimentando un comportamiento de ELM ya que prácticamente no se desplazan de sus posiciones iniciales (Figura 3.24)

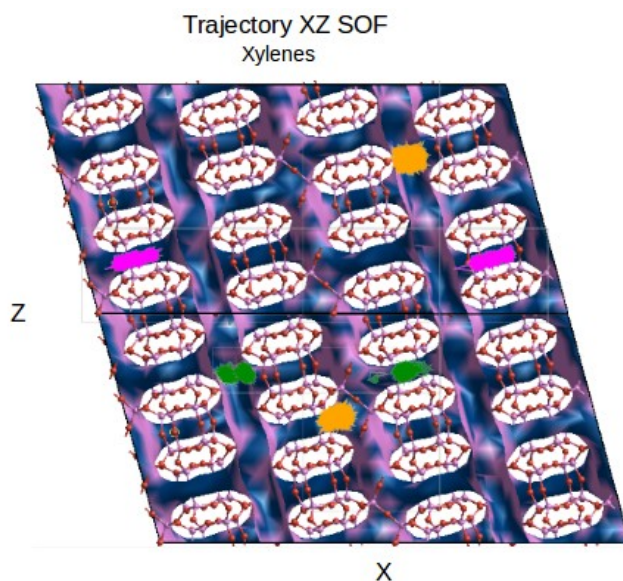


Figura 3.24. Trayectoria ZX de los xilenos en la SOF en la simulación con reactivos y productos. Código de colores: púrpura, p-xileno; verde, o-xileno; naranja, m-xileno.

3. Resultados

También podemos observar como algunas moléculas parecen “atrapadas” en los canales de 10, siendo incapaces de cruzar al canal de 12 o bien de seguir difundiendo por los mismos canales de 10. Sin embargo, si uno observa los valores de difusión de todos los xilenos en el caso de ausencia de moléculas de TMB, se aprecia un aumento gigantesco de los coeficientes de difusión. Como siempre, la explicación a estos comportamientos puede encontrarse analizando la estructura. En el caso de la SOF, los canales de 10 ocultan una entrada compuesta por un anillo de 9 (Figura 3.25), que estrecha el canal hasta unas dimensiones demasiado pequeñas para permitir la difusión de los xilenos ($4.2 \times 4.5 \text{ \AA}$).

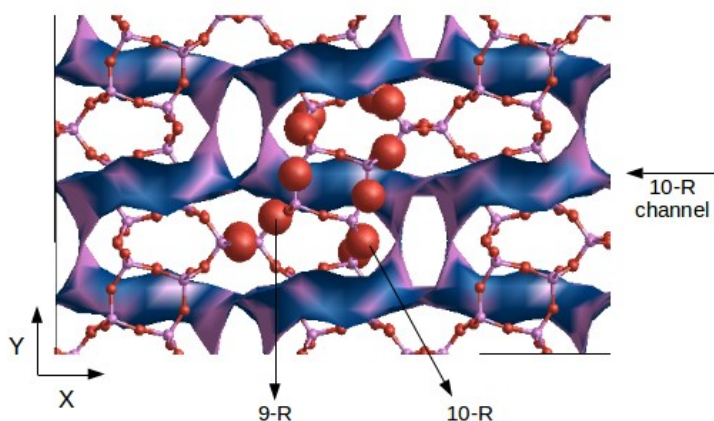


Figura 3.25. Representación de los canales de 10 en la zeolita SOF en la proyección YX. Las bolas rojas representan los anillos de 10 y 9, respectivamente.

Este hecho, impide la difusión de las moléculas de xileno en los canales de 10, ya que no pueden introducirse en dichos canales. Sin embargo, en el caso de la simulación con reactivos y productos, se colocaron inicialmente algunas moléculas dentro de los canales de 10, para ver si con la vibración de la estructura, se creaba un espacio suficiente en la ventana que les permitiera salir. El resultado, como hemos visto anteriormente en la Tabla 3.11, fue negativo. A causa de este hecho, las moléculas de xileno se ven forzadas a difundir, exclusivamente, por los canales de 12 (Figura 3.26) y, en el caso de encontrarse en presencia de moléculas de TMB, su difusión se ve drásticamente reducida, al ser los TMB mucho más lentos que los xilenos y ocupar más espacio dentro del canal de 12. Obviamente, en el momento que los xilenos són los únicos en difundir por la SOF, su difusión en el canal de 12 hace que obtengan unos coeficientes de difusión tan elevados.

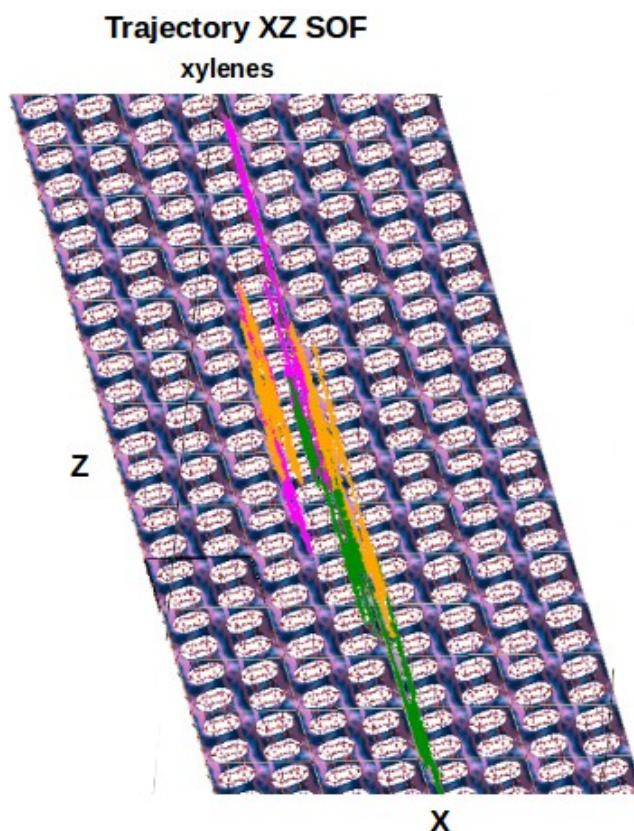


Figura 3.26. Trayectoria ZX de los xilenos en la SOF en la simulación con solo productos. Código de colores: púrpura, p-xileno; verde, o-xileno; naranja, m-xileno.

Al igual que otras zeolitas anteriores, el carecer de un canal de 10 selectivo para la difusión de xilenos, hace que esta estructura no sea adecuada para nuestros propósitos.

3.2.1.6 Zeolita UWY

Por último, llegamos a la zeolita UWY, que posee el mayor número de canales de 10 (4) de entre todas las estructuras probadas con anterioridad (Tabla 3.4), si bien uno de ellos, en la dirección [010], no es apto para la difusión de nuestros productos, debido a sus pequeñas dimensiones ($5.0 \times 5.0 \text{ \AA}$). Aún así, la UWY nos proporciona 3 canales de 10 y uno de 12, siendo todos ellos de tipo rectilíneo.

Con respecto a los coeficientes de difusión obtenidos para la UWY en el caso de la simulación con reactivos y productos, nos encontramos con que todos los TMB presentan un comportamiento de tipo ELM (Tabla 3.12).

3. Resultados

Tabla 3.12. Coeficientes de difusión ($10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) de las moléculas de xileno y TMB en la zeolita UWY a una temperatura de 573 K para dos tipos de concentraciones diferentes.

Hidrocarburo	Concentraciones	
	Reactivos y Productos ^a	Productos ^b
135-TMB	60*	--
124-TMB	90*	--
123-TMB	51*	--
p-xileno	45*	275
o-xileno	105	158
m-xileno	110	269

^a 5 1,2,3-TMB + 5 1,2,4-TMB + 5 1,3,5-TMB + 2 p-xileno + 2 o-xileno + 2 m-xileno

^b 2 p-xileno + 2 o-xileno + 2 m-xileno

* Desplazamientos muy pequeños, así como poca difusividad, se traducen en el llamado fenómeno ELM (Extensive Local Motion).

Este hecho llama la atención, ya que el canal de 12, que es por donde difunden los TMB, es lo suficientemente grande como para permitir una buena difusión de todos los isómeros de TMB. Además dada la forma rectilínea del canal, las moléculas tampoco se ven obligadas a realizar ningún cambio de dirección que pueda restarles capacidad de difundir. Lo que ocurre viene relacionado con otra característica de la UWY, y es que posee la cavidad con mayor tamaño (con respecto a las otras estructuras anteriores) formada por la intersección de canales. Este hecho implica que las moléculas de TMB pasen más tiempo en las intersecciones, ya que pueden adsorberse con más facilidad (Figura 3.27).

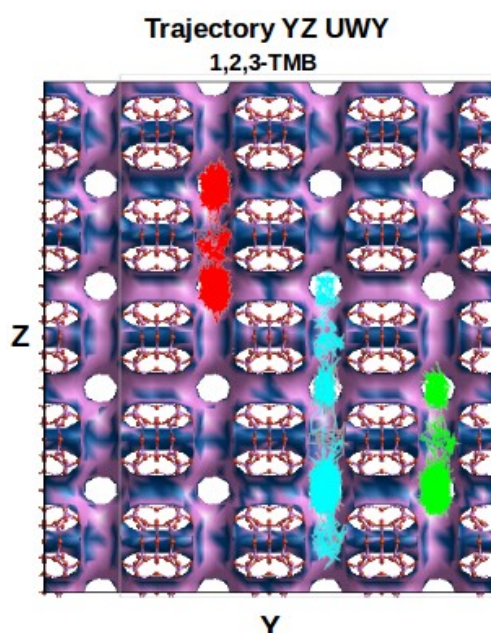


Figura 3.27. Trayectoria de las moléculas del isómero 1,2,3-TMB en la UWY en la simulación con reactivos y productos.

Por el contrario, si hablamos de los xilenos, los resultados de los coeficientes de difusión revelan que solo el p-xileno muestra ese comportamiento (45), a diferencia del orto- y el meta-, que difunden sin aparentes dificultades (105, 110). Analizando las trayectorias (Figura 3.28) podemos observar que el p-xileno difunde por los canales de 10 en [100], lo que le resta movilidad, mientras que el o-xileno y el m-xileno, lo hacen por los canales de 12 en [001] y de 10 en [010].

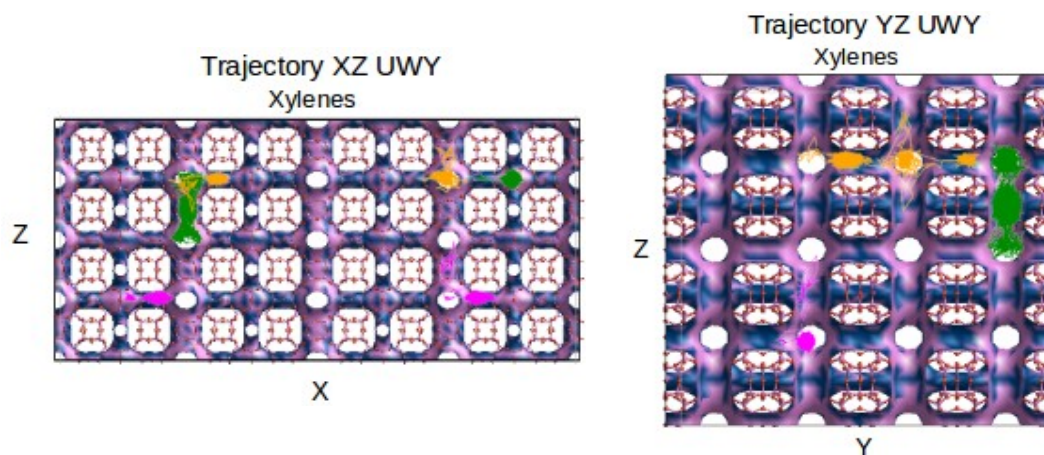


Figura 3.28. Trayectoria de las moléculas de xileno en una simulación con reactivos y productos. Código de colores: púrpura, p-xileno; verde, o-xileno; naranja, m-xileno.

Pero lo realmente interesante viene al analizar el comportamiento de los xilenos en la simulación donde no hay presencia de TMB. Como hemos visto antes, hay un claro incremento en los coeficientes de difusión de todos ellos, en especial del p-xileno, que pasa de tener el valor más bajo a tener el más alto de los tres isómeros. Como ha sucedido en anteriores ocasiones, la ausencia de TMB facilita mucho la difusión de los xilenos que están en el canal de 12, ya que se mueven sin oposición. Sin embargo, lo que llama la atención en esta simulación es por donde están difundiendo los isómeros. Mientras que el o- y el m-xileno centran su difusión en el canal de 12, el p-xileno apenas lo utiliza y muestra signos de difusión en el canal de 10 en la dirección [100] (Figura 3.29).

3. Resultados

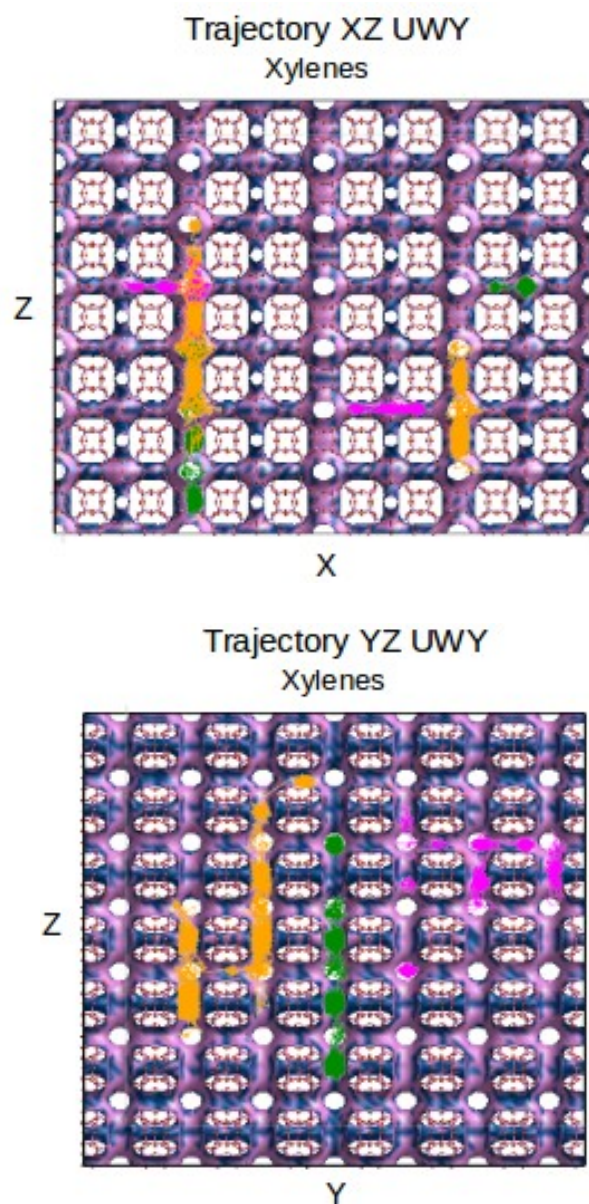


Figura 3.29. Trayectoria de las moléculas de xileno en la zeolita UWY en la simulación con solo productos. Código de colores: púrpura, p-xileno; verde, o-xileno; naranja, m-xileno

Si tenemos en cuenta las dimensiones de este canal de 10 ($5.4 \times 5.8 \text{ \AA}$) es evidente que el p-xileno posee un tamaño suficiente (5.1 \AA) para poder difundir en él. Los otros isómeros, por otro lado, tienen unas dimensiones que coinciden con la anchura del canal (5.8 \AA) por lo que tienen serias dificultades para poder entrar y difundir a través de él. Aún así, observando las trayectorias del o- y m-xileno, puede observarse lo que parecen intentos de difusión en la dirección [100] pero son muy pequeños en comparación con el p-xileno.

Con la intención de verificar que este comportamiento no es fruto del efecto

de los TMB o de la posición inicial de las moléculas de p-xileno en la simulación, realizamos dos simulaciones más sin la presencia de TMB. En un primer caso usamos 21 xilenos, distribuidos en 3 grupos de 7 moléculas de cada isómero (Figura 3.30), y en el segundo caso, empleamos la misma cantidad total de moléculas, pero solo de p-xileno (Figura 3.31).

Los resultados obtenidos en la primera simulación (Figura 3.28) confirman el comportamiento del p-xileno observado anteriormente, e incluso se observan atisbos de difusión en la dirección [010] donde hay otro de los canales de 10. Este hecho no es de extrañar ya que este canal posee unas dimensiones de $5.4 \times 5.8 \text{ \AA}$ lo que lo hacen apto para la difusión del p-xileno. Pero sin duda lo que es un hecho destacable es que sin la presencia de TMB ocupando los canales de 12, el p-xileno siga teniendo preferencia por el canal de 10 en [100].

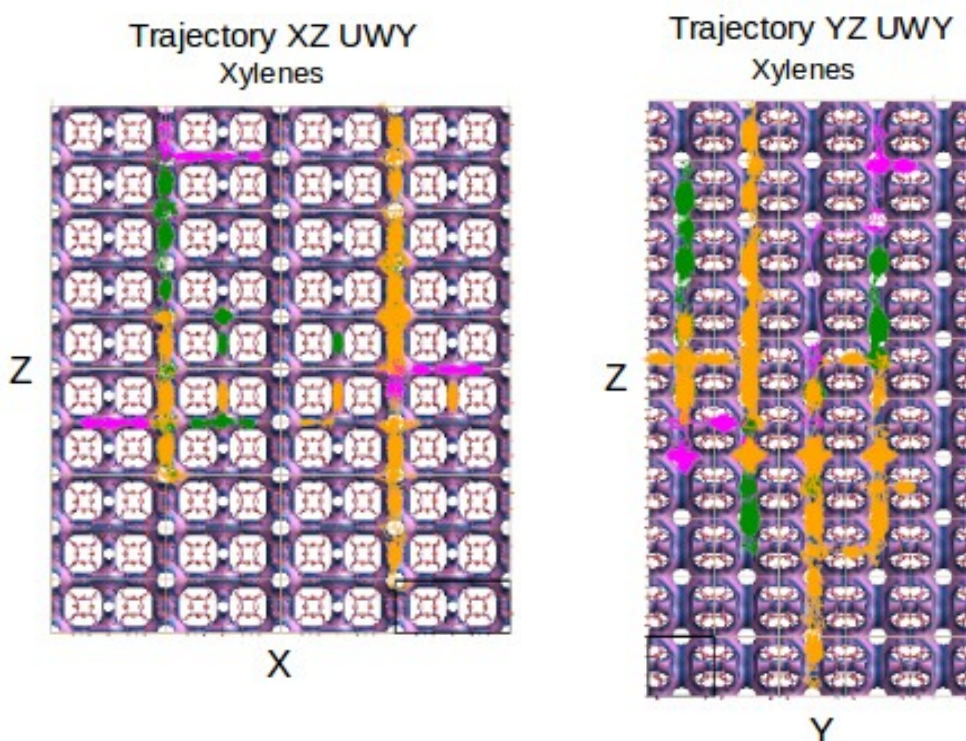


Figura 3.30. Trayectoria de las moléculas de xileno en la zeolita UWY en una simulación con solo productos (7 p-xilenos, 7 o-xilenos y 7 m-xilenos). Código de colores: púrpura, p-xileno; verde, o-xileno; naranja, m-xileno.

De la misma manera, se mantiene la preferencia del o- y del m-xileno por el canal de 12, si bien es cierto que puede apreciarse con más claridad algo de difusión en el canal de 10 en [100]. También puede verse como el m-xileno también usa el canal de 10 en [101], con más frecuencia que el p-xileno. Teniendo en cuenta que tanto el m- como el o-xileno poseen unas dimensiones al límite de la anchura de este canal (5.8 \AA), no es de esperar una gran difusión a través del mismo, y que las muestras que vemos sean fruto de la vibración asociada a la temperatura, que provoque un ensanchamiento temporal del canal, permitiendo que puedan introducirse

3. Resultados

moléculas como el o- y el m-xileno.

En la segunda simulación con 21 p-xilenos, sí que puede apreciarse mucha más difusión del p-xileno en los canales de 12 (Figura 3.31), lo que no es nada extraño al haber muchas más moléculas en posiciones diferentes. También pueden verse más muestras de difusión en el canal de 10 en [010], hecho bastante lógico si tenemos en cuenta las dimensiones de ese canal ($5.4 \times 5.8 \text{ \AA}$). Del mismo modo, la difusión por el canal en [100] sigue estando presente, y de hecho es mayor que en el canal en [101].

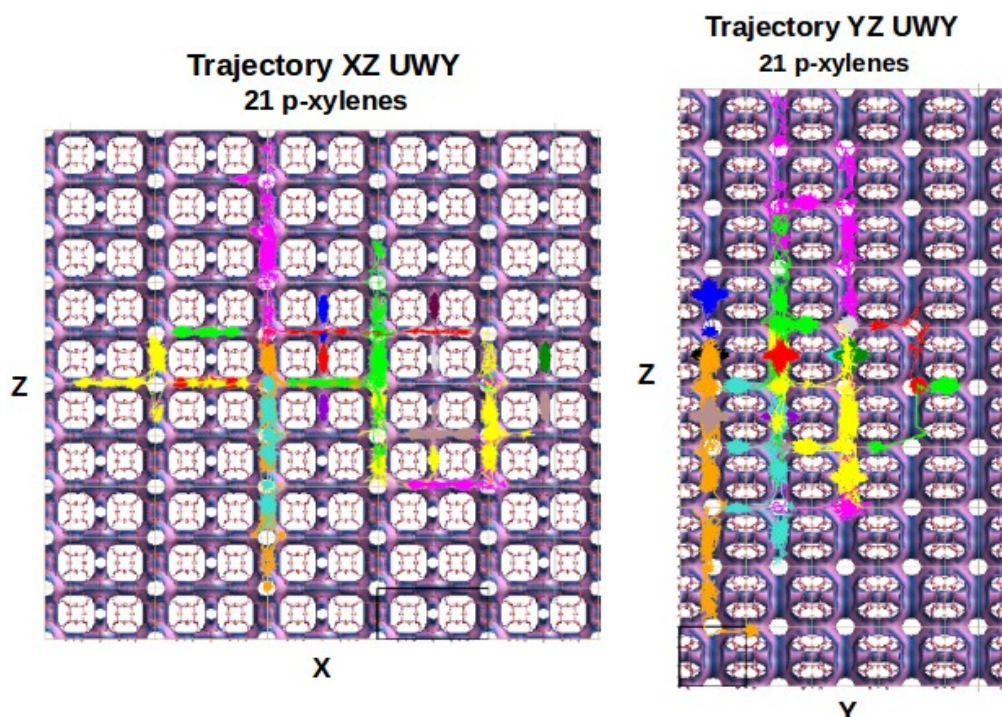


Figura 3.31. Trayectoria de las moléculas de p-xileno en la zeolita UWY en una simulación con 21 p-xilenos.

Así pues, tenemos que en un escenario donde reactivos y productos están presentes dentro de la UWY, solo el p-xileno muestra señales de difusión en un canal de 10, mientras que los otros isómeros limitan su difusión casi en exclusiva al canal de 12. Asimismo, se ha comprobado que incluso en un caso con ausencia de TMB, el p-xileno, si bien difunde por el canal de 12, también sigue utilizando canales de 10, tanto en la dirección [100] como en la [010]. La difusión de los isómeros orto- y meta- se ve limitada al canal de 12 por las dimensiones de los canales de 10, si bien es cierto que debido a las vibraciones de la estructura durante la simulación pueden hacer alguna incursión en dichos canales.

Tenemos, entonces, que la UWY posee un sistema de canales de 10 *realmente* selectivo para la difusión de p-xileno. Principalmente el canal situado en la dirección [100] pero también puede llegar a usar el situado en la dirección [010]. Al mismo tiempo es una estructura que posee canales de 12 por donde pueden difundir sin problemas los TMB y la intersección de

los canales genera una cavidad que podría albergar la formación de los diferentes estados de transición para la reacción de transalquilación de tolueno con trimetilbencenos.

3.2.2 Conclusiones

En este capítulo hemos estudiado la difusión y comportamiento de varias moléculas orgánicas relevantes en la reacción de transalquilación de trimetilbenceno con tolueno, tales como los 1,2,3-, 1,2,4, y 1,3,5-TMB, y los tres isómeros del xileno, o-, m-, y p-xileno. Del mismo modo, se ha realizado una búsqueda de estructuras zeolíticas con anillos de 10 y de 12 con el objetivo de encontrar una que sea selectiva para la difusión de p-xileno.

Tras realizar simulaciones sobre 6 estructuras: BOG, MSE, IWR, SFS, SOF y UWY, hemos podido comprobar que la mayoría han resultado poco adecuadas para nuestro propósito. Los anillos de 10 de las zeolitas BOG y SFS no están orientados perpendicularmente a la dirección del canal, lo cual hace disminuir efectivamente las dimensiones de este e impiden una correcta difusión de los p-xilenos. La zeolita IWR, no posee realmente un sistema de canales de 10, sino que más bien son pequeñas conexiones entre las cavidades a lo largo de los canales de 12. Dichas cavidades contribuyen a "atrapar" a las moléculas de TMB, más voluminosas, impidiendo su difusión. El caso de la zeolita MSE presenta una curiosidad estructural muy interesante, aunque desafortunadamente sin ningún beneficio para nosotros. El sistema de canales de 10 forma una red hexagonal por la que la difusión de moléculas como el p-xileno resulta muy dificultosa. Los cambios pronunciados de dirección a lo largo de los vértices de ese "hexágono" crean muchas dificultades al p-xileno que, al ser el más "largo" de los 3 isómeros, no puede girar bien para seguir el camino del canal. La zeolita SOF demostró contener anillos de 9 adyacentes (en el mismo canal) a los anillos de 10, lo cual impedía el acceso de cualquier tipo de molécula de xileno al canal de 10. Finalmente la zeolita UWY ha resultado ser la candidata que mejor se adecuaba a nuestros criterios, al poseer un sistema de canales de 10 bastante extenso, con los anillos perpendiculares a las direcciones de los canales y todos con forma rectilínea. Para el caso particular del p-xileno, este ha demostrado difundir por los canales de 10 de forma preferente a los otros isómeros, que es lo que estábamos buscando. Los otros isómeros del xileno, muestran una difusión mayoritaria por el canal de 12, a pesar de haber indicios de difusión por algún canal de 10. La buena difusión de los TMB por los canales de 12 nos animan a pensar que la formación de los estados de transición entre los toluenos y los TMB puede darse en las intersecciones de los canales de 10 y 12.

3.3- La zeolita UWY

Llegados a este punto, y habiendo encontrado una zeolita cuyas propiedades estructurales se ajustan mejor para la reacción de transalquilación de tolueno

3. Resultados

con trimetilbenceno, es hora de iniciar la fase final de la presente tesis doctoral. Por la relevancia de esta zeolita, hemos decidido modelizarla, no solo en la versión de pura sílice, como en casos anteriores, sino también como alumino-silicato con centros ácidos Brønsted.

3.3.1 Distribución y número de centros ácidos

El primer paso de dicha fase consiste en la creación de un modelo más real de la estructura de la zeolita UWY. Tal y como se comentó en la sección 1.5.3 (pag. 8) las zeolitas poseen centros ácidos que son los responsables de catalizar reacciones ya sea intercambiando protones con otras moléculas o bien permitiendo la adsorción de dichas moléculas en las posiciones ácidas. Con este concepto en mente, nuestro objetivo se enfoca en la localización y colocación de varios centros ácidos dentro de los canales de la UWY, para lograr obtener, así, unas condiciones de simulación más cercanas a la realidad experimental.

Normalmente, para saber en que posiciones es más probable encontrar los centros ácidos, basta con consultar la bibliografía relacionada con la estructura que pretendemos utilizar en nuestra simulación. En la mayoría de los casos, se suele encontrar trabajos que detallan las zonas de la estructura donde se encuentran los diferentes centros ácidos. En el caso de la UWY no es así y, hasta la fecha, ningún estudio sobre la localización de los centros ácidos en esta estructura ha sido realizado. Bajo estas circunstancias, la única solución es tratar de deducir las posibles localizaciones de dichos centros en los canales de la UWY y luego crear una distribución aleatoria para distribuir los protones a lo largo de nuestra celda unidad.

Originalmente, la IM-20, el nombre comercial de la UWY, contiene átomos de Germanio en su estructura ($(\text{H}_2\text{O})_{10.3}[\text{Si}_{42.2}\text{Ge}_{17.8}\text{O}_{120}]$). Como nuestros cálculos emplean modelos de pura sílice (SiO_2), dada la ausencia de potenciales de Germanio, esto implica que es necesario sustituir todos los átomos de Ge de la estructura original de la UWY por átomos de Si. Teniendo en cuenta que en la celda unidad original $1 \times 1 \times 1$ de la UWY, disponemos de 36 átomos de Si y 24 de Ge, esto se traduce en un total de 60 átomos de Si ($24 + 36$).

El siguiente paso consiste en saber la cantidad Al que deseamos introducir en la estructura. Como ya sabemos, los protones de los centros ácidos se sitúan sobre oxígenos colindantes a átomos de Al (O-Al-O-H), y dichos átomos de Al han sido introducidos en la estructura en sustitución de átomos de Si. Por lo tanto, antes de nada debemos saber el número de sustituciones Si-Al que deseamos hacer en la estructura, ya que para colocar los Al es preciso saber que proporción Si/Al deseamos usar.

Respecto a este asunto, el grupo de Olsbye¹¹⁵, en un estudio sobre la transformación de metanol en olefinas (*MTO process*) usando H-SAPO-34

115 Hereijgers, B. P. C.; Bleken, F.; Nilsen, M. H.; Svelle, S.; Lillerud, K.-P.; Bjrgen, M.; Weckhuysen, B. M.; Olsbye, U. Product Shape Selectivity Dominates the Methanol-to-Olefins (MTO) Reaction Over H-SAPO-34 Catalysts. *J. Catal.* **2009**, 264 (1), 77–87

concluyó que una proporción de Si/Al = 10 era la más óptima, ya que relaciones más bajas favorecían la desactivación del catalizador. Por otro lado, Katada et. al.¹¹⁶ en un trabajo sobre la acidez de zeolitas de poro pequeño, también reportó un valor de 10.

Si quisiéramos una relación Si/Al de 10, deberíamos sustituir 1 de cada 10 Si por Al, lo que en la celda 1×1×1 se traduciría por la incorporación de 6 átomos de Al, pero finalmente decidimos optar por una relación Si/Al = 7.5. La razón de esta elección radica en la fortaleza de los centros ácidos, ya que al haber menos Al, los centros ácidos son más fuertes ya que hay menos centros próximos con los que deban competir¹¹⁷. Con esta configuración, en la celda 1×1×1 tenemos 53 átomos de silicio (24 de Ge + 29 de Si) y 7 átomos de Al, lo que trasladado a nuestra celda de cálculo 3×3×2 se traduce en 953 átomos de Si y 127 átomos de Al.

Por otro lado, para facilitar los tiempos de cálculo, también se ha creado una celda más pequeña, aunque manteniendo la relación Si/Al y respetando la proporción de moléculas orgánicas por celda unidad. En esta nueva celda, de dimensiones 1×2×2, el número de átomos de Si pasa a ser de 212 y el de Al, 28.

Ahora que tenemos clara la proporción Si/Al que vamos a utilizar y cuantos Al debe albergar nuestra celda de trabajo, es importante saber donde pueden estar situados los centros ácidos. Cabe destacar el hecho que, aunque nuestro modelo computacional no contenga Ge, no implica que debamos obviar en que posiciones están situados esos átomos dentro de la estructura original. Es, por tanto, imperativo, no colocar ningún Al en ninguna de las posiciones de los Si que pertenecen a los Ge, ya que de ser así estaríamos cometiendo un grave error estructural. Para asegurarnos que escogemos las posiciones correctas, analizamos la accesibilidad de los 24 oxígenos, cristalográficamente diferentes dentro de la celda 1×1×1 de la UWY (Tabla 3.13)

116 Katada, N.; Nouno, K.; Lee, J. K.; Shin, J.; Hong, S. B.; Niwa, M. Acidic Properties of Cage-Based, Small-Pore Zeolites with Different Framework Topologies and Their Silicoaluminophosphate Analogues. *J. Phys. Chem. C*. **2011**, 115, 22505–22513.

117 Beaumont, R.; Barthomeuf, D. X, Y, aluminum-deficient and ultrastable faujasite-type zeolites: II. Acid strength and aluminum site reactivity. *J. Catal.* **1972**, 27, 45-51.

3. Resultados

Tabla 3.13: Accesibilidad de los 24 oxígenos cristalográficamente diferenciados a los diferentes canales de la UWY. Los oxígenos situados entre dos átomos de germanio (Ge-O-Ge) no se considerarán como posibles posiciones de centros ácidos. Dimensiones en Å.

O	Ge-O-Ge	Anillo de 12 [001] 6.1×7.9	Anillo de 10 [001] 4.4×5.8	Anillo de 10 [100] 5.2×5.9	Anillo de 10 [010] 5.1×6.2	Anillo de 10 [010] 4.5×5.1
O1	X					
O2				X		
O3			X	X		
O4	X					
O5	X	X				
O6					X	
O7*						
O8						X
O9		X		X		
O10	X					
O11		X		X	X	
O12*						
O13*						
O14						X
O15			X			X
O16*						
O17			X			X
O18				X		
O19	X					
O20	X	X				
O21		X			X	
O22	X					
O23	X					
O24*						

* Estos átomos no están próximos a ninguna intersección o canal.

Las posiciones O1, O4, O5, O10, O19, O20, O22 y O23 pertenecen a una estructura compuesta por dos anillos de 4, rodeados por átomos de Ge, lo que las hace inapropiadas para su candidatura a convertirse en centros ácidos. Esto también incluye las posiciones O5 y O20, a pesar de formar parte del anillo de 12 en la dirección [001]. Por otro lado, las posiciones O7, O12, O13, O16 y O24 están situadas entre canales e intersecciones, pero sin estar lo suficientemente cerca de ninguno de ellos por lo que también son inadecuados como posibles posiciones de un centro ácido. El resto de

posiciones tienen acceso a diferentes canales, siendo la posición O11, O9 y O21 (Figura 3.32) las más cercanas a la triple intersección entre los canales de 12 en [001], el de 10 en [100] y el de 10 en [010]. Si suponemos que la formación de los diferentes estados de transición para la reacción de transalquilación se dará en las intersecciones de los canales de la estructura, que es donde hay el mayor volumen disponible, la elección de estas tres posiciones resulta muy adecuada.

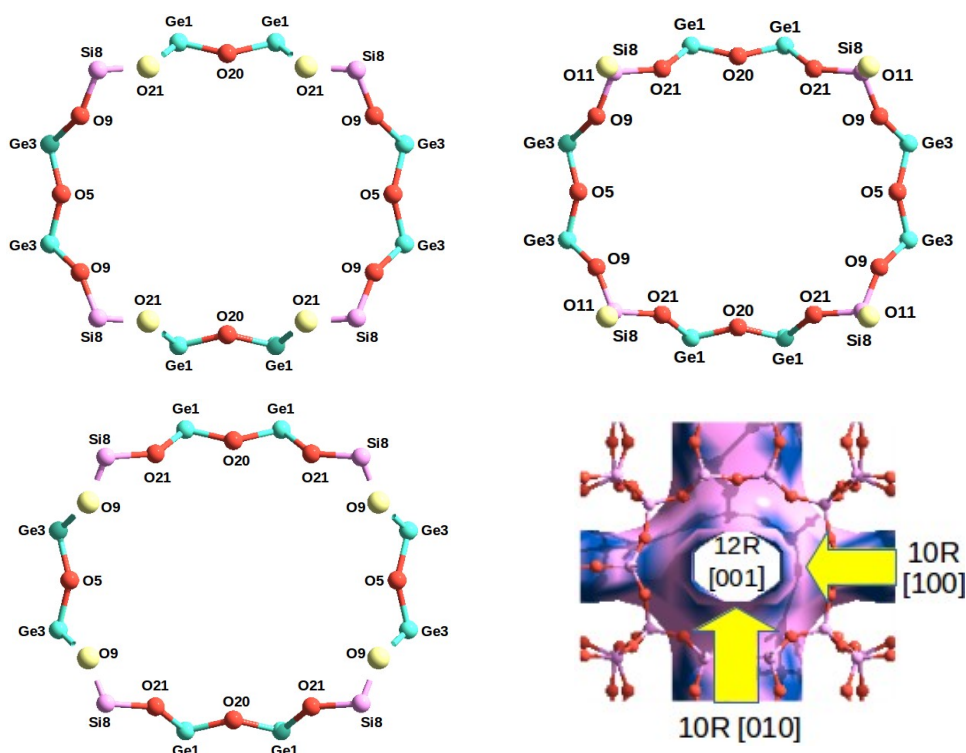


Figura 3.32: Proyección en la dirección [001] de las tres posibles localizaciones de los centros ácidos en la intersección de los canales de 12 y 10 en la zeolita UWY. (arriba, izquierda) posición O21; (arriba, derecha) posición O11; (abajo, izquierda) posición O9. (abajo, derecha) Código de colores: Rojo, oxígeno; Lila, silicio, Turquesa, germanio; amarillo, oxígenos donde puede haber un H^+ .

Aún así, con estas tres posiciones no basta para alcanzar los 127 átomos de Al que necesitamos para obtener una relación $Si/Al = 7.5$. Para completar el sistema utilizamos un programa propio que distribuye de forma aleatoria los Al entre los demás canales de la estructura. Finalmente, la distribución de centros ácidos en nuestro sistema queda de la siguiente forma (Tabla 3.14):

3. Resultados

Tabla 3.14: Distribución de los centros ácidos en la UWY $3 \times 3 \times 2$ en función del número de Si sustituidos por Al así como su localización según el tipo de canal donde se encuentran.

Posiciones de Al	Cantidad	%
Anillos de 12*	74	58
Anillos de 10	53	42
Total	127	100

* Intersección entre los canales de 10 ([100] y [010]) y 12 [001].

Una vez tenemos construido nuestro modelo de la UWY con los 127 centros ácidos, tan solo queda describir los diferentes grupos de moléculas que usaremos en las diferentes simulaciones. Dichos grupos se pueden agrupar según: 1) la concentración de moléculas en el interior de la estructura; 2) el tipo de moléculas orgánicas; 3) si el cálculo se ha realizado en pura sílice o en la versión ácida de la UWY.

*** Alta concentración:**

En este grupo se emplea la máxima concentración de moléculas orgánicas que pueden caber dentro de la celda $3 \times 3 \times 2$ de la UWY, sin estar demasiado cercanas las unas a las otras, lo que corresponde a 21 moléculas. En el caso de los isómeros de xileno, el nombre para las distribuciones será 21 m-xileno, 21 o-xileno y 21 p-xileno, correspondientes a m-xileno, o-xileno y p-xileno, respectivamente.

Por otro lado, en este grupo usaremos también una mezcla de moléculas, la correspondiente entre el tolueno y los diferentes isómeros de TMB para la reacción de transalquilación. En este caso, y teniendo en cuenta que la relación molar entre tolueno y TMB es de 1:1, el número total de moléculas será de 20, distribuidas entre 10 moléculas de tolueno y 10 moléculas de TMB. De esta forma la nomenclatura de las distribuciones pasará a ser 10 tolueno + 10 1,2,3-TMB; 10 tolueno + 10 1,2,4-TMB y 10 tolueno + 1,3,5-TMB.

*** Baja concentración:**

En este grupo se utiliza una concentración de moléculas inferior a la usada en la “alta concentración” con el objetivo de observar las diferencias de difusión en un entorno menos congestionado y minimizando así la posibilidad de que las moléculas se “estorben” mutuamente. Asimismo, también es una buena manera de observar el comportamiento de las diferentes moléculas como si estuvieran solas en la estructura. El número máximo de moléculas en este grupo no excederá el de 10. Este grupo incluye, por un lado, a los tres isómeros del xileno, cuya nomenclatura pasará a ser 10 m-xileno, 10 o-xileno y 10 p-xileno, correspondientes a m-xileno, o-xileno y p-xileno, respectivamente. Y por otro lado, a los componentes de la mezcla de tolueno y TMB por separado, siendo sus nombres 10 tolueno, 10 1,2,3-TMB, 10-1,2,4-TMB y 10 1,3,5-TMB.

-Estados de transición tipo DPM (sección 1.6.2):

También, en este grupo, se encuentran otro tipo de moléculas, que merecen una atención especial. Nos referimos a los estados de transición que se forman en la reacción de transalquilación del tolueno con los diferentes isómeros de TMB. A diferencia de los xilenos, los toluenos y que incluso los TMB, estas moléculas son muy voluminosas y, a priori, se esperaría que se formasen, únicamente, en la triple intersección de los canales de 12 y 10, descrita con anterioridad, y que no se moviesen de esa localización. Sin embargo, para verificar este hecho y, comprobar si pueden o no desplazarse a lo largo del canal de 12 en [001], emplearemos 2 de los 9 posibles estados de transición descritos anteriormente (Fig 3.5, pág. 72) el 1,2,4-TMB – toluene_(para) y el 1,2,3-TMB – toluene_(meta). La elección de estas dos moléculas se basa, justamente, en su tamaño. El primero, es el TS más voluminoso de todos y, el segundo, el menos de los 9 estados de transición. En función de lo que obtengamos en las dos simulaciones podremos determinar si todos, algunos, o bien ninguno de los TS pueden desplazarse más allá de las intersecciones de los canales. Está claro que un estado de transición no es un intermedio estable, como aquí en la simulación aparece, pero esto nos permite saber en que partes de la estructura pueden formarse.

3.3.2 Precisión del potencial

Una vez definidos los diferentes grupos, ya podemos proceder a realizar las dinámicas moleculares. Sin embargo, antes de eso hubo que hacer una modificación en el potencial empleado para las simulaciones. Como ya se comentó en el capítulo de metodología, el potencial SLC empleado en las dos primeras fases de la investigación, presentó ciertas dificultades al aplicarlo a sistemas con átomos de H y Al. Dichas dificultades fueron la incapacidad de mantener la energía y la temperatura estables durante las simulaciones, lo que hacía que los sistemas se tornaran tan inestables que las moléculas y la zeolita se descomponían. Sin embargo, ninguno de estos problemas tuvo lugar en las dos primeras fases de la investigación, donde los sistemas eran compuestos de pura sílice. Por este motivo, para los nuevos sistemas con H y Al, se decidió optar por el uso del potencial Sas⁸³, descrito en el capítulo de metodología, y que está especialmente diseñado para la descripción de aluminosilicatos. Por consiguiente, al emplear un potencial diferente, es necesario volver a determinar las dimensiones de los tamaños de poro en los canales de 12 y 10 de la UWY. Además, es necesario saber hasta que punto este nuevo potencial se ajusta a los datos tabulados y experimentales, de manera que compararemos los resultados obtenidos en las simulaciones de pura sílice y versión ácida de la UWY con los datos cristalográficos recopilados por la IZA (*International Zeolite Association*) así como los proporcionados por los autores que sintetizaron la UWY por primera vez.

Para facilitar las comparaciones, las dimensiones expuestas en la Tabla 3.15 corresponden a las distancias mínima y máxima dentro de los anillos de 12 y

3. Resultados

10.

Tabla 3.15: Dimensión mínima y máxima de los tamaños de poro (Å) de los anillos de 12 y 10 en la zeolita UWY obtenida en las dinámicas moleculares (MD), tanto pura sílice como versión ácida, la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA) y los autores de la síntesis de la UWY (Dodin et. al.)¹¹⁴.

	Anillo de 12 [001]	Anillo de 10 [001]	Anillo de 10 [100]	Anillo de 10 [010]	Anillo de 10 [010]
UWY-H (MD)	6.2×8.0	4.5×5.9	5.2×5.9	5.2×6.3	4.7×5.3
UWY (MD P.S)	6.1×7.9	4.4×5.8	5.2×5.9	5.1×6.1	4.5×5.1
UWY (IZA-Cif)	6.2×8.4	5.1×6.1	5.0×6.2	5.7×6.5	4.4×5.4
UWY (IZA-web)	6.1×7.6	5.1×5.8	5.4×5.8	5.0×5.7	5.0×5.0
Dodin et. al.	6.2×8.0	4.7×6.1	5.3×6.1	5.3×6.4	4.8×5.5

Si comparamos los valores obtenidos por las dinámicas moleculares en la versión ácida de UWY (UWY-H) con los valores experimentales reportados en la síntesis original de la UWY (Dodin et. al.¹¹⁴) la diferencia promedio resulta ser de solo 0.12 Å. Por otro lado, si hacemos lo mismo con la versión de pura sílice (UWY (MD | P.S)) las diferencia con los valores experimentales se incrementa, aunque no supera los 0.23 Å de diferencia. Por otro lado, si decidimos comparar los valores de nuestras dinámicas moleculares con los valores reportados por la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA) vemos que la diferencia se incrementa hasta 0.28 Å en el caso de la UWY ácida y hasta 0.33 Å en el caso de la pura sílice. Sin embargo, teniendo en cuenta que la estructura original contiene átomos de Ge ($\text{Si}_{42.2} \text{Ge}_{17.8} \text{O}_{120}$) y que las distancias Al-O son diferentes a las del Si-O, unas diferencias >0.3 Å entre los valores de las simulaciones y la estructura experimental representan una prueba de la precisión del potencial a la hora de modelar la estructura, ya sea en versión ácida o en pura sílice.

3.3.3 Coeficientes de difusión

3.3.3.1 Difusión en alta concentración

Xilenos

Empezaremos analizando los valores de difusión obtenidos para los casos de alta concentración (21-20 moléculas) donde, en una primera instancia, se puede apreciar una diferencia significativa entre los diferentes isómeros de xileno (Tabla 3.16).

Tabla 3.16: Coeficientes de difusión, D_s , ($10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) y componentes x,y,z (en %), de los isómeros de xileno en el caso de alta concentración en la versión ácida de la UWY a 573 K.

Molécula	D_s ($10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	Dx (%)	Dy (%)	Dz (%)
21 p-xileno	56.5	20	10	70
21 o-xileno	35.8	1	3	96
21 m-xileno	94.6	0	7	93

Observando los coeficientes de difusión (D_s), destaca el hecho que el m-xileno es el isómero que presenta unos valores más elevados (94.6) que el o-xileno (35.8) e incluso que el p-xileno (56.5). Observando las trayectorias del p-xileno (Figuras 3.33) puede verse como la mayor parte de la difusión transcurre por el canal de 12 en [001] ($6.1 \times 7.9 \text{ \AA}$) y también por el canal de 10 en [010] ($5.1 \times 6.2 \text{ \AA}$). Por lo que respecta al canal de 10 en [100] ($5.2 \times 5.9 \text{ \AA}$), el p-xileno muestra signos de poder difundir por el, y precisamente por eso su coeficiente de difusión se reduce hasta ser más bajo que el del m-xileno como veremos a continuación.

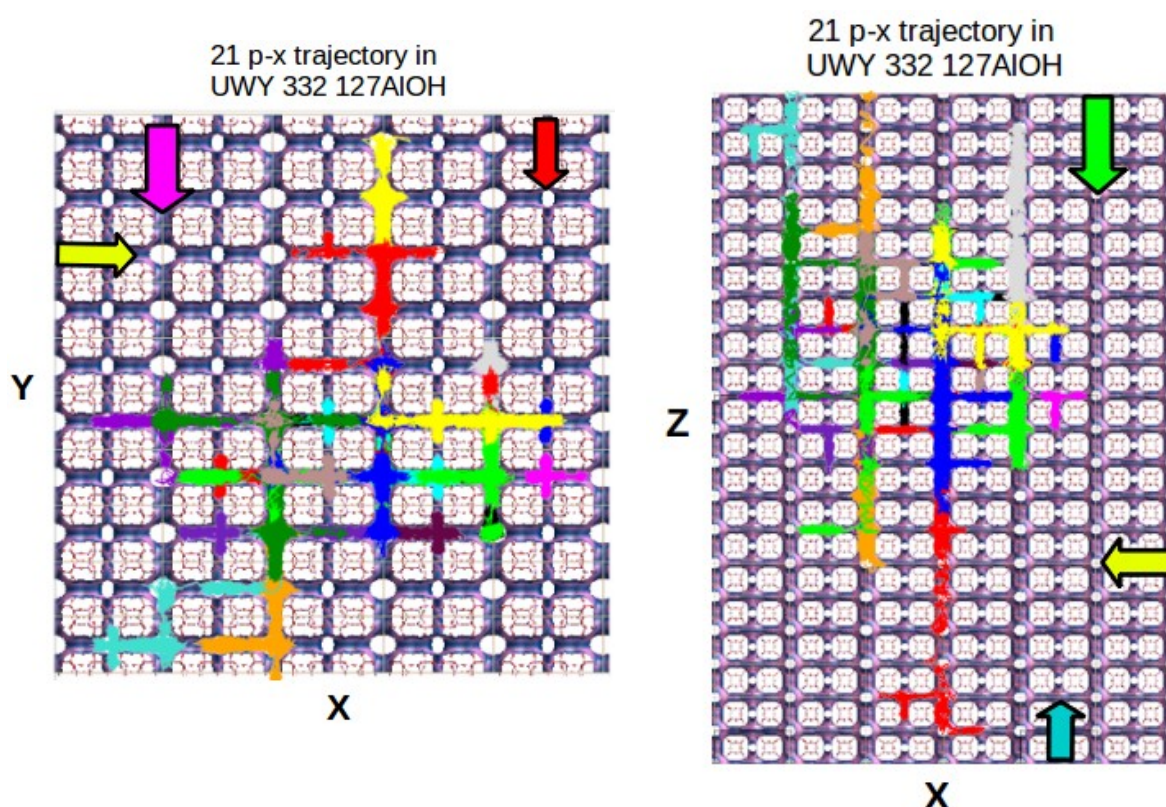


Figura 3.33. Trayectorias (izq.: XY; der. XZ) de las moléculas de p-xileno en una simulación con alta concentración en la versión ácida de UWY. Código de colores: flecha verde, canal de 12 en [001]; flecha azul, canal de 10 en [001]; flecha amarilla, canal de 10 en [100]; flecha violeta, canal de 10 en [010] ($5.1 \times 6.2 \text{ \AA}$); flecha roja, canal de 10 en [010] ($4.5 \times 5.1 \text{ \AA}$).

3. Resultados

Para arrojar algo más de luz sobre este asunto, podemos consultar los valores de energía de interacción de los diferentes isómeros de xileno en los diferentes canales de la UWY (Tabla 3.17), donde puede verse que en los canales de 10 en [100] (5.2×5.9 Å) y [010] (5.1×6.2 Å) el p-xileno está fuertemente absorbido, con energías de -0.61 y -0.69 eV, respectivamente. Esta fuerte adsorción es la responsable de la disminución del coeficiente de difusión, y de que este no sea tan elevado como se esperaría, en relación al resto de isómeros. Si observamos nuevamente sus trayectorias en el canal de 10 en [100] (Figura 3.33) podemos apreciar como las líneas son más gruesas, lo que indica un movimiento de rotación importante a parte del movimiento de traslación de la molécula a través de la estructura, cosa que influye significativamente en la disminución del coeficiente de difusión del p-xileno.

Tabla 3.17: Energía de interacción (eV) del tolueno y de los diferentes isómeros de xileno, en los diferentes canales de la UWY así como en la intersección principal de los canales de 12 [001] y 10 [010] (5.1×6.2 Å) y [100].

Molécula	Energía de Interacción (eV)				
	Anillo de 10 [100] (5.2×5.9 Å)	Anillo de 10 [010] (5.1×6.2 Å)	Anillo de 10 [001] (4.4×5.8 Å)	Anillo de 12 [001] (6.1×7.9 Å)	Intersección Anillos 12-10-10
p-xileno	-0.61	-0.69	-0.59	-0.42	-0.31
o-xileno	-0.04	0.16	-0.31	-0.50	-0.30
m-xileno	-0.01	-0.13	-0.36	-0.45	-0.34
tolueno	-0.60	-0.41	-0.41	-0.22	-0.29

Por otro lado, el orto- y el meta-xileno muestran valores mas elevados en sus energías de interacción, -0.13 y 0.16 eV, respectivamente, lo que implica que su difusión en los canales de 10 en [100] y [010] no es favorable, mientras que si lo es en el canal de 12 en [001] (-0.50 eV). Sin embargo, si analizamos las trayectorias (Figura 3.34) del canal de 10 en [100] veremos que el m-xileno, muestra una líneas finas, lo que implica que no hay indicios de una fuerte rotación de las moléculas.

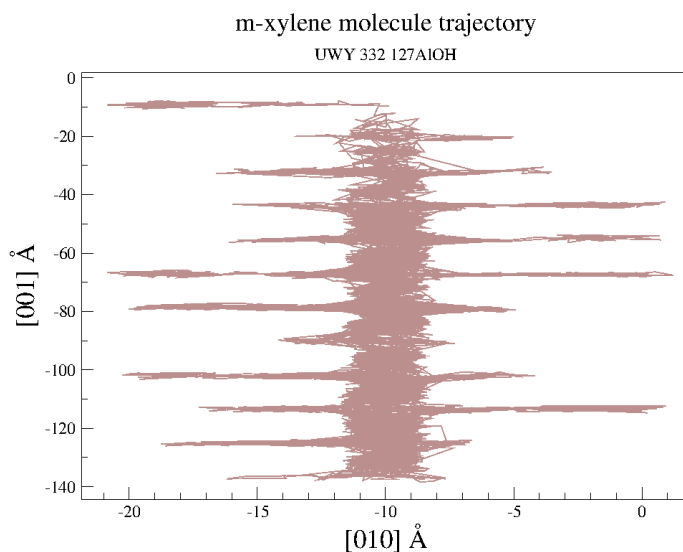
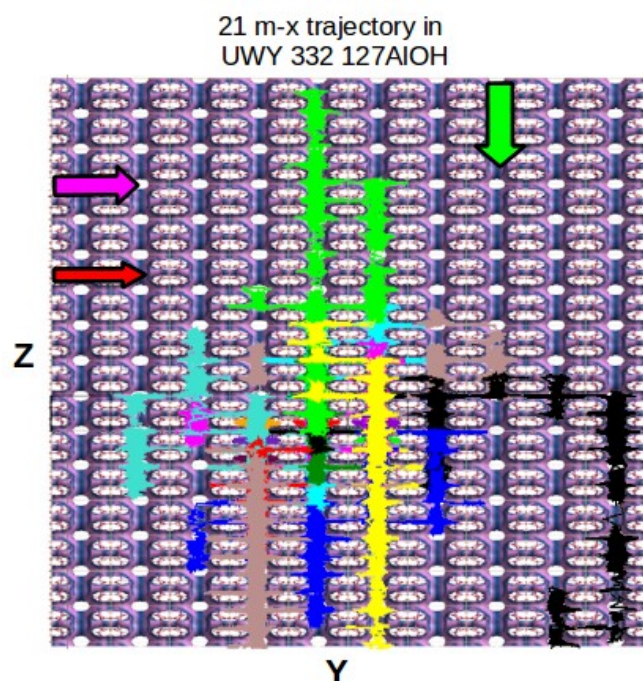


Figura 3.34. (Arriba) Trayectorias (YZ) de las moléculas de m-xileno en una simulación con alta concentración en la versión ácida de UWY. (abajo) Trayectoria YZ de una molécula de m-xileno. Código de colores: flecha verde, canal de 12 en [001]; flecha violeta, canal de 10 en [010] (5.1×6.2 Å); flecha roja, canal de 10 en [010] (4.5×5.1 Å).

Este hecho hace que el m-xileno difunda más rápidamente por el canal de 10 en [100] (5.1×6.2 Å) lo que le otorga un incremento del coeficiente de difusión, que se suma al de las moléculas que ya difunden por el canal de 12, resultando en unos valores superiores a los del p-xileno. Este hecho resulta contradictorio con la energía de interacción del m-xileno para este canal (-0.13 eV) lo cual hace pensar que el m-xileno no debería poder difundir, pero a concentraciones más elevadas, en un sistema de

3. Resultados

alimentación continua como ocurre en los reactores industriales, donde los factores entrópicos juegan un papel más importante, este hecho es posible. Por lo que respecta al o-xileno, sus trayectorias (Figura 3.35) confirman que únicamente difunde a través de los canales de 12 en [001].

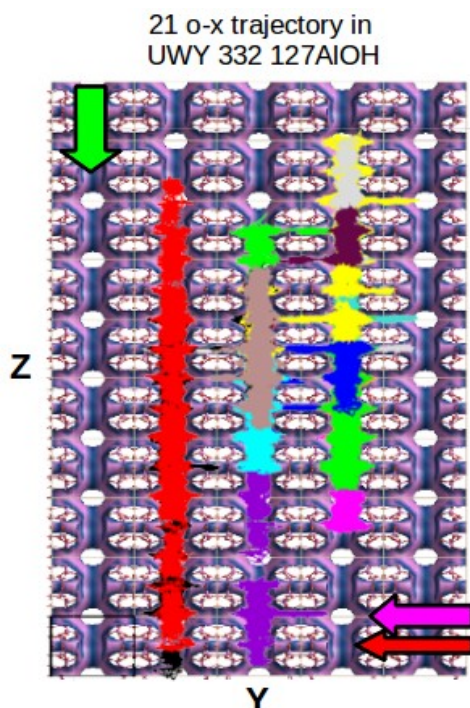


Figura 3.35. Trayectorias (YZ) de las moléculas de o-xileno en una simulación con alta concentración en la versión ácida de UWY. Código de colores: flecha verde, canal de 12 en [001]; flecha violeta, canal de 10 en [010] (5.1×6.2 Å); flecha roja, canal de 10 en [010] (4.5×5.1 Å).

Como consecuencia de este hecho, la interacción inter-molecular entre los diferentes o-xilenos aumenta, al estar todos en los mismos canales, dificultando así el proceso de difusión y contribuyendo a la disminución del coeficiente (35.8) resultando más bajo que el p-xileno y el m-xileno.

Mezcla tolueno + TMB

Tiempo ahora de hablar de la mezcla de reactivos responsables de la reacción de transalquilación, el tolueno y los tres isómeros del TMB (1,2,3-; 1,2,4- y 1,3,5-). Se han calculado los coeficientes de difusión de cada componente de la mezclas por separado (Tabla 3.18) pudiendo así ver y analizar el efecto de un componente sobre el otro y observar las diferencias entre isómeros de TMB.

Tabla 3.18: Coeficientes de difusión, D_s , ($10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) y componentes x,y,z (en %), del tolueno y los isómeros de TMB en el caso de alta concentración en la versión ácida de la UWY a 573 K.

Moléculas	D_s ($10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	Dx (%)	Dy (%)	Dz (%)
10 tolueno + 10 1,2,4-TMB	24.9 (tol) 76.3 (tmb)	(tol) 6	(tol) 27	(tol) 67
10 tolueno + 10 1,2,3-TMB	44.9 (tol) 14.5 (tmb)	(tol) 6	(tol) 6	(tol) 88
10 tolueno + 10 1,3,5-TMB	15.3 (tol) 105.5 (tmb)	(tol) 12	(tol) 38	(tol) 50

Lo primero que destaca es el hecho que, en dos de los casos, las moléculas de TMB (1,2,4-TMB y 1,3,5-TMB) difunden mejor que las moléculas de tolueno (76.3 vs 24.9 y 15.3 vs 105.5), algo muy similar al comportamiento observado anteriormente con el p-xileno, donde este difundía mas lentamente que el m-xileno. Nuevamente, la respuesta la podemos encontrar en las trayectorias (Figura 3.36).

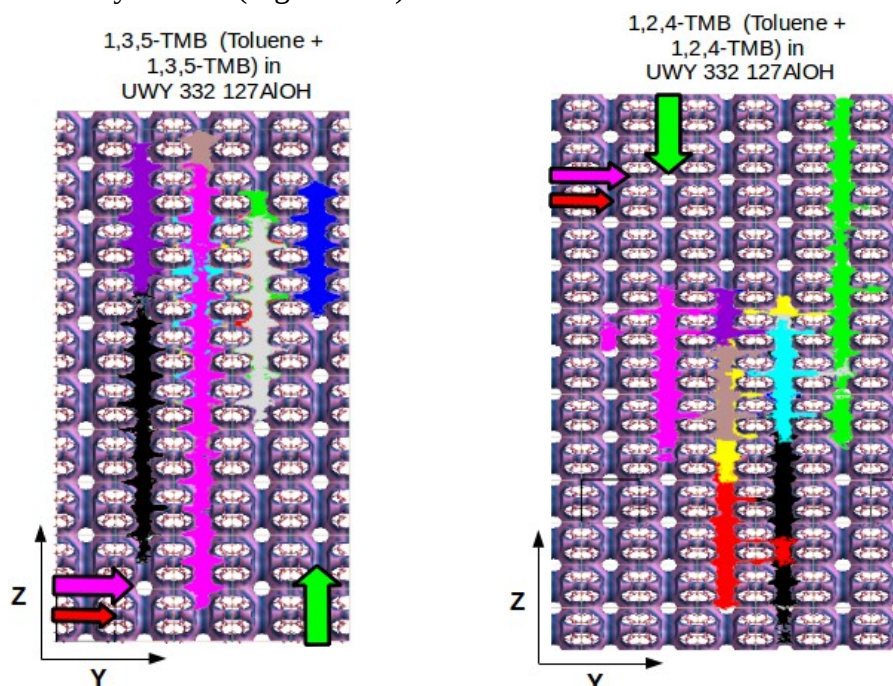


Figura 3.36. Trayectorias (YZ) de las moléculas de 1,2,4-TMB (izquierda) y 1,3,5-TMB (derecha) en una simulación con tolueno en la versión ácida de UWY. Código de colores: flecha verde, canal de 12 en [001]; flecha azul, canal de 10 en [001]; flecha violeta, canal de 10 en [010] ($5.1 \times 6.2 \text{ \AA}$); flecha roja, canal de 10 en [010] ($4.5 \times 5.1 \text{ \AA}$).

Donde puede observarse como tanto el 1,2,4-TMB como el 1,3,5-TMB

3. Resultados

tienen su difusión mayoritaria en el canal de 12. Este hecho fuerza a las moléculas de tolueno a difundir por otros canales donde no estén tan obstaculizadas (Figura 3.37) pero al mismo tiempo, puede que en esos canales no difundan con tanta facilidad como lo harían en el de 12 en [001]. Si consultamos los valores de las energías de interacción para el tolueno en la Tabla 3.17, podemos apreciar que el tolueno está más absorbido en los canales de 10 (-0.6, -0.41, -0.41 eV) que en los de 12 (-0.22 eV).

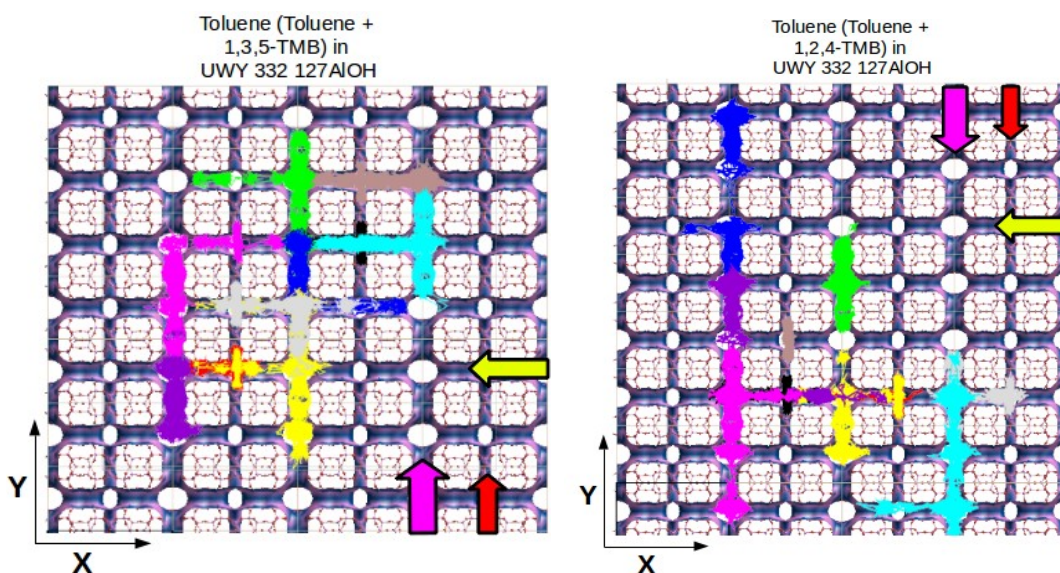


Figura 3.37. Trayectorias (XY) de las moléculas de tolueno en una mezcla con moléculas de 1,3,5-TMB. Código de colores: flecha amarilla, Canal de 10 en [100]; flecha violeta, canal de 10 en [010] ($5.1 \times 6.2 \text{ \AA}$); flecha roja, canal de 10 en [010] ($4.5 \times 5.1 \text{ \AA}$).

Por otro lado, también podemos observar que el isómero 1,2,4-TMB es el único de los isómeros del TMB que parece difundir un poco por el canal de 10 en [010] ($5.1 \times 6.2 \text{ \AA}$). Este hecho puede explicarse por las dimensiones del 1,2,4-, y porque ese canal es en realidad una sucesión de conectores entre las diferentes intersecciones de los canales de 12, como ya hemos dicho anteriormente. De todas maneras, la ruta principal de difusión del 1,2,4-, es el canal de 12, y el hecho que observemos algo de difusión en otros canales no deja de ser un hecho minoritario.

Sin embargo, llama la atención el caso de la mezcla de tolueno + 1,2,3-TMB, ya que es el único caso en que el tolueno presenta un coeficiente de difusión mayor que el TMB. La explicación a dicho comportamiento observado es que este es el único caso en que el tolueno difunde más por los canales de 12 que por los de 10 ($Dz\% = 88$ en comparación con $Dz\% = 67$ y 50). Esto conlleva que una mayor difusión del tolueno en los canales de 12, se corresponde a una menor difusión de cualquiera de los isómeros del TMB, por el simple hecho que la interacción entre moléculas provoca que disminuya su coeficiente de difusión. En el caso de los TMB, cuya única vía de difusión es el canal de 12 en [001], cualquier otra presencia de moléculas en ese canal les restará difusividad.

3.3.3.2 Difusión en baja concentración

Hasta ahora hemos visto el comportamiento de las moléculas cuando la concentración es elevada, ya sea de un solo componente o de una mezcla de dos. En este apartado estudiaremos como se comportan dichos componentes en una situación donde el número de moléculas se reduce al 50%, y observando el tipo de difusión que tendrían los componentes de la mezcla tolueno+TMB por separado. Los coeficientes de difusión obtenidos se muestran en la Tabla 3.19:

Tabla 3.19: Coeficientes de difusión, D_s , ($10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) y componentes x,y,z (en %), de los isómeros del xileno, TMB y tolueno en el caso de baja concentración en la versión ácida de la UWY a 573 K.

Moléculas	D_s ($10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	D_x (%)	D_y (%)	D_z (%)
10 p-xileno	90.5	5	6	89
10 o-xileno	87.0	0	1	99
10 m-xileno	114.5	3	10	87
10 1,2,4-TMB	107.6	0	2	98
10 1,2,3-TMB	36.8	0	0	100
10 1,3,5-TMB	208.0	0	0	100
10 tolueno	88.4	5	5	90

En el caso de los xilenos, de los tres isómeros, el o-xileno es el que experimenta un incremento mayor ($87.0 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) en relación a la alta concentración ($35.8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). La razón de dicho incremento la encontramos en el menor número de moléculas que circulan por el canal de 12 en [001]. Con una energía de adsorción de +0.16 eV, es decir, totalmente repulsiva, indicando ausencia de adsorción en el canal de 10 en [010] (Tabla 3.17) las moléculas de o-xileno prefieren difundir por el amplio canal de 12 en [001] y, al haber un menor número de ellas, las interacciones entre moléculas también se reducen, haciendo que el o-xileno pueda difundir con mayor facilidad.

En el caso del p-xileno, la diferencia respecto a la alta concentración también es notable (de 56.5 a $90.5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) y se debe al número de moléculas difundiendo en los canales de 10. Como ya hemos dicho en anteriores ocasiones, el p-xileno está fuertemente absorbido en los canales de 10 en [100] y [010], por lo que un descenso en el número de moléculas en esos canales implica un incremento del coeficiente de difusión. En lo relativo al canal de 12, el mismo razonamiento empleado con el o-xileno puede aplicarse también aquí.

3. Resultados

Si hablamos del m-xileno, es el isómero que presenta el menor incremento en sus coeficiente de difusión en comparación con su versión en alta concentración (de 94.6 a 114.5 $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). Las razones de esta pequeña diferencia radican en dos hechos: el primero es que el m-xileno no está tan desorbido (-0.13 eV) como el o-xileno (+0.16 eV) en el canal de 10 en [010]. Esto hace que haya moléculas que, aunque más lentamente, difundan por ese canal. La segunda razón es que este hecho disminuye el número de moléculas en el canal de 12, con lo que estas pueden difundir mejor. Esta combinación hace que el incremento que se consigue en el canal de 12 se reduzca por las moléculas en el canal de 10, y por esta razón el incremento en el coeficiente de difusión no es tan elevado como en el resto de isómeros de xileno.

Si hablamos ahora de los isómeros del TMB, debemos tener en cuenta que las comparaciones se realizan entre iguales concentraciones de moléculas, ya que estamos viendo las diferencias entre, por ejemplo, 10 1,3,5-TMB en la mezcla con tolueno y 10 1,3,5-TMB sin nadie más. Esto es diferente al caso de los xilenos, donde estamos comparando dos concentraciones diferentes en la que una dobla a la otra (10 moléculas vs 20-21). Observando los coeficientes de difusión de los TMB en baja concentración (Tabla 3.19), vemos que todos ellos presentan valores más elevados que en la mezcla de tolueno con TMB (14.5, 76.3 y 105.5 vs 36.8, 107.6 y 208.0 $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). Por todo ello, este incremento solo es atribuible al hecho que, al no haber moléculas de tolueno que puedan obstaculizar la difusión de los TMB por el canal de 12 en [001], estos difunden mejor al estar el canal más despejado. Sin embargo, en el caso particular del 1,2,4-TMB, el incremento no es tan elevado (de 76.3 a 107.6 $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) como para el 1,2,3- y el 1,3,5-TMB, donde prácticamente se dobla el valor del coeficiente de difusión (de 14.5, a 36.8 y de 105.5 a 208.0 $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). Esto es debido a que el 1,2,4-TMB es el único isómero de TMB que parece poder difundir un poco en el canal de 10 en [010] ($5.1 \times 6.2 \text{ \AA}$) debido a que es el TMB más pequeño de los tres. Sin embargo, esa difusión es bastante dificultosa, y es a consecuencia de estas incursiones en el canal de 10 que el coeficiente de difusión no experimenta un crecimiento tan elevado.

Por último, el tolueno también presenta un incremento en su coeficiente de difusión (88.4 $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) con respecto a los valores obtenidos en las diferentes mezclas con los isómeros de TMB (24.9, 44.9 y 15.3 $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$). Esto se debe a que en la mezcla, el tolueno se ve forzado a usar más a menudo los canales de 10, en donde difunde más despacio ya que está más absorbido. En el caso de ausencia de otras moléculas, éste puede difundir principalmente por el canal de 12 sin ninguna otra molécula que lo obligue a ir a otros canales más pequeños, y por eso su coeficiente de difusión es más elevado. De todas formas, no pasa desapercibido el hecho que, por ejemplo, el 1,3,5-TMB posea un coeficiente de difusión mucho más elevado que el tolueno (208.8 vs 88.4 $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) para el mismo escenario de baja concentración. Pero la explicación de este fenómeno radica en que el 1,3,5-TMB solo difunde a través del canal de 12 en [001] mientras algunas

moléculas de tolueno lo hacen también por los canales de 10. Esta difusión por los canales de 10 hace que el coeficiente de difusión del tolueno no sea tan elevado como lo sería si todas las moléculas difundieran únicamente por el canal de 12 que es donde está menos absorbido.

Difusión de los estado de transición tipo DPM

Como ya hemos mencionado anteriormente, de los estados de transición formados durante la reacción de transalquilación de tolueno con TMB, el “1,2,4-TMB_tolueno_para” es el que posee las dimensiones más grandes (7.5×12.5 Å) mientras que el “1,2,3-TMB_tolueno_meta” posee las más pequeñas (6.3×12.1 Å). El resto de estados de transición (Figura 3.5) tienen un rango de dimensiones situado entre estas dos moléculas, de manera que del comportamiento observado en estas, se podrá deducir el comportamiento del resto. De todas maneras, antes de consultar los datos obtenidos vale la pena puntualizar un hecho sobre estas dinámicas moleculares: la vida media de estos, y cualquier, estado de transición es muy inferior al tiempo de simulación establecido (10 ns), por lo que no tiene sentido químico tratar de obtener una trayectoria de una especie con un tiempo de vida tan corto. Estas simulaciones solo tienen como objetivo observar si las dimensiones de dichos estados de transición les permiten moverse a través de los canales de 12 en [001] o si, por el contrario, solo les permiten estar alojadas en la triple intersección de canales de 12 y 10.

Tabla 3.20: Coeficientes de difusión, D_s , ($10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) y componentes x,y,z (en %), de los estados de transición tolueno y los isómeros de TMB en el caso de alta concentración en la versión ácida de la UWY a 573 K.

Estado de transición	D_s ($10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	Dx (%)	Dy (%)	Dz (%)
6 1,2,4-TMB_tolueno_para	11.2	0	0	100
6 1,2,3-TMB_tolueno_meta	13.5	0	0	100

Los datos de difusión obtenidos (Tabla 3.20) indican que, al contrario de lo que podía pensarse en un principio, los estados de transición no se limitan a quedarse en la triple intersección, sino que aunque despacio, muestran un cierto grado de movimiento, tal y como puede apreciarse en las trayectorias (Figura 3.38).

3. Resultados

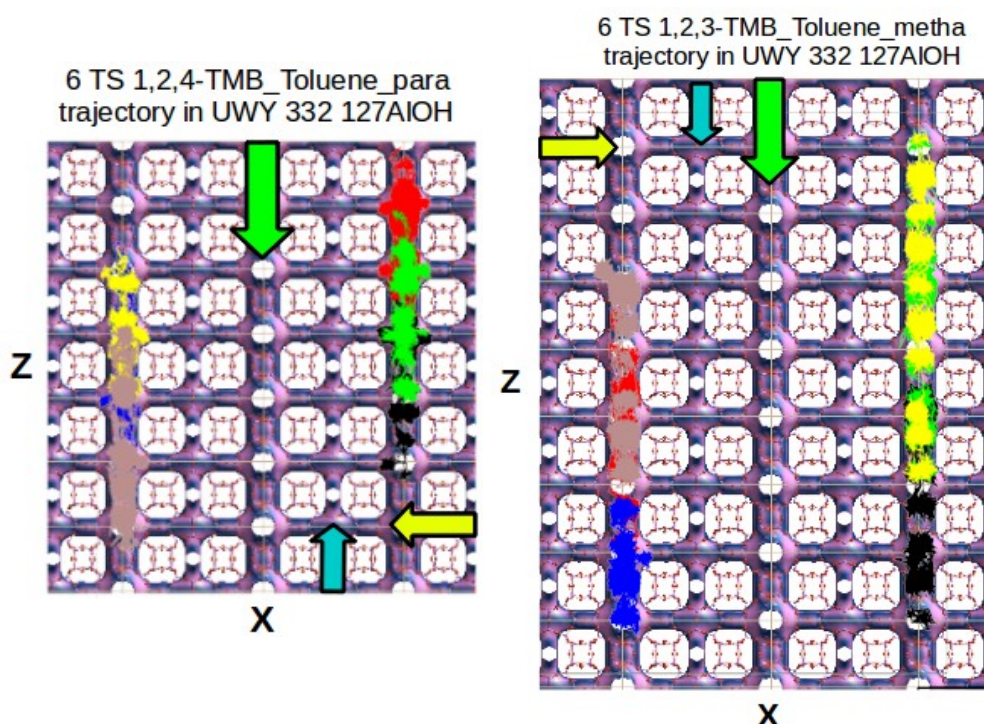


Figura 3.38. Trayectorias (XZ) de los estados de transición 1,2,4-TMB_toluene_para (izquierda) y 1,2,3-TMB_toueno_meta (derecha) en una simulación en la versión ácida de UWY. Código de colores: flecha verde, canal de 12 en [001]; flecha azul, canal de 10 en [001]; flecha amarilla, canal de 10 en [100];

Este hecho constata que estos estados de transición, de formarse, podrían hacerlo tanto dentro como fuera de la triple intersección, más concretamente, podrían formarse en los canales de 12 en [001]. Además, como este hecho se ha observado tanto para los estados más como menos voluminosos, implica que los 7 estados de transición restantes tendrán un comportamiento análogo, ya que ninguno tiene unas dimensiones superiores o inferiores a los dos TS comprobados. Por último, como estamos ampliando el número de zonas donde se pueden formar los estados de transición, esto también implica que habrá más posibilidades de interacción entre los reactivos, al aumentar el número de centros ácidos disponibles (intersección + canales de 12).

3.3.3.3 Efecto de la composición química en la difusión: UWY ácida vs. UWY pura sílice

Hasta ahora hemos estado hablando de diferentes concentraciones y de diferentes moléculas, pero no hemos hablado del efecto que supone usar una zeolita con centros ácidos. En este apartado del capítulo comentaremos las diferencias, en lo que a difusión se refiere, de introducir átomos de Al y H en relación a un sistema que solo contiene pura sílice.

En el caso de las zeolitas ácidas, estas contienen átomos de hidrógeno

unidos a algunos oxígenos. Estos hidrógenos, aunque no siempre, tienden a orientarse hacia el interior de los canales y/o cavidades de la zeolita, con lo que se reduce la microporosidad del material al disminuir el espacio disponible en el canal y/o cavidad. Sin embargo, las zeolitas no son una estructura rígida y los anillos son flexibles, por lo que los hidrogenos pueden no estar siempre de forma perpendicular a la dirección de los canales. Pueden re-orientarse y cambiar el ángulo respecto al canal donde están situados para permitir así el paso de las moléculas.

Por otro lado, la presencia de Al da lugar a enlaces Al-O, más largos que el Si-O, lo cual tenderá a producir un aumento del tamaño de poro.

Esto nos conduce a dos posibles escenarios, en donde podemos tener una disminución de la difusión de las moléculas, en el caso que los hidrógenos no modifiquen su orientación, o bien mantener la difusión de las moléculas, en el caso que la flexibilidad de los anillos permita la re-orientación de los hidrógenos fuera de la sección del canal.

Por otro lado, ya hemos presentado los distintos diámetros de los anillos en función de la presencia o no de centros ácidos en la zeolita UWY (Tabla 3.15). Pero estos tamaños de poro siguen midiendo distancias entre oxígenos, por lo que aunque si reflejarán el efecto del Al en las distancias, no reflejarán el posible efecto de una disminución en el diámetro de poro por la presencia del átomo de hidrógeno. Además, realizaremos a continuación simulaciones de dinámica molecular con moléculas para comprobar el efecto en la difusión.

En nuestro caso, para comprobar qué diferencias existen entre nuestros modelos de UWY ácida y pura sílice, realizamos varias simulaciones con alta concentración para el caso de los xilenos, y con baja concentración para el caso de toluenos y TMB.

Para el caso de los xilenos, los coeficientes de difusión obtenidos (Tabla 3.21) nos indican que no hay grandes cambios en la difusión, ya sea usando pura sílice o UWY ácida, por lo que parece que la presencia de centros ácidos no es un impedimento para la difusión de los xilenos.

Tabla 3.21: Coeficientes de difusión, D_s , ($10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) y componentes x,y,z (en %), de los isómeros de xileno en el caso de alta concentración en la versión ácida y de pura sílice de la UWY a 573 K.

Sistema	D_s ($10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	D_x (%)	D_y (%)	D_z (%)
21 p-xileno en UWY ácida	56.5	20	10	70
21 p-xileno en UWY pura sílice	56.7	26	10	64
21 o-xileno en UWY ácida	35.8	1	3	96
21 o-xileno en UWY pura sílice	23.4	0	4	96
21 m-xileno en UWY ácida	94.6	0	7	93
21 m-xileno en UWY pura sílice	100.9	2	8	90

3. Resultados

En el caso del m-xileno, la difusión mayoritaria sigue produciéndose a través del canal de 12 en [001], y ni siquiera las moléculas que lo hacen por el canal de 10 en [010] parecen resultar afectadas por la diferente composición química de la zeolita (94.6 y $100.9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

Respecto al p-xileno, los coeficientes de difusión no sufren ningún tipo de cambio ($56 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) y, a pesar de que la difusión principal sigue siendo el canal de 12 en [001], el número de moléculas que difunden por los canales de 10 en [100] y [010] ($5.1 \times 6.2 \text{ \AA}$) es prácticamente el mismo con y sin presencia de centros ácidos.

En el o-xileno, la difusión obtenida es más baja en el caso de la pura sílice ($23.4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) que en el caso de la UWY ácida ($35.8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), lo que no va muy acorde con la tendencia demostrada por los otros isómeros. En este caso particular, podemos atribuir esta diferencia a un error relacionado con la falta de simulaciones adicionales, ya que el tamaño del o-xileno es el mismo que el del m-xileno, y no tiene sentido que este último muestre un comportamiento diferente en el mismo sistema de la UWY (tanto la versión ácida como la pura sílice)

Si hablamos ahora de las simulaciones realizadas con baja concentración realizas con tolueno y 1,2,4-TMB (Tabla 3.22) si que se observan diferencias más significativas en los coeficientes de difusión.

Tabla 3.22: Coeficientes de difusión, D_s , ($10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) y componentes x,y,z (en %), de las moléculas de tolueno y 1,2,4-TMB en el caso de baja concentración en la versión ácida y de pura sílice de la UWY a 573 K.

Sistema	D_s ($10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	D_x (%)	D_y (%)	D_z (%)
10 1,2,4-TMB en UWY ácida	107.6	0	2	98
10 1,2,4-TMB en UWY pura sílice	179.9	0	2	98
10 tolueno en UWY ácida	88.4	5	5	90
10 tolueno en UWY pura sílice	176.5	2	3	95

Si nos centramos en el isómero 1,2,4-TMB, la diferencia es de casi un 67% más de difusión en el caso de la pura sílice ($179.9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) que en el caso de la UWY ácida ($107.6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). Teniendo en cuenta que la difusión mayoritaria se realiza en el canal de 12 en [001] ($D_z = 98\%$), el pequeño porcentaje de difusión que transcurre en el canal de 10 en [010] puede que sea la clave que resuelva el misterio.

Si consultamos nuevamente la Tabla 3.15, podemos ver que hay una pequeña diferencia entre los tamaños del canal de 10 en [010] para el caso de pura sílice ($5.1 \times 6.2 \text{ \AA}$) y la UWY ácida ($5.2 \times 6.3 \text{ \AA}$). Si tenemos en cuenta que la dimensión “limitante” para el 1,2,4-TMB es de 6.2 \AA , debería ser más fácil para el 1,2,4-TMB difundir por la UWY ácida que por la pura sílice, y eso es lo que se ve en las trayectorias (Figura 3.39).

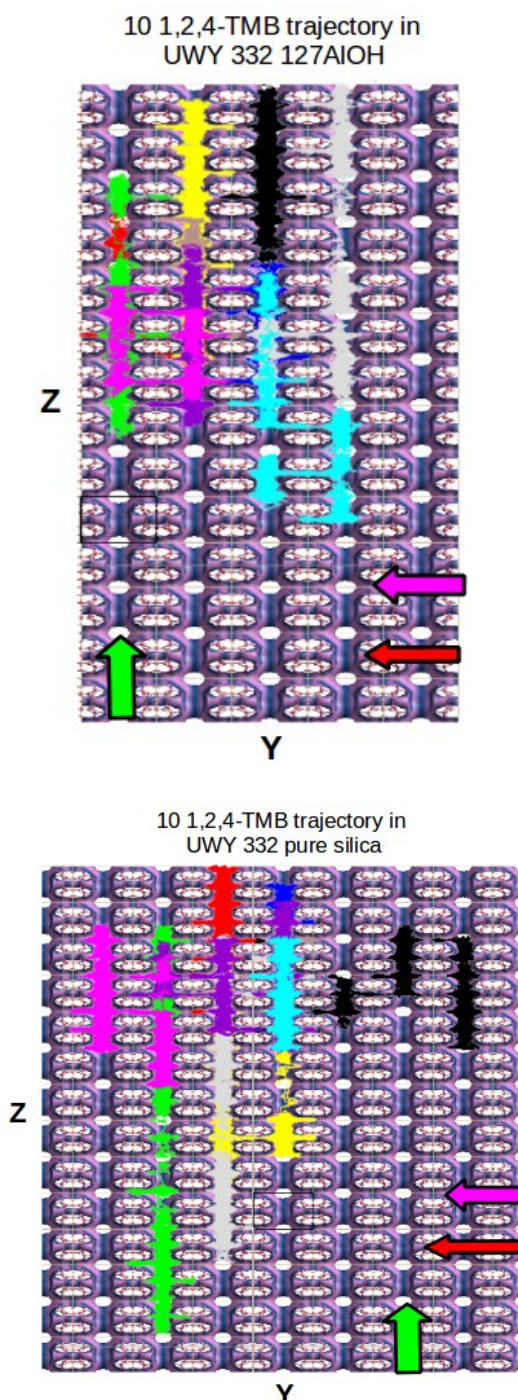


Figura 3.39. Trayectorias (YZ) del 1,2,4-TMB en la UWY ácida (arriba) y en pura sílice (abajo). Código de colores: flecha verde, canal de 12 en [001]; flecha violeta, canal de 10 en [010] ($5.1 \times 6.2 \text{ \AA}$); flecha roja, canal de 10 en [010] ($4.5 \times 5.1 \text{ \AA}$).

Sin embargo, precisamente porque el canal de 10 en [010] es más accesible (grande) en el caso de la UWY ácida, es más fácil para las moléculas de 1,2,4-TMB introducirse en él. Como en los canales de 10 la difusión es más dificultosa que en los de 12, las moléculas de 1,2,4-TMB en el caso de la UWY ácida contribuyen a reducir el coeficiente de difusión, mientras que en

3. Resultados

el caso de la pura sílice, al ser el canal menos accesible (más pequeño), las moléculas tenderán más a ir por el canal de 12, resultando en un mayor coeficiente de difusión.

Si hablamos ahora del tolueno, las diferencias entre los coeficientes de difusión son, literalmente, más del doble para el caso de la pura sílice ($176.5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) con respecto a la UWY ácida ($88.4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). Al igual que sucede con otras moléculas, el canal de 12 en [001] sigue siendo el canal principal de difusión, como puede apreciarse en las trayectorias (Figuras 3.40-3.41) y, al igual como sucede con el 1,2,4-TMB, el origen de las diferencias se encuentra en los canales de 10.

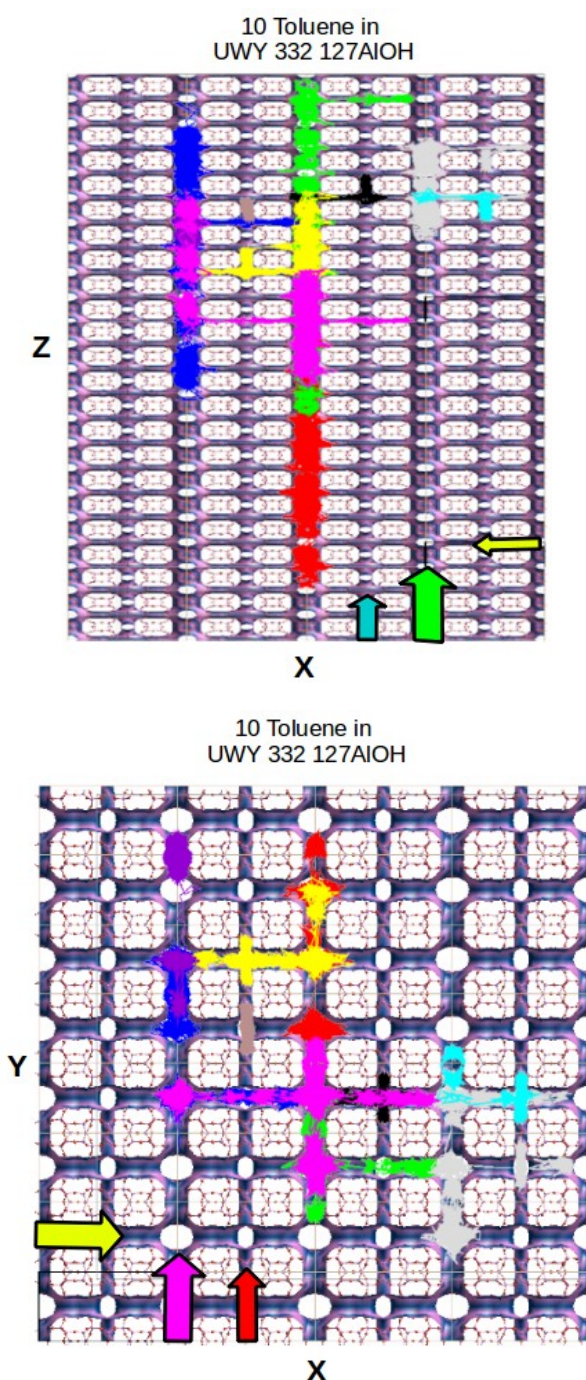


Figura 3.40. Trayectorias del tolueno (abajo: XY; arriba XZ) en la UWY ácida en una simulación a baja concentración. Código de colores: flecha verde, canal de 12 en [001]; flecha azul, canal de 10 en [001]; flecha amarilla. Canal de 10 en [100]; flecha violeta, canal de 10 en [010] ($5.1 \times 6.2 \text{ \AA}$); flecha roja, canal de 10 en [010] ($4.5 \times 5.1 \text{ \AA}$).

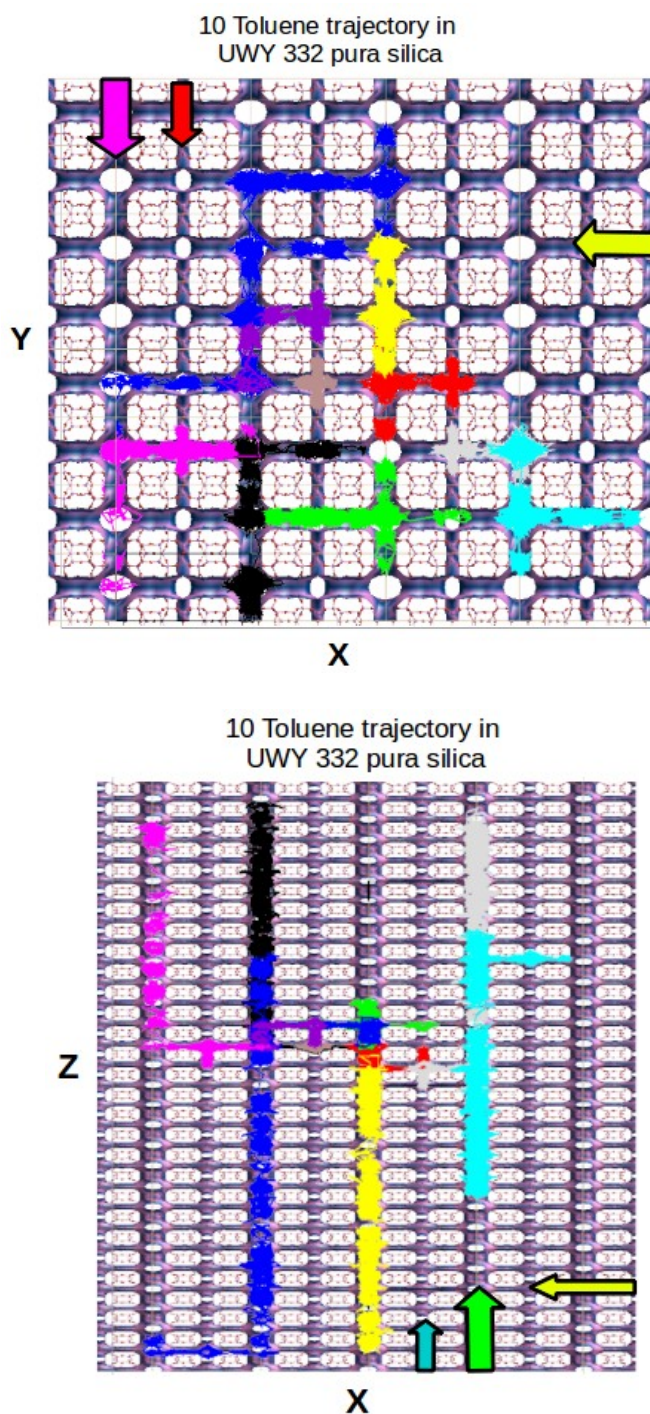


Figura 3.41. Trayectorias del tolueno (arriba: XY; abajo XZ) en la UWY pura sílice en una simulación a baja concentración. Código de colores: flecha verde, canal de 12 en [001]; flecha azul, canal de 10 en [001]; flecha amarilla. Canal de 10 en [001]; flecha violeta, canal de 10 en [100] ($5.1 \times 6.2 \text{ \AA}$); flecha roja, canal de 10 en [010] ($4.5 \times 5.1 \text{ \AA}$).

La dimensión “limitante” del tolueno es de 5.1 \AA (Figura 3.5), lo que implica que es la molécula con menos restricciones para circular por cualquiera de los canales de la UWY, a excepción del canal de 10 en [010]

3. Resultados

($4.7 \times 5.3 \text{ \AA}$ en el caso de UWY ácida y $4.5 \times 5.1 \text{ \AA}$ en el caso de pura sílice). Esto significa que su difusión no se ve afectada por los diferentes tamaños del resto de anillos puedan tener en pura sílice o UWY ácida. Lo que realmente ocurre es que el número de moléculas que circulan por los canales de 10 en [100] y [010] ($5.1 \times 6.2 \text{ \AA}$) en el caso de la pura sílice es menor que en el caso de la UWY ácida. Como ya hemos explicado anteriormente, la difusión en esos canales es más lenta que en el de 12 en [001]. Además, como ya vimos en la Tabla 3.17, el tolueno está más absorbido en los canales de 10 en [100] (-0.60 eV) y en [010] (-0.41 eV) que en los de 12 (-0.22 eV), de manera que un mayor número de moléculas en esos canales influirá en una disminución del coeficiente de difusión.

No obstante, debemos tener en cuenta que, al tratarse de una simulación a baja concentración, y que en un escenario donde la concentración global del sistema sea mucho más elevada, el tolueno tendrá la misma capacidad de difusión tanto en la UWY ácida como en la de pura sílice.

3.3.4 Tráfico molecular en la UWY

Tras todo lo discutido en los apartados anteriores, es momento de abordar el asunto del tráfico molecular. Como ya explicamos en capítulos anteriores de esta tesis doctoral, el tráfico molecular puede ser definido como la separación selectiva de moléculas de una mezcla de reactivos o productos por los distintos canales de una zeolita que sean de tamaños diferentes⁶³.

De todos los resultados que hemos ido obteniendo para los diferentes tipos de simulaciones (alta y baja concentración, UWY ácida y pura sílice, etc...) podemos deducir que el canal de 10 en [100] es selectivo para la difusión de tolueno y p-xileno. Sin embargo, esto no implica que estas moléculas solo puedan difundir de forma preferente por este canal, ya que hemos podido comprobar que la ruta principal de difusión, para todas las moléculas, son los canales de 12 situados en la dirección [001].

La situación real es que estas moléculas usan estos canales porque, a concentraciones elevadas, cuando una mezcla de moléculas llena los canales de la UWY, las moléculas más voluminosas tienden a desplazar a las más pequeñas fuera de los canales de 12 hacia los distintos canales de 10. Eso implica que el canal de 10 en [001] en el cual no hemos visto signos de difusión en nuestras simulaciones, también podría permitir la difusión selectiva de p-xileno y tolueno. Es, por tanto, importante, considerar que tipo de reacciones pueden ocurrir tanto en los canales de 10 como en las intersecciones, con el fin de ver las consecuencias del tráfico molecular.

Considerando este escenario, donde los canales de 10 en [100] y [001] son selectivos para el p-xileno y el tolueno, tenemos que las posibles reacciones que pueden darse son las siguientes (Tabla 3.23).

Tabla 3.23: Posibles reacciones entre el tolueno y el p-xileno en los canales de 10 en [100] y [001] de la UWY. R1 y R2 están referidos al tipo de reactivos difundiendo por cualquiera de los dos canales. T significa Transquilación y D implica desproporcionación.

Reacción	R1	R2	Productos
D	tolueno	tolueno	Benceno + xilenos
T		p-xileno	Benceno + xilenos
T	p-xileno	tolueno	Benceno + xilenos
T		p-xileno	Benceno + xilenos + tolueno

No obstante, todas estas reacciones, no podrían darse en los propios canales de 10 debido a que los estados de transición que se formarían serían demasiado voluminosos. Como se vio en un estudio de Byun et. al.¹¹⁸, el mecanismo de la desproporcionación de m-xileno implica los mismas especies de tipo difenilmetano que hemos visto anteriormente para la reacción de transquilación de tolueno con TMB. Sin embargo, estos estados de transición podrían formarse en la intersección de los canales de 10 en [100] y [001], lo que nosotros llamamos intersección-1 (Figura 3.13, pagina 82), y este sería el caso de la reacción de desproporcionación de tolueno (Tabla 3.23). Desde un punto de vista puramente mecanístico¹¹⁹, los estados de transición de tipo difenilmetano¹²⁰ para esta reacción son similares en tamaño a los xilenos resultantes, siendo el p-xileno el producto mayoritario dado que ninguno de los otros xilenos cabe en los canales de 10 en [100] y [001].

La prueba de que esta reacción ocurre en las intersecciones de los canales de 10 es que también se da en zeolitas con canales de poro medio tales como la MFI^{58,121,122}, la MEL¹²⁰ y la TNU¹²⁰, cuyas dimensiones de canales son similares a alguno de los canales de 10 de la UWY (Figura 3.42).

118 Byun, Y.; Jo, D.; Shin, D. N.; Hong, S. B. Theoretical Investigation of the Isomerization and Disproportionation of m-Xylene over Medium-Pore Zeolites with Different Framework Topologies. *ACS Catal.* **2014**, 4, 1764–1776.

119 Xiong, Y.; Rodewald, P. G.; Chang, C. D. On the Mechanism of Toluene Disproportionation in a Zeolite Environment. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9421-9431.

120 Zilková, N.; Martina Bejblová, M.; Gil, B.; Zones, S. I.; Burton, A. W.; Cong-Yan Chen, C.-Y.; Musilová-Pavlacková, Z.; Košová, G.; Cejka, J. The role of the zeolite channel architecture and acidity on the activity and selectivity in aromatic transformations: The effect of zeolite cages in SSZ-35 zeolite. *J. Catal.* **2009**, 266, 79–91.

121 Odedairo, T.; Balasamy, R. J.; Al-Khattaf, S. Toluene Disproportionation and Methylation over Zeolites TNU-9, SSZ-33, ZSM-5, and Mordenite Using Different Reactor Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, 50, 3169–3183.

122 Uguina, M. A.; Sotelo, J. L.; Serrano, D. P. Toluene disproportionation over ZSM-5 zeolite. *Appl. Catal.* **1991**, 76, 183-198.

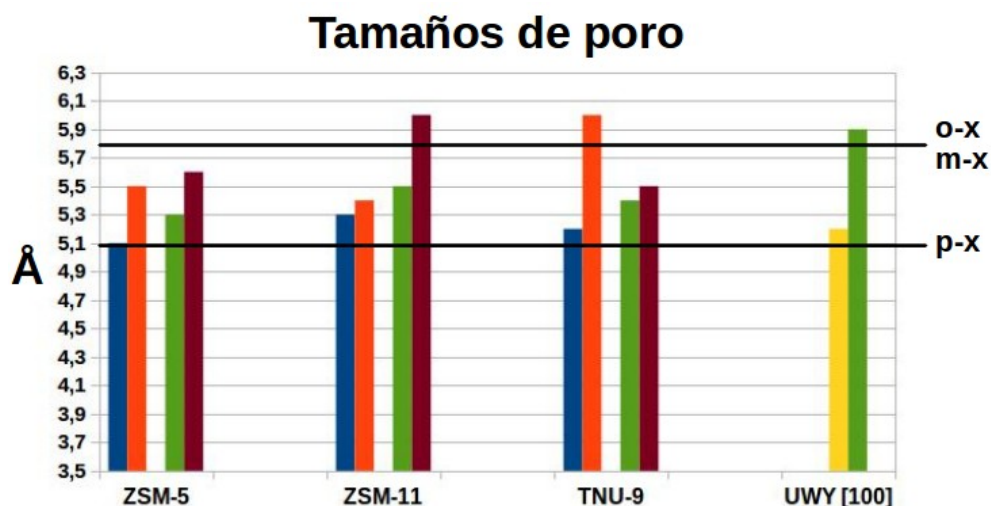


Figura 3.42: Dimensiones de los distintos canales de 10 en las zeolitas ZSM-5 (MFI), ZSM-11 y TNU-9 comparadas con los canales de 10 en [100] en la UWY y las dimensiones de las moléculas de xileno. Cada set de dos barras representa uno de los canales de la zeolita, con su altura y/o anchura.

En esta misma línea, un estudio del grupo de Suk Bon Hong¹²³ mostró que la desproporción de n-propilbenceno en zeolitas de poro medio (H-NU-87, H-TNU-9, H-ZSM-5) y grande (LaNa-Y, H-Y, H-mordenita, y H-beta) usando especies difenilmetano como intermedios podía darse en las intersecciones de los canales.

En todos estos casos, las intersecciones entre los canales de las zeolitas actúan como un “cruce de tráfico”¹²⁴ ya que permiten la formación de moléculas más voluminosas que no puede formarse en los canales y, al mismo tiempo, pueden reaccionar con otras moléculas para generar nuevas moléculas que si pueden caber en dichos canales. Otro estudio en el grupo de Lercher¹²⁵ en la metilación de tolueno utilizando zeolitas de poro medio (H-ZSM5, H-ZSM11 y H-NU10), mostró que los TMB quedaban “atrapados” en las intersecciones de las zeolitas favoreciendo reacciones de dealquilación a moléculas con menos grupos metilo. Por otro lado, un trabajo de Demuth et al.¹²⁶ también hablaba de este efecto “cruce de tráfico” en el caso de la desproporción de xileno en la zeolita TON, mostrando que, de las moléculas de TMB formadas en las intersecciones, la formación del isómero 1,2,4-TMB era la más favorecida, y que eso, a su vez, conducía

123 Byun, Y.; Cha S. H.; Jeon, H. J.; Hong, S. B. n-Propylbenzene Disproportionation: An Efficient Tool for Assessing the Framework Topology of Large-Pore Zeolites. *J. Phys. Chem. C*. **2016**, 120, 6125–6135.

124 Krishna R.; van Baten, J. M. Using Molecular Dynamics simulations for elucidation of molecular traffic in ordered crystalline microporous materials. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2018**, 258 151-169.

125 Ahn, J. H.; Kolvenbach, R.; Gutiérrez O. Y.; Al-Khattaf, S. S.; Jentys, A.; Lercher, J. A. Tailoring p-xylene selectivity in toluene methylation on medium pore-size zeolites. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2015**, 210, 52-59.

126 Demuth, T.; Raybaud, P.; Lacombe, S.; Toulhoat, H. Effects of zeolite pore sizes on the mechanism and selectivity of xylene disproportionation, a DFT study. *J. Catal.*, **2004**, 222, 323–337.

a una producción selectiva de p-xileno mediante reacciones de dealquilación.

En el caso de la intersección-2, que une los canales de 10 en [010] (4.7×5.3 Å) y en [001], el ejemplo anterior no tiene validez, ya que el canal en [010] no permite la difusión de ningún xileno, como hemos dicho en capítulos anteriores, además, al tratarse de un canal más pequeño, la intersección resultante también lo será, obstaculizando la posible formación de estados de transición de los compuestos que pudieran llegar a través del canal de 10 en [001].

Por lo tanto, solo queda ver las posibles reacciones de la intersección-3 (Tabla 3.25), donde confluyen los canales de 10 en [100] y [010] (5.1×6.2 Å) con el canal de 12 en [001]. En este caso, dado que una parte de los reactivos (TMB) solo puede proceder del canal de 12, separaremos los reactivos según su procedencia, ya sea de algunos de los canales de 10 o de los canales de 12.

Tabla 3.25: Posibles reacciones en la intersección de los canales de 12 en [001] y los canales de 10 en [100] y [010]. R1 corresponde a las moléculas procedentes de los canales de 10 y R2 a las moléculas procedentes del canal de 12. Las reacciones con los TMB están resaltadas en rojo. T significa Transquilación y D es desproporcionación.

Reacción	R1 (canal de 10 [100] o [010])	R2 (canal de 12 en [001])	Productos
T	tolueno	xilenos	Benceno + xilenos + TMB
T		TMB	Xilenos + TeMB
D		tolueno	Benceno + xylenos
T	xilenos	xilenos	tolueno + TeMB + TMB
T		TMB	Xilenos + tolueno + TMB + TeMB
T		tolueno	Benceno + xilenos + TMB

De entre todas estas reacciones, vale la pena destacar las reacciones que únicamente, pueden tener lugar en esta intersección, y estas son las reacciones con los TMB (tolueno + TMB y xilenos + TMB) y las reacciones del tolueno con los xilenos, ya que aquí si que pueden participar el o- y m-xileno, al contrario que lo que sucedía en los canales de 10, donde solo el p-xileno podía estar presente.

La primera reacción es entre el tolueno y los diferentes isómeros de TMB, pues son la reacción principal de transalquilación que deseamos que tenga lugar. Para esta reacción se ha demostrado que el isómero 1,2,4-TMB es el

que produce más cantidad de p-xileno¹²⁷ en comparación con los otros isómeros de TMB, por lo que cualquier factor que facilite la generación de este isómero estará contribuyendo a la obtención de más moléculas de p-xileno.

La segunda reacción tiene lugar entre los xilenos, y los TMB. A priori, no es una reacción que favorezca la reacción principal, ya que se consumen TMB que podrían reaccionar con el tolueno y también xilenos, que son el producto final que deseamos obtener. Sin embargo, esto no es así, ya que uno de los metilos de un TMB puede migrar a una molécula de xileno y entonces tenemos exactamente lo mismo: xilenos y TMB.

De todas maneras, merece la pena resaltar el hecho que, dependiendo que xileno reaccione con el TMB, se puede modificar la proporción entre los diferentes isómeros de TMB, tal como puede verse en la siguiente tabla:

Tabla 3.26: Posible obtención de productos de las reacciones de transalquilación entre moléculas de xilenos y TMB, suponiendo que el TMB cede el grupo metilo al xileno.

Xileno	TMB	Xileno	→ TMB*	-TMB Xileno**
m-xileno	1,2,4-TMB	1,2,3-TMB	1,2,4-TMB	o-x p-x m-x
m-xileno	1,2,3-TMB	1,2,3-TMB	1,2,4-TMB	o-x m-x
m-xileno	1,3,5-TMB	1,2,3-TMB	1,2,4-TMB	m-x
<hr/>				
o-xileno	1,2,4-TMB	1,2,3-TMB 1,3,5-TMB	1,2,4-TMB	o-x p-x m-x
o-xileno	1,2,3-TMB	1,2,3-TMB 1,3,5-TMB	1,2,4-TMB	o-x m-x
o-xileno	1,3,5-TMB	1,2,3-TMB 1,3,5-TMB	1,2,4-TMB	m-x
<hr/>				
p-xileno	1,2,4-TMB		1,2,4-TMB	o-x p-x m-x
p-xileno	1,2,3-TMB		1,2,4-TMB	o-x m-x
p-xileno	1,3,5-TMB		1,2,4-TMB	m-x

* La molécula de xileno recibe un nuevo grupo metilo y se convierte en un TMB

** La molécula de TMB cede un grupo metilo y se convierte en un xileno

Así como la reacción del o-xileno con los TMB pueden generar cualquier isómero de TMB, la reacción del m-xileno solo puede dar lugar al 1,2,4-TMB y al 1,2,3-TMB, y, en el caso del p-xileno, puede verse como únicamente puede generar el isómero 1,2,4-TMB. Esto hace que la reacción del p-xileno con los TMB ayude a modificar la proporción entre isómeros de TMB a favor del 1,2,4-, que como ya hemos dicho antes, es el isómero que

127 Krejci, A.; Al-Khattaf, S.; Ali, M. A.; Bejblova, M.; Cejka, J. Transalkylation of toluene with trimethylbenzenes over large-pore zeolites. *Appl. Catal. A: General.* **2010**, 377, 99–106.

más nos interesa que reaccione con el tolueno.

3.3.5 Conclusiones

En este capítulo hemos seguido estudiado la difusión y comportamiento de las principales moléculas involucradas en la reacción de transalquilación de tolueno con TMB, pero centrados, únicamente en la zeolita UWY.

Hemos creado un modelo más realista de la zeolita UWY introduciendo átomos de aluminio e hidrógeno con la idea de crear un sistema de centros ácidos, susceptibles de catalizar la reacción de transalquilación entre el tolueno y el TMB. Hemos seleccionado una relación Si/Al=7.5 debido a que proporciona un buen equilibrio entre el número de centros ácidos y su fuerza. La introducción del nuevo potencial de tipo “rigid ion” nos ha permitido realizar dinámicas moleculares con una precisión en los tamaños de poro de ± 0.23 Å respecto a los valores reportados experimentalmente.

Además, hemos analizado las energías de adsorción de distintas moléculas orgánicas en los diferentes canales de la UWY, siendo la adsorción en los canales de 10 más fuerte que en los canales de 12, concretamente los canales de 10 en [100] y [010] es donde las moléculas muestran una adsorción más elevada. Por otro lado, hemos estudiado el efecto de la composición química de la zeolita en la difusión de las moléculas orgánicas, al pasar de un modelo de pura sílice a uno con centros ácidos. Hemos concluido que la presencia de Al en la estructura contribuye a un ensanchamiento del poro, al ser las distancias Al-O más grandes que las Si-O. Sin embargo, al no poder medir las distancias H-H y que la orientación de dichos hidrógenos no es siempre perpendicular a la dirección de los canales, no se puede determinar con precisión si estos suponen un obstáculo para la difusión de las moléculas orgánicas. Lo que realmente influye en una mayor o menor difusión de las moléculas orgánicas es la cantidad de ellas que difunden por los canales de 10 en la dirección [100] y [010], puesto son los canales donde las moléculas están más adsorbidas.

También hemos estudiado el efecto de la concentración en la difusión, demostrando que a bajas concentraciones, los canales de 12 en [001] son las principales vías de difusión de todas las moléculas. En este escenario, solo el tolueno y el p-xileno son capaces de difundir por los canales de 10 en [100] (5.2×5.9 Å) y [001] (4.5×5.9 Å) lo que hace a estos canales selectivos para estas dos moléculas. Sin embargo, a concentraciones más elevadas, los canales de 12 estarán más saturados, sobretodo por parte de los TMB, lo que provoca que las moléculas más pequeñas utilicen los canales de 10 de forma más frecuentemente. Este sería el escenario de un reactor industrial, donde la alimentación continua de la mezcla de reacción saturaría rápidamente los canales de 12 de la zeolita. Es en esta situación cuando podemos hablar de tráfico molecular, ya que los canales de 10 estarán más poblados de moléculas más pequeñas, y donde no solo los canales de 10 en [100] y [010] se llenarán de moléculas de xileno, sino también los canales de 10 situados

3. Resultados

en la dirección [001].

Finalmente, respecto a los estados de transición correspondientes a la reacción de transalquilación de tolueno con TMB, hemos demostrado que, al menos dos de los 9 posibles estados de transición de tipo DPM (1,2,4TMB_tolueno_para y 1,2,3TMB_tolueno_meta) pueden formarse tanto dentro como fuera de la intersección entre los canales de 12 en [001] y 10 en [100] y [010], al mostrar difusión en el canal de 12 en [001]. Esto implica que la reacción de transalquilación entre el tolueno y los TMB podría darse no solo en los centros ácidos situados en la intersección, sino también en cualquiera de los centros situados a lo largo de los canales de 12 en [001].

Por todos estos motivos, creemos que la UWY es un buen candidato para albergar esta reacción de transalquilación.

Capítulo 4

CONCLUSIONES GENERALES

En este último capítulo, expondremos las conclusiones obtenidas tras todo el trabajo de investigación realizado. Aunque cada capítulo posee sus propias conclusiones, aquí se presentan de forma abreviada y continuada, para que sea más fácil tener una visión global de todo el proceso.

A lo largo de esta tesis doctoral, hemos estudiado la difusión intra-cristalina de distintas moléculas orgánicas en diferentes especies de zeolitas. Nuestro objetivo principal ha sido maximizar la producción de xilenos en la reacción de transalquilación de tolueno con trimetilbenceno y, dentro de ese contexto, la obtención selectiva de p-xileno, como isómero más demandado industrialmente. Para ello, nos hemos basado en el concepto del tráfico molecular mediante el uso de zeolitas con canales de distintos tamaños y formas.

La primera fase de la investigación se ha centrado en la selección de un potencial atómico capaz de reproducir tanto las características estructurales de la zeolita, como las de las moléculas orgánicas que difunden en su interior. Para ello, hemos efectuado cálculos de dinámica molecular con moléculas de xileno, sobre tres tipos de zeolitas de pura sílice con canales de anillos de 10: la SFG, la TUN y la MFI (también conocida como ZSM-5) que ha sido nuestro sistema de referencia. En nuestra búsqueda, dos potenciales han destacado por encima del resto, ofreciendo unos resultados en buena sintonía con los datos experimentales. Por un lado, la combinación de los potenciales de Sanders, Leslie y Catlow para describir la parte de la zeolita y de los potenciales de Oie y Kiselev para la de las moléculas orgánicas, asignando a dicha combinación resultante, el nombre de “potencial SLC”. Por otro lado, la combinación del potencial de Ghysels para la parte de la zeolita y de los potenciales de Oie y Kiselev para la parte orgánica, que resultan en el potencial conjunto que llamamos “Sas”. Sin embargo, al ser este potencial del tipo “ion-rígido” y ser el “SLC” de

4. Conclusiones generales

naturaleza más completa, se ha considerado al SLC como potencial preferente frente al “Sas”.

En la segunda fase de la investigación, hemos cambiado el espectro de búsqueda de estructuras a zeolitas de tipo multi-poro, que contienen canales con anillos de 12 y 10 en la misma estructura, aunque manteniendo la composición química de pura sílice. Por otro lado, hemos introducido otro tipo de moléculas orgánicas implicadas en los procesos de difusión, como las moléculas de trimetilbenceno (TMB). Hemos realizado una selección de posibles estructuras selectivas para la obtención de p-xileno, al mismo tiempo de permitir la difusión de TMB, logrando una selección final de 6 estructuras multi-poro: BOG, IWR, MSE, SFS, SOF y UWY.

Empleando el potencial “SLC”, seleccionado en la primera fase de la investigación, hemos efectuado dinámicas moleculares sobre las 6 zeolitas con diferentes concentraciones de reactivos (TMB), productos (xilenos) y mezcla entre ellos (TMB + xilenos). Los resultados han mostrado que todas las zeolitas, excepto la UWY, no poseen canales de 10 selectivos para la difusión de p-xileno. Este hecho ha recaído, sobre todo, en la orientación de los anillos de 10 respecto a la dirección del canal, que provoca una disminución del diámetro efectivo del canal, haciéndolo inviable para la difusión del p-xileno. En el caso de la UWY, al tratarse de una estructura con un sistema de canales rectilíneos en donde los anillos están orientados de forma perpendicular, los diámetros no se ven afectados. Esta zeolita, ha demostrado poseer canales selectivos para la difusión de xilenos en las direcciones [100] y [010] al mismo tiempo que permite la difusión de los TMB únicamente por el canal de 12 en la dirección [001]. Especialmente, destaca el canal de 10 en [100] ya que es el único por donde el p-xileno difunde de forma preferente. El otro canal en [010] no es tan selectivo, ya que también difunden los isómeros orto- y meta- pero contribuye a la separación selectiva de xilenos.

En la etapa final de la investigación, hemos modificado nuestro modelo de la UWY para incluir átomos de Al e H con el objetivo de modelar los centros ácidos que catalizan la reacción de transalquilación de tolueno con TMB. Por otra parte, hemos añadido el tolueno y dos posibles estados de transición en nuestras simulaciones a fin de completar el conjunto de moléculas de reactivos y productos implicadas en la reacción de transalquilación. En esta misma dirección, hemos estudiado los dos posibles mecanismos para la transferencia de grupos alquilo entre distintos alquil-aromáticos, concluyendo que el mecanismo que transcurre por el intermedio difenilmetano (DPM) es el más aceptado. Por otro lado, el potencial “SLC” usado en las dos fases anteriores ha demostrado experimentar algunos problemas en el momento de introducir los átomos de Al e H en el sistema de la zeolita, por lo que se ha optado por recurrir al otro potencial seleccionado en la primera fase, el potencial “Sas”, que ha proporcionado unos buenos resultados en comparación con los datos experimentales.

Los estudios de difusión en esta última fase de la investigación, han

mostrado que el canal de 10 en [100] sigue siendo preferente para la difusión de p-xileno, y que también lo es para las moléculas de tolueno. La presencia de centros ácidos en la UWY no supone un impedimento a la difusión del p-xileno en el canal de 10 en [100], aunque sí que la disminuye dado que este muestra una energía de interacción más elevada que en cualquier otro de los canales de la zeolita. Lo mismo ocurre con el tolueno, que muestra el mismo comportamiento que el p-xileno, con energías de interacción similares. El meta-xileno, al mostrar unas energías de interacción menores, difunde más rápidamente en el canal de 10 en [010] que el p-xileno, mientras que el o-xileno es el isómero que más dificultades presenta a la hora de difundir.

Por lo que respecta a los estados de transición de tipo difenilmetano, estos han demostrado poder formarse a lo largo de los canales de 12 en [001] y no solo en la intersección de los canales de 12 y 10, lo que amplía las posibilidades de reacción, al no limitarse esta a los centros ácidos situados en las intersecciones.

Por lo que respecta al tráfico molecular, hemos visto que a bajas concentraciones, el uso de los canales de 10 por parte de los xilenos es más limitado, siendo el canal de 12 por donde discurre la mayor parte de la difusión de los xilenos y la totalidad de los TMB. En el caso de aumentar la concentración de moléculas en la zeolita, la saturación de los canales de 12 promueve el uso de los canales de 10 por parte de los xilenos, tanto solo en la dirección [100] como en la [010]. Incluso a concentraciones más elevadas, parecidas a las de un reactor industrial con alimentación continua, se usaría también el canal de 10 en [001]. En este caso sí que estaríamos hablando de un ejemplo claro de tráfico molecular.

Así pues, la zeolita UWY se muestra como un buen candidato para ser el catalizador de la reacción de transalquilación de tolueno con trimetilbenceno, dado su sistema de canales multi-poro y su espaciosa intersección, capaz de albergar los voluminosos estados de transición entre el tolueno y los TMB. Asimismo, las combinaciones de potenciales llamadas "SLC" y "Sas" han demostrado ser las mejores opciones para reproducir las condiciones de simulación, tanto en los casos de pura sílice como en los casos con presencia de centros ácidos.

Resumen en Castellano

En las últimas décadas, la aprobación de nuevas leyes medioambientales ha obligado a la industria petroquímica a adaptarse mediante el uso de sustancias menos nocivas para el medio ambiente. La necesidad de reciclar sustancias que ya no están permitidas en el mercado se ha convertido en una prioridad para esta industria, siendo la reconversión de trimetilbencenos (TMB) en xilenos, mediante el uso de zeolitas, uno de esos procesos.

Este trabajo de investigación ha utilizado técnicas químico-computacionales para encontrar nuevas zeolitas que puedan catalizar la reacción de transalquilación de tolueno con trimetilbenceno para obtener p-xileno y, en el mejor de los casos, ser una alternativa a la zeolita ZSM-5, el catalizador más común para la obtención de p-xileno.

A lo largo del estudio, se han analizado parámetros como el tipo de potencial inter-atómico empleado, los coeficientes de difusión y energías de interacción de diferentes compuestos orgánicos, así como el tamaño y estructura de los canales de diferentes zeolitas candidatas.

En cada uno de los capítulos de esta tesis doctoral, se ven reflejados los diferentes conceptos descritos anteriormente. El capítulo 1, permite al lector introducirse en el escenario de la industria petroquímica, conocer la estrecha relación de esta con las zeolitas y comprender el concepto del tráfico molecular.

El capítulo 2 tiene como objetivo dar a conocer las bases de la metodología empleada para la realización y obtención de los resultados, así como comprender los fundamentos de la dinámica molecular. Este capítulo prepara al lector para comprender los datos que se han obtenido más adelante.

El capítulo 3 es el más extenso y expone los resultados obtenidos en las diferentes fases de la investigación, así como el análisis de dichos resultados. Este capítulo, se puede dividir en tres partes, siendo cada una de ellas, el punto de partida para comprender la siguiente.

En una primera parte, los resultados se centran en el uso de zeolitas de poro medio y en la elección de un potencial que permita definir los sistemas zeolita+orgánico. Desde ese punto, la segunda parte de los resultados toma esa información para abarcar sistemas de zeolitas tipo multi-poro, con tamaños de poro medio y grande. Asimismo esta segunda parte se refuerza con la inclusión de más moléculas orgánicas involucradas en la reacción de transalquilación de tolueno con trimetilbenceno. Con toda esa información, se establece que la zeolita UWY es el candidato más adecuado entre las zeolitas multi-poro testeadas.

La tercera y última parte del capítulo se centra, precisamente, en la zeolita UWY y en los esfuerzos para crear un sistema más parecido a la realidad experimental, pasando de una estructura de pura sílice a una de aluminio-silicato. Por otro lado, esta última parte también aborda temas

como el mecanismo de la reacción de transalquilación, los posibles estados de transición y la estabilidad de las moléculas dentro de los canales de la zeolita.

Por último, el capítulo 4 resume y expone las conclusiones generales obtenidas en esta tesis doctoral, dando una perspectiva global del trabajo realizado, el cumplimiento de los objetivos iniciales y la valoración de los resultados obtenidos.

Por todo ello, los resultados de este trabajo, contribuyen a reforzar el conocimiento de la difusión intra-cristalina en zeolitas.

Resum en valencià

En les últimes dècades, la aprovació de noves lleis medioambientals ha obligat a la indústria petroquímica a adaptar-se mitjançant l'uso de substàncies menys nocives per al medi ambient. La necessitat de reciclar substàncies que ja no estan permeses en el mercat s'ha convertit en una prioritat per a l'indústria petroquímica, sent la reconversió de Trimetilbenzens (TMB) en p-xilé, mitjançant l'us de zeolites, un d'aquests processos.

Aquest treball d'investigació ha utilitzat tècniques químico-computacionals per a trobar noves zeolites que puguin catalitzar la reacció de transalquilació de Tolué amb Trimetilbenzé per a obtindre p-xilé i, en el millor dels casos, ser una alternativa a la zeolita ZSM-5, el catalitzador més comú per a l'obtenció de p-xilé.

Al llarg d l'estúdi, s'han analitzad parámetros como el tipus de potencial inter-atòmic utilitzat, els coeficientes de difusió i les energies d'interacció de diferents compostos orgànics, així como el tamany i estructura dels canals de diferents zeolites candidates.

En cada un dels capítols d'aquesta tesi doctoral, es veuen reflexats els diferents conceptes descrits anteriorment. El capítol 1, permet al lector introduir-se en l'escenari de l'indústria petroquímica, conéixer l'estrecha relació d'aquesta amb les zeolites i comprendre el concept del tráfico molecular.

El capítol 2 te com a objetiu donar a conéixer les bases de la metodologia utilitzada per a la realització i obtenció dels resultats, així com comprendre els fonaments de la dinàmica molecular. Aquest capítol prepara al lector per a comprendre les dades que s'han obtingut més endavant.

El capítol 3 es el mes extens i mostra els resultats obtinguts en les diferents fases de la investigació, així com l'anàlisi d'aquests resultats. Aquest capítol, es pot dividir en tres parts, sent cadascuna d'elles, el punt de partida per a comprendre la següent.

En una primera part, els resultats es centren en l'ús de zeolites de porus mitjà i en l'elecció d'un potencial que permeti definir els sistemas zeolita+orgànic. Desde aquest punt, la segunda part dels resultats pren aquesta informació per a abarcar sistemas de zeolites de tipus multi-porus, amb tamanyes de porus mitjà y gran. Així mateix, aquesta segona part es reforça amb l'inclusió de més moléculas orgàniques relacionades en la reacció de transalquilació de tolué amb trimetilbenzé. Amb tota aquesta informació s'estableix que la zeolita UWY es el candidat més adequat d'entre las zeolites multi-porus comprobades.

La tercera y última part del capítol es centra, precisament, en la zeolita UWY i en els esforços per crear un sistema més semblant a la realitat experimental, passant d'una estructura de només SiO_2 a una d'alumino-silicat. Per altra banda, aquesta última part també aborda temes

com el mecanisme de la reacció de tranalquilació, els possibles estats de transició i l'estabilitat de les moléculs dintre dels canals de la zeolita.

Finalment, el capítol 4 resumeix i exposa les conclusions generals obtingudes en aquesta tesi doctoral, donant una perspectiva global del treball realitzat, el compliment dels objetius inicials i la valoració dels resultats obtinguts.

Per tots aquests motius, els resultats d'aquest treball, contribueixen a reforçar el coneixement de la difusió intra-cristal.lina en les zeolites.

Abstract

In the last decades, the approval of new environmental laws forced the petrochemical industry to change and use less harmful substances for the environment. The need to recycle substances that are no longer allowed became a priority for this industry, being the conversion of trimethylbenzenes (TMB) to xylenes one of these processes.

In this research project, computational chemistry techniques have been used to find new zeolites that can catalyze the transalkylation reaction between toluene and TMB to obtain p-xylene and, if is possible, be an alternative to the ZSM-5 zeolite, the widest used catalyst for the p-xylene obtention.

During the research, parameters like the inter-atomic force field, the diffusion coefficients, the interaction energies and the size and shape of different zeolite channels have been analyzed. All these concepts will be explained in the different chapters of this research project. The chapter 1 introduce the reader into the petrochemical industry, show the close relation that it has with zeolites and explain the concept of molecular traffic. Chapter 2 main objective is explain the basis of the different methodologies employed in this research project. This includes how to perform calculations and obtaining results and understanding the basics of the molecular dynamics. Chapter 3 is focused on the analysis of the obtained results during the different stages of the research. This chapter can be divided in 3 parts, being each one of them the starting point to understand the next. In the first part, the results are related with medium-pore zeolites and the choice of a force field that can define the zeolite-organic molecules interactions, properly. From this point, the second part takes this information and start working with multi-pore zeolites with medium and large pores. Furthermore, this part includes new organic molecules involved in the transalkylation reaction between toluene and TMB. At the end of this part, the zeolite UWY is selected as the most suitable candidate to host this reaction. The third and last part of chapter 3 is dedicated, precisely, to the UWY zeolite. Especially, to the efforts to create a more realistic model, from a pure silica model to an aluminosilicate model. On the other hand, this last part also discuss issues like the reaction mechanism, the transition states and the stability of the organic molecules inside the zeolite channels.

Last but not least, chapter 4 summarizes the general conclusions obtained in this doctoral thesis, giving a global perspective of the work, the fulfillment of the initial objectives and the evaluation of the evaluation of the obtained results. For all this reasons, the results of this work contribute to reinforce the knowledge of the intra-crystalline diffusion in zeolites.

APÉNDICE

En este apartado, se incluyen los datos de los coeficientes de difusión y diámetros de poro obtenidos por el potencial Sas, sobre las zeolitas MFI, SFG y TUN, cuyos cálculos con los potenciales TraPpe, BKS, Nicholas y SLC se realizaron en la primera etapa de la tesis doctoral. Al ser potencial Sas, un potencial introducido en una fase más avanzada de la tesis, la comparativa con los primeros potenciales se realiza “*a posteriori*”, con el objetivo de observar y analizar las diferencias entre los otros potenciales.

Únicamente se han realizado simulaciones con moléculas de p-xileno, ya que la comparativa con el o-xileno ya se realizó en la primera fase del estudio. En la tabla A1 se muestran los coeficientes de difusión y en la tabla A2 los tamaños de poro.

Tabla A1. Coeficientes de difusión ($10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) del p-xileno y o-xileno en las zeolitas MFI, SFG y TUN usando diferentes tipos de potencial, y comparados con el potencial Sas.

Molécula	Potencial	Zeolita		
		MFI	SFG	TUN
<i>o-xileno</i>				
	TraPPE	0.4	0.4	0.8
	BKS	155	0.5	258
	Nicholas	0.8	20	6.0
	SLC	5.0	8.0	0.3
<i>p-xileno</i>				
	TraPPE	1097	772	73
	BKS	2747	1615	2638
	Nicholas	130	440	85
	SLC	1160	836	40
	Sas	46	70	25

En esta tabla, la 3.3 de la tesis doctoral, se han añadido los valores de difusión del p-xileno obtenidos con el potencial Sas. Dado que es un potencial que se empezó a utilizar a mitad de la tesis, no se pudo hacer una comparación, en su momento, con los otros potenciales utilizados. Puede observarse una clara diferencia entre el potencial Sas y el resto de potenciales (TraPPE, BKS, Nicholas y SLC), sin embargo, debemos recordar que el potencial TraPPE es del tipo *united atom*, por lo que no se tiene en cuenta, el BKS sobre-estima en exceso los tamaños de poro y las diferencias con el potencial de Nicholas no son tan grandes. La única diferencia significativa es con el potencial SLC, pero esas diferencias se explican observando los tamaños de poro obtenidos por el potencial Sas en relación al potencial SLC (Tabla A2).

Tabla A2. Tamaño medio de las ventanas de 10 (Å) de las zeolitas MFI, SFG y TUN obtenidos en las simulaciones utilizando diferentes potenciales, incluyendo el potencial sas, y comparados con los valores cristalográficos de la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA).

Zeolita	Tamaño de poro (IZA-web)	Tipo de canal	Tamaño de poro (BKS)	Tamaño de poro (Nicholas)	Tamaño de poro (SLC)	Tamaño de poro (Sas)
MFI	5.3×5.6 [010]	Rectilíneo	4.2×6.9	5.3×5.3	5.2×5.5	5.2×5.7
	5.1×5.5 [100]	Sinusoidal	6.1×7.0	5.1×5.7	5.3×5.4	4.9×5.6
SFG	5.2×5.7 [001]	Ligerament e sinusoidal	4.2×7.2	5.6×5.8	5.3×5.8	5.5×5.7
	4.8×5.7 [100]	Sinusoidal	4.6×5.0	5.0×5.9	5.5×5.7	4.9×5.8
	5.2×6.0 [010]	Rectilíneo	5.5×6.2	5.5×5.6	5.4×5.6	5.6×6.3
TUN	5.5×6.0 [010]	Rectilíneo	5.5×7.0	5.7×5.9	5.8×5.8	5.0×5.9
	5.4×5.5 [101]	Sinusoidal	4.7×6.2	5.4×5.5	5.4×5.5	5.2×6.0

Como puede observarse, el potencial Sas muestra un valor de 4.9 Å en una de las dimensiones de uno de los canales de la MFI, mientras que el SLC obtiene 5.2 Å. Esto hace al canal más estrecho y condiciona la difusión del p-xileno, obteniendo unos valores de difusión más bajos. Lo mismo sucede en el caso de la SFG, donde volvemos a encontrar un valor de 4.9 Å en el Sas contra uno de 5.5 Å en el SLC. Y por último, en la TUN también vemos una diferencia muy significativa, donde el Sas obtiene un valor de 5.0 Å mientras que el SLC se alza con un valor de 5.8 Å. Por estas razones, los valores obtenidos por el potencial Sas son más bajos que el SLC.