

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA



**“ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN DE LOS NO<sub>x</sub>, CON Pt SOPORTADO  
SOBRE ZEOLITA”**

Trabajo especial de grado  
presentado ante la ilustre  
Universidad Central de  
Venezuela por el Br. Andrés  
A. Dahdah A., para optar al  
título de Licenciado en  
Química

Caracas, Mayo, 2010

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado:

**“ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN DE LOS NO<sub>x</sub>, CON Pt SOPORTADO SOBRE ZEOLITA”**

presentado por el Br. Andrés A. Dahdah A., certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

---

Emilio Squitieri

(Jurado)

---

Héctor Gutierrez

(Jurado)

---

Aníbal Sieraalta

IVIC

(Tutor)

---

Manuel Caetano

UCV

(Tutor)

Yo Profesor Aníbal Sierraalta, Investigador del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas y el Profesor Manuel Caetano, Investigador de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela. Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

**“ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN DE LOS NO<sub>x</sub>, CON Pt SOPORTADO SOBRE ZEOLITA”**

que presenta el Br. Andrés A. Dahdah A., para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, bajo nuestra dirección, durante los años 2006 y 2010, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, 23 de Abril de 2010

---

Aníbal Sierraalta

IVIC

(Tutor)

---

Manuel Caetano

UCV

(Tutor)

## RESUMEN

Es sabido que el catalizador Pt/ZSM5 posee numerosas propiedades físico químicas que favorecen la descomposición de los NO<sub>x</sub>. Sin embargo, la poca selectividad que tiene en cuanto a la formación de N<sub>2</sub> es su gran debilidad como catalizador. En el siguiente trabajo se han realizado cálculos computacionales para obtener la especie catalíticamente activa que participa en el proceso de descomposición de los NO<sub>x</sub>, a fin de tratar de entender como ocurre. Los cálculos han sido realizados con la metodología ONION, usando DFT para el modelaje de alto nivel. Los funcionales DFT usados fueron los siguientes: B3LYP, BPW91, BHANDHLYP, mPWPW91 y mPW1PW91. La base utilizada fue LANL2DZ. Los resultados obtenidos muestran que hay dos posiciones posibles para modelar el centro activo donde ocurre la catálisis, posición 2-4 y posición 1-3. Estas posiciones están influenciadas por la ubicación de los Al que sustituyen a los Si, dentro de la cavidad Alfa, ubicada en la intersección del canal recto y sinusoidal de la Zeolita ZSM5. Además, la frecuencia vibracional Pt-CO, puede verse afectada también por la posición de los Al. Los funcionales que reportaron los mejores valores fueron: B3LYP y mPW1PW91. Se hizo un estudio de las especies presentes en el ciclo de descomposición, y se mostró que la salida de O<sub>2</sub>, está favorecida en el catalizador de Pt/ZSM5 comparada con el Cu/ZSM5, permitiéndose así la regeneración de centros activos en el catalizador.

Agradecimiento especial al FONACIT, por el financiamiento al proyecto # G-20005000426 titulado " Estudio de la interacción de los NOx con Pt soportado sobre Zeolita" del cual forma parte este trabajo.

## **AGRADECIMIENTOS**

- A Dios y a la Virgen, quienes siempre me dieron la voluntad de retomar mi trabajo y me hicieron entender que todas mis decisiones siempre me generaron las mejores consecuencias y aprendizaje.
- A mi familia: Papá Sarkis, Mamá Leila, mis hermanos Alizar Dahdah y Said Dahdah. Que siempre han respetado mis decisiones, apoyado e impulsado a mi superación personal. Siempre creyeron en cada uno de los proyectos que me he propuesto y jamás han dudado en darme el apoyo, tan necesario en cualquier aspecto de la vida.
- A la Universidad Central de Venezuela (U.C.V), casa de estudios donde cursé mis estudios de Licenciatura en Química.
- Al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (I.V.I.C) , específicamente al Laboratorio de Química Computacional donde se me fue dada la oportunidad de realizar mi Trabajo Especial de Grado.

## INDICE

1. INTRODUCCIÓN .....	1
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Zeolitas .....	3
2.1.1 <i>Definición y estructura</i> .....	3
2.1.2 <i>Zeolita ZSM5</i> .....	5
2.1.3 <i>Intercambio Iónico de las Zeolitas</i> .....	6
2.1.4 <i>Aplicación industrial de las Zeolitas</i> .....	7
2.2 Los Óxidos de Nitrógenos como gases contaminantes .....	8
2.2.1 <i>Toxicidad de los NOx e impacto ambiental</i> .....	9
2.3 Formación de los NOx durante la combustión .....	10
2.3.1 <i>NOx vía Térmico</i> .....	10
2.3.2 <i>NOx vía Combustión</i> .....	11
2.3.3 <i>NOx vía Rápido</i> .....	12
2.5 Química Computacional.....	12
2.5.1 <i>Mecánica Molecular</i> .....	13
2.5.2 <i>Métodos de Estructura electrónica</i> .....	14
3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	27
3.1 <i>Catalizadores y Reducción Catalítica Selectiva (SCR)</i> .....	27
3.2 <i>Catalizador Pt/ZSM5 y sitios activos</i> .....	32
3.3 <i>Catalizador Pt/ZSM5 y frecuencia vibracional Pt-CO</i> .....	35
4. OBJETIVOS .....	37

4.1 OBJETIVO GENERAL .....	37
4.2 <i>Objetivos Específicos</i> .....	37
5. METODOLOGÍA.....	38
6. ANÁLISIS Y RESULTADOS.....	39
6.1 <i>Construcción del Modelo</i> .....	39
6.1.1 <i>Posición Alfa</i> .....	39
6.1.2 <i>Posición Beta</i> .....	40
6.1.3 <i>Posición Gama</i> .....	41
6.2 <i>Comportamiento del Modelo frente al NO</i> .....	43
6.3 <i>Factor de Escalamiento</i> .....	48
6.3.1 <i>Métodos DFT y Regresión Líneal</i> .....	49
6.4 <i>Adsorción del CO</i> .....	55
6.5 <i>Especies participantes en la descomposición del NO</i> .....	58
7. CONCLUSIONES.....	64
8. BIBLIOGRAFÍA .....	65
9. APENDICE 1 .....	67

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de las Zeolitas según el tamaño del Poro.....	3
Tabla 2. Estudio de diferentes catalizadores en función de Temperatura Máxima de conversión, Cantidad Total de NO reducido y Selectividad frente al N <sub>2</sub> .....	28
Tabla 3. Moléculas usadas para la calibración para el método B3LYP. Se reportan la frecuencia experimental y la frecuencia calculada. ....	50
Tabla 4. Moléculas usadas para la calibración para el método BPW91. Se reportan la frecuencia experimental y la frecuencia calculada. ....	51
Tabla 5. Moléculas usadas para la calibración para el método BHandHLYP. Se reportan la frecuencia experimental y la frecuencia calculada. ....	52
Tabla 6. Moléculas usadas para la calibración para el método mPWPW91. Se reportan la frecuencia experimental y la frecuencia calculada. ....	53
Tabla 7. Moléculas usadas para la calibración para el método mPW1PW91. Se reportan la frecuencia experimental y la frecuencia calculada. ....	54
Tabla 8. Factores de escalamiento por método DFT. ....	55
Tabla 9. Frecuencias de CO en todas las posiciones posibles de sustitución de los Al, para todos los métodos DFT. ....	57
Tabla 10. Valores de $\Delta H^\circ$ y $\Delta G^\circ$ de reacción, en kcal/mol, calculados a nivel B3LYP para las reacciones elementales de descomposición de NO, para el sistema Pt/ZSM5. ....	60
Tabla 11. Valores de $\Delta H^\circ$ y $\Delta G^\circ$ de reacción en kcal/mol, calculados a nivel mPW1PW91 para las reacciones elementales de descomposición de NO, para el sistema Pt/ZSM5. ....	60

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Unidad primaria de construcción, 4 átomos de Oxígeno rodean en forma tetraédrica a un átomo de Si o de Al. ....	4
Figura 2. Unidades Secundarias de Construcción, SBU.      Figura 3. $TO_4$ , SBU y estructura cristalina. ....	4
Figura 4. La estructura (a) muestra la unidad principal de 5 $TO_4$ , la (b) muestra los 8 ciclos formados de la unión de (a), (c) muestra las cadenas alargadas y (d) finalmente es la unión de las cadenas que da a la estructura tridimensional. ....	5
Figura 5. Canal recto y sinusoidal en la estructura tridimensional y cristalina de ZSM5. .	6
Figura 6. Intercambio iónico de $SiO_4$ a $AlO_4^-$ . ....	6
Figura 7. Fuentes principales de emisión de $NO_x$ al ambiente. ....	9
Figura 8. Esquema representativo del funcionamiento de la metodología ONION. ....	24
Figura 9. Ejemplo de una estructura construida para cálculos a dos niveles. Los átomos en forma sólida representan el alto nivel y las figuras en cilindros delgados representan los átomos a bajo nivel. ....	25
Figura 10. Sección de la ZSM5 y las posiciones de adsorción del $Co^{+2}$ , Alfa, beta y gama. ....	33
Figura 11. (a) Ciclo de 6 átomos elongado en forma de bote; (b) $Co^{+2}$ interaccionando con los oxígenos. ....	33
Figura 12. Anillo de 6 miembro ubicado en Beta donde $Co^{+2}$ interactúa. ....	34
Figura 13. Estructura de gama, formada por varios anillos. ....	34
Figura 14. (a) $Co^{+2}$ tetrahédrico asociado a Alfa; (b) $Co^{+2}$ octahédrico asociado a Beta. ....	35

Figura 15. Modelo Alfa. átomos de alto nivel dibujados en solidos; átomos de bajo nivel dibujados en cilindros; átomo de Pt <sup>+2</sup> , dibujado de color azul y en forma sólida. ....	40
Figura 16. Modelo para la posición Beta. Átomos de alto nivel dibujados en solidos; átomos de bajo nivel dibujados en cilindros; átomo de Pt <sup>+2</sup> , dibujado de color azul y en forma solida puesto justo dentro del anillo. ....	41
Figura 17. Modelo para la posición Gama, átomos de alto nivel dibujados en solidos; átomos de bajo nivel dibujados en cilindros delgados; átomo de Pt <sup>+2</sup> , dibujado de color azul y en forma solida colocado dentro del canal sinusoidal. ....	42
Figura 18. Segmento de Beta tomado, que muestra la característica octahedrica que forma el Pt en esta region de la ZSM5. ....	47
Figura 19. Segmento de Alfa tomado, que muestra la característica tetrahédrica que forma el Pt en esta region de la ZSM5. ....	47
Figura 20. Numeración de los Si, que serán sustituidos por Al. ....	56
Figura 21. Camino de reacción propuesto por Chakraborty y colaboradores para la descomposición del NO a 773 K usando Cu/ZSM5. Los valores son $\Delta G^\circ$ expresados en Kcal/mol. ....	59
Figura 22. Cálculo de los caminos de reacción para el Pt/ZSM5 usando B3LYP. Determinaciones para las posiciones 2-4 y 1-3. Valores de $\Delta G^\circ$ y $\Delta H^\circ$ expresados en Kcal/mol a 298 K. ....	62
Figura 23. Cálculo de los caminos de reacción para el Pt/ZSM5 usando mPW1PW91. Determinaciones para las posiciones 2-4 y 1-3. Valores de $\Delta G^\circ$ y $\Delta H^\circ$ expresados en Kcal/mol a 298 K. ....	62

Figura 24. Posición 1 de los Al que sustituyen a los Si en Alfa, vista frontal (a) y vista senital (b).....	67
Figura 25. Posición 2 de los Al que sustituyen a los Si en Alfa, vista frontal (a) y vista senital (b).....	67
Figura 26. Posición 1 de los Al que sustituyen a los Si en Beta, vista frontal (a) y vista senital (b).....	68
Figura 27. Posición 2 de los Al que sustituyen a los Si en Beta, vista frontal (a) y vista senital (b).....	68
Figura 28. Posición 1 de los Al que sustituyen a los Si en Gama.....	69
Figura 29. Posición 2 de los Al que sustituyen a los Si en Gama.....	69

## 1. INTRODUCCIÓN

La espontaneidad de un proceso químico viene determinada por las termodinámicas que rigen al sistema. Un proceso puede ser espontáneo y, sin embargo, la velocidad con que ocurre puede ser muy lenta. Como resultado final, no se observará el fenómeno químico en un tiempo prudencial. La velocidad de una reacción depende de muchos factores tales como: concentración de los reactantes, temperatura, presión, Energía de Activación, etc. Cuando una reacción es lenta es posible acelerar dicha reacción utilizando Catalizadores [1]. Los catalizadores son sustancias que cambian el curso de la reacción, llevándola por una vía donde la Energía de Activación es menor, en comparación al camino original, sin que estos sean transformados en el proceso. Existen muchos tipos de catalizadores, pero en este trabajo solo se consideran aquellos soportados sobre Zeolitas.

Como es sabido, las Zeolitas son minerales que constan de una estructura básica tetraédrica alrededor de un átomo de Si o de Al ( $TO_4$ ). Los tetraedros pueden arreglarse espacialmente para originar unidades secundarias de construcción, que finalmente se combinan y generan las diferentes estructuras cristalinas de las Zeolitas [2]. En la actualidad el uso de los catalizadores soportados en Zeolitas se ha convertido en un denominador común para distintos procesos de la industria química, tales como: craqueo catalítico, hidrocraqueo, craqueo selectivo, desparafinado, hidroisomerización, aromatización, alquilación de aromáticos, isomerización del xileno, dismutación de tolueno, conversión de metanol a gasolina, reducción catalítica selectiva de  $NO_x$ , adsorción, síntesis de intermediarios y productos químicos finos, entre otros [2].

Este hecho hace muy atractivo el desarrollo de líneas de investigación que busquen mejorar el desempeño de estos catalizadores. Una de estas líneas de investigación es el modelaje molecular, en donde se emplean modelos computacionales que simulan las propiedades físico químicas, estructuras, reactividad, estabilidad, sitios activos, espectros y búsqueda de cualquier información que ayude a mejorar la actividad del catalizador. Los distintos métodos de modelaje molecular pueden ser usados para el estudio de los siguientes casos:

- Modelaje de la estructura y propiedades electrónicas de un sólido y moléculas.
- Simulación de los defectos en los cristales.
- Modelaje de superficies e interfaces.
- Simulación de anclaje de moléculas dentro de un sólido poroso.
- Modelaje de los mecanismos de reacciones catalíticas.
- Modelaje de interacciones Soporte-Adsorbato.
- Búsqueda de nuevas estructuras zeolíticas.
- Interpretación de experimentos de difracción y espectroscopia.
- Caracterización de los sitios activos de los catalizadores. [2]

Este trabajo pretende, mediante el uso del modelaje computacional, ayudar a esclarecer la naturaleza de los sitios activos del sistema catalítico Pt/ZSM5 y su interacción con el NO, lo cual permitirá un diseño racional de estos catalizadores.

## 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Zeolitas

#### 2.1.1 Definición y estructura

Las zeolitas son minerales compuestos por Aluminio-Silicatos que forman estructuras porosas, las cuales pueden ser ocupadas por iones o moléculas de agua, pudiendo moverse libremente por toda la estructura zeolítica, permitiendo así fácilmente el intercambio iónico.

El intercambio de iones y de materia, que es una de las propiedades más importante de estos materiales, se ve limitada por el tamaño de los poros de la zeolita. Solo podrán ingresar a la zeolita, aquellas moléculas que tengan un tamaño inferior a cierto valor crítico relacionado con los poros del material. Esta condición genera un efecto de tamizado molecular, lo cual es de gran importancia para las aplicaciones en las cuales la zeolita participa. La siguiente tabla muestra una clasificación de las zeolitas respecto al tamaño de los poros. [2]

Tabla 1. Clasificación de las Zeolitas según el tamaño del Poro.

Zeolita	Diámetro del Poro $\theta$ (Å)	Ejemplos de Zeolitas
Poros extra grandes	$9 < \theta$	AIPO4-8, VPI-5
Poros grandes	$6 < \theta < 9$	Y, $\beta$ , $\Omega$ , Mordenita
Poros medianos	$5 < \theta < 6$	ZSM5, ZSM11
Poros pequeños	$3 < \theta < 5$	Erionita, A, SAPO-34

A nivel estructural, la Zeolita se compone de una unidad primaria de construcción definida por 4 átomos de oxígeno que rodean a un átomo central en forma tetraédrica, generalmente de Si o de Al ( $\text{TO}_4$ ). La figura 1 muestra la unidad primaria.

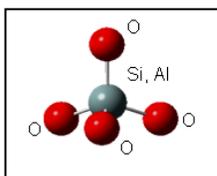


Figura 1. Unidad primaria de construcción, 4 átomos de Oxígeno rodean en forma tetraédrica a un átomo de Si o de Al.

Estas unidades primarias pueden combinarse entre sí y originar unidades secundarias de construcción. La combinación de las unidades secundarias de construcción (SBU) que pueden constar de hasta 16 átomos  $\text{TO}_4$ , conducirá a las estructuras cristalinas de las zeolitas, con características y propiedades distintas. La figura 2 muestra una diversa cantidad de SBU y la figura 3, indica cómo es el proceso completo: unidad primaria ( $\text{TO}_4$ ), unidad secundaria (SBU) y estructura cristalina.

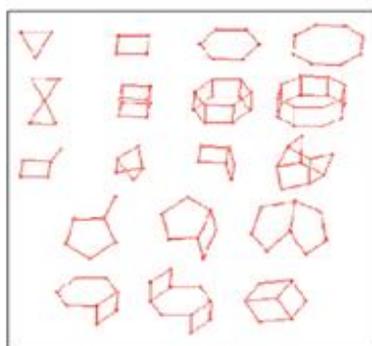


Figura 2

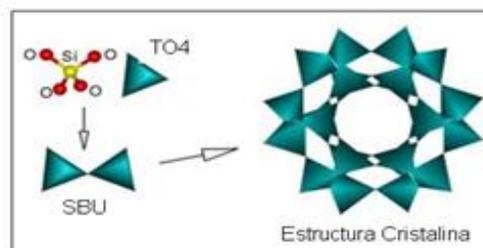


Figura 3

Figura 2. Unidades Secundarias de Construcción, SBU. Figura 3.  $\text{TO}_4$ , SBU y estructura cristalina.

### 2.1.2 Zeolita ZSM5

La zeolita ZSM5 se caracteriza por tener altos valores de relación Si/Al, por encima de 15 y hasta valores infinitos. Estructuralmente se forma de la unidad primaria de construcción de 5 átomos  $TO_4$  (figura 4a). Estos 5 átomos se unen en 8 ciclos de tetraedros (figura 4b) que forman cadenas alargadas (figura 4c) que al final conducen a la estructura tridimensional de la ZSM5 (figura 4d).

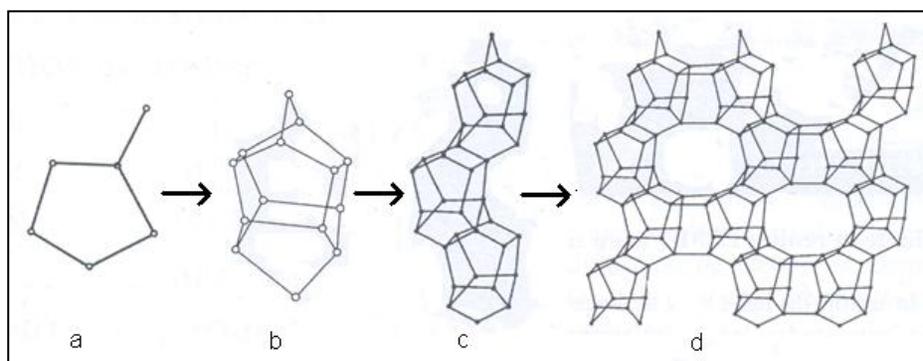


Figura 4. La estructura (a) muestra la unidad principal de 5  $TO_4$ , la (b) muestra los 8 ciclos formados de la unión de (a), (c) muestra las cadenas alargadas y (d) finalmente es la unión de las cadenas que da a la estructura tridimensional.

La estructura cristalina tridimensional presenta un sistema de canales elípticos que se entrecruzan, uno de los cuales es rectilíneo y el otro es sinusoidal. Tal como se muestra en la figura 5.

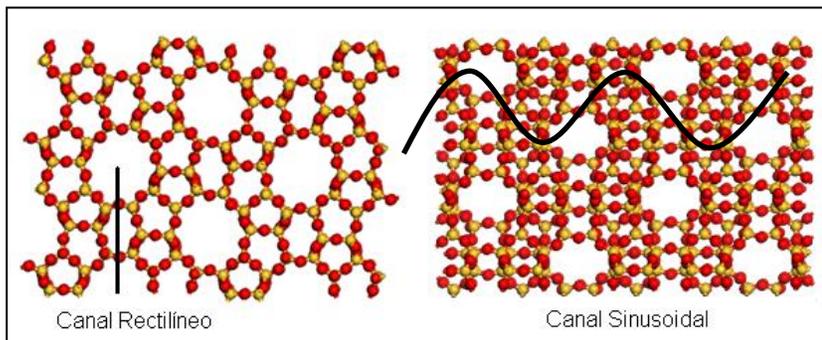


Figura 5. Canal recto y sinusoidal en la estructura tridimensional y cristalina de ZSM5.

### 2.1.3 Intercambio Iónico de las Zeolitas

Es una propiedad que se observa en minerales tales como silicatos cristalinos, arcillas, feldespatoides y zeolitas. Es considerada una propiedad intrínseca de las zeolitas debido a que se produce por la sustitución de un átomo de silicio, que se encuentra en la estructura cristalina, por átomos trivalentes de aluminio. De esta manera se genera un exceso de carga, que origina sitios ácidos de Brønsted, que se compensan por la adsorción de cationes o de protones.

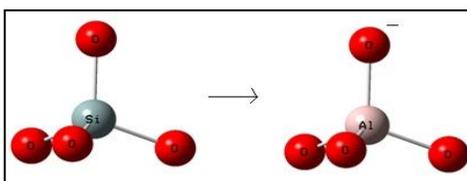


Figura 6. Intercambio iónico de  $\text{SiO}_4$  a  $\text{AlO}_4^-$ .

El intercambio iónico origina una característica importante que es la relación  $\text{Si}/\text{Al}$ , que es una medida de los sitios Brønsted formados por las sustituciones de los silicios por

los aluminios. Por lo tanto el intercambio iónico de las zeolitas genera variaciones en la acidez y en la estructura de los poros. Y la modificación de la relación Si/Al, altera entonces, las actividades catalíticas y de selectividad en las cuales están presentes las Zeolitas. (Ver Figura 6)

#### *2.1.4 Aplicación industrial de las Zeolitas*

Las zeolitas tienen diversas aplicaciones en el campo industrial ya que sus propiedades químicas y físicas son variables y con gran utilidad. A continuación se muestran algunas de las aplicaciones de mayor importancia en el campo industrial.

##### *2.1.4. a Zeolitas como Adsorbentes*

Ya que la capacidad de adsorción de las zeolitas depende del volumen poroso y del diámetro de los poros (origen del nombre tamiz molecular) esto permite que ellas sean utilizadas como adsorbentes, tanto en procesos de purificación como en procesos de separación.

##### *2.1.4. b Zeolitas como intercambiadores iónicos*

Zeolitas muy ricas en Aluminio tales como las X y Y, son usadas como intercambiadores iónicos para disminuir la dureza de aguas domésticas e industriales y para la purificación de aguas servidas. Esta capacidad de intercambio iónico en los últimos tiempos se ha aprovechado para utilizar a ciertas zeolitas como soporte de fertilizantes, drogas medicinales y desechos radioactivos.

#### 2.1.4. c Zeolitas como catalizadores o soporte de catalizadores

Numerosos procesos industriales de refinación, petroquímica y química fina utilizan catalizadores a base de zeolitas. El remplazo de catalizadores convencionales por zeolitas en números procesos es debido a la mejoras en la actividad y la selectividad. Estas mejoras están relacionadas a una mayor acidez o estructuras cristalinas que, por el tamaño de los poros y cavidades ejercen una selectividad geométrica o de forma, tanto a los reactivos, productos, estados de transición o cualquier especie que pueda interactuar en el proceso [2].

## 2.2 Los Óxidos de Nitrógenos como gases contaminantes

Es conocido que los óxidos de nitrógeno especialmente el NO y el NO<sub>2</sub>, son parte del componente de gases tóxicos emitidos que generan un efecto negativo y contaminante al medio ambiente. Estos gases suelen llamarse de una manera abreviada como NO<sub>x</sub>, y el origen de emisión se estima que es de un 95 % causado por combustión de material fósil. Existen otras fuentes de emisión de los NO<sub>x</sub>, tales como las erupciones volcánicas y la oxidación del NH<sub>3</sub> en la tierra debido a la descomposición de las proteínas.

Trabajos realizados por M.A. Gómez García y colaboradores [3] en el año 2002, muestran una torta, en donde se ve claramente que los primeros 4 contribuyentes, a nivel mundial a la emisión de los NO<sub>x</sub> al ambiente están relacionados con los vehículos

de transporte o particular, con la quema de carbón como método de obtención de energía (electricidad) y con cualquier industria que use la gasolina como combustible.

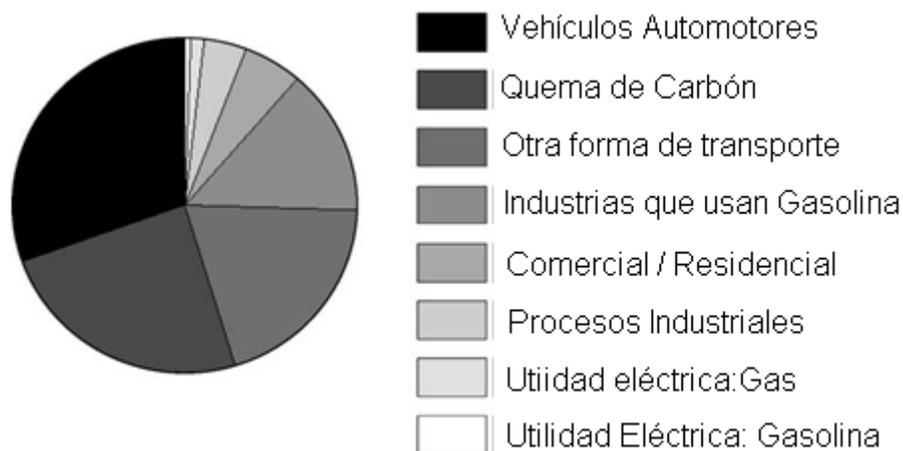


Figura 7. Fuentes principales de emisión de NOx al ambiente.

### 2.2.1 Toxicidad de los NOx e impacto ambiental

Los óxidos de nitrógeno pueden encontrarse en forma líquida (como ácidos) o como un gas contaminante. Los ácidos nítricos pueden generar quemaduras severas en la piel o si entran en contacto con los ojos lesiones graves. Su punto de ebullición a 1 atm es de 294.3 K, genera un desprendimiento de vapor, de los óxidos y de algunos dímeros de los NOx, una exposición por más de 15 minutos a estos gases puede causar irritaciones en la garganta o lesiones serias a nivel pulmonar [3].

En relación al impacto ambiental que tienen los NOx, se sabe que la deforestación es un gran problema ecológico que afronta el hemisferio norte del planeta y que es causada por la contaminación ambiental generada principalmente por las lluvias

ácidas. Generalmente las lluvias tienen un pH relativamente neutro con valores entre 5 y 6. Sin embargo, sustancias como el  $\text{SO}_2$  y el  $\text{NO}_2$ , que se encuentran en exceso en la atmósfera debido a las emisiones, hacen que el pH disminuya a valores entre 4 y 4,5. Estas lluvias ácidas afectan completamente a la fauna y generan también enfermedades que afectan a los habitantes de las ciudades.

### 2.3 Formación de los NOx durante la combustión

Se han reportado 3 caminos de reacción, que son los responsables de la formación del NOx, durante el proceso de combustión: NOx vía térmica, NOx vía combustible y NOx vía rápida. [3]

#### 2.3.1 NOx vía Térmico

El óxido de nitrógeno es formado por la combinación de  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$  a elevadas temperaturas. La mayoría del NO formado por la reacción entre el nitrógeno y el oxígeno siguen el mecanismo de reacción establecido por Zeldovich (Ecuación 1)



El mecanismo propuesto involucra las reacciones en cadena de los radicales  $\text{O}^*$  y  $\text{N}^*$ . La cantidad de NO que se produce en la combustión se relaciona con la cantidad de  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$ . La ecuación que determina la velocidad de la reacción es la siguiente.

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 2k[\text{O}^*][\text{N}_2] \quad (2)$$

Como la velocidad de formación del NO aumenta exponencialmente con la temperatura, la formación del NOx térmico es rápido a elevadas temperaturas. En las ecuaciones (1) y (2) es claro que la primera reacción es la que domina el proceso de formación, y muestra la importancia del oxígeno atómico. Este mecanismo se ajusta muy bien a la formación de NO en muchas máquinas de combustión.

### 2.3.2 NOx vía Combustión

La mayor fuente de emisión de NOx, es el nitrógeno presente en los combustibles, que se forma por la combustión del petróleo pesado, carbón y coque. La formación se describe a través de la siguiente ecuación:



El nitrógeno presente en el carbón se denota por C(N) y el nitrógeno presente en las especies intermediarias tales como CN, HCN, NH y NH<sub>2</sub> se reconoce por I(N). Bajo ciertas condiciones de reducción el nitrógeno presente en los combustibles se convierte en compuestos nitrogenados tales como HCN y NH<sub>3</sub>, los que se oxidan rápidamente para formar el NO.

### 2.3.3 NO<sub>x</sub> vía Rápido

Los NO<sub>x</sub> rápidos se forman por la reacción de fragmentos de hidrocarburos derivados del combustible con nitrógeno presente en la atmosfera. Estos fragmentos pueden ser: C, CH, CH<sub>2</sub>. Reaccionan con nitrógeno atmosférico bajo condiciones de concentraciones elevadas de combustible para producir especies nitrogenadas como: NH, HCN, H<sub>2</sub>CN y CN. Estos, pueden ser oxidados a NO. En muchas llamas, especialmente aquellas de combustible con especies nitrogenadas, el mecanismo de NO<sub>x</sub>, rápido es el responsable de las pequeñas fracciones del NO<sub>x</sub> total. El control de este mecanismo es importante cuando se quiere alcanzar las emisiones más bajas.

## 2.5 Química Computacional

En química un modelo es una representación de un sistema que busca tratar de facilitar la comprensión de este y permite estudiar su comportamiento cuando se le perturba. Existen varios tipos de modelos usados por los químicos, como por ejemplo: figuras de plástico que muestran las geometrías de ciertas moléculas (tetraédricas, piramidal, trigonal planar, etc.), modelos de reacciones (SN1, SN2), programas que dibujan: átomos, moléculas, mecanismos, reacciones, etc.

En una manera similar, la Química Computacional busca simular estructuras y reacciones químicas, basándose principalmente en las leyes de la física. Esto permite estudiar fenómenos químicos mediante cálculos computacionales. Un ejemplo

importante a mencionar, es el estudio de estados de transición, el cual puede ser hecho a nivel de modelaje computacional, algo que a nivel experimental es complejo debido al corto tiempo de vida que poseen. Es así como la Química Computacional puede ser considerada como una herramienta fundamental y complementaria para los estudios de diversos sistemas, que a su vez puede generar resultados satisfactorios al combinarlos con los métodos y resultados experimentales. [4]

Las áreas en Química Computacional pueden dividirse en:

- Mecánica Molecular
- Métodos de Estructura Electrónicas.

### 2.5.1 *Mecánica Molecular*

La Mecánica Molecular busca predecir estructuras y ciertas propiedades físicas y químicas de moléculas a partir de fundamentos de la Física Clásica. Existen muchos métodos de mecánica molecular que se diferencian por tener campos de fuerzas distintos (force-field). Los campos de fuerzas poseen las siguientes características:

- Presentan un grupo de ecuaciones que simulan como varía el potencial de la molécula a través de las posiciones de los átomos.
- Existe una clasificación de los tipos de átomos que puede tener la molécula que depende del ambiente químico que rodea a los átomos, es decir, se toma en cuenta la hibridación, cargas, átomos cercanos que afectan sus propiedades, etc.

- Existe un grupo de parámetros que se llaman constantes de fuerzas que aparecen en las ecuaciones del campo de fuerza que permiten obtener los valores de distancias de enlace o ángulos de enlace, etc. [4]

### 2.5.2 Métodos de Estructura electrónica

Estos métodos se basan en las leyes de la Mecánica Cuántica, la cual establece que la energía de un sistema puede conseguirse resolviendo la ecuación de autovalores de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (4)$$

La ecuación anterior solo se puede resolver exactamente para sistemas muy pequeños, lo que hace que para otros sistemas más complejos la ecuación sea resuelta mediante aproximaciones. Los métodos de estructura electrónica pueden dividirse en: métodos semi-empíricos, métodos Ab-initio, métodos del funcional de la densidad (DFT) y métodos híbridos (ONIOM)

#### 2.5.2.1 Método Semi Empírico

Estos métodos utilizan parámetros que se ajustan para reproducir los datos experimentales. No se resuelven todas las integrales, ya que algunas de ellas son sustituidas por estos parámetros que dependen del tipo de sistema a estudiar, lo que

hace a estos métodos menos costosos computacionalmente y más rápidos que los Ab-initio. Algunos de estos métodos son: AM1, MINDO, CINDO, PM3, etc.

### 2.5.2.1 Método Ab-Initio

Los métodos Ab-initio no usan parámetros experimentales, por lo que tienen que resolver completamente las ecuaciones e integrales planteadas para los sistemas estudiados. El más común y conocido es el método de Hartree Fock. Debido su importancia e implicaciones de este método se describirá en la próxima sección. [4]

#### 2.5.2.2.1 Teoría de Hartree Fock

El Hamiltoniano para un sistema molecular se puede escribir como:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_j \frac{1}{m_j} \nabla_j^2 + \sum_j \sum_{k>j} \frac{Z_j Z_k e^2}{R_{jk}} - \sum_j \sum_i \frac{Z_j e^2}{R_{ji}} + \sum_i \sum_{m>i} \frac{e^2}{r_{im}} \quad (5)$$

El primer término del segundo miembro, representa la energía cinética de los todos los electrones, el segundo representa la energía cinética de los núcleos, el tercero el potencial de repulsión núcleo-núcleo, el cuarto es el potencial de atracción electrón-núcleo y el quinto y último término representa la repulsión electrón-electrón.

La energía del sistema se obtiene resolviendo:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (6)$$

Donde  $\Psi$  es la función de onda del sistema molecular.

La resolución de la ecuación 6 no es posible, por lo tanto se debe acudir a nuevas aproximaciones. El movimiento nuclear comparado con el movimiento electrónico es prácticamente imperceptible, de esta manera el segundo término del Hamiltoniano 5 puede ser despreciado. Esto se conoce como la aproximación de Born-Oppenheimer [5]. Esta aproximación permite hacer una separación de variables y generar dos ecuaciones, una ecuación nuclear y una ecuación electrónica. La ecuación de la parte electrónica es la siguiente:

$$\hat{H}_{ele} \psi_{ele} = E_{ele} \psi_{ele} \quad (7)$$

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_j \sum_i \frac{Z_j e^2}{r_{ji}} + \sum_i \sum_{m>i} \frac{e^2}{r_{im}} \right) \psi_{ele} = E_{ele} \psi_{ele} \quad (8)$$

Esta ecuación también puede escribirse como una suma de operadores ya que el primer término es el operador de energía cinética de los electrones, ecuación 9, el segundo término es el operador de potencial de atracción núcleo-electrón, ecuación 10, y el último término es el operador potencial de repulsión electrón-electrón, ecuación 11.

$$\hat{T}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 \quad (6) \quad \hat{V}_{Ne} = -\sum_j \sum_i \frac{Z_j e^2}{r_{ji}} \quad (7) \quad \text{y} \quad \hat{V}_{ee} = \sum_i \sum_{m>i} \frac{e^2}{r_{im}} \quad (8)$$

El Hamiltoniano que aplica sobre la función de onda electrónica queda de la siguiente manera:

$$\left( \hat{T}_i + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \right) \psi_{ele} = E \psi_{ele} \quad (12)$$

Una manera de resolver la ecuación 12 es utilizar la aproximación de Hartree-Fock. Este método se basa en que la función de onda se escribe como un determinante de Slater para que se cumpla el Principio de Pauli [6], el cual establece que la función de onda de un sistema de electrones debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de dos electrones cualesquiera. (dos electrones que poseen el mismo espín tiene probabilidad nula de encontrarse en el mismo espacio) [6]

$$\Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (13) \quad \text{con} \quad \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (14)$$

EL Hamiltoniano 9 se puede describir teniendo en cuenta que :

$$\hat{h}_{(1)} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A e^2}{r_{A1}} \quad (15) \quad \text{y} \quad g_{ij} = \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (16)$$

$h_i$  es el operador monoeléctrico que representa el movimiento del electrón  $i$  en un campo originado por todos los núcleos y  $g_{ij}$  es un operador de dos electrones que representa la repulsión electrón-electrón.

Usando 15 y 16 el Hamiltoniano electrónico se escribe de la siguiente forma:

$$\hat{H}_{ele} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \hat{g}_{ij} \quad (17)$$

De esta manera la energía promedio puede ser calculada como:

$$E = \langle \Phi | H_{ele} | \Phi \rangle \quad (18)$$

Usando 17 y 14 se obtiene:

$$E = \langle A\Pi | H_{ele} | A\Pi \rangle \quad (19)$$

La ecuación 19 puede ser desarrollada algebraicamente y se obtiene una expresión para la energía:

$$E = \sum_{i=1}^N h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=j}^N \sum_{j>i}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (20)$$

Donde  $\hat{h}_{ii}$  es:

$$h_{ii} = \left\langle \phi_i \left| \hat{h} \right| \phi_i \right\rangle \quad (21)$$

$J_{ij}$  es llamada la integral de Coulomb y representa la interacción de repulsión entre dos distribuciones de cargas y  $K_{ij}$  es la integral de intercambio que no posee una analogía con alguna cantidad clásica [6].

Expresada la energía en función de los  $\phi_i$ , el siguiente paso es minimizarlo variando las funciones de onda pertenecientes al determinante de las cuales depende, y así surgen las ecuaciones de Hartree-Fock

$$F_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (22)$$

Donde  $F_i$  es el operador de Hartree-Fock

$$F_i = \hat{h}_i + \sum_j^N \left( \hat{J}_j - \hat{K}_j \right) \quad (23)$$

Las funciones de ondas que satisfacen las ecuaciones de Hartree-Fock 22, minimizan la energía de la ecuación 20. De esta manera la ecuación de Hartree-Fock ya implican el mejor valor de energía  $E$ . El problema ahora, esta en la búsqueda de las autofunciones  $\phi_i$  del operador  $F_i$ .

Los términos del operador de Hartree-Fock describen la energía cinética de los electrones, la energía potencial de atracción de los electrones y núcleos y la repulsión electrónica representada por las integrales de Coulomb y de intercambio  $J_{ij}$   $K_{ij}$ .

$$V_{ee} = \sum_j^N \left( J_j - K_j \right) \quad (24)$$

En definitiva la aproximación de Hartree-Fock reemplaza el problema multielectrónico por un problema monolectrónico en el cual el potencial de repulsión electrón-electrón se trata como un promedio (24). Esto es una consecuencia que se origina de escribir la función de onda como un determinante de Slater (13). [6]

#### 2.5.2.2.2 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

La función de onda de un sistema molecular depende de  $3N$  coordenadas, se debe recordar que si la molécula posee  $n$ -electrones ésta dependerá de  $3N$  coordenadas espaciales y  $N$  coordenadas de espín. Ya que la solución de sistemas grandes es compleja, la búsqueda de funciones que dependan de menos variables es importante para facilitar los cálculos computacionales.

La teoría del funcional de la densidad (DFT) plantea que la energía de un estado fundamental y todas las propiedades electrónicas, son funciones de la densidad electrónica del sistema  $\rho_o(x, y, z)$ , la cual depende solamente de tres variables.[6]

Hohenberg y Khon quienes demostrarían que la energía de un estado fundamental  $E_0$  es una funcional (función que tiene una dependencia con otra función) de la densidad electrónica  $\rho_o$ . También demostraron que  $\rho_o$  determina el potencial externo (10) y el número de electrones del sistema n.[6]

$$E_0 = E_0[\rho_0] \quad (25) \quad \hat{V}_{Ne} = \hat{V}_{Ne}[\rho_0] \quad (26) \quad \int \rho_{0(r)} dr = n \quad (27)$$

Esto permite escribir la energía total del sistema como una función de la densidad electrónica:

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}[\rho_0]_{Ne} + \bar{V}[\rho_0]_{ee} \quad (28)$$

Ya que el término de atracción núcleo-electrón no depende de la función de onda se puede escribir la ecuación 28 como:

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \int \rho_0(r)v(r)dr + \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}[\rho_0]_{ee} \quad (29)$$

La energía cinética promedio  $\bar{T}[\rho_0]$  y la energía de repulsión electrónica  $\bar{V}[\rho_0]_{ee}$  no son conocidas, por lo tanto esta expresión de la energía en la ecuación 29 no está determinada.

El método de Kohn-Sham plantea que se puede resolver la ecuación 29 considerando un sistema no interactuante de electrones que experimentan una función potencial  $V_{si}$  (potencial externo) tal que, la densidad del estado fundamental del sistema no interactuante  $\rho_o$  sea igual a la densidad del estado fundamental del sistema real  $\rho$ . [5]

El hamiltoniano de Kohn-Sham para este sistema es el siguiente:

$$H_{ele} = \sum_{i=1}^n \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{si} \right] \quad (30)$$

$$h_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{si} \quad (31)$$

De igual manera que en el método de Hartree-Fock, la función de onda puede ser escrita como un determinante del Slater y se genera la ecuación:

$$h_i^{KS} \phi_i^{KS} = \varepsilon^{KS} \phi_i^{KS} \quad (32)$$

Donde las autofunciones  $\phi_i^{KS}$  son las de Kohn-Sham.

En Kohn-Sham la expresión de la energía viene dada por la siguiente ecuación:

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \int \rho_0(r) v(r) dr + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \quad (33)$$

Donde los últimos dos términos del segundo miembro se definen como el Funcional de la Energía de Correlación e Intercambio.

$$E_{ci}[\rho] = \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \quad (34)$$

Haciendo las sustituciones adecuadas la expresión 24 puede ser escrita de la siguiente manera:

$$E_0 = E_{v[\rho_0]} = -Z_\alpha \sum \int \frac{\rho_0}{r_{1\alpha}} dr - \frac{1}{2} \sum \langle \phi_i^{KS} | \nabla_i^2 | \phi_i^{KS} \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_{(r1)}\rho_{(r2)}}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{ci}[\rho] \quad (35)$$

Esta expresión de la energía depende de cuatro términos de los cuales los tres primeros son fáciles de evaluar si se conoce la función de onda de Kohn-Sham  $\phi_i^{KS}$ , ya que la densidad de probabilidad es calculada de la siguiente manera:

$$\rho = \rho_0 = \sum_{i=1}^n |\phi_i^{KS}|^2 \quad (36)$$

Los tres primeros términos en 35 dependen de las funciones de Kohn-Sham y el último término (funcional de energía de correlación de intercambio) a pesar de que es pequeño y que no contribuye principalmente, no es fácil de evaluar y dependerá de las distintas aproximaciones de los métodos DFT.

La minimización de 35, de igual manera que en el método de Hartree-Fock, generan la ecuación de kohn-Sham:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \int \frac{\rho_{(r2)}}{r_{12}} dr_2 + V_{ci}(1) \right] \phi_i^{KS}(1) = \epsilon^{KS} \phi_i^{KS}(1) \quad (37)$$

Similarmente que en método de Hartree-Fock, todas las funciones de  $\phi_i^{KS}$  que satisfacen la ecuación 37 minimizan la ecuación de la energía 35. El problema se resume ahora en buscar las autofunciones del operador de la ecuación 37.

El hamiltoniano de Kohn-Sham posee un cuarto término llamado Potencial de Correlación e Intercambio  $V_{ci}$ , que debe conocerse para poder resolver la ecuación. Diferentes autores han propuesto varias aproximaciones para expresar  $V_{ci}$ , entre las cuales se pueden nombrar: LDA (local density aproximación), LSDA (local density spin aproximación). También existen otros métodos llamados híbridos, que combinan distintas aproximaciones, como por ejemplo: B3LYP, BPW91, mPWPW91, etc.[4]

#### 2.5.2.2.3 Métodos Híbridos

Este método fue desarrollado por Morokuma y colaboradores [7] y permite realizar diferentes niveles de cálculos teóricos en distintas partes de la molécula. La finalidad de estos métodos es mejorar los cálculos de alto nivel, que aplican a una parte pequeña de la molécula considerada de mayor importancia química, e incorporar las contribuciones del resto de la molécula mediante un cálculo de bajo nivel. El resultado final es aproximado al sistema calculado completamente usando alto nivel y con un costo computacional menor. Usando ONIOM es posible realizar el estudio de un sistema usando como alto nivel los métodos de estructura electrónica y los de bajo nivel usando mecánica molecular, a este sistema en particular se le asigna la notación QM/MM (química cuántica/mecánica molecular). Usando la terminología adecuada según los autores de este método, la geometría de la molécula que tiene todos los átomos es denominada sistema real y es tratado computacionalmente usando bajo nivel; mientras

que, a un grupo de átomos seleccionados del sistema real se le llama modelo y es calculado en alto y bajo nivel. Generalmente al sistema estudiado de esta manera se le suele llamar modelo de dos capas. Pueden incluirse estudios de tres capas y establecer un sistema intermediario entre las dos capas llamado modelo intermediario. [8]

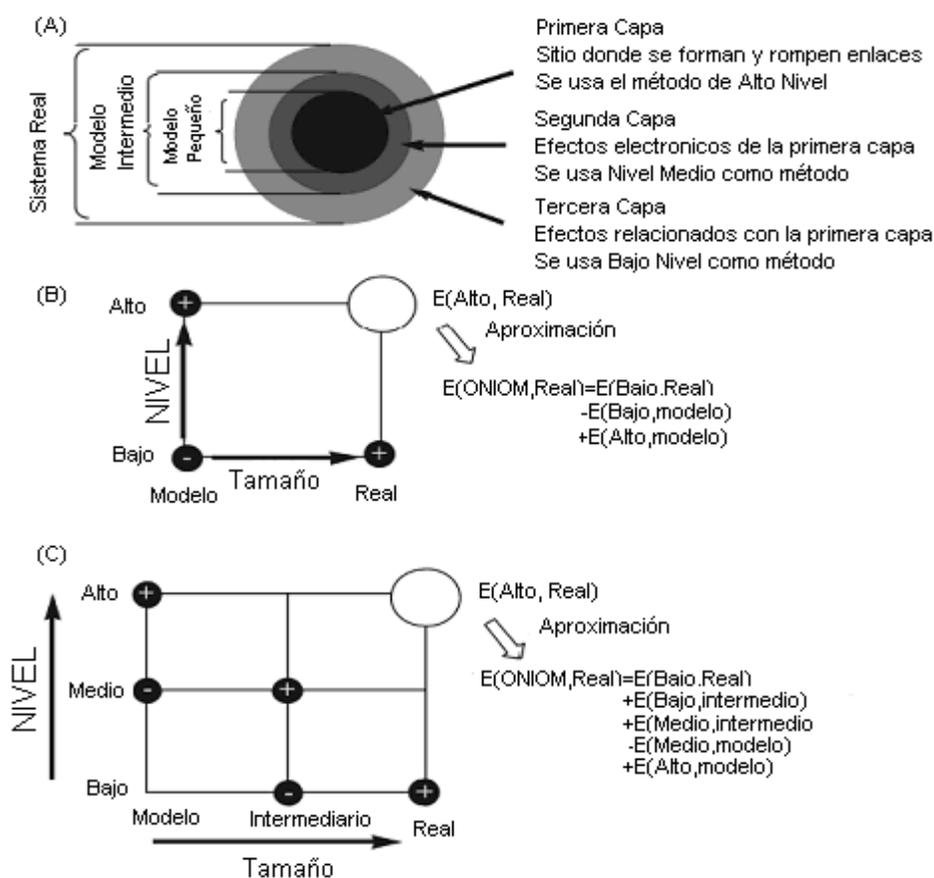
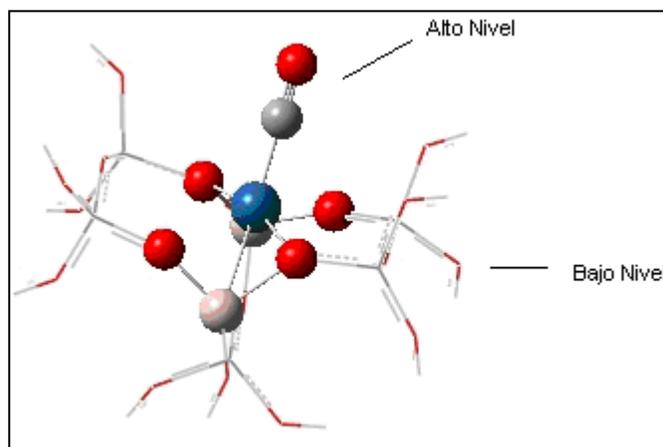


Figura 8. Esquema representativo del funcionamiento de la metodología ONION.

La figura 8 muestra un resumen esquemático de la metodología ONIOM. En la parte **a** se observa el modelo general de capas de ONIOM, en la parte **b** se observa el modelo de dos capas y en la **c** el modelo de tres capas.



**Figura 9.** Ejemplo de una estructura construida para cálculos a dos niveles. Los átomos en forma sólida representan el alto nivel y las figuras en cilindros delgados representan los átomos a bajo nivel.

La figura 9 es un modelo de doble capa construido para hacer un cálculo con ONIOM, los átomos representados en forma de esfera son los que serán tratados en Alto nivel, mientras que los átomos representados en líneas delgadas serán los tratados con bajo nivel.

De esta manera el cálculo de la energía para un modelo de dos capas viene expresada de la siguiente manera:

$$E(\text{sistema real}) = E(\text{sistema real, bajo nivel}) + [E(\text{modelo, alto nivel}) - E(\text{modelo, bajo nivel})] \quad (38)$$

El éxito de un cálculo usando un modelo de doble capa dependerá de las siguientes condiciones:

- El modelo tomado de la geometría completa contemple las interacciones dominantes del sistema que serán calculadas usando alto nivel.
- La interacción del modelo y la sección restante del sistema real sea lo suficientemente bien representada por el cálculo de bajo nivel.

### 3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

#### 3.1 *Catalizadores y Reducción Catalítica Selectiva (SCR)*

El uso de combustibles fósiles genera el desprendimiento de gases al ambiente. Entre los gases liberados se encuentran los llamados NOx, que es una mezcla de óxidos de nitrógeno, tales como el NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, etc. Es importante destacar que estos gases son los causantes de algunas enfermedades respiratorias que afectan a los habitantes de las ciudades más contaminadas. Asimismo, ellos constituyen un factor importante que participa en las principales alteraciones al medio ambiente: es el caso de fenómenos como la lluvia ácida, el smog y el debilitamiento de la capa de Ozono. [3]

En los últimos años se ha ido desarrollando, a nivel global, una campaña de concientización que busca estimular la creación de tecnologías que disminuyan la emisión de estos gases al medio ambiente. La meta principal se ha concentrado en atacar las fuentes, los dos tipos de fuentes que producen los NOx son: las móviles y las estacionarias. Las fuentes móviles, por ejemplo, corresponden a los vehículos de transporte y tránsito, los cuales usan combustibles como la gasolina o el diesel. Las fuentes estacionarias, en cambio, se refieren a las industrias tales como la petroquímica. [3]

En la búsqueda por disminuir la emisión de los NOx, se ha propuesto un proceso químico llamado “Reducción Catalítica Selectiva”, cuya siglas en idioma inglés son SCR

(Selective Catalytic Reduction). Dicho proceso reductivo, en términos generales, se lleva a cabo usando catalizadores que están compuestos por un metal soportado. Entre los metales más usados, se pueden nombrar: Pt, Ag, Cu, Co, Fe, In y Ga. Entre los soportes, están las zeolitas,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , además del carbón activado [9]. De esta manera, es importante conocer los trabajos previos que involucren a los diferentes catalizadores y los desempeños de estos en la descomposición de los  $\text{NO}_x$ , vía SCR.

Bamwenda y colaboradores [10] en un estudio, observaron la reducción del NO realizada por los catalizadores de Au, Rh y Pt, soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . (Ver tabla 2)

Tabla 2. Estudio de diferentes catalizadores en función de Temperatura Máxima de conversión, Cantidad Total de NO reducido y Selectividad frente al  $\text{N}_2$ .

Catalizador	Temperatura Máxima de Conversión	Cantidad Total Reducida de NO	Selectividad a la Formación del $\text{N}_2$
Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	450°C	44 %	94 %
Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	300°C	44 %	62 %
Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	250°C	49 %	58 %

De acuerdo a la Tabla 2, el catalizador Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  es muy selectivo a la formación de  $\text{N}_2$ . Los catalizadores de Rh y Pt, en cambio tienen una menor selectividad. Los resultados de la Tabla 2, también muestra que la temperatura máxima de conversión tuvo su valor más bajo para el catalizador de Pt, luego el Rh y por último el Au. Finalmente se concluye que a pesar de que el catalizador de Au es el que presenta la mejor selectividad a la formación del  $\text{N}_2$ , la temperatura máxima de conversión es la más alta de los tres catalizadores, siendo esta temperatura donde hay la mayor reducción de

NO a N<sub>2</sub>. Sin embargo, el catalizador de Pt, que solo presentó una selectividad de 58%, obtuvo su máxima conversión del NO a 250°C, siendo esta la temperatura más baja.

Ozcan y colaboradores [11] realizaron estudios sobre el efecto que tiene el H<sub>2</sub>O y el SO<sub>2</sub> en la actividad del catalizador Pd/TiO<sub>2</sub>, para la SCR en presencia de CH<sub>4</sub>, debido a que trabajos previos habían demostrado que el catalizador puede ser envenenado por estas especies. Además, se buscan catalizadores que pueden ser utilizados para reducir los NOx en fuentes móviles. Los resultados del estudio evidenciaron que el H<sub>2</sub>O no afectaba la reducción del NO, mostrando más bien una mejora de la selectividad del catalizador. En el caso del SO<sub>2</sub> se observó un efecto irreversible de inhibición de la SCR del NO.

Por otra parte, Burch y colaboradores [12] hicieron estudios de SCR de NOx sobre Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, simulando condiciones parecidas a las máquinas de diesel. Los resultados arrojaron que la actividad de estos catalizadores depende, principalmente, de un buen agente reductor. Estos catalizadores mostraron conversiones a temperaturas bajas e inmunes a envenenamientos de especies con azufre. En un trabajo previo [13], Burch y col también demostraron que los hidrocarburos reductores (CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, entre otros) participan en el proceso de SCR. El trabajo fue realizado con el catalizador Pt/ $\gamma$ -Alúmina, y los autores elaboraron el mecanismo general de la Reducción Catalítica Selectiva (SCR), proponiéndose que los sitios catalíticos pueden contaminarse por el oxígeno presente en el sistema. De igual manera, el Pt se oxida después de la reducción del NO, convirtiéndose así en un sitio no activo para una nueva reducción. Estos sitios son atacados por los hidrocarburos, o especies activadas relacionadas con ellos, que reducen a los Pt oxidados, regenerando de nuevo sitios activos. De esta manera, los hidrocarburos aumentan el desempeño del catalizador.

En la búsqueda de catalizadores con mejores desempeños, Salinas-Martínez de Lecea y colaboradores [14] probaron con Pt soportados en alúmina y carbón activado. Los resultados mostraron que los catalizadores, soportados en carbón activado (Pt/AC), poseen una alta actividad en comparación con los soportes en alúmina (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), debido principalmente a la característica del soporte. El carbón activado favorece la formación de especies que regeneran nuevamente los sitios activos de Pt que han sido oxidados. De igual forma, se observó que, para todos los catalizadores usados en el estudio, las temperaturas de conversión máxima fueron bajas, ubicándose entre 200 °C y 300 °C. Otros resultados de este estudio evidenciaron que los catalizadores no se ven afectados por agentes contaminantes como el H<sub>2</sub>O y el SO<sub>2</sub>. Sin embargo, los catalizadores mostraron una baja selectividad a la formación de N<sub>2</sub>, siendo el producto mayoritario el N<sub>2</sub>O.

Con respecto a la influencia del soporte, Salinas-Martínez de Lecea y colaboradores [9] realizaron un estudio comparativo entre catalizadores de Pt en distintos soportes, tales como: Pt soportado sobre  $\gamma$ -alúmina (Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), soportado sobre zeolitas (Pt/ZSM5, Pt/USY) y sobre carbón activado (Pt/ROXN). Estos catalizadores fueron probados en la SCR de NO<sub>x</sub>, usando propeno como agente reductor en exceso de O<sub>2</sub>. Las temperaturas de máxima conversión fueron bajas: Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 250 °C; Pt/ZSM5, 225 °C; Pt/USY, 200°C; y Pt/ROXN 200 °C. Los catalizadores soportados en zeolitas y en el carbón activado mostraron que, cerca del 100 % de todo el gas suministrado en el experimento, fue convertido por el proceso SCR; mientras que para las alúminas, el máximo de conversión estuvo cerca del 60 % del gas. También se observó que las temperaturas de máxima conversión concuerdan con las temperaturas de evolución del propeno, evidenciando así que los dos procesos se encuentran relacionados entre sí.

Estas diferencias entre las alúminas y los otros catalizadores obedecen a la acidez de estos soportes. Para estos experimentos, la acidez para cada soporte fue la siguiente: Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pH=9.3; Pt/ZSM5 pH=2.5; Pt/USY pH=2.8; y Pt/ROXN pH=2.3. Estos valores muestran que las alúminas son de carácter básico, mientras que las demás son ácidas.

El carácter ácido de estos soportes aumenta la formación de las especies activadas de los hidrocarburos, que luego son los que reducen los sitios oxidados de Pt. En conclusión, la temperatura de máxima conversión, así como el porcentaje de NO<sub>x</sub> convertido, dependerán de las propiedades ácido-base del soporte.

Otro resultado valioso de estos experimentos fue que el catalizador Pt/ZSM5 mostró un intervalo de temperatura de aproximadamente 70 °C, en el que la máxima conversión de NO<sub>x</sub> ocurrió al 100%, sin disminuir su eficacia. Mientras que los demás catalizadores rápidamente decayeron. Esto se debe a la estructura de la ZSM5. Las cavidades de esta zeolita permiten que una gran cantidad de hidrocarburo reductor se almacene en ella; por lo tanto, la disponibilidad de especies activadas de hidrocarburos, que regenerarán sitios oxidados de Pt catalítico, es mayor en comparación a los demás soportes. De esta manera, la zeolita puede considerarse como una especie de almacén de propeno. Estos catalizadores, sin embargo, mostraron poca selectividad a la formación de N<sub>2</sub>, siendo el N<sub>2</sub>O el producto principal de la SCR. El orden en porcentaje reducción del NO al N<sub>2</sub> fue el siguiente: Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20%; Pt/ZSM5 15 %; Pt/USY 20 %; y Pt/ROXN 30 %.

Un buen catalizador para la reducción catalítica selectiva de los NOx , en presencia de un hidrocarburo y en exceso de oxígeno, deberá cumplir con lo siguiente:

- Actividades a temperaturas bajas (200°C – 300°C).
- Resistencia a envenenamiento de especies que se encuentran en el sistema, tales como el H<sub>2</sub>O y el SO<sub>2</sub>.
- Características ácidas del soporte, que favorezcan la reducción de sitios catalíticos oxidados.
- Un amplio rango de la temperatura máxima de conversión.

El catalizador Pt/ZSM5 cumple, prácticamente, con todas las condiciones establecidas. Tiene actividad a bajas temperaturas, haciéndolo ideal para sistemas diesel. Es resistente a agentes presentes en el sistema que pueden disminuir su actividad. Tiene características ácidas debido a la naturaleza del soporte. Por último, posee actividad en un rango considerable de temperatura, permitiéndole con ello alcanzar grandes cantidades de conversión de los NOx.

### 3.2 Catalizador Pt/ZSM5 y sitios activos

Wichterlová y colaboradores [15], usando VIS como técnica espectroscópica, encuentran tres sitios específicos en los cuales átomos de Co<sup>+2</sup> logran adherirse a la ZSM5. Estas posiciones llamadas: Alfa ( $\alpha$ ), beta ( $\beta$ ) y gama ( $\gamma$ ) se muestran en la figura 10.

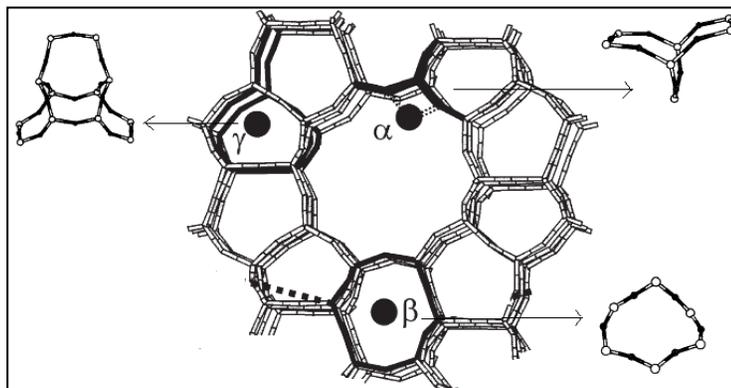


Figura 10. Sección de la ZSM5 y las posiciones de adsorción del  $\text{Co}^{+2}$ , Alfa, beta y gama.

La posición Alfa se encuentra en el canal recto principal de la zeolita y consta de un elongado anillo de 6 miembros unido con un átomo en la parte inferior que genera una forma de bote en la estructura. La interacción del  $\text{Co}^{+2}$  en esta zona de la zeolita es directamente sobre los 4 átomos de oxígenos tal como se observa en la figura 11b.

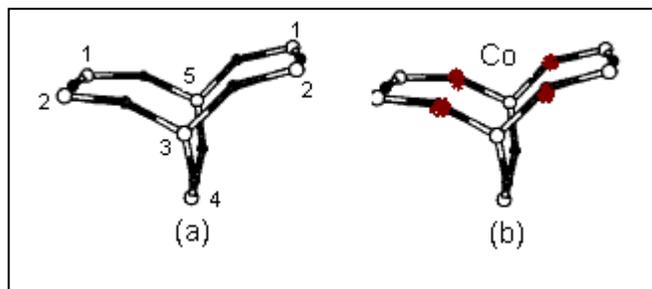


Figura 11. (a) Ciclo de 6 átomos elongado en forma de bote; (b)  $\text{Co}^{+2}$  interaccionando con los oxígenos.

La posición Beta es una zona que se ubica en la intersección del canal recto y del canal sinusoidal de la zeolita ZSM5. La interacción del  $\text{Co}^{+2}$  se da principalmente en el plano de un anillo de 6 miembros deformado (figura 12).

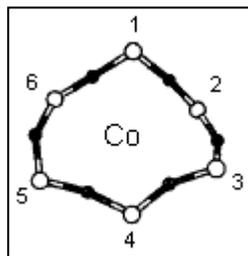


Figura 12. Anillo de 6 miembro ubicado en Beta donde  $\text{Co}^{+2}$  interactúa.

La posición gama es la que presenta la estructura más compleja de las tres y se encuentra en el canal sinusoidal de la zeolita. La estructura está formada por la unión de varios ciclos. El trabajo plantea que solamente átomos de  $\text{Co}^{+2}$  provenientes del canal sinusoidal pueden interactuar con esta zona. La figura 13 muestra la estructura esperada.

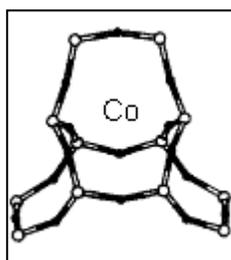


Figura 13. Estructura de gama, formada por varios anillos.

C. Mirodatos y colaboradores [16] mostraron que el  $\text{Co}^{+2}$  que se une a la posición Alfa forma estructuras tetrahedricas a su alrededor y los  $\text{Co}^{+2}$  que se unen a la posición Beta forman estructuras octahedricas (figura 14). La conclusión de mayor importancia de este trabajo es que los  $\text{Co}^{+2}$  ubicados en Alfa y Beta participan activamente en las reacciones de descomposición del NO mientras que los  $\text{Co}^{+2}$  en la posición Gama no muestra actividad. Sin embargo, los  $\text{Co}^{+2}$  asociados a Beta por tener la particularidad

de formar estructuras octahedricas, son menos afines a interactuar con especies donadores de cargas, como las moléculas de NO; mientras que los  $\text{Co}^{+2}$  asociados a Alfa, que forman estructuras tetrahédricas, si interactúan directamente con las moléculas de NO. La adsorción del NO al metal es considerado de gran importancia ya que se generan especies que han sido reconocidas como participes en la mayoría de los mecanismos propuestos para el tratamiento de los NOx.

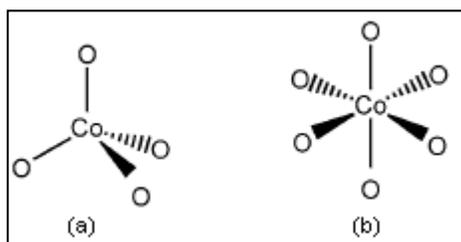


Figura 14. (a)  $\text{Co}^{+2}$  tetrahedrico asociado a Alfa; (b)  $\text{Co}^{+2}$  octahedrico asociado a Beta.

### 3.3 Catalizador Pt/ZSM5 y frecuencia vibracional Pt-CO

Al pasar un flujo de CO por el catalizador de Pt/ZSM5, Konstantin Hadjiivanov y colaboradores [17] lograron caracterizar con la técnica de FTIR la formación de especies  $\text{Pt}(\text{CO})_n$ ,  $\text{Pt}^+(\text{CO})_n$ ,  $\text{Pt}^{+2}(\text{CO})_n$ ,  $\text{Pt}^{+3}(\text{CO})_n$  etc; reportando la frecuencia vibracional del CO de la especie  $\text{Pt}^{+2}\text{-CO}$ :  $2113 \text{ cm}^{-1}$ . En un trabajo similar, y con la misma técnica de medición, Konstantin Hadjiivanov y colaboradores [18] asignaron la frecuencia vibracional de  $2150 \text{ cm}^{-1}$  a la especie  $\text{Pt}^{+2}(\text{CO})$ .

En resumen se tienen los siguientes puntos:

- Existen 3 posibles sitios de adsorción  $\text{Co}^{+2}$  en la zeolita ZSM5, estos son: Alfa, Beta y Gama.
- Se sabe que los  $\text{Co}^{+2}$  en Alfa y beta son sitios donde posiblemente se este generando actividad catalítica, en relación a la descomposición de los NOx.
- Los  $\text{Co}^{+2}$  en Alfa tienden a formar estructuras tetrahédricas, mientras que los que estan en Beta forman estructuras octahedricas.
- Se han asignado las frecuencias de  $2113 \text{ cm}^{-1}$  y  $2150 \text{ cm}^{-1}$  a la especie  $\text{Pt}^{+2}$ -CO.

Conociendo las bondades y los defectos, en cuanto a su función catalítica, el Pt/ZSM5 resulta ser un sistema interesante de estudiar. Puesto que el mejoramiento de su funcionalidad, en el sentido de la SCR de los NOx, podría generar un aporte importante a la industria automotriz y a la búsqueda de la disminución de las emisiones tóxicas al medio ambiente. Para hacer esto, se cuenta con la herramienta del modelaje computacional, la cual con los datos estructurales vistos anteriormente, podrán generar un modelo validable con datos experimentales, que busque elucidar la especie catalítica y de esta manera, entender cómo es el comportamiento del catalizador. Conocer esto último, permite crear propuestas y modificaciones al sistema, con la finalidad de mejorar la selectividad del Pt/ZSM5. Este trabajo plantea como objetivo fundamental, estudiar los sitios activos de este catalizador, utilizando como herramienta la química computacional y basándose en los hechos experimentales.

## 4. OBJETIVOS

### 4.1 OBJETIVO GENERAL

- Estudiar utilizando los métodos de la Química Cuántica, la interacción de los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), con Pt soportado. A fin de determinar, de ser posible, cual es la especie catalítica, su estructura electrónica y las posibles especies presentes en el mecanismo de reducción de los óxidos de nitrógeno.

### 4.2 *Objetivos Específicos*

- Caracterización de los sistemas en fase gas de las moléculas: CO, CO<sub>2</sub>, NO, H<sub>2</sub>O, PtNO<sub>2</sub>, PtH<sub>2</sub>, Pt(CO)<sub>y</sub> (y=1-4), y sus respectivos cationes. Comparación con la data experimental, con el fin de calibrar los resultados teóricos con los datos experimentales y obtener los factores de escalamiento necesarios para los cálculos vibracionales.
- Cálculo de geometría y frecuencias IR de los modelos de Pt(CO) soportado sobre Zeolita, Z-Pt(CO) en donde Z es el modelo de Zeolita para un catión +2, con la finalidad de reproducir teóricamente los datos experimentales de FTIR de estos sistemas. Esto permitirá validar el modelo teórico del sitio activo del catalizador Pt/Zeolita.
- Caracterización y evaluación de las estabildades del sistema Pt/Zeolita (Z-Pt): Z-Pt, Z-PtNO, Z-PtO, ZPtO<sub>2</sub>. En donde Z es el modelo de Zeolita para un cation +2. Con la finalidad de evaluar las propiedades termodinámicas,  $\Delta H$  y  $\Delta G$ , de las posibles especies presentes en el mecanismo de reducción de los óxidos de nitrógeno.

## 5. METODOLOGÍA

El modelaje se hará utilizando las herramientas de la química computacional, software, a nivel de Teoría del funcional de la densidad (DFT) y utilizando la aproximación de Potenciales efectivos de Core (ECP). Los métodos DFT usados para los cálculos de optimización de geometría y de frecuencia vibracional son los siguientes: B3LYP, BHanhHLYP, BPW91, mPW1PW91 y mPWPW91. La base con Pseudo Potencial usada fue: LANL2DZ. Se usaran métodos híbridos tipo ONIOM del paquete gaussian-2003 para el estudio de los sistemas Metal/soporte. Este tipo de metodología ha resultado efectiva para el estudio químico-cuántico de estructuras tipo zeolitas [19].

La estructura de los diferentes canales de la MFI (ZSM5) serán obtenidas de la pagina Web "Database of Zeolite Structures" que contiene los datos de dichas estructuras. La visualización de los resultados se hará utilizando el GaussView-2003. El modelo de Zeolita se construirá de acuerdo a los trabajos publicados sobre Co/ZSM5. El modelaje del sistema Metal/soporte se realizará con 1 centro metálico.

## 6. ANÁLISIS Y RESULTADOS

### 6.1 Construcción del Modelo

La construcción del modelo que permitirá el estudio de las especies presentes en el catalizador Pt/ZSM5 en la descomposición de los NOx, partirá de la siguiente premisa:

- *Ya que las interacciones electroestáticas son las que gobiernan el intercambio iónico en la síntesis de los catalizadores, las posiciones que ocupa el  $\text{Co}^{+2}$ , Alfa, Beta y Gama [10] en la ZSM5, son las misma que ocupará el  $\text{Pt}^{+2}$*

La validación del modelo se hará a partir de los datos estructurales y de los valores de frecuencias vibracionales obtenidas en los experimentos relacionados con el Pt/ZSM5.

#### 6.1.1 Posición Alfa

Para estudiar al  $\text{Pt}^{+2}$  en esta posición se construyó un modelo de 594 átomos, de los cuales 28 átomos forman parte de la capa de alto nivel para fines de los cálculos computacionales, el resto son parte del bajo nivel (ver figura 15). De acuerdo al trabajo de Wichterlová y colaboradores [15], la posición Alfa se encuentra en el canal recto principal.

Para simular el sitio activo de  $\text{Pt}^{+2}$ , son necesarios dos átomos de Al cercanos al Pt. En el modelo del sitio Alfa, hay 7 silicios donde pueden estar posicionados los dos Al.

De acuerdo a la Regla de Lowenstein los tetrahedros de Al solo se unen a los tetrahedros de Si. Por lo tanto, solo son posibles 12 posiciones diferentes

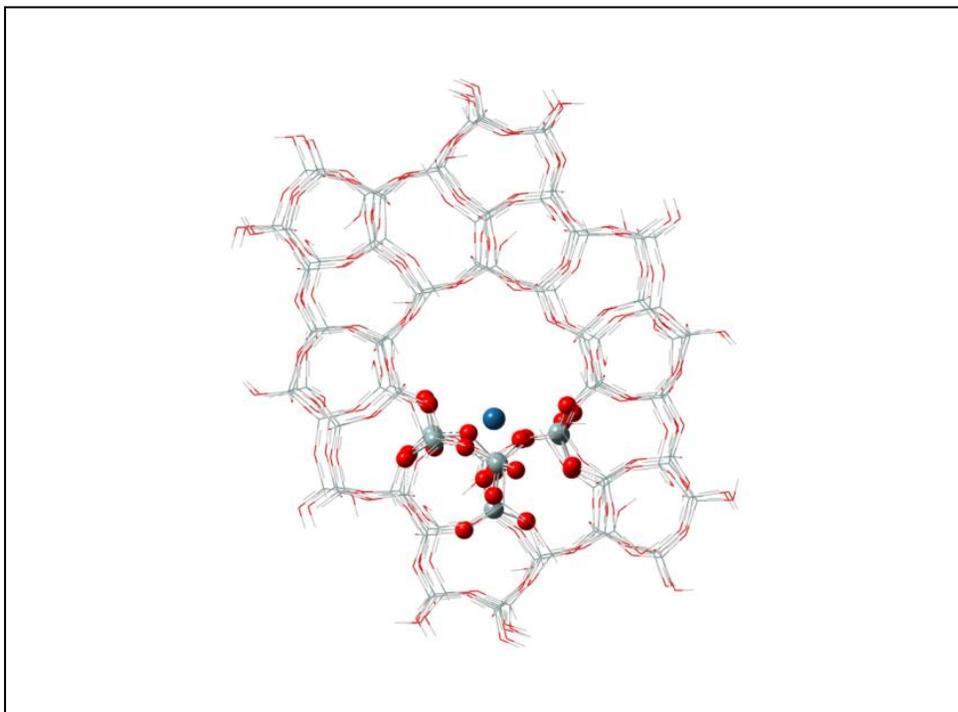


Figura 15.. Modelo Alfa. átomos de alto nivel dibujados en solidos; átomos de bajo nivel dibujados en cilindros; átomo de  $Pt^{+2}$ , dibujado de color azul y en forma sólida.

### 6.1.2 *Posición Beta*

Para modelar el sitio beta, se utilizó una agregado molecular de 250 átomos, de los cuales 26 pertenecen al alto nivel y los demas al bajo nivel. De acuerdo al trabajo de Wichterlová y colaboradores [15], la posición Beta está en la intersección del canal recto con el canal sinusoidal. El átomo de  $Pt^{+2}$ , está en el centro del anillo de 6 miembros. En

Beta hay 6 átomos de Silicio que pueden ser sustituidos por los dos Aluminios, lo que genera 10 posibles distribuciones La figura 16 muestra el modelo para la posición Beta.

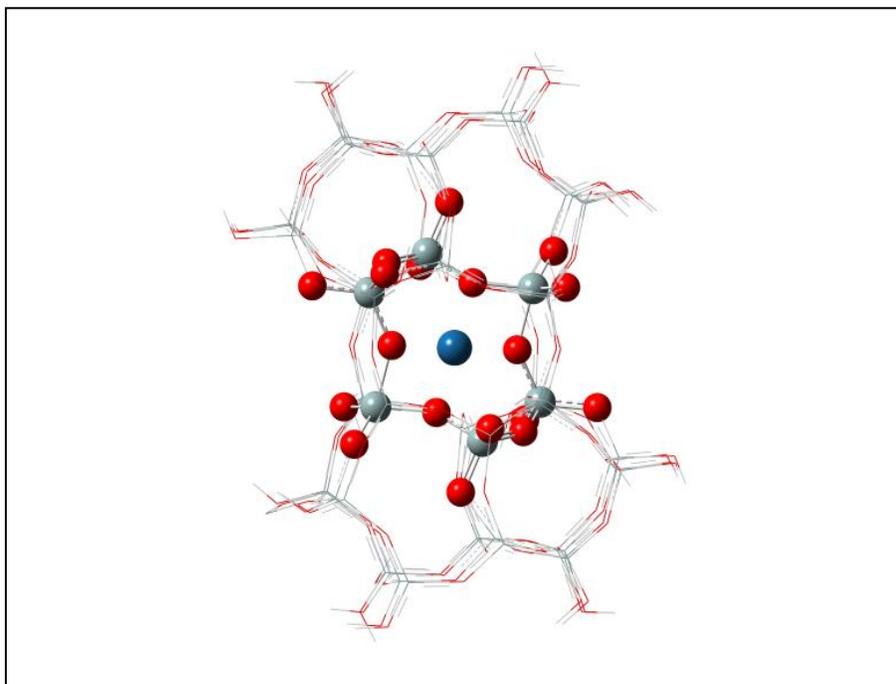


Figura 16. Modelo para la posición Beta. Átomos de alto nivel dibujados en solidos; átomos de bajo nivel dibujados en cilindros; átomo de  $Pt^{+2}$ , dibujado de color azul y en forma solida puesto justo dentro del anillo.

### 6.1.3 Posición Gama

El modelo para el  $Pt^{+2}$  en la posición Gama, Consta de 594 átomos, de los cuales 38 están en alto nivel y los restantes en bajo nivel. De acuerdo a Wichterlová y colaboradores [15], el sitio Gama está en el canal sinusoidal de la zeolita ZSM5, y el átomo de  $Pt^{+2}$ , estará justo en una de las cavidades de la zeolita. En Gama hay 10

átomos de Silicio que pueden ser sustituidos por los dos Aluminios, lo que genera 30 posibilidades de sustitución . La figura 17 muestra el modelo para la posición Gama.

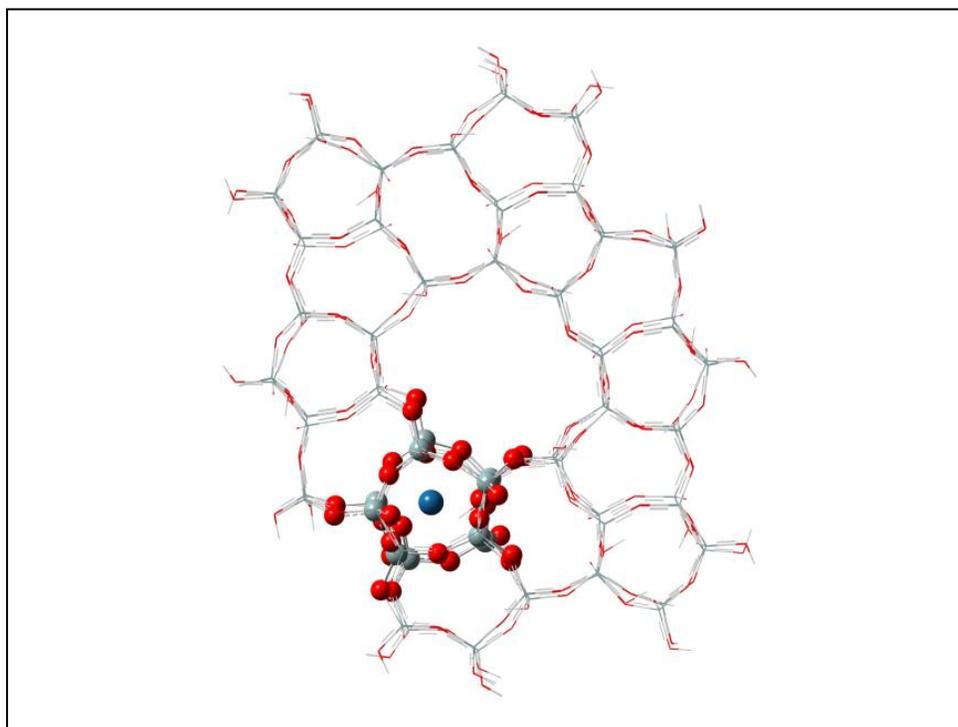
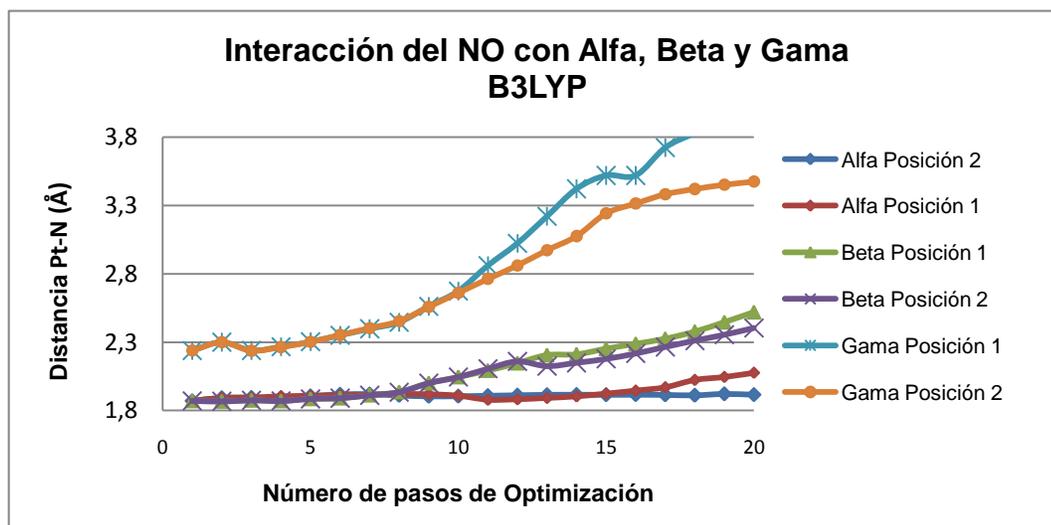


Figura 17. Modelo para la posición Gama, átomos de alto nivel dibujados en solidos; átomos de bajo nivel dibujados en cilindros delgados; átomo de Pt+2, dibujado de color azul y en forma solida colocado dentro del canal sinusoidal.

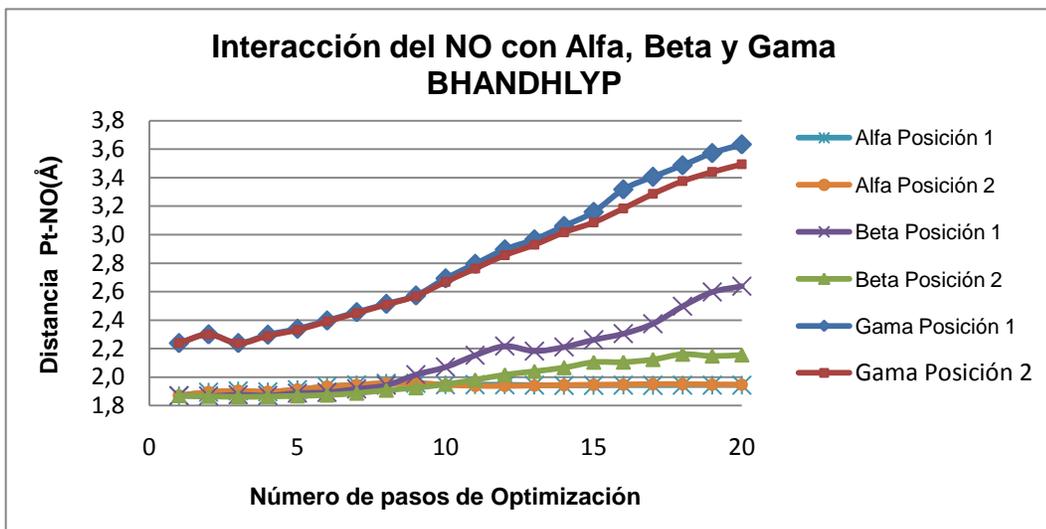
## 6.2 Comportamiento del Modelo frente al NO

Trabajos publicados sobre el estudio de las posibles reacciones que ocurren en la descomposición de los NO<sub>x</sub>, señalan que el primer paso es la adsorción del NO al metal [21, 22]. En consecuencia, se realizaron cálculos de optimización de geometría para la adsorción de una molécula de NO sobre el Pt<sup>+2</sup> localizado en cada uno de los tres sitios Alfa, Beta y Gama, y los aluminios en las posiciones 1 y 2 (seleccionadas de manera aleatoria, ver apéndice 1), empleándose cinco métodos del funcional de la densidad. Los resultados se muestran en las siguientes gráficas.

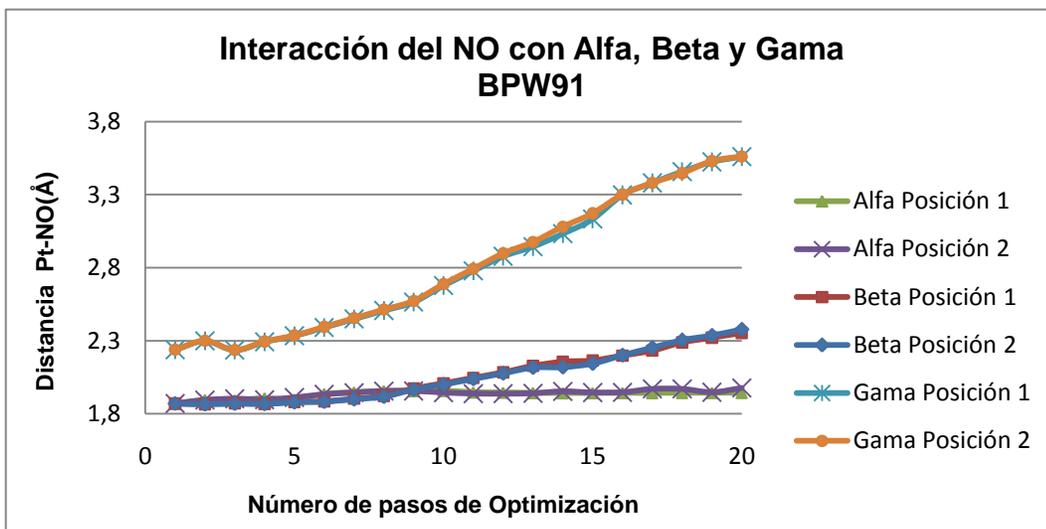
Gráfica 1. Interacción del NO en Alfa, Beta y Gama para el funcional B3LYP..



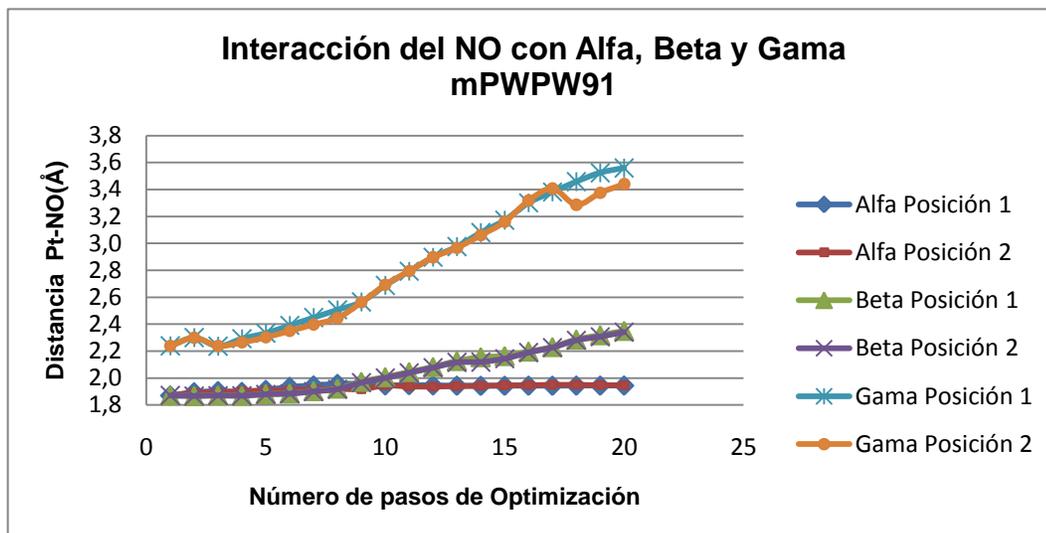
Gráfica 2. Interacción del NO en Alfa, Beta y Gama para el funcional BHANDHLYP.



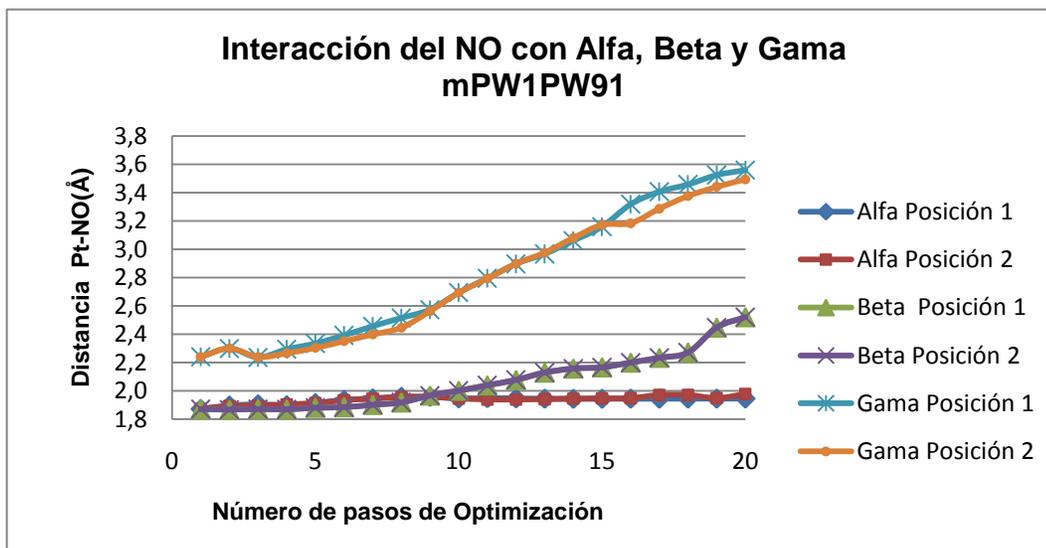
Gráfica 3. Interacción del NO en Alfa, Beta y Gama para el funcional BPW91.



Gráfica 4. Interacción del NO en Alfa, Beta y Gama para el funcional mPWPW91.



Gráfica 5. Interacción del NO en Alfa, Beta y Gama para el funcional mPW1PW91.



Las gráficas muestran cómo cambia la distancia del ON-Pt en cada paso de optimización de geometría, esto es una medida de la posición del NO en cada una de los sitios estudiados. En general, en la posición Gama, hay un aumento paulatino de la distancia entre el Pt y el N, por lo tanto la molécula de NO se está alejando claramente de esta posición. Igualmente puede verse en Beta, a pesar de que no es tan pronunciado el alejamiento del NO, luego del paso 10 se observa el distanciamiento. Alfa es la única de las 3 posiciones que mantiene la distancia constante y en valores alrededor de los 1.9 Å, considerada una interacción de enlace, lo que indica que la molécula de NO si interactúa con el metal. Por lo tanto, a pesar de que el  $\text{Pt}^{+2}$  puede colocarse en las posiciones Beta y Gama en el Zeolita, no significa que el  $\text{Pt}^{+2}$  en estos sitios sea activo para la adsorción de NO y, por lo tanto, para la catálisis. Esto se debe a la coordinación que tiene el  $\text{Pt}^{+2}$ , la cual depende de la interacción con el ambiente químico cercano que los rodea. Para el caso del  $\text{Co}^{+2}$  como metal en la ZSM5 ( trabajos de C. Mirodatos y colaboradores [16] ), las moléculas de NO tenían interacción con el  $\text{Co}^{+2}$  en Alfa, que forma estructuras tetraédricas. En cambio el  $\text{Co}^{+2}$ , situado en la posición Beta, forma estructuras más coordinadas como las octaédricas. Sabiendo que las moléculas de NO son principalmente donadoras de cargas, es lógico esperar el rechazo de las posiciones más coordinadas, como Beta y Gama, siendo Alfa la menos coordinada y, por lo tanto, la más favorecida a la interacción con el NO. La figura 18 muestra, un segmento de la estructura de Beta usada en uno de los cálculos con el NO, se observa como interactúa con los oxígenos más cercanos formando un plano, típico de estructuras octaédricas.

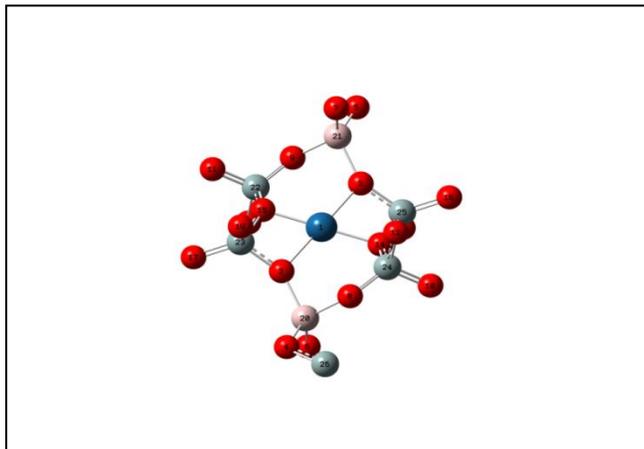


Figura 18. Segmento de Beta tomado, que muestra la característica octahedrica que forma el Pt en esta region de la ZSM5.

La figura 19, muestra un segmento del sitio Alfa, en donde el Pt, forma estructuras tetrahédricas con los oxígenos más cercano

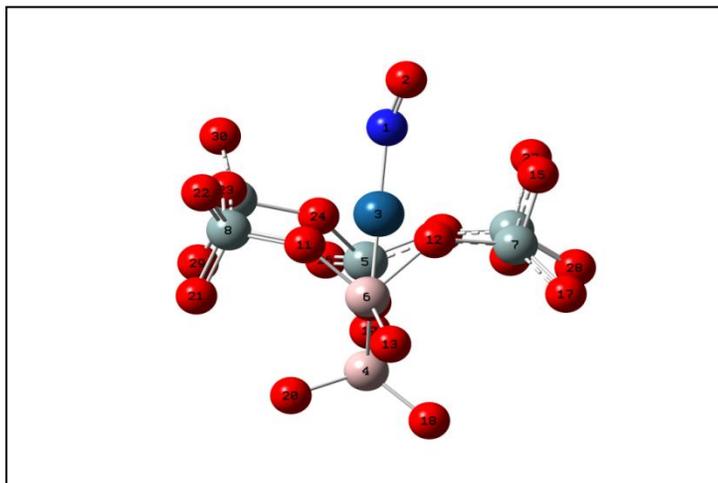


Figura 19. Segmento de Alfa tomado, que muestra la característica tetrahédrica que forma el Pt en esta region de la ZSM5.

De este modo los modelos computacionales con el Pt se están comportando de una manera lógica con la química del sistema, siendo Alfa el modelo más cercano y congruente para ser el centro catalítico donde ocurren las reacciones de descomposición de los NOx.

Los resultados anteriores son independientes de las posiciones de los Al que pueden tomar en el modelo, es decir, se observó la misma tendencia para tres modelos y para las dos posiciones de Al usadas. Finalmente, los 5 métodos DFT estudiados también mostraron el mismo resultado.

### 6.3 *Factor de Escalamiento*

En general, en los métodos ab-initio, del funcional de la densidad o semi empíricos, se utiliza un factor de escalamiento para corregir los valores de las frecuencias vibracionales que realizan estos métodos computacionales. Las razones de esta sobre o subestimación de los valores de las frecuencias calculadas respecto a las experimentales vienen de las aproximaciones hechas sobre la función de onda en los métodos de química cuántica, y de la consideración de un potencial cuadrático armónico en el sistema.

El factor de escalamiento busca corregir estas diferencias ajustando los valores calculados a los experimentales. Estos factores de escalamiento dependen tanto del conjunto base utilizado como de la metodología empleada. En la literatura se han reportados diferentes valores para los factores de escalamiento utilizando la metodología B3LYP y diferentes conjuntos bases [23]. Sin embargo, no existen reportes

de factores de escalamientos cuando se utilizan pseudo potenciales tales como el LanL2DZ. En consecuencia, es necesario obtenerlos. Para esto hemos utilizado la metodología propuesta por Karl K. Irikura y colaboradores [23] quienes plantean un método para el cálculo del factor de escalamiento. Este método consiste en tomar un grupo de moléculas con frecuencias vibracionales conocidas, determinar las frecuencias teóricas y realizar una regresión lineal entre frecuencias experimentales versus frecuencias calculadas. La pendiente de esta curva, generada por la regresión lineal será el factor de escalamiento propio para cada método DFT empleado.

### 6.3.1 *Métodos DFT y Regresión Lineal*

En las siguientes tablas, específicamente desde la 3 hasta la 7, se muestran el conjunto de moléculas, las frecuencias experimentales y las calculadas utilizadas para la determinación del factor de escalamiento para el pseudo potencial LanL2DZ y los métodos B3LYP, BPW91, BHandHLYP, mPWPW91 y mPW1PW91.

Tabla 3. Moléculas usadas para la calibración para el método B3LYP. Se reportan la frecuencia experimental y la frecuencia calculada.

Moléculas	Grupo Puntual	Multiplicidad	$\nu$ Experimental (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ Calculada (cm <sup>-1</sup> )
CO <sub>2</sub>	D <sub>∞h</sub>	1	2349 <sup>[24]</sup>	2285
NO	C <sub>∞v</sub>	2	1872 <sup>[24]</sup>	1770
H <sub>2</sub> O	C <sub>2v</sub>	1	1595 <sup>[24]</sup>	1576
CO	C <sub>∞v</sub>	1	2141 <sup>[24]</sup>	2029
PtCO	C <sub>∞v</sub>	1	2066 <sup>[25]</sup>	2009
PtCO <sup>+</sup>	C <sub>∞v</sub>	2	2205 <sup>[25]</sup>	2156
Pt(CO <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	D <sub>∞h</sub>	2	2210 <sup>[25]</sup>	2120
Pt(CO) <sub>3</sub>	D <sub>3h</sub>	1	2044 <sup>[25]</sup>	1974
Pt(CO) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	C <sub>2v</sub>	2	2208 <sup>[25]</sup>	2098
Pt(CO) <sub>4</sub>	Td	1	2058 <sup>[25]</sup>	1978
PtNO <sub>2</sub> sim	D <sub>∞h</sub>	3	1764 <sup>[26]</sup>	1733
PtH <sub>2</sub> b2	C <sub>2v</sub>	1	2349 <sup>[27]</sup>	2345
PtH <sub>2</sub> a1	C <sub>2v</sub>	1	2366 <sup>[27]</sup>	2390

Gráfico 6. Curva de Calibración para B3LYP

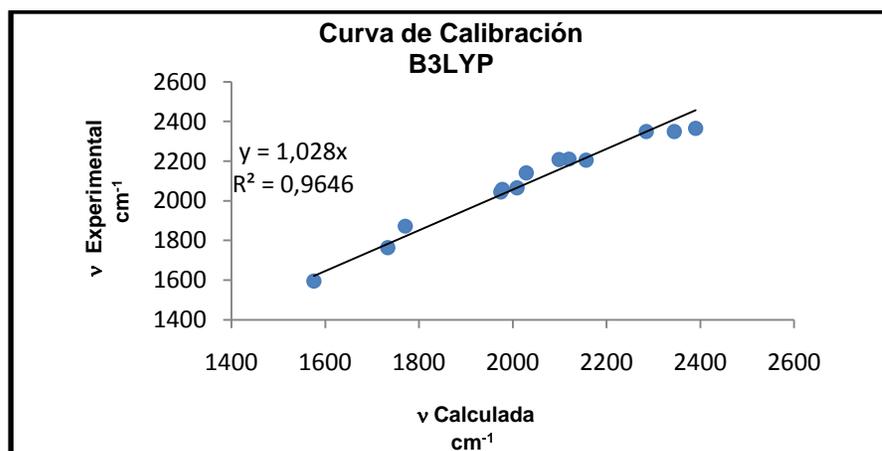


Tabla 4. Moléculas usadas para la calibración para el método BPW91. Se reportan la frecuencia experimental y la frecuencia calculada.

Moléculas	Grupo Puntual	Multiplicidad	$\nu$ Experimental ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ Calculada ( $\text{cm}^{-1}$ )
CO <sub>2</sub>	D <sub>∞</sub> H	1	2349 <sup>[24]</sup>	2241
NO	C <sub>∞</sub> V	2	1872 <sup>[24]</sup>	1678
H <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> V	1	1595 <sup>[24]</sup>	1554
CO	C <sub>∞</sub> V	1	2141 <sup>[24]</sup>	1942
PtCO	C <sub>∞</sub> V	1	2066 <sup>[25]</sup>	1952
PtCO <sup>+</sup>	C <sub>∞</sub> V	2	2205 <sup>[25]</sup>	2045
Pt(CO <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	D <sub>∞</sub> H	2	2210 <sup>[25]</sup>	2023
Pt(CO) <sub>3</sub>	D <sub>3</sub> H	1	2044 <sup>[25]</sup>	1903
Pt(CO) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> V	2	2208 <sup>[25]</sup>	2008
Pt(CO) <sub>4</sub>	Td	1	2058 <sup>[25]</sup>	1904
PtNO <sub>2</sub> sim	D <sub>∞</sub> H	3	1764 <sup>[26]</sup>	1671
PtH <sub>2</sub> b2	C <sub>2</sub> V	1	2349 <sup>[27]</sup>	2327
PtH <sub>2</sub> a1	C <sub>2</sub> V	1	2366 <sup>[27]</sup>	2371

Gráfico 7. Curva de Calibración para BPW91

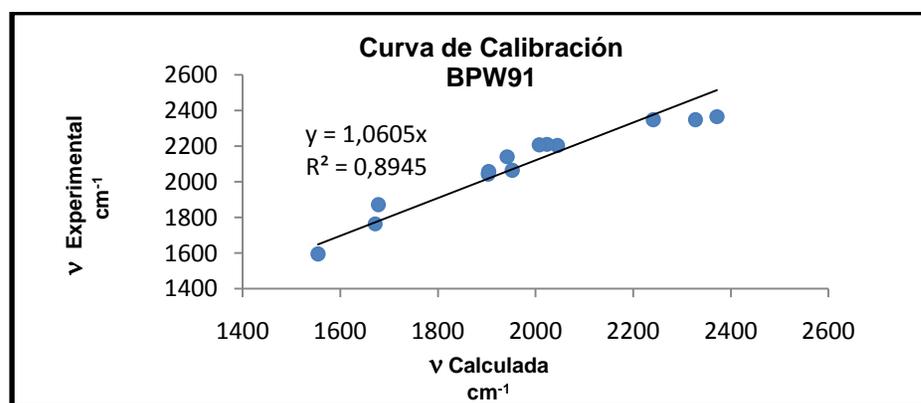


Tabla 5. Moléculas usadas para la calibración para el método BHandHLYP. Se reportan la frecuencia experimental y la frecuencia calculada.

Moléculas	Grupo Puntual	Multiplicidad	$\nu$ Experimental ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ Calculada ( $\text{cm}^{-1}$ )
CO <sub>2</sub>	D <sub>∞h</sub>	1	2349 <sup>[24]</sup>	2364
NO	C <sub>∞v</sub>	2	1872 <sup>[24]</sup>	1920
H <sub>2</sub> O	C <sub>2v</sub>	1	1595 <sup>[24]</sup>	1627
CO	C <sub>∞v</sub>	1	2141 <sup>[24]</sup>	2152
PtCO	C <sub>∞v</sub>	1	2066 <sup>[25]</sup>	2108
PtCO <sup>+</sup>	C <sub>∞v</sub>	2	2205 <sup>[25]</sup>	2288
Pt(CO <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	D <sub>∞h</sub>	2	2210 <sup>[25]</sup>	2309
Pt(CO) <sub>3</sub>	D <sub>3h</sub>	1	2044 <sup>[25]</sup>	2089
Pt(CO) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	C <sub>2v</sub>	2	2208 <sup>[25]</sup>	2242
Pt(CO) <sub>4</sub>	Td	1	2058 <sup>[25]</sup>	2095
PtNO <sub>2</sub> sim	D <sub>∞h</sub>	3	1764 <sup>[26]</sup>	1844
PtH <sub>2</sub> b2	C <sub>2v</sub>	1	2349 <sup>[27]</sup>	2382
PtH <sub>2</sub> a1	C <sub>2v</sub>	1	2366 <sup>[27]</sup>	2440

Gráfico 8. Curva de Calibración para BHANDHLYP

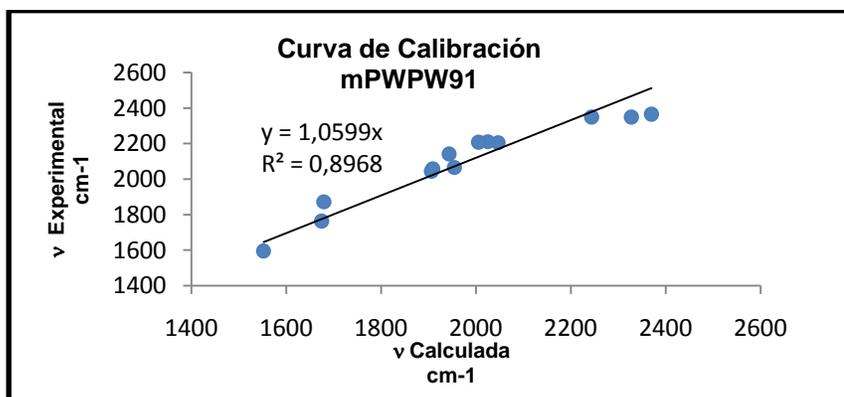


Tabla 6. Moléculas usadas para la calibración para el método mPWPW91. Se reportan la frecuencia experimental y la frecuencia calculada.

Moléculas	Grupo Puntual	Multiplicidad	$\nu$ Experimental ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ Calculada ( $\text{cm}^{-1}$ )
CO <sub>2</sub>	D <sub>∞</sub> H	1	2349 <sup>[24]</sup>	2244
NO	C <sub>∞</sub> V	2	1872 <sup>[24]</sup>	1679
H <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> V	1	1595 <sup>[24]</sup>	1552
CO	C <sub>∞</sub> V	1	2141 <sup>[24]</sup>	1943
PtCO	C <sub>∞</sub> V	1	2066 <sup>[25]</sup>	1954
PtCO <sup>+</sup>	C <sub>∞</sub> V	2	2205 <sup>[25]</sup>	2047
Pt(CO <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	D <sub>∞</sub> H	2	2210 <sup>[25]</sup>	2025
Pt(CO) <sub>3</sub>	D <sub>3</sub> H	1	2044 <sup>[25]</sup>	1906
Pt(CO) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> V	2	2208 <sup>[25]</sup>	2005
Pt(CO) <sub>4</sub>	Td	1	2058 <sup>[25]</sup>	1909
PtNO <sub>2</sub> sim	D <sub>∞</sub> H	3	1764 <sup>[26]</sup>	1674
PtH <sub>2</sub> b2	C <sub>2</sub> V	1	2349 <sup>[27]</sup>	2328
PtH <sub>2</sub> a1	C <sub>2</sub> V	1	2366 <sup>[27]</sup>	2370

Gráfico 9. Curva de Calibración para mPWPW91

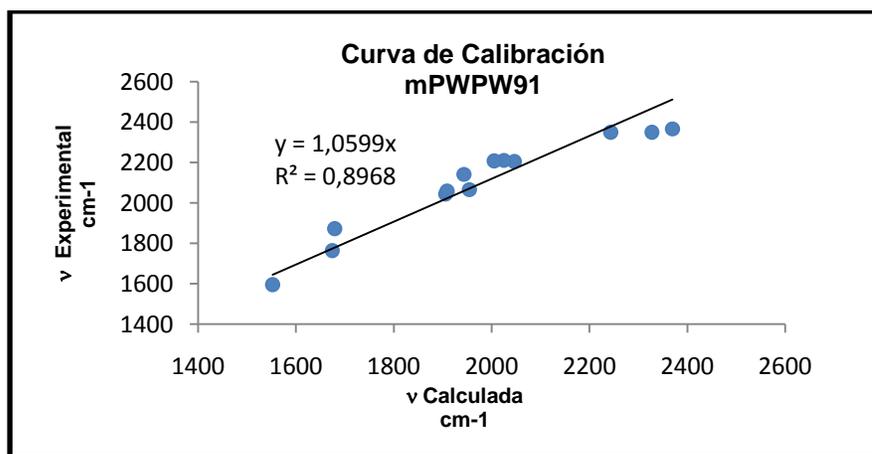
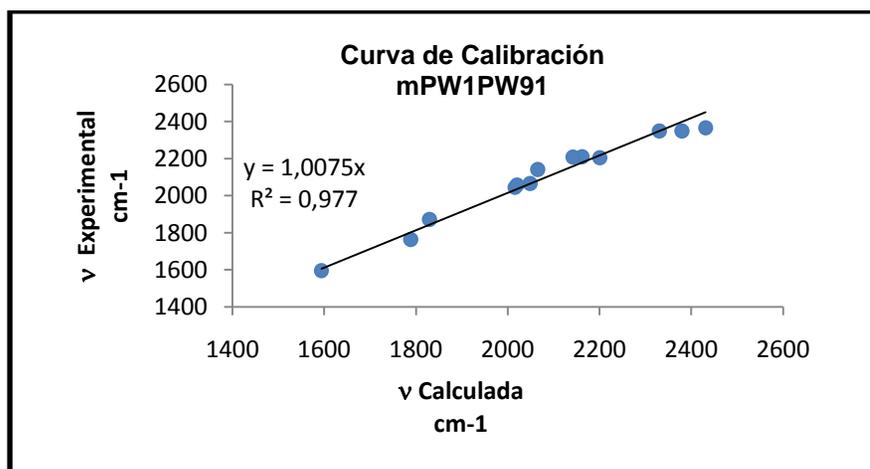


Tabla 7. Moléculas usadas para la calibración para el método mPW1PW91. Se reportan la frecuencia experimental y la frecuencia calculada.

Moléculas	Grupo Puntual	Multiplicidad	$\nu$ Experimental (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ Calculada (cm <sup>-1</sup> )
CO <sub>2</sub>	D <sub>∞h</sub>	1	2349 <sup>[24]</sup>	2331
NO	C <sub>∞v</sub>	2	1872 <sup>[24]</sup>	1829
H <sub>2</sub> O	C <sub>2v</sub>	1	1595 <sup>[24]</sup>	1594
CO	C <sub>∞v</sub>	1	2141 <sup>[24]</sup>	2065
PtCO	C <sub>∞v</sub>	1	2066 <sup>[25]</sup>	2049
PtCO <sup>+</sup>	C <sub>∞v</sub>	2	2205 <sup>[25]</sup>	2201
Pt(CO <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	D <sub>∞h</sub>	2	2210 <sup>[25]</sup>	2162
Pt(CO) <sub>3</sub>	D <sub>3h</sub>	1	2044 <sup>[25]</sup>	2016
Pt(CO) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	C <sub>2v</sub>	2	2208 <sup>[25]</sup>	2142
Pt(CO) <sub>4</sub>	Td	1	2058 <sup>[25]</sup>	2020
PtNO <sub>2</sub> sim	D <sub>∞h</sub>	3	1764 <sup>[26]</sup>	1789
PtH <sub>2</sub> b2	C <sub>2v</sub>	1	2349 <sup>[27]</sup>	2379
PtH <sub>2</sub> a1	C <sub>2v</sub>	1	2366 <sup>[27]</sup>	2431

Gráfico 10. Curva de Calibración para mPW1PW91



Las pendientes de las curvas de los gráficos del 1 al 5, son los factores de escalamiento para cada método utilizado del funcional de la densidad. En la tabla 8, se muestran los valores correspondientes para cada método. En general, los valores se encuentran cercanos a la unidad. Valores mayores a la unidad, indican una subestimación del valor calculado con respecto al experimental, mientras que valores menores a la unidad indican una sobreestimación.

Tabla 8. Factores de escalamiento por método DFT.

Método DFT	Factor de Escalamiento
B3LYP	1,028
BPW91	1,060
BHANDHLYP	0.977
mPWPW91	1,059
mPW1PW91	1,007

#### 6.4 Adsorción del CO

Según los resultados presentados en la sección 4.2, solo el  $Pt^{+2}$  ubicado en la posición Alfa es capaz de interactuar con el NO, por lo que solo se estudiará la adsorción del CO sobre el  $Pt^{+2}$  ubicado en Alfa. La figura 20 muestra la numeración de los átomos en el anillo de 6 miembros de la posición Alfa (figuras 2.a y 2.b). Esta numeración permitirá denominar a los modelos que se generen por la sustitución de 2 silicios por aluminios, por un par de números enteros que indican la posición de los Al dentro del anillo de 6 miembros, así por ejemplo en el modelo que llamaremos posición

1-3, los átomos de aluminio ocupan las posiciones 1 y 3 (ver figura 20) dentro del anillo.

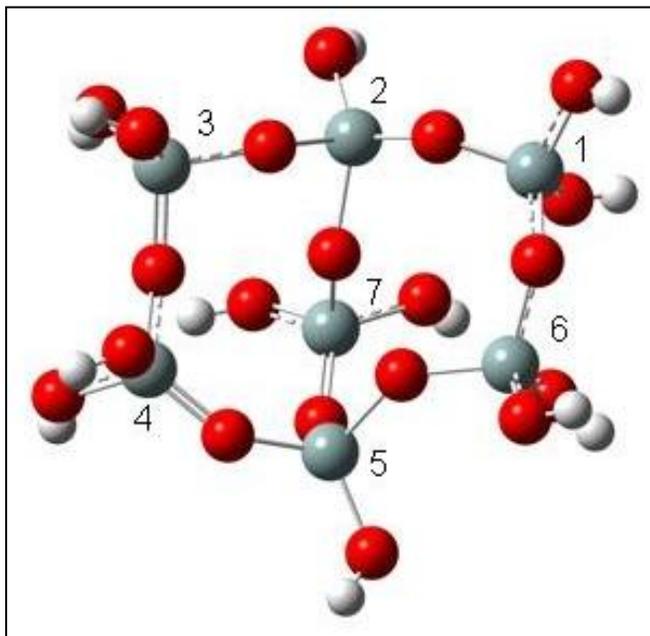


Figura 20. Numeración de los Si, que serán sustituidos por Al.

La tabla 9 muestra las frecuencias calculadas para el CO adsorbido en el Pt, para cada uno de los pares de Al dentro del anillo de 6 miembros. Es importante resaltar que estas frecuencias que se reportan fueron escaladas con sus respectivos factores de escalamiento.

Tabla 9. Frecuencias de CO en todas las posiciones posibles de sustitución de los Al, para todos los métodos DFT.

	BHandHLYP (cm <sup>-1</sup> )	B3LYP (cm <sup>-1</sup> )	mPW1PW91 (cm <sup>-1</sup> )	BPW91 (cm <sup>-1</sup> )	mPWPW91 (cm <sup>-1</sup> )
Posición 1-3	2187	2149	2150	2122	2123
posición 1-4	2202	2164	2154	2116	2117
Posición 1-5	2190	2165	2149	2117	2117
Posición 1-7	2188	2156	2159	2133	2132
Posición 2-4	2169	2125	2126	2084	2085
Posición 2-5	2173	2142	2147	2124	2124
Posición 2-6	2172	2127	2127	2097	2094
Posición 3-5	2191	2152	2153	2117	2118
Posición 3-6	2194	2152	2152	2118	2120
Posición 4-6	2211	2161	2160	2115	2124
Posición 4-7	2197	2159	2163	2128	2127
Posición 6-7	2190	2158	2162	2137	2137

Al observar cada una de las frecuencias para cada método DFT, se puede notar que las posiciones 2-4 y 2-6 (sombreadas), generan frecuencias de valores bajos comparadas con las otras posiciones restantes. Por lo tanto, la frecuencia vibracional CO adsorbido en el catalizador Pt/ZSM5 se ve modificada por la posición que tomen los Al y la medición experimental de este valor de frecuencia puede variar, tal como lo muestran los trabajos de Konstantin Hadjiivanov y colaboradores [17] [18], donde reportan los valores de 2150 cm<sup>-1</sup> y 2113 cm<sup>-1</sup> para el CO en Pt/ZSM5.

También se observa que los métodos B3LYP y mPW1PW91 generan los valores de frecuencia más cercanos a los valores experimentales reportados en los trabajos de Konstantin Hadjiivanov y colaboradores, ya que el promedio de las posiciones 2-4 y 2-6 está cercano al valor de  $2126\text{ cm}^{-1}$ , mientras que el promedio de las demás posiciones están cercanas a  $2156\text{ cm}^{-1}$ . Por lo tanto, podemos afirmar que el modelo reproduce satisfactoriamente los valores de las frecuencias experimentales del CO en el Pt/ZSM5 y que el catalizador es sensible a las posiciones que adopten los Al dentro de Alfa.

### **6.5 Especies participantes en la descomposición del NO**

Cálculos computacionales de alto nivel realizado por Chakraborty y colaboradores [22], les permitieron evaluar las propiedades electrónicas y estructurales de las posibles especies involucradas en la reducción del NO por el catalizador CuZSM5. Usando la mecánica estadística, los autores, determinaron los valores de  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta U^\circ$  de las posibles reacciones elementales que ocurren en la descomposición catalítica del NO. Basándose en sus resultados propusieron un camino o ciclo de reacción para la descomposición del NO por el catalizador CuZSM5.

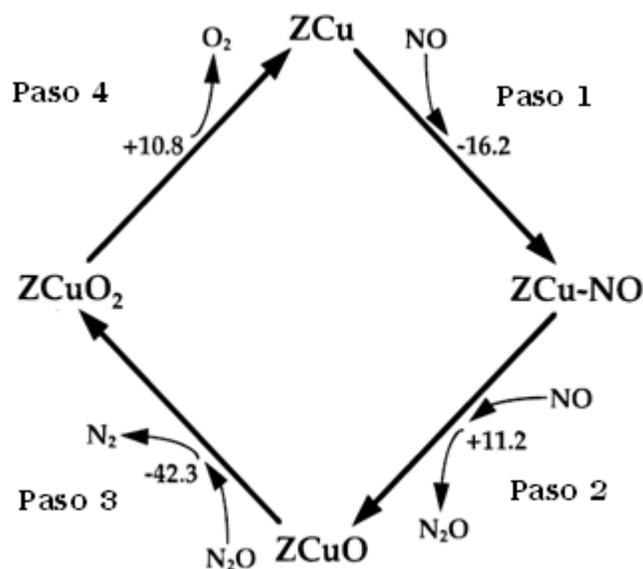


Figura 21. Camino de reacción propuesto por Chakraborty y colaboradores para la descomposición del NO a 773 K usando Cu/ZSM5. Los valores son  $\Delta G^\circ$  expresados en Kcal/mol.

La idea principal de Chakraborty y colaboradores es que el metal (M) o sitio activo interacciona con el NO para producir un óxido metálico (MO) más N<sub>2</sub>O. Este último a su vez reacciona con el MO para producir N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>. Basándonos en la propuesta de Chakraborty y col., se realizaron cálculos para los pasos del 1 al 4 (ver figura 21), para las dos posiciones 1-3 y 2-4, del modelo de Pt/ZSM5, con los dos métodos DFT: B3LYP y mPW1PW91. Los resultados se muestran en las tablas 10 y 11.

Tabla 10. Valores de  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta G^\circ$  de reacción, en kcal/mol, calculados a nivel B3LYP para las reacciones elementales de descomposición de NO, para el sistema Pt/ZSM5. Base usada LANLDZ.

Posiciones	Posición 2-4		Posición 1-3	
	$\Delta H^\circ$ (Kcal/mol)	$\Delta G^\circ$ (Kcal/mol)	$\Delta H^\circ$ (Kcal/mol)	$\Delta G^\circ$ (Kcal/mol)
Pasos del mecanismo				
Paso 1	-16	-14	-45	-35
Paso 2	30	32	28	30
Paso 3	-34	-36	-19	-21
Paso 4	-12	-24	-7	-16
$\Delta G^\circ$ Total	-32	-42	-43	-40

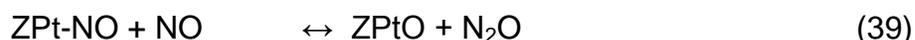
Tabla 11. Valores de  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta G^\circ$  de reacción en kcal/mol, calculados a nivel mPW1PW91 para las reacciones elementales de descomposición de NO, para el sistema Pt/ZSM5. Base usada LANLDZ.

Posiciones	Posición 2-4		Posición 1-3	
	$\Delta H^\circ$ (Kcal/mol)	$\Delta G^\circ$ (Kcal/mol)	$\Delta H^\circ$ (Kcal/mol)	$\Delta G^\circ$ (Kcal/mol)
Pasos del mecanismo				
Paso 1	-12	-11	-46	-37
Paso 2	30	32	33	32
Paso 3	-23	-23	-21	-20
Paso 4	-28	-41	-10	-19
$\Delta G^\circ$ Total	-33	-43	-44	-44

De acuerdo a los resultados presentados en las Tablas 10 y 11, la interacción del NO con el Pt en el paso 1 del ciclo está más favorecida termodinámicamente para la posición 1-3 que para la posición 2-4. En ambas posiciones este proceso es exotérmico ( $\Delta H^\circ < 0$ ). Sin embargo para la posición 1-3, el calor liberado es casi de 3 a 4 veces

mayor que para la adsorción sobre un Pt en la posición 2-4. Estos resultados indican que el NO se adsorbe preferencialmente sobre un Pt ubicado en la posición 1-3 que en la posición 2-4.

El segundo paso del ciclo, la formación del  $N_2O$ , es el menos favorecido termodinámicamente de los 4 pasos estudiados, tanto el  $\Delta H^\circ$  como el  $\Delta G^\circ$  de reacción son positivos lo que señala que el equilibrio



Estará más favorecido a los reactantes que a los productos, en consecuencia la cantidad de  $N_2O$  en el medio de reacción será menor que la cantidad de NO. El tercer paso, la formación de  $N_2$  a partir de ZPtO y  $N_2O$  esta favorecido termodinámicamente en todas las posiciones. Estos resultados junto con los obtenidos para el paso 2, parecen indicar que en el equilibrio la concentración de la especies ZPtO y  $N_2O$  deben ser pequeñas ya que estas especies desaparecen vía formación NO (reacción 39) o formación de  $N_2$ .

El paso 4 (la salida de  $O_2$ ) está más favorecido para la posición 2-4 que para la posición 1-3. Para ambas posiciones el  $\Delta G^\circ$  de reacción es negativo, lo que nos indica que el catalizador Pt/ZSM5 difícilmente adsorberá oxígeno de la atmósfera (reacción inversa al paso 4). El hecho de que el  $\Delta G^\circ$  sea negativo, facilita la regeneración del sitio activo en el ciclo. El balance general energético obtenido por la Ley de Hess, es favorable para el ciclo completo, tal como se muestra al final de las tablas 10 y 11. Los resultados aquí obtenidos para el ciclo completo se resumen en las figuras 22 y 23.

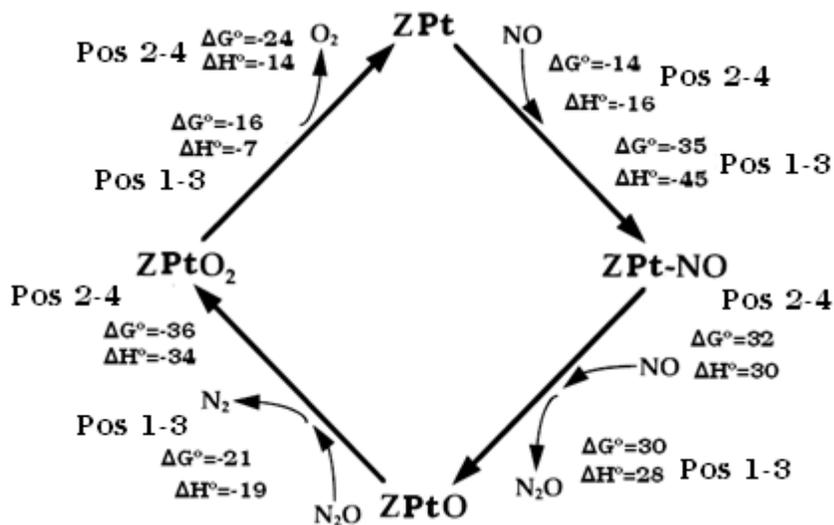


Figura 22. Cálculo de los caminos de reacción para el Pt/ZSM5 usando B3LYP. Determinaciones para las posiciones 2-4 y 1-3. Valores de  $\Delta G^\circ$  y  $\Delta H^\circ$  expresados en Kcal/mol a 298 K. Base usada LANLDZ.

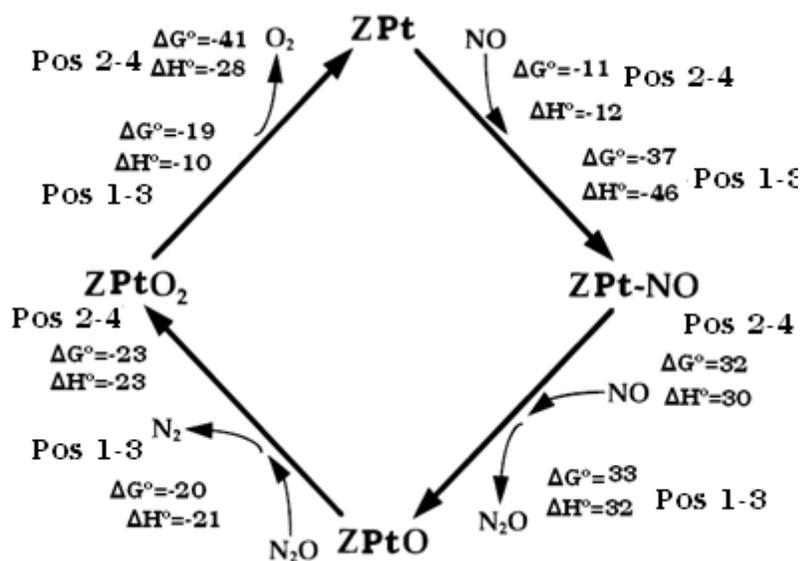


Figura 23. Cálculo de los caminos de reacción para el Pt/ZSM5 usando mPW1PW91. Determinaciones para las posiciones 2-4 y 1-3. Valores de  $\Delta G^\circ$  y  $\Delta H^\circ$  expresados en Kcal/mol a 298 K. Base usada LANLDZ.

Al compararlas figuras 22 y 23 con la correspondiente para el caso del Cu (Figura 21) se encuentra que la salida de O<sub>2</sub>, no es espontánea para el Cu/ZSM5 ( $\Delta G^\circ = +10.8$  kcal/mol) mientras que para el de Pt si es favorecida ( $\Delta G_{\text{B3LYP}}^\circ = -14$  y  $-16$  kcal/mol; y  $\Delta G_{\text{mPW1PW91}}^\circ = -41$  y  $-19$  kcal/mol para los sitios 8 y 10<sup>a</sup>, respectivamente). Esto indica que la regeneración del sitio activo en el caso del Cu/ZSM5 está menos favorecida que en el caso del Pt/ZSM5

Es importante recordar, que en el trabajo original de Chakraborty las especies propuestas, N<sub>2</sub>O, NO adsorbido, [CuO]<sup>+1</sup>, etc, han sido caracterizadas experimentalmente y se espera que están involucradas en el proceso de descomposición. En el caso del Pt, la información experimental es menos precisa. De acuerdo a nuestros cálculos, esas especies podrían existir para el caso del Pt/ZSM5 y de lograrse determinar experimentalmente sus existencias, el ciclo propuesto para la descomposición del NO por Chakraborty, sería válido para el catalizador Pt/ZSM5.

## 7. CONCLUSIONES

- De los tres sitios: Alfa, Beta y Gama, solamente el Pt en Alfa es capaz de interactuar con el NO.
- La frecuencia vibracional del CO está afectada por las posiciones de los aluminios dentro de los anillos. Esto podría explicar los diferentes valores experimentales de la frecuencia Pt<sup>+2</sup>-CO.
- Las frecuencias vibracionales Pt<sup>+2</sup>-CO calculadas más cercanas a los valores experimentales, 2113 cm<sup>-1</sup> y 2150 cm<sup>-1</sup>, corresponden a las calculadas con los funcionales B3LYP y mPW1PW91
- La adsorción del NO está mas favorecida en un Pt que esté ubicado en la posición 1-3 que en la posición 2-4.
- La liberación de O<sub>2</sub> y por lo tanto la regeneración del sitio activo Pt-ZSM5 (Paso 4) está más favorecido para la posición 1-3 que la posición 2-4.
- La regeneración del centro activo está más favorecida para el catalizador Pt-ZSM5 que para el Cu-ZSM5.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Peter Atkins. Physical Chemistry. Sexta edición. Editorial Freeman.
- [2] Giuseppe Giannetto, Arturo Montes R y Gerardo Rodríguez F. Zeolitas Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales. Segunda edición. Editorial Innovación Tecnológica. Facultad de Ingeniería UCV.
- [3] M. A. Gómez-García, V. Pitchon and A. Kiennemann. Environmental International. 31, 445-467. (2005)
- [4] James B. Foresman y Aeleen Frisch. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. Second Edition. Gaussian, Inc.
- [5] Ira N. Levine. Química Cuántica. Quinta edición. Prentice Hall.
- [6] Frank Jensen. Introduction to Computacional Chemistry. Primera Edición. John Wiley & Sons.
- [7] M. Svensson, S. Humbel, R.D.J. Froese, T. Mastubara, S.Sieber and K. Morokuma, J. Phys. Chem. 100, 19357 (1996).
- [8] Keiji Morokuma, Bull. Korean Chem Soc. 24, Nº 6 (2003).
- [9] J.M. García-Cortés, J. Pérez-Ramirez, M.J. Illan-Gómez, F. Kaptejin, J.A. Moulijn, C. And Salinas-Martínez de Lecea., Applied Catálisis B: Environmental 30, 399-408. (2001)
- [10] Gratian R. Bamwenda, Akira Obuchi, Atsushi Ogata, Junko Oi, Satoshi Kushiya, and Koichi Mizuno. Journal of Molecular Catálisis A: Chemical. 126, 151-159. (1997)
- [11] Junko Mitote, Gurkan Karakas, Kimberly A. Bryan, Umit S. Ozkan. Catalysis Today 42 3-11. (1998)
- [12] R. Burch, J.A. Sullivan and T. C. Watling. Catalysis Today. 42 13-23. (1998)
- [13] R. Burch, P.J. Millington and A.P. Walker. Applied Catálisis B: Environmental 4 (1994) 65-91.

- [14] J. M. García-Cortés, Illan-Gómez, A. Linares Solano, C. Salinas-Martínez de Lecea. *Applied Catalysis B: Environmental* 25 (2000) 39-48.
- [15] J. Dêdecek, D. Kaucky', B. Wichterlová. *Microporous and Mesoporous Materials*. 35-36, 483-494 (2000).
- [16] C. Chupin, A.C. van Veen, M. Konduru, J. Després, C. Mirodatos. *Journal of Catalysis*. 241, 103-114. (2006).
- [17] Kristina Chakarova, Mihail Mihaylov, Konstantin Hadjiivanov. *Microporous and Mesoporous Materials*. 81, 305-312 (2005).
- [18] Kristina Chakarova, Mihail Mihaylov, Konstantin Hadjiivanov. *Catalysis Communications*. 6, 466-471. 2005.
- [19] [www.iza-structure.org/](http://www.iza-structure.org/)
- [20] Warren J. Hehre, Jianguo Yu, Philip E. Klunzinger and Liang Lou. *A Brief Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations*. Wavefunction, Inc.
- [21] Bernhardt L. Trout, Arup K. Chakraborty, and Alexis T. Bell. *J. Phys. Chem.* 100, 17582-17592. (1996)
- [22] François Garin. *Applied Catalysis A: General* .222, 183–219. (2001)
- [23] Karl K. Irikura, Russell D. Johnson III, and Raghu N. Kacker. *J. Phys. Chem. A*. 109, 8430-8437. (2005).
- [24] <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [25] Binyong Liang, Mingfei Zhou, and Lester Andrews. *J. Phys. Chem. A*, 104, 3905-3914. (2000).
- [26] Angelo Citra and Lester Andrews. *J. Phys. Chem. A*, 104, 8160-8172. (2000).
- [27] Lester Andrews, Xeufeng Wang and Laurent Manceron. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*. 114, 422. (2001)

## 9. APENDICE 1

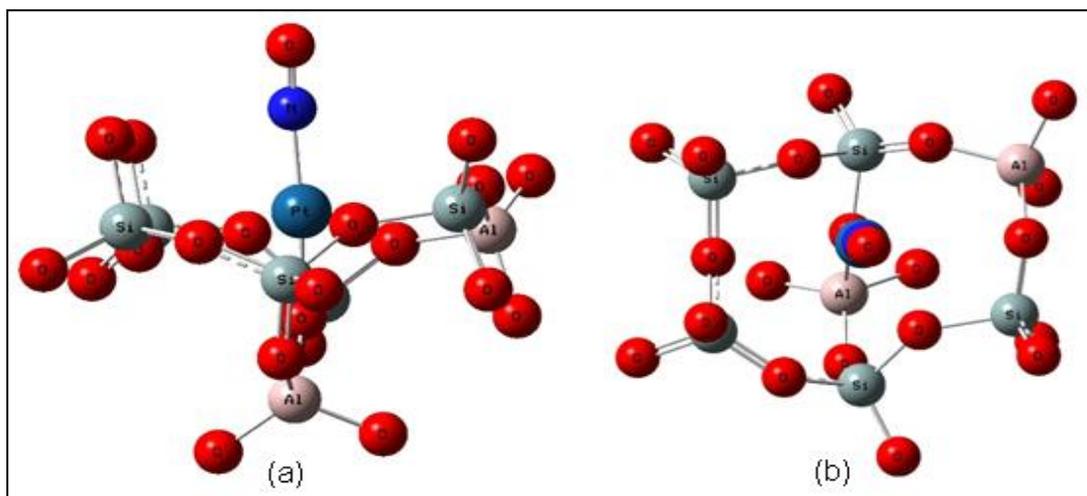


Figura 24. Posición 1 de los Al que sustituyen a los Si en Alfa, vista frontal (a) y vista senital (b)

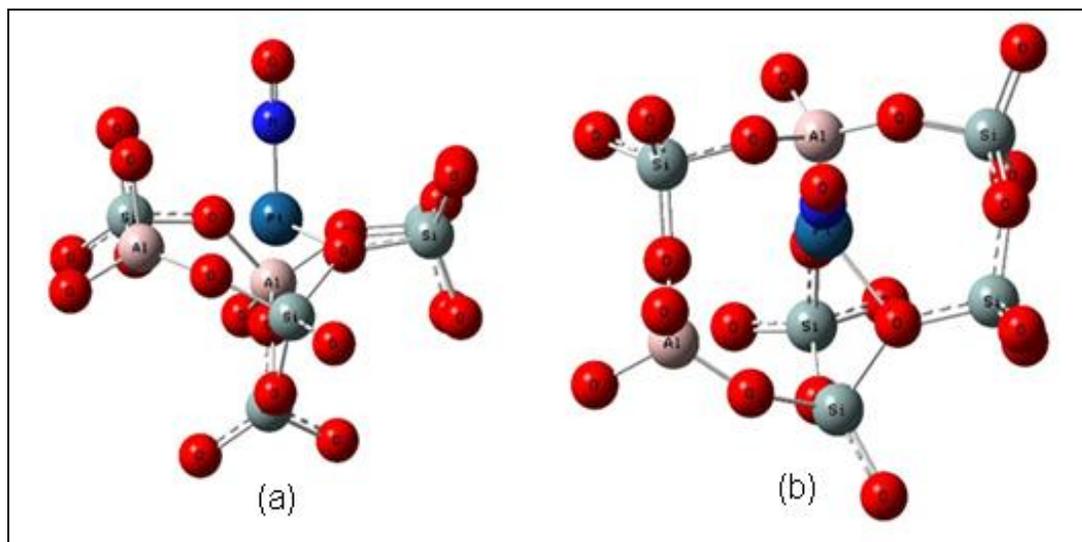


Figura 25. Posición 2 de los Al que sustituyen a los Si en Alfa, vista frontal (a) y vista senital (b).

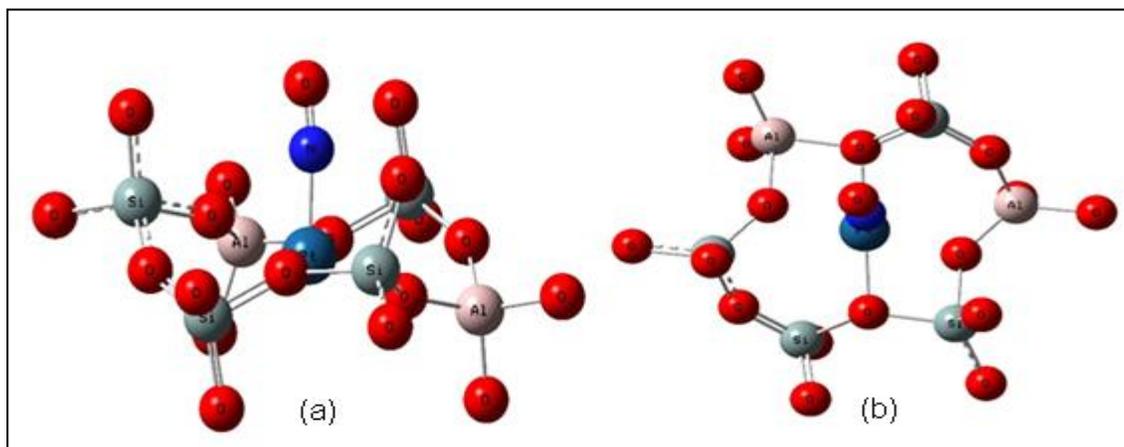


Figura 26. Posición 1 de los Al que sustituyen a los Si en Beta, vista frontal (a) y vista senital (b).

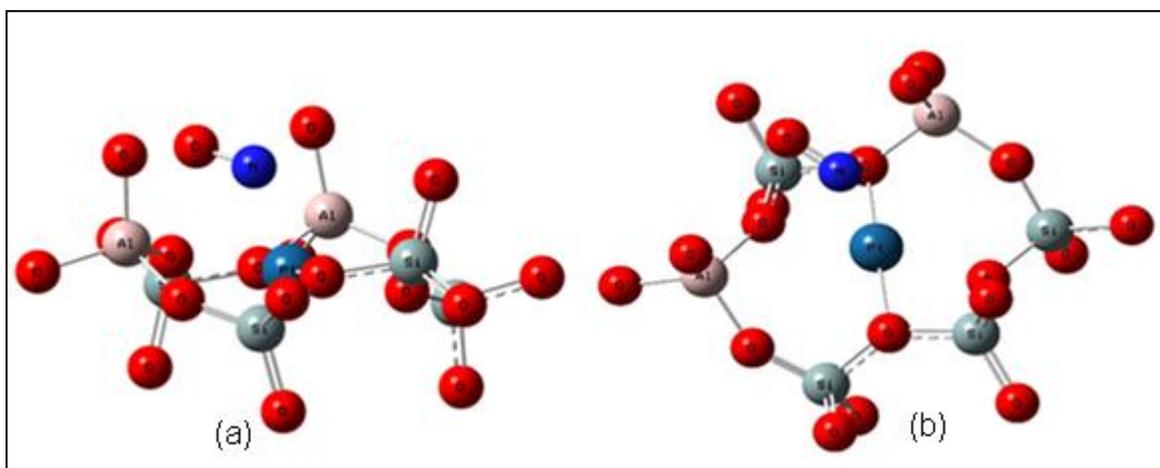


Figura 27. Posición 2 de los Al que sustituyen a los Si en Beta, vista frontal (a) y vista senital (b).

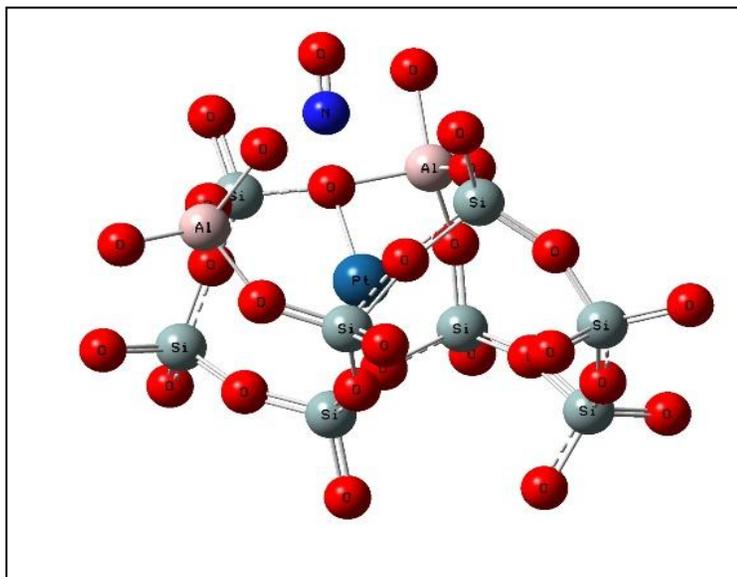


Figura 28. Posición 1 de los Al que sustituyen a los Si en Gama.

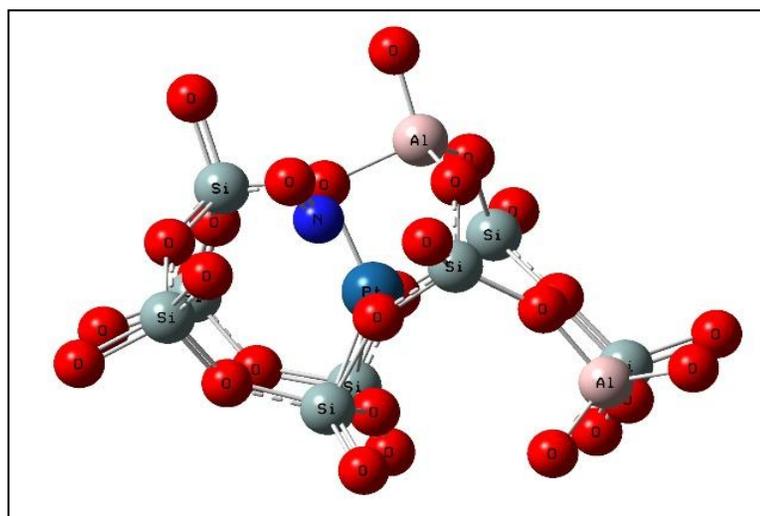


Figura 29. Posición 2 de los Al que sustituyen a los Si en Gama.