

00582

Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Química

“Estudio Químico Cuántico de la Interacción
del n-Heptano con Agregados de la Zeolita
HZSM-5”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS (FISICOQUÍMICA)
PRESENTA:

José Manuel Martínez Magadán

Asesor: Dr. Miguel Castro Martínez

281625

México
2000



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Química

*“Estudio Químico Cuántico de la Interacción del n-Heptano con
Agregados de la Zeolita HZSM-5”*

TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS (FISICOQUÍMICA)
PRESENTA:

José Manuel Martínez Magadán

Asesor: Dr. Miguel Castro Martínez

México
2000

Resumen

El marco es los mecanismos de reacción catalíticos, en el nivel molecular, del proceso de desintegración catalítica de gasóleo para la producción de combustibles. El propósito es contribuir a elucidar el sitio activo en la zeolita HZSM-5, involucrado en las reacciones de desintegración. Los objetivos son, el estudio de la interacción de una molécula de n-heptano con un anillo de diez sitios tetraédricos de la zeolita, con un átomo de aluminio, así como de los efectos del ambiente cristalino que rodea este sitio. El alcance fue el estudio de la desintegración de hidrocarburos con modelos representativos (grandes), del material catalítico y del gasóleo. Utilice la metodología híbrida QM/MM (Mecánica Cuántica/Mecánica Molecular), de la Química Computacional. El método mecánico cuántico, del tipo todos-los-electrones, está basado en DFT (Teoría de Funcionales de la Densidad), en el que utilice los funcionales BLYP y ACM con funciones base de calidad DZP. Utilicé el programa TURBOMOLE. Se caracterizó la formación del carbocatión del n-heptano, cuando éste se encuentra cerca del sitio ácido de Brønsted, en contraste cuando el aluminio está ausente. El gran cambio en el momento dipolar, al embeber al complejo n-heptano-anillo en la matriz de la zeolita, representado por una malla de 3862 átomos, da cuenta de la relevancia de los efectos del ambiente cristalino sobre la interacción del complejo reactivo. El modelo de anillo y el uso de la metodología QM/MM, describen adecuadamente los efectos de confinamiento característicos de la zeolita, para una molécula representativa del gasóleo, el n-heptano.

Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Química

*“Estudio Químico Cuántico de la Interacción del n-Heptano con
Agregados de la Zeolita HZSM-5”*

TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS (FISICOQUÍMICA)
PRESENTA:

José Manuel Martínez Magadán

Asesor: Dr. Miguel Castro Martínez

México
2000

Abstract

Catalytic reaction mechanisms at the molecular level for fuel production through the catalytic cracking of gasoil is the field of research of this project. The aim is to contribute into the active site elucidation for the HZSM-5 zeolite, which is involved in the cracking reactions. The objectives are: (a) to study the interaction between the n-heptane molecule and a ten tetrahedral site ring of the zeolite, including an aluminium atom; (b) to determine the lattice environmental effects over active site. The scope was to study the cracking of hydrocarbons through representative models (large models) for both the catalytic material and the gasoil. The QM/MM (Quantum Mechanics/Molecular Mechanics) hybrid methodology from the computational chemistry was used. The DFT (Density Functional Theory) based quantum mechanical method TURBOMOLE, is of the all-electron type, and uses BLYP and ACM functionals together with DZP basis sets. The appearance of the n-heptane carbocationic species was characterized, when it is closed of the Brønsted acid site, in contrast when the aluminum is absent into the catalytic material. The large change experienced by the dipole moments, when embedding the reactive complex n-heptane-zeolite ring within the zeolite matrix, which was modeled through a lattice with 3862 atoms, accounts for the relevant effects of the crystalline environment over the interaction into the reactive complex. The use of the ring model along with the QM/MM scheme allows a proper description of the confinement effects, as peculiar of the zeolite, over a representative molecule of the gasoil, the n-heptane molecule.

Prefacio

La desintegración catalítica fluida (FCC (Fluid Catalytic Cracking)) es el principal proceso en la refinación del petróleo en la producción de gasolina. Asimismo, la legislación ambiental reciente sobre el desempeño ambiental de los productos de la refinación del petróleo, ha dirigido la atención de la investigación en la FCC hacia las áreas relacionadas con la composición molecular de la carga de alimentación de los reactores FCC y con la distribución de los productos obtenidos. Este enfoque ha generado un interés asociado en el modelamiento de la química FCC en el nivel molecular.

Específicamente, uno de los aspectos más sobresalientes para los cuales no hay respuesta aún hoy en día, es con respecto a la iniciación de las reacciones de desintegración sobre el catalizador FCC. Este aspecto, que ha sido abordado desde los más diversos puntos de vista, es aún polémico. La controversia gira principalmente en torno a si las reacciones de desintegración se inician en los sitios ácidos de Broensted o en los sitios ácidos de Lewis, y por otro lado, en torno a si los intermediarios de reacción para la iniciación son los iones carbonio (por ejemplo, CH_5^+) o carbenio (por ejemplo, CH_3^+), adsorbidos sobre la superficie del catalizador.

El problema surge básicamente del hecho de que la carga de alimentación está constituida por parafinas, aromáticos y cicloparafinas. Mientras que las olefinas, con las que el mecanismo de reacción sería en principio evidente, se encuentran en baja concentración, de tal manera que la información disponible no es suficiente para explicar la desintegración del gasóleo en el reactor industrial. Por otro lado, el tiempo de contacto del gasóleo (la carga de alimentación) con el catalizador es de tres segundos aproximadamente. Por lo tanto, no habría tiempo para que la reacción iniciada por las olefinas se propague en todo el lecho del reactor. Así, la reacción debe iniciarse en las parafinas principalmente y subsite la pregunta de cómo se inicia la reacción para las parafinas. Asimismo, existe un gran número de interrogantes relacionadas con la selectividad del catalizador, y con la distribución de los productos de desintegración.

Los objetivos del presente trabajo son:

- (1) El estudio de la interacción de una molécula de n-heptano con la zeolita HZSM-5.

(2) El estudio de los efectos del ambiente que rodea al sitio activo, sobre la estructura electrónica de la interacción n-heptano-HZSM-5.

La elección tanto de la molécula de n-heptano así como del modelo de la zeolita HZSM-5 utilizado en este análisis, un modelo que consiste en un anillo formado por diez sitios tetrahédricos, se hizo tomando en cuenta los siguientes criterios:

(1) La molécula de hidrocarburo es representativa para las reacciones de desintegración catalítica fluida (FCC);

(2) La molécula es una especie representativa de la carga de alimentación del proceso FCC;

(3) La molécula es una de las especies no deseables como productos en el proceso FCC;

(4) El modelo de la zeolita representa la característica principal de las zeolitas que constituyen la fase cristalina del catalizador FCC, esta es el confinamiento que los poros de la estructura cristalina produce sobre las moléculas reaccionantes;

(5) El modelo de la zeolita se estudia con y sin la presencia del sitio ácido de Brønsted, supuesto como el sitio catalíticamente activo;

(6) El modelo de la zeolita contempla además el efecto del ambiente cristalino que rodea al sitio ácido.

Para la realización de esta investigación, se eligieron métodos de la química computacional basados en la Teoría de Funcionales de la Densidad, ya que éstos permiten tratar sistemas de muchos electrones en cantidades accesibles de tiempo de computadora (CPU). Asimismo, se emplearon las técnicas híbridas de cúmulo embebido QM/MM (Mecánica Cuántica/Mecánica Molecular (Quantum Mechanics/Molecular Mechanics)) desarrolladas recientemente. La realización del presente trabajo requirió de las facilidades de supercomputo y de técnicas de visualización. Los cálculos se efectuaron en la supercomputadora Origin2000(SGI) - cray.imp.mx (48 CPU's), mientras que la visualización se realizó en estaciones de trabajo O2(SGI). Considero que este trabajo representa el primer paso en el empleo de las metodologías de frontera de la Química Computacional para el modelamiento de procesos complejos tales como los que ocurren en sistemas reactivos hidrocarburo-zeolita.

En el Capítulo 1 se bosquejan algunos de los aspectos relevantes de la interacción n-heptano-HZSM-5, y su importancia en la industria de la refinación del petróleo. Se resalta

principalmente la importancia del conocimiento de los mecanismos de reacción, tanto desde el punto de vista científico como industrial.

En el Capítulo 2 se establecen de manera sucinta los elementos teóricos de las distintas metodologías utilizadas en este estudio. Se presenta una visión crítica de las metodologías utilizadas en la realización de la presente investigación.

El Capítulo 3 presenta los resultados del estudio de la estructura electrónica de la interacción del n-heptano en el modelo de anillo de diez sitios tetrahédricos de la zeolita HZSM-5. Aquí se muestran los primeros esfuerzos en el estudio de la interacción representativa de la desintegración catalítica hidrocarburo (n-heptano)-zeolita (HZSM-5). El aspecto relevante es la utilización del modelo de anillo para la zeolita, el cual incluye los efectos de confinamiento tan característicos de estos materiales.

El Capítulo 4 muestra los resultados obtenidos en el estudio de los efectos de embudo sobre la interacción en el complejo n-heptano-zeolita. Finalmente, se hace un intento de abordar el segundo aspecto relevante de los materiales zeolíticos, el impacto que la cristalinidad del silicoaluminato catalizador, tiene sobre el complejo reactivo hidrocarburo-zeolita.

Índice

Prefacio	i
Capítulo 1. Las reacciones de la desintegración catalítica.	1
1 Las reacciones de la desintegración catalítica.	2
1.1 La catálisis y la refinación del petróleo.	2
1.1.1 La obtención de combustibles y los catalizadores.	2
1.1.2 Los catalizadores en la refinación del petróleo.	4
1.1.3 La desintegración catalítica en zeolitas.	5
1.2 Los mecanismos de reacción en el proceso FCC.	6
1.2.1 El diseño de catalizadores FCC.	7
1.2.2 La desintegración de parafinas en zeolitas ácidas.	8
1.3 La catálisis computacional: La modelación y simulación molecular de catalizadores.	12
1.3.1 El estado actual de la modelación y simulación molecular de reacciones en zeolitas.	12
1.3.2 Las nuevas metodologías.	13
1.4 La investigación propuesta.	14
1.4.1 El complejo reactivo n-heptano-HZSM-5 aislado.	15
1.4.2 El complejo reactivo n-heptano-HZSM-5 embebido.	16
Capítulo 2. La metodología.	19
2 La metodología.	20
2.1 El modelamiento QM/MM de las zeolitas.	20
2.2 Los aspectos teóricos.	21
2.2.1 La superficie de energía potencial.	21
2.2.2 El ajuste empírico de la superficie. El campo de fuerza.	22
2.2.3 La expresión de la energía clásica.	23
2.2.4 La fusión de la mecánica cuántica y la mecánica molecular.	25
2.2.5 Los átomos de saturación.	26

2.2.6 El acoplamiento entre la mecánica cuántica y la mecánica molecular.	27
2.2.7 Los efectos de "superficie".	29
2.3 La teoría de funcionales de la densidad (DFT).	30
2.4 El análisis de población de Roby-Davidson.	37
Capítulo 3. La interacción n-heptano-HZSM-5.	40
3 La interacción n-heptano-HZSM-5.	41
3.1 La molécula de n-heptano en el modelo de anillo.	41
3.2 El modelo del anillo.	43
3.3 La reactividad.	54
3.4 Las distribuciones de carga.	61
3.5 Consideraciones finales.	66
Capítulo 4. El efecto del ambiente cristalino de la zeolita sobre la interacción n-heptano-HZSM-5.	69
4. Los efectos del embebimiento sobre la interacción n-heptano-HZSM-5.	70
4.1 El sitio activo modelo.	70
4.1.1 El modelo molecular QM/MM de la zeolita HZSM-5.	74
4.1.2 El anillo QM de HZSM-5 embebido en una malla MM con diferentes relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.	80
4.2 La molécula de n-heptano como región QM, embebida en la estructura como región MM con diferentes relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.	85
4.3 La interacción n-heptano-HZSM-5. La molécula de n-heptano más el anillo como región QM, embebidos en la malla MM con diferentes cocientes $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.	90
Capítulo 5. Las conclusiones.	97
5 Las conclusiones.	98
5.1 El sitio activo y los carbocationes.	98
5.2 El efecto del ambiente cristalino de la zeolita.	99

5.3 La continuación de esta investigación.	100
La bibliografía.	102
6 La bibliografía.	103
Apéndices	111
7.1 Apéndice 1. Theoretical Study of the n-Heptane-HZSM-5 Ring Structure Model Interaction.	
7.2 Apéndice 2. A DFT Study of the Interaction of the HZSM-5 Zeolite with the Benzene Molecule.	
7.3 Apéndice 3. An Embedded QM/MM Study for Different SiO ₂ /Al ₂ O ₃ Ratios of the HZSM-5 Zeolite and for their Interaction with n-Heptane.	

Capítulo 1

Las reacciones de la desintegración catalítica.

1 Las reacciones de la desintegración catalítica.

1.1 La catálisis y la refinación del petróleo.

Una de las visiones que ha perdurado hoy en día es la que establece que la mayoría de las reacciones químicas en la industria y en la biología se llevan a cabo mediante un proceso catalítico. En efecto, muchos químicos e ingenieros químicos trabajan para comprender y aplicar la catálisis. La catálisis está involucrada en muchos estados del procesamiento de bienes manufacturados. Específicamente en los Estados Unidos, de donde se pueden obtener los datos suficientes para hacer un análisis, el valor de estos productos se aproxima anualmente al trillón de dólares. Esta cifra representa una cantidad mayor que la correspondiente a los productos nacionales brutos de varios países del mundo. La catálisis es la clave para la alta eficiencia de las conversiones químicas y es cada vez más necesaria, sobre todo en una era de crecientes limitaciones tanto en la energía disponible como en las materias primas, y además altamente preocupada por el ambiente. Por otro lado, el desarrollo de nuevos métodos tanto experimentales como teóricos está produciendo un rápido progreso en la comprensión de los detalles moleculares de los mecanismos de cómo funcionan los catalizadores [1].

1.1.1 La obtención de combustibles y los catalizadores.

La producción de mejores combustibles, específicamente de la gasolina, es una de las metas más importantes de la industria de la refinación del petróleo. La definición de mejores combustibles queda enmarcada dentro de los cada vez más severos requerimientos en el desempeño ambiental, tanto de los productos como de los procesos para generar estos nuevos combustibles. De esta manera, dentro de la investigación tecnológica en la industria de la refinación del petróleo, las dos áreas más importantes son: (1) el proceso de refinación de los llamados crudos pesados, donde la gente del crudo pesado incluye a: PDEVESA (Venezuela), PEMEX y Canadá; y (2) la obtención de combustibles limpios. Los productos principales

de una refinería son: (1) gasolina; (2) combustible para "jets"; (3) combustible diesel; y (4) lubricantes. En el caso específico de la gasolina la definición de mejor producto implica los siguientes aspectos específicos: (1) El contenido de olefinas en la gasolina debe ser mínimo y los heteroátomos (principalmente S), deben estar ausentes (2) Los compuestos oxigenados serán usados en las mezclas de gasolina; (3) A pesar de que el contenido de aromáticos es favorable, el contenido de benceno debe ser mínimo, por sus efectos nocivos para la salud humana [2],[3].

Por otra parte, el así llamado número de octano del combustible debe mantenerse alto. El cociente de octano de una gasolina es una propiedad que mide sus características operacionales en un motor, y está relacionada con el golpeteo ("knocking") o cascabeleo del motor. Entre más alto sea el número de octano, es menor la tendencia de una gasolina en causar el sonido de golpeteo del motor. El número de octano de investigación (RON (Research Octane Number)) y el número de octano del motor (MON (Motor Octane Number)), se usan para describir las características de golpeteo de una gasolina. El número de octano de una gasolina en particular, se determina mezclando n-heptano, el cual tiene octano igual a cero, con iso-octano (2,2,4-trimetil pentano), el cual tiene octano igual a 100, en una proporción tal que produzca la misma intensidad de golpeteo que la muestra a la cual se quiere determinar el número de octano, en el motor de prueba. El porcentaje de iso-octano en la mezcla es el número de octano de la muestra de prueba. Por ejemplo, cualquier gasolina golpeteando con el mismo cociente de compresión que una muestra de 85% de iso-octano y 15% de n-heptano se dice que tiene un número de octano de 85 [8].

El objetivo primordial de la desintegración catalítica fluida (FCC (Fluid Catalytic Cracking)), la cual es considerada como el proceso central o el más importante de una refinería, es por sí mismo la obtención de mejores combustibles. Las unidades FCC se caracterizan por tener vastos volúmenes de producción, típicamente entre 4 y 12 mil toneladas al día. Por lo tanto, incluso un pequeño aumento en la conversión del aceite pesado de alimentación en el reactor en productos ligeros más valiosos, puede en sí mismo llevar a un mejoramiento significativo en el aprovechamiento de la unidad FCC. Esto último aunado con el actual aumento en la pesadez del aceite de alimentación, así como de las demandas cada vez más estrictas en la calidad de los productos y en los requerimientos del desempeño ambiental de las unidades

FCC, hacen de la desintegración catalítica, aún después de décadas de experiencia en investigación y operación, un área importante para los grupos de investigación y desarrollo de procesos y materiales catalíticos, así como para los programas de servicios técnicos. Por lo tanto, las mejoras en el proceso FCC involucran el desarrollo y uso de catalizadores avanzados que permiten cumplir con la mayoría de los requerimientos para el máximo desempeño de las plantas FCC. El objetivo central radica en la disminución de la formación de coque y el aumento de la conversión. De esta manera, el desarrollo de catalizadores FCC para el futuro, considera varios aspectos principales que deben tomarse en cuenta: (1) La producción de coque y gas debe ser baja; (2) Se deben mejorar los rendimientos y la calidad de los productos; (3) Los catalizadores deben ser más resistentes a los contaminantes; (4) Se debe aumentar la estabilidad hidrotérmica; (5) Deben considerarse nuevos materiales catalíticos; y 6) El costo debe ser relativamente bajo. [4].

1.1.2 Los catalizadores en la refinación del petróleo.

Uno de los aspectos más relevantes en el proceso global de la refinación del petróleo es que los productos finales deseados, tales como gasolina, keroseno y combustible diesel, siempre tienen un cociente hidrógeno/carbono más alto que las fracciones de petróleo pesado crudo. Por lo tanto, los procesos de conversión siguientes a la destilación deben adicionar hidrógeno o retirar carbono de las cargas de alimentación de petróleo. El proceso de desintegración catalítica fluida queda categorizado en el segundo tipo. En el proceso FCC se retira carbón de la alimentación y se deposita como coque sobre el catalizador durante la desintegración. El coque es quemado utilizando aire, de tal modo que también se proporciona el calor para las reacciones de desintegración, las cuales son endotérmicas. El producto FCC más importante es la gasolina, siendo los alcanos ligeros (C_3 , C_4) y el gasóleo los productos secundarios más importantes.

En el proceso FCC se adiciona catalizador en polvo, con un tamaño promedio de partícula de sólo 80 μm , caliente (700°C) a la alimentación atomizada; el cociente catalizador/crudo está entre 5 y 10 a 1. La alimentación se vaporiza y la mezcla entra a un reactor rápido de lecho fluidizado con movimiento hacia arriba, este es conocido como un elevador ("raiser").

El tiempo de contacto entre el catalizador y los hidrocarburos en el reactor es muy corto, de 2 a 10 segundos, durante el cual se llevan a cabo las reacciones de desintegración a una temperatura aproximada de 500 °C. Cuando deja el reactor, el catalizador ha perdido la mayoría de su actividad, debido a los depósitos de coque que se forman durante la desintegración. El catalizador se separa de los productos hidrocarburos gaseosos, los cuales son condensados y fraccionados. Algunos de los hidrocarburos remanentes sobre el catalizador son removidos vía descortezamiento ("stripping") con vapor. Desde el descortezador, el catalizador fluye hacia el regenerador, donde el coque depositado se remueve quemándolo con aire, restaurando así la actividad del catalizador. El catalizador regenerado caliente fluye de regreso al reactor elevador, listo para el siguiente ciclo [5],[6],[7],[8].

1.1.3 La desintegración catalítica en zeolitas.

En particular, el estudio de las reacciones de desintegración catalítica de hidrocarburos en el componente zeolítico del catalizador FCC, es una de las áreas de mayor interés y a las que se dedican grandes esfuerzos en muchos laboratorios en el mundo. La introducción de las zeolitas como parte del catalizador FCC ocurrió en 1979, cuando Charles J. Plank y Edward J. Rosinski inventaron el primer catalizador comercial útil de zeolita para la industria del petróleo y para la desintegración catalítica del aceite en productos más ligeros tales como la gasolina. Como antecedente, la sílice-alumina sintética se introdujo en 1940 como un catalizador de desintegración y en una modificación u otra, dominó el campo de los catalizadores de desintegración hasta el principio de los años 60, cuando se introdujeron las zeolitas, que también son aluminosilicatos. Plank y Rosinski, descubrieron que incorporando una menor porción de zeolita, tal como la faujasita sintética X o Y intercambiada con cationes de tierras raras, en una matriz tal como la sílice-alúmina, sílice o sílice-arcilla, se produce un material que cumple en alto grado los más severos requerimientos para los catalizadores de desintegración exitosos, los cuales incluyen: (1) La alta actividad, que permite cocientes de producción económicos, (2) Estabilidad-actividad razonable, resistencia a la desactivación dependiente del tiempo por coque, (3) Alta selectividad hacia la gasolina contra la correspondiente para coque y gas seco, (4) Estabilidad térmica o hidrotérmica y mecánica, esto

es, dureza para resistir el ambiente del regenerador, (5) Accesibilidad, suficiente difusividad y porosidad interna para permitir pequeños volúmenes económicos de reactor, (6) Resistencia al desgaste, (7) Resistencia a los venenos: metales y nitrógeno, (8) Costo bajo aceptable [7].

En resumen, es bien conocido que las zeolitas son catalizadores que ofrecen las ventajas de altas densidades de sitios activos combinadas con la estabilidad estructural a altas temperaturas. Esas propiedades caracterizan a muchos sólidos inorgánicos de este tipo y explican su amplia utilización como catalizadores industriales tal como en el proceso FCC. Un aspecto sobresaliente es que las constricciones de los poros de las zeolitas permiten patrones de reactividad que son inalcanzables en la catálisis en soluciones líquidas [1],[7]. Ha habido muchos avances en los catalizadores de desintegración catalítica desde la introducción de las zeolitas X y Y intercambiadas con tierras raras (RE (Rare Earth)), (REX, REY). Mejoras adicionales recientes al catalizador incluyen el uso de la zeolita ultraestable Y con hidrógeno (HUSY (Ultra Stable)), zeolitas Y desaluminizadas químicamente y zeolitas Y enriquecidas con silicio. Un avance reciente en los catalizadores de desintegración ha sido la introducción de la zeolita HZSM-5, el cual es el primer cambio de zeolita genérico en la desintegración catalítica [9].

1.2 Los mecanismos de reacción en el proceso FCC.

Dentro de los principios para el diseño y selección de catalizadores, se ha resaltado la etapa de obtención de información sobre los mecanismos de reacción, ya que esta información puede ser muy útil en la etapa de optimización del catalizador y puede también influenciar la optimización de las condiciones de operación del reactor. Se ha resaltado también, que aún en el caso en donde un catalizador haya sido aceptado para una planta y éste haya sido encontrado a través del procedimiento semiempírico estándar, y que además parezca que ninguna optimización adicional sea válida, uno puede positivamente estar seguro de que eventualmente habrá problemas en el reactor de la planta. Por lo tanto, entre mayor sea el conocimiento previo acerca del mecanismo de reacción, es más probable que se pueda encontrar una solución rápida. Por otra parte, en relación con el futuro para el diseño y la selección de catalizadores, también se ha enfatizado que tradicionalmente, esta área ha

sido altamente empírica, pero se está haciendo un firme progreso hacia una aproximación racional del diseño de catalizadores. De esta manera, la fusión de las diferentes disciplinas científicas y el rápido crecimiento de las técnicas físicas para el estudio de los catalizadores y la catálisis están teniendo el impacto deseado [10].

1.2.1 El diseño de catalizadores FCC.

La desintegración catalítica del petróleo es un proceso complejo y los catalizadores pueden diseñarse dentro de cierto margen de selectividad de forma y tamaño. Debido a la amplia variación en las propiedades de la carga de alimentación al reactor y debido al gran número de las variables características del catalizador, resulta impráctico el diseño de catalizadores de desintegración catalítica usando solo una aproximación completamente empírica. En lugar de esto, debe construirse una estructura para lograr una aproximación más sistemática al diseño de catalizadores [11]. De hecho varios programas de desarrollo para el diseño de catalizadores FCC se han propuesto y han sido usados. Asimismo, se ha reconocido que las respuestas a muchas de las preguntas durante el desarrollo de estos programas pueden obtenerse realizando cálculos en lugar de largos y caros experimentos. El propósito es la minimización de los costos de desarrollo y la reducción del tiempo requerido para la comercialización de un producto [12].

La modelación de los catalizadores heterogéneos, tal como los del proceso FCC, posee retos de una enorme dificultad, lo cual es debido parcialmente a que los catalizadores heterogéneos son típicamente sistemas muy complejos, los cuales frecuentemente no están bien caracterizados en la escala atómica. Adicionalmente, las simulaciones de las reacciones catalíticas requieren de cálculos mecánico cuánticos, los cuales son extremadamente demandantes de tiempo computacional. Sin embargo, recientemente han surgido un número importante de aplicaciones de la modelación y la simulación molecular en el diseño de catalizadores [13]. Aún más, existen ejemplos que muestran como la combinación de la modelación computacional y el experimento pueden usarse para optimizar los procesos catalíticos para desarrollar sistemas nuevos y exitosos. Esta eficiencia, es mayor que la que se obtendría del uso de la modelación o del experimento por si solos [14],[15],[16],[17],[18].

También, durante la última década, la modelación de las zeolitas ha sido una frontera

excitante. El objetivo principal es obtener una descripción de la superficie de potencial de la zeolita reactiva, a partir de la cual sería posible, por ejemplo, definir a los intermediarios de reacción y determinar los coeficientes de velocidad de las reacciones químicas [12]. Por ejemplo, se han estudiado a través de cálculos Monte Carlo algunos aspectos relevantes como las isothermas y los calores de adsorción [19]. Por otra parte, se han determinado los coeficientes de difusión molecular mediante dinámica molecular [20]. Finalmente, la caracterización de la interacción de las moléculas reactivas con el sitio ácido de la zeolita se ha intentado con técnicas de mecánica cuántica [21],[22], [24]. Particularmente, en una excelente revisión acerca de la importancia de la modelación y simulación molecular en el área de la catálisis heterogénea [25], se ha establecido que aún y cuando es reconocida que una de las principales áreas de investigación es el estudio de la reactividad de hidrocarburos en zeolitas, el estudio del comportamiento de los hidrocarburos dentro de los microporos de las zeolitas ha sido hecho principalmente a través de las técnicas de la mecánica y dinámica molecular.

1.2.2 La desintegración de parafinas en zeolitas ácidas.

En la desintegración catalítica muchas reacciones toman lugar simultáneamente. La desintegración ocurre principalmente por la escisión del enlace C-C de las parafinas. La dealquilación, la isomerización y aún las reacciones de condensación también suceden durante el proceso FCC. Ha sido propuesto que la iniciación de esas reacciones es la formación, como intermediarios, de iones de hidrocarburos cargados positivamente, los así llamados carbocationes. La naturaleza de las especies carbocatiónicas dentro de la estructura de poros en la zeolita es aún materia de debate. Para la desintegración de los hidrocarburos parafínicos, se considera usualmente que los iones carbenio son los intermediarios cruciales, los cuales se descomponen vía escisión- β en olefinas y iones carbenio más pequeños. Por ejemplo, ver Figura 1.

Existe una gran riqueza de trabajo experimental y teórico hecho sobre la elucidación de los mecanismos de reacción de la desintegración catalítica [19],[20],[21],[22],[23], [24],[25],[26],[27],[28],[29],[30], [31], [32],[33],[34],[35],[36], [37],[38], [39],[40].

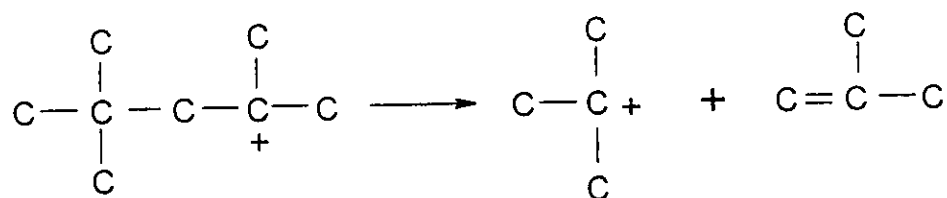


Figura 1:

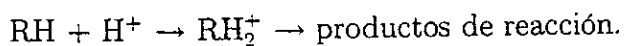
De acuerdo con el paradigma actual, el cual ha dominado el medio en los últimos cincuenta años, la desintegración catalítica procede, totalmente, vía los iones carbenio clásicos. Sin embargo, se ha vuelto claro que esas especies no se pueden formar directamente a partir de una parafina [27], [28]. Mas recientemente, se ha enfatizado que el mecanismo verdadero necesita ser revisado y mejor entendido. Lo cual implica una mejor caracterización de los sitios ácidos o activos de la zeolita, y también involucra la determinación del papel jugado por la malla de la zeolita en la estabilización de las especies carbocatiónicas. Esto esta relacionado con una vieja pregunta: ¿son los sitios de Lewis activos en la desintegración? Parece que podrían serlo en las reacciones de desproporción, si tomamos la visión de que los iones carbenio interactúan con la alimentación extrayendo un ion negativo. En este caso no está completamente comprendido si los sitios de Lewis originales, en la estructura del catalizador, pueden o no actuar en la desintegración catalítica [27]. Es más, aunque la distribución de productos está cualitativamente entendida, existen aún algunas inconsistencias en la literatura sobre tal distribución, así como sobre algunos aspectos cinéticos. Asimismo, se ha enfatizado que con la finalidad de comprender esas características, es necesario un mayor trabajo con catalizadores estándar, tales como la HZSM-5 [26].

Las aproximaciones más recientes para la comprensión del mecanismo a través del cual las reacciones de desintegración catalítica se llevan a cabo, apuntan hacia dos direcciones principales. Primero, la vieja visión de la existencia de intermediarios protonados tiene que ser reemplazada por una nueva interpretación en términos de las estructuras de estados de transición adsorbidos sobre la malla zeolítica. Esto está soportado por dos consideraciones. Una de ellas está relacionada con la energía de desprotonación de la zeolita, la cual es considerablemente más alta que en catalizadores superácidos líquidos. En consecuencia, las

barreras de activación para las reacciones catalizadas por zeolitas se vuelven también mucho más altas. El otro aspecto está relacionado con los efectos de la solvatación, los cuales en contraste con el medio homogéneo, están ausentes en las zeolitas. Esto requerirá que los iones intermediarios carbonio y carbenio se estabilicen mediante la malla negativa de la zeolita [24]. En segundo lugar, se ha considerado que la complejidad de las reacciones de desintegración puede racionalizarse, y los pasos elementales podrían ser cuantificados si se considera a la desintegración catalítica como un proceso en cadena. De hecho, la redistribución de hidrógeno en las etapas iniciales de la desintegración catalítica es debida principalmente a las reacciones de propagación en cadena entre la alimentación y los iones carbenio [27].

Específicamente, el proceso de iniciación en la desintegración de parafinas ha resultado particularmente complejo y es de gran importancia ya que grosso modo se puede considerar al petróleo como constituido por parafinas, aromáticos con cadenas parafínicas y naftenos (cicloparafinas) [6]. Particularmente, la reacción de desintegración de parafinas puras sobre catalizadores zeolíticos que como ya se mencionó es de principal importancia en la desintegración de gasóleo y adicionalmente en los procesos de decerificación (dewaxing) de catalizadores. Esta reacción también se usa para la caracterización de las propiedades catalíticas de varias zeolitas mediante la prueba- α (la desintegración de n-hexano) y el llamado índice de constricción (la desintegración de n-hexano y 3-metilpentano). El mecanismo de las reacciones de desintegración de las parafinas ha sido investigado extensivamente. Sin embargo, actualmente persiste la discusión en cuanto a cómo se inicia la desintegración de parafinas. La discusión comenzó en los días antes de que los iones carbonio pentacoordinados, tal como se definen actualmente, hubiesen entrado en nuestro rango de percepción, y era un misterio el cómo las parafinas podrían desintegrarse mediante este tipo de procesos y al parecer lo continúa siendo. Se han propuesto varias hipótesis para el paso inicial de la desintegración catalítica de parafinas. El mecanismo del sitio de Lewis es el más obvio, en tanto este propone la formación de un ion carbenio mediante la abstracción de un ion hidruro a partir de un hidrocarburo saturado por un sitio ácido de Lewis fuerte: una especie de aluminio tri-coordinado. Algunos estudios recientes, han demostrado que la reacción procede vía dos mecanismos:

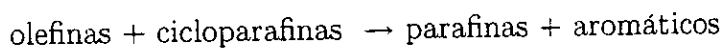
Mecanismo A. La desintegración parafínica monomolecular vía iones carbonio pentacoordinados no clásicos RH_2^+ ,



Mecanismo B. Los pasos de transferencia de hidrógeno seguidos por la ruptura- β de los iones carbenio tricoordinados R^+ [27, 28]. Esta última referencia es una brillante revisión sobre los mecanismos de reacción en el proceso FCC.

Las reacciones de transferencia de hidrógeno son cruciales para el éxito del proceso de desintegración con catalizadores zeolíticos. Las zeolitas tienen altas actividades para las reacciones bimoleculares de transferencia de hidrógeno, por ejemplo, desde una cicloparafina hacia un ion carbenio, al menos en parte debido al carácter como solvente de los poros, lo cual explica la alta concentración local de los reactivos. Por esta razón, las zeolitas son más activas para la transferencia de hidrógeno que los aluminosilicatos amorfos, los cuales no presentan poros. Una consecuencia de esa diferencia es que las zeolitas han reemplazado a los materiales amorfos como catalizadores de desintegración en el proceso FCC. El mejoramiento produce una distribución de productos en la que el contenido de olefinas es menor y aumentan las parafinas y los aromáticos, dando como resultado un mejor combustible.

Parte de la peculiaridad de los catalizadores zeolíticos es su selectividad, por ejemplo, para la siguiente clase de reacción



la cual se explica mediante la transferencia de hidrógeno, ya sea de hidruros o de protones. Los detalles de las reacciones de transferencia de hidrógeno no están completamente comprendidos, pero la idea esencial es la siguiente: El papel crucial de los poros pequeños de las zeolitas es el de favorecer las reacciones bimoleculares que convierten a las olefinas (junto con otras estructuras incluyendo a las cicloparafinas y a las estructuras de anillos condensados, los cuales son los precursores para la formación de coque), en parafinas más aromáticos, los cuales son relativamente no reactivos y se encuentran en el intervalo de la gasolina. Los reactivos están concentrados en los poros como solventes. Consecuentemente, la olefina reacciona para dar productos deseados y tiene menos oportunidad de sufrir desintegración a los productos no deseados, $\text{C}_1\text{-C}_4$. La mayoría de los productos valiosos en el

intervalo de la gasolina se obtienen con una zeolita, en la cual se obtienen menos olefinas, lo que representa una ventaja debido a que las olefinas sufren rápidamente reacciones colaterales, incluyendo la formación de productos desintegrados teniendo pesos moleculares muy bajos para ser gasolina; así, existe un equilibrio entre producción y número de octano [1].

1.3 La catálisis computacional: La modelación y simulación molecular de catalizadores.

1.3.1 El estado actual de la modelación y simulación molecular de reacciones en zeolitas.

Los pasados diez años han visto rápidos avances en las herramientas computacionales disponibles para la modelación y la simulación de catalizadores y reacciones catalíticas. Las estaciones de trabajo gráficas han permitido a los investigadores desplegar modelos de sistemas complejos y simulaciones de varios procesos. También se ha desarrollado "software" sofisticado para realizar la modelación y la simulación sobre sistemas catalíticos. El "software" permite a los usuarios construir y desplegar modelos de sólidos y superficies y estudiar la interacción de las moléculas con los sólidos y las superficies a través de las simulaciones. Estas capacidades pueden proporcionar una gran ayuda en el diseño de catalizadores, en tanto que ellas permitan al diseñador probar ideas, realizando "experimentos computacionales" sobre estructuras hipotéticas o reales y monitorear una serie de posibles catalizadores o modificadores sin realizar pruebas de laboratorio.

Aunque estas herramientas han estado disponibles por algún tiempo su aplicación al diseño de catalizadores ha sido relativamente lenta. Esto es debido parcialmente a que los catalizadores heterogéneos son típicamente sistemas complejos que regularmente no están bien caracterizados en la escala atómica. Adicionalmente, la simulación de las reacciones catalíticas requiere de los cálculos mecánico cuánticos que demandan mucho tiempo de cómputo. A pesar de los retos intrínsecos de la modelación de catalizadores heterogéneos, están comenzando a aparecer un cierto número de sus aplicaciones en el diseño de catalizadores [13],[25].

1.3.2 Las nuevas metodologías.

Recientemente se han presentado varias revisiones del estado del arte de la química computacional sobre la catálisis ácida de Broensted de las zeolitas [41],[42], [43], [44]. En general se tratan los siguientes aspectos: 1) el estudio de la reactividad química: 2) los métodos computacionales: 3) la aproximación de cúmulos y los métodos de embebimiento: y finalmente 4) se realiza una evaluación crítica de los resultados computacionales.

En la aproximación de cúmulos se intenta modelar el ambiente local alrededor del sitio activo cortando un fragmento del cristal infinito [45],[46],[47]. Los enlaces insaturados creados en este proceso se saturan usualmente con átomos de hidrógeno. Si el fragmento es lo suficientemente grande, las propiedades electrónicas de un cristal infinito se modelarán razonablemente. La ventaja de la aproximación de cúmulos es que el cúmulo puede elegirse de tal manera que se asemeje a zeolitas particulares. Este método es conveniente para aquellas zeolitas cuya celda unitaria es tan grande que no puede ser estudiada con condiciones a la frontera periódicas. Dado el tamaño limitado del cúmulo, la mayor desventaja de este tipo de aproximación es que las interacciones electrostáticas y las deformaciones elásticas son justamente de largo alcance y por tanto reproducidas inadecuadamente en los cálculos químico-cuánticos. Un problema particular se presenta por la relajación estructural. Si, por un lado, se relaja completamente al cúmulo entero, la estructura puede desviarse substancialmente de la zeolita real, debido a que las fuerzas constreñidoras de la zeolita real están ausentes. Pero, si por otra parte, el cúmulo no se relaja o se relaja parcialmente, ciertas deformaciones estructurales importantes pueden estarse pasando por alto. Además, también se ha considerado que el truncamiento de los enlaces Si-O cerca de un sitio ácido, pueden modificar artificialmente su acidez.

Para poder superar las limitaciones de la aproximación de cúmulos, se han realizado intentos por incorporar los efectos electrostáticos de largo alcance por un conjunto de cargas puntuales [48]. También sería interesante estudiar en el futuro las aproximaciones acopladas QM/MM (Mecánica Cuántica/Mecánica Molecular (Quantum Mechanics/Molecular Mechanics)) [49], las que se están usando ampliamente en aplicaciones orgánicas, organometálicas o bioquímicas. Esto permitirá incorporar adicionalmente las distorsiones estructurales

de largo alcance, las cuales serían entonces descritas por campos de fuerza empíricos mas simples.

Es decir, los métodos convencionales de la modelación computacional no permiten el modelamiento exacto de sistemas tales como las zeolitas, por diferentes razones. Por ejemplo, el uso de la mecánica molecular no permite el modelamiento de los procesos electrónicos, tales como el rompimiento y formación de enlaces; no incluyen los efectos electrostáticos de largo alcance: requieren de potenciales predefinidos específicos para el sistema. A su vez, los estudios de mecánica molecular periódicos, solo salvan el segundo punto de los tres antes mencionados, el de los efectos electrostáticos de largo alcance. Por otra parte, los métodos de cúmulos de mecánica cuántica, no incluyen los efectos electrostáticos de largo alcance y son computacionalmente caros. Los cálculos de mecánica cuántica periódicos, son computacionalmente caros aún para los cálculos de la energía; las optimizaciones son extremadamente caras, a menos de que el sistema bajo estudio tenga una celda unitaria pequeña con una alta simetría. A partir de esto podemos ver que la velocidad de los métodos MM combinada con la exactitud y las consideraciones electrónicas de los métodos QM, pudiera ser una alternativa prometedora. En efecto, el modelamiento de la catálisis zeolítica a través del esquema híbrido QM/MM parece ser una opción adecuada, específicamente para el modelamiento de las zeolitas quiralmente modificadas, las cuales proporcionan selectividad enantiomérica [44].

1.4 La investigación propuesta.

Desde el punto de vista teórico, se han usado diferentes modelos de la estructura de la zeolita para representar el sitio activo. Los modelos de cúmulos de la primera generación, proporcionan una descripción detallada y exacta de los sitios Broensted zeolíticos, pero no son capaces de discriminar entre las diferentes estructuras zeolíticas. Los modelos de cúmulos de la segunda generación, son lo suficientemente grandes para incluir anillos y conectividades para alguna estructura particular y pueden ser tratados mediante las aproximaciones químico cuánticas más precisas [21],[23]. Como se ha enfatizado [39], está evolución en la modelación

de los sistemas zeolíticos permite el estudio del papel jugado por los átomos de oxígeno alrededor del sitio ácido, Z(zeolita)-OH.

1.4.1 El complejo reactivo n-heptano-HZSM-5 aislado.

En el presente trabajo de tesis, en un intento para contribuir a la clarificación y la comprensión de este tipo de hipótesis, se ha realizado un análisis teórico para el primer paso, donde la especie carbocatiónica se origina a través de la interacción de una molécula de hidrocarburo, n-heptano, con el sitio activo de las zeolitas. El objetivo de este trabajo es el estudio de los cambios electrónicos que la molécula de n-heptano experimenta dentro de una cavidad zeolítica. En particular, analizamos aquellos aspectos electrónicos que originan la formación o promoción de las especies carbocatiónicas por el material catalítico, tales como la zeolita HZSM-5, uno de los aditivos catalíticos más ampliamente usados para el proceso FCC. Se ha elegido como modelo de la zeolita, una sola estructura de anillo de 10-sitios tetrahédricos (Si,Al), diez oxígenos y veinte átomos de hidrógeno, tal y como se representa en la Figura 1 del Capítulo 3. El uso del modelo estructural de anillo, intenta ser una aproximación realista de las cavidades catalíticas de la zeolita, involucrada en las reacciones de desintegración. Este es un punto muy importante para tomarse en cuenta en la comprensión de la formación de las especies carbocatiónicas. El anillo elegido representa un modelo mínimo de la cavidad zeolítica. Los resultados obtenidos en el presente trabajo, dan una visión del papel que desempeñan las zeolitas en "solvatar" los carbocationes y en contribuir en el proceso de ionización. (Como en las reacciones de sustitución nucleofílica en fase homogénea, donde el solvente juega un papel importante contribuyendo a la ionización [31]). En las zeolitas, los oxígenos de la estructura pueden actuar como centros nucleofílicos, interactuando con cationes y contribuyendo en el proceso de ionización [32].

La molécula de n-heptano fue elegida porque es representativa del contenido parafínico del gasóleo y porque tiene el valor mínimo en la escala de octanaje, esto es cero. Mientras que el cien de la escala es para el iso-octano. Entonces, puede considerarse que con el propósito de aumentar el octanaje, la molécula de n-heptano debe desaparecer de los productos de la desintegración catalítica. El sistema zeolita-n-heptano ha sido estudiado extensamente

[27],[28],[29],[34],[33], [35],[36],[37]. Se ha encontrado que la actividad es directamente proporcional al número de sitios ácidos de Lewis y Broensted. Además, en los estados iniciales de la desintegración del n-heptano sobre los catalizadores HY y H β , los iones pequeños de hidrocarburos muestran una estabilidad más alta que los iones grandes, lo cual explica la mayor producción de propileno comparado con los butenos [35].

La evidencia experimental para los mecanismos de reacción de desproporción también se encuentra en la desintegración catalítica del n-heptano. En este caso, C6 es el producto principal, mientras que C1 se encuentra sólo como producto secundario: al mismo tiempo, los cocientes totales C5/C2 y C4/C3 son más grandes que 1. El mecanismo simple, el cual propone que la protólisis monomolecular produce una parafina, la cual es liberada a la fase gaseosa y un ion carbenio, el cual es más o menos rápidamente desorbido como una olefina, es obviamente inadecuado [27].

A partir de la evidencia experimental, es bastante claro que el paso inicial en el proceso de desintegración no se llevará a cabo desde una parafina sobre un sitio ácido de la zeolita que no sea del tipo Broensted. Con el propósito de obtener una mejor comprensión sobre el proceso, debería hacerse una caracterización completa de la estructura electrónica del sistema n-heptano-zeolita. La idea central es obtener la identificación de algunas reglas que permitan caracterizar electrónicamente la formación y estabilización de las especies carbocatiónicas.

1.4.2 El complejo reactivo n-heptano-HZSM-5 embebido.

La química teórica aplicada a la catálisis ácida de las zeolitas se ha convertido en una herramienta importante en los estudios de la interacción de las moléculas huésped con la malla zeolítica. Es decir, las metodologías desarrolladas recientemente en combinación con las facilidades de supercómputo, dan lugar a una comprensión más profunda de los mecanismos, en términos de la estructura electrónica y la geometría molecular asociada para estas reacciones químicas catalizadas por los materiales zeolíticos [24]. A este respecto, la química computacional moderna es una alternativa prometedora para el estudio de los sistemas catalíticos. En particular, la aproximación de cúmulo embebido, produce información valiosa para la interacción huésped-anfitrión en el proceso catalítico [21],[22],[53], [54],[55],[56],[57],[58],[59].

Un cálculo de cúmulo embebido tiene varias ventajas computacionales, trata con cúmulos aislados, que requieren cantidades más pequeñas de tiempo y memoria de computadora que aquellos correspondientes para los cálculos con condiciones a la frontera periódicas. Asimismo, esta aproximación toma en cuenta las fuerzas electrostáticas de largo alcance y los efectos de frontera, dando energías de adsorción con una incertidumbre de unos cuantos kJ/mol [53],[54]. Aún más, este tipo de modelo permite estudiar el papel de la composición química del catalizador sobre el desempeño del proceso catalítico. Puesto que la aproximación de cúmulo embebido no requiere necesariamente el uso de las condiciones a la frontera periódicas, está disponible para estudios de 1) sistemas de composición química no homogénea, por ejemplo, variaciones del contenido de aluminio en las zeolitas, y 2) para zeolitas con celdas unitarias grandes.

En este trabajo de tesis, se usa la metodología de embebimiento para el estudio de las propiedades electrónicas que están involucradas en el comportamiento catalítico de diferentes zeolitas HZSM-5. El propósito principal en este estudio es la determinación de los efectos del embebimiento sobre la interacción huésped-anfitrión para un anillo de 10-sitios tetrahédricos, es decir, un anillo con diez unidades silanol ($-\text{SiO}_4$) tetrahédricas y la molécula de n-heptano. Así, se analizan primero los efectos del embebimiento sobre los fragmentos separados: el anillo de diez-miembros y la molécula de n-heptano, para ambos casos aislados y embebidos en la malla. Finalmente, se estudian los efectos del embebimiento sobre el complejo huésped-anfitrión, también para los casos en que está el complejo aislado y embebido.

De esta manera la organización del Capítulo 4 es como sigue: hay tres partes principales: 1) el sitio activo modelo. 1.1) Primero, se discute en esta sección la construcción del modelo QM/MM de la zeolita HZSM-5, la cual se generó a partir de la estructura base de la silicalita, donde el n-heptano está ausente y la región QM embebida es un anillo de diez-miembros. 1.2) Esta sección contiene los resultados de los efectos del embebimiento que la malla HZSM-5, para diferentes cocientes $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, produce sobre el anillo modelo que contiene al sitio activo. 2) La molécula de n-heptano, aquí se procede con el análisis de los efectos del embebimiento que el anillo modelo y la malla HZSM-5 producen sobre la molécula de hidrocarburo. Es decir, en este estudio la molécula de n-heptano es la única región tratada con mecánica cuántica, mientras que el resto del sistema se trata con mecánica clásica. Y

3) la interacción n-heptano-HZSM-5; aquí, finalmente tanto el n-heptano como el anillo son descritos con mecánica cuántica, mientras que el ambiente está representado clásicamente.

Capítulo 2

La metodología.

2 La metodología

Las técnicas híbridas son ejemplos simples de los métodos de embebimiento, en los cuales un sistema está dividido en dominios y cada uno es tratado en un nivel diferente de teoría. El objetivo de estos procedimientos es permitir tratar cada parte de un sistema complejo en el nivel de teoría más apropiado. Usualmente, un procedimiento de alto nivel de teoría y por tanto caro, es utilizado para una región pequeña, la cual sufre cambios que son difíciles de manejar con métodos aproximados. Los métodos con un nivel menor de teoría y menos caros son usados para el ambiente alrededor de la primer región. Las técnicas de la química cuántica tradicional modelan un sistema reactivo estudiando la superficie de energía potencial de un cúmulo pequeño en el vacío, o más recientemente, en un continuo dieléctrico simple [60],[61].

2.1 El modelamiento QM/MM de las zeolitas.

La aproximación QM/MM combina las funcionalidades exacerbadas de los métodos mecánico-cuánticos con las capacidades de los métodos de la mecánica molecular para realizar cálculos donde una molécula, modelada por la mecánica cuántica, se encuentra en un ambiente modelado por la mecánica molecular.

Los estudios de muchos sistemas complejos cristalinos y moleculares de interés científico y tecnológico, regularmente se realizan construyendo modelos moleculares que representan sólo una pequeña porción de la estructura para capturar la mayoría de los efectos electrónicos los cuales se espera sean importantes. Tal aproximación describiría el sitio activo de una zeolita mediante un modelo molecular que incluye los átomos más cercanos al sitio estudiado. Adicionalmente, los efectos debidos al resto de la estructura se desprecian.

El esquema híbrido QM/MM toma en cuenta los efectos del ambiente acoplando la descripción mecánico cuántica del modelo molecular con una descripción mecánico molecular de las interacciones entre el modelo molecular y su ambiente real. Este concepto extiende el intervalo de aplicación de los métodos ab initio hacia sistemas en los cuales el

ambiente del modelo molecular es esencial, tal como en el estudio de las interacciones soluto-solvente, donde la molécula del soluto es modelada mediante un método mecánico-cuántico [60],[61],[62],[64],[63],[65].

2.2 Los aspectos teóricos.

2.2.1 La superficie de energía potencial.

La descripción matemática completa de una molécula, incluyendo tanto a la mecánica cuántica como los efectos relativistas es un problema muy complejo, debido principalmente a las pequeñas escalas y a las grandes velocidades. La mecánica y dinámica moleculares están basadas en datos empíricos que implícitamente incorporan todos los efectos relativistas y cuánticos. La ecuación de Schroedinger no relativista independiente del tiempo es:

$$H(R, r)\Psi(R, r) = E\Psi(R, r) \quad (1)$$

donde H es el Hamiltoniano del sistema. Ψ es la función de onda, y E es la energía. En general, Ψ es una función de las coordenadas de los núcleos (R) y de los electrones (r).

Aunque es bastante general, esta ecuación es demasiado compleja para su uso práctico, así, se hacen varias aproximaciones. Puesto que los electrones son varias miles de veces más ligeros que los núcleos, y que por lo tanto se mueven mucho más rápido, Born y Oppenheimer (1927) propusieron lo que es conocido como la aproximación Born-Oppenheimer: el movimiento de los electrones puede ser desacoplado del de los núcleos, originando dos ecuaciones separadas. La primera ecuación describe el movimiento electrónico:

$$H_{elec}(r; R)\psi_{elec}(r; R) = E_{elec}(R)\psi_{elec}(r; R) \quad (2)$$

y depende solo paramétricamente de las posiciones de los núcleos. Esta ecuación define una energía $E_{elec}(R)$, la cual es función solo de las coordenadas de los núcleos. Esta función es

usualmente llamada la superficie de energía potencial.

La segunda ecuación describe entonces el movimiento de los núcleos sobre esta superficie de energía potencial $E_{elec}(R)$:

$$H_{nucl}(R)\Phi_{nucl}(R) = E\Phi_{nucl}(R) \quad (3)$$

La solución directa de la ecuación 2 es la base de los programas de la química cuántica ab initio. Los programas semiempíricos también resuelven la ecuación 2, pero ellos aproximan muchas de las integrales con funciones de ajuste empíricas. La característica común de estos programas, es que obtienen la función de onda y la energía como una función de las coordenadas nucleares.

2.2.2 El ajuste empírico de la superficie. El campo de fuerza.

La solución de la ecuación 3 es importante si se está interesado en el movimiento nuclear y la estructura de una molécula. Tal y como está escrita, la ecuación 3 es la ecuación de Schroedinger para el movimiento de los núcleos sobre la superficie de energía potencial. En principio, la ecuación 2 podría ser resuelta para la energía potencial E , y entonces la ecuación 3 podría resolverse. Sin embargo, el esfuerzo requerido para resolver la ecuación 2 es extremadamente grande, así que se puede usar un ajuste empírico para la superficie de energía potencial. En cualquier caso, la solución de la forma mecánico cuántica de la ecuación 3 es llamada dinámica cuántica, pero puesto que los núcleos son objetos relativamente pesados, los efectos de la mecánica cuántica son frecuentemente insignificantes, en cuyo caso, la ecuación 3 puede reemplazarse por la ecuación de movimiento de Newton:

$$-\frac{dV}{dR} = m \frac{d^2R}{dt^2} \quad (4)$$

La solución de la ecuación 4 usando un ajuste empírico para la superficie de energía potencial $E(R)$ es llamado dinámica molecular. Sin embargo, si el potencial se determina a

partir de las fuerzas atómicas, por ejemplo a partir de un cálculo DFT con gradientes, se obtiene la llamada dinámica molecular *ab initio*. La mecánica molecular ignora la evolución temporal del sistema y en lugar de eso se enfoca en encontrar geometrías particulares y sus energías asociadas u otras propiedades estáticas, esto incluye encontrar estructuras de equilibrio, estados de transición, energías relativas y frecuencias vibracionales armónicas.

El campo de fuerza define las coordenadas usadas, la forma matemática de las ecuaciones que involucran las coordenadas y los parámetros encontrados en el ajuste empírico de la superficie de energía potencial. Los campos de fuerza utilizados generalmente para describir moléculas, emplean una combinación de coordenadas internas, para la parte enlazante de la superficie de energía potencial, y las distancias interatómicas para las interacciones van der Waals y electrostáticas entre los átomos. La forma funcional es variable, existen las formas cuadráticas simples, las funciones de Morse, las expansiones de Fourier, los potenciales de Lennard-Jones, etc. El propósito de un campo de fuerza es describir tipos completos de moléculas con una exactitud razonable. Se puede decir que, el campo de fuerza interpola y extrapola a partir de los datos empíricos de un pequeño conjunto de moléculas usadas para la parametrización del campo de fuerza, que después será útil para gran número de moléculas y estructuras relacionadas.

2.2.3 La expresión de la energía clásica.

Las coordenadas reales de una molécula combinadas con los datos del campo de fuerza crean la expresión de la energía para la molécula. Esta expresión de la energía es la ecuación que describe la superficie de energía potencial de una molécula en particular como una función de sus coordenadas atómicas. Por ejemplo, considérese la siguiente ecuación, la cual podría usarse para describir la superficie de energía potencial de una molécula de agua:

$$V(R) = K_{oh}(b - b_{oh}^0)^2 + K_{oh}(b' - b_{oh}^0)^2 + K_{hoh}(\theta - \theta_{hoh}^0)^2 \quad (5)$$

donde K_{oh} , b_{oh}^0 , K_{hoh} y θ_{hoh}^0 son parámetros del campo de fuerza, b es la longitud de

enlace real de un enlace OH, b' es la longitud del otro enlace OH y θ es el ángulo HOH. En este ejemplo, el campo de fuerza define: (1) Las coordenadas a ser usadas (las longitudes y ángulos de enlace), (2) La forma funcional (una forma cuadrática simple en ambos tipos de coordenadas), y (3) Los parámetros (las constantes de fuerza K_{oh} y K_{hoh} , así como los valores de referencia b_{oh}^0 y θ_{hoh}^0).

La ecuación 5 es un ejemplo para un caso simple. La ecuación 6 es una expresión para la energía más realista:

$$\begin{aligned}
 V(R) = & \sum_b D_b [1 - \exp(-a(b - b_0))]^2 + \sum_\theta H_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_\phi H_\phi [1 + s \cos(n\phi)] + (6) \\
 & \sum_x H_x \chi^2 + \sum_b \sum_{b'} F_{bb'} (b - b_0)(b' - b'_0) + \sum_\theta \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'} (\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) + \\
 & \sum_b \sum_\theta F_{b\theta} (b - b_0)(\theta - \theta_0) + \sum_\theta \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'} (\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) \cos \phi + \\
 & \sum_x \sum_{x'} F_{xx'} \chi \chi' + \sum_i \sum_{j>i} \left[\frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right]
 \end{aligned}$$

Los primeros cuatro términos en esta ecuación reflejan la energía necesaria para cambiar longitudes de enlace (b), y doblar ángulos (θ) a partir de sus valores de referencia, rotar los ángulos de torsión (ϕ) y distorcionar planos atómicos fuera del plano formado por los átomos a los que están ligados (χ). Los siguientes cinco términos, los cuales son términos cruzados, dan cuenta de las interacciones entre los cuatro tipos de coordenadas internas. El último término representa las interacciones no enlazantes como una suma de términos repulsivos y atractivos de Lennard-Jones, así como términos de Coulomb, los cuales son función de la distancia entre los pares atómicos r_{ij} . El campo de fuerza define la forma funcional de cada término en esta ecuación y los parámetros D_b , α y b_0 . El campo de fuerza también define las coordenadas internas b , θ , ϕ y χ . La expresión de la energía verdadera para una molécula específica, incluye la información de las coordenadas que están en cada suma.

2.2.4 La fusión de la mecánica cuántica y la mecánica molecular.

Una combinación de la mecánica cuántica y la mecánica molecular para describir la superficie de la energía potencial de un sistema extendido es prometedora y encuentra aplicación en los siguientes casos:

1) El sistema es demasiado grande para ser tratado sólo por la mecánica cuántica. Los métodos de la mecánica cuántica son en general más caros computacionalmente que los métodos de la mecánica molecular lo cual limita su intervalo de aplicación a sistemas pequeños.

2) El sistema es demasiado complejo para ser tratado sólo por mecánica molecular. El sistema de interés contiene una región donde la descripción mecánico molecular se sabe que es menos exacta.

3) El sistema puede dividirse en dos regiones, una de las cuales está descrita lo suficientemente exacta por la mecánica cuántica (pero no con una aproximación mecánico molecular) y el ambiente de esta región puede ser modelado por la mecánica molecular. Esta partición da como resultado un modelo molecular, descrito por un método mecánico cuántico, embebido en un ambiente descrito por un campo de fuerza.

Dentro del esquema híbrido QM/MM el término sistema QM es usado para el modelo molecular embebido, mientras que el término sistema MM se usa para el ambiente, incluidos los átomos que forman parte del sistema QM.

4) Tienen que existir los parámetros de mecánica molecular que describan el acoplamiento entre las dos regiones. Los puntos 3 y 4 pueden estar en conflicto si uno quiere estudiar un sistema donde la región mecánico cuántica contenga átomos para los cuales no existan parámetros del campo de fuerza. La falta de estos parámetros impide la descripción de las interacciones entre esta región y su ambiente, mientras que las interacciones entre los átomos dentro de esta región están cubiertas por la descripción mecánico cuántica.

La aproximación de la mecánica molecular describe la hipersuperficie de la energía por medio del así llamado campo de fuerza (el Hamiltoniano de mecánica molecular), que depende sólo de las posiciones nucleares. De acuerdo con esto, la interacción entre el modelo molecular y su ambiente puede representarse exclusivamente mediante la mecánica molecular (si los parámetros necesarios existen). Esto se refiere como el embebimiento mecánico y significa

que el ambiente del sistema QM no tiene un efecto directo sobre la distribución electrónica dentro del sistema QM. En otras palabras, no hay polarización de la densidad electrónica. Hay un efecto indirecto trivial en tanto que los cambios en la distribución electrónica estén relacionados con la geometría. Sin embargo, si el Hamiltoniano de la mecánica molecular contiene una descripción de las interacciones de Coulomb, generalmente a través del uso de cargas puntuales centradas en los átomos, entonces es posible transferir esas interacciones al Hamiltoniano mecánico cuántico. De esta manera, se puede dar razón de la polarización de la distribución electrónica dentro del sistema QM en la presencia del potencial electrostático de su ambiente. En este caso, se tiene el "embebimiento electrónico", donde los parámetros del campo de fuerza, tales como las cargas puntuales, tendrían que proporcionar una representación razonablemente exacta del potencial electrostático, lo cual no está garantizado de ninguna manera puesto que los campos de fuerza sólo se requiere que produzcan una representación exacta de la energía potencial total, sin requerir que las contribuciones no enlazantes por sí mismas sean exactas. Adicionalmente, los cálculos mecánicos cuánticos, en esta metodología, están aún basados en la aproximación de la molécula finita.

2.2.5 Los átomos de saturación.

La aproximación principal consiste en determinar cómo se tratarán las interacciones entre las dos regiones, el sistema QM y el ambiente. La región mecánico cuántica podría ser modificada ya que su definición, podría requerir el rompimiento de enlaces químicos. Este problema se aproxima introduciendo átomos de saturación. Los átomos entre los enlaces de la región mecánico cuántica y los átomos del ambiente son ahora reemplazados por enlaces entre átomos de la región cuántica y los átomos de saturación, dando como resultado un modelo molecular finito que puede ser aún accesible. Por ejemplo, definiendo la región mecánico cuántica como un sólo sitio tetrahédrico de una zeolita y usando átomos de hidrógeno como átomos de saturación se obtiene la molécula $\text{Si}(\text{OH})_4$. Los átomos de saturación deben elegirse de una manera que se conserve el orden de enlace y de manera tal que no haya valencias no saturadas en el átomo de saturación. En la práctica, los átomos de hidrógeno parecen ser la elección más razonable para saturar los enlaces simples, aunque esto limita la

descripción de la polarización.

Para el estudio de las interacciones soluto-solvente la partición entre el modelo molecular y su ambiente es casi trivial si el soluto constituye la región mecánico cuántica, mientras que el solvente es modelado por un campo de fuerza. En algunos casos, sin embargo, la transferencia de carga entre el soluto y el solvente puede ser importante y entonces las moléculas del solvente tendrían que incluirse en el modelo molecular. La estructura inicial de la molécula embebida está determinada, en las optimizaciones de geometría, por los átomos de la estructura original, es decir, antes de que el sistema mecánico cuántico esté embebido. El procedimiento por omisión, es aquel en que la posición de los átomos de saturación está determinada por los átomos que forman el enlace que está siendo saturado, y no viceversa. Como resultado, las fuerzas en los átomos de saturación pueden transferirse como incrementos en las fuerzas sobre los átomos que forman el enlace saturado [65].

2.2.6 El acoplamiento entre la mecánica cuántica y la mecánica molecular.

El segundo de los dos puntos necesarios está relacionado con la aproximación que debe hacerse para calcular las interacciones entre el sistema QM y su ambiente. Considerando que para describir las interacciones electrostáticas el campo de fuerza contiene cargas puntuales, pero no momentos multipolares, el acoplamiento puede lograrse de dos maneras.

Primero, el Hamiltoniano de mecánica molecular se trata como una constante aditiva. Esto significa que los efectos de polarización no se tomarán en cuenta. La energía total es la suma de la energía mecánica cuántica y la energía debida al campo de fuerza. Denotando a todos los átomos del sistema QM embebido por índices en minúsculas y a todos los átomos de la estructura circundante por índices en mayúsculas, se obtiene lo siguiente:

$$E = \sum_{i \neq j} Q_{ij} + \sum_{I \neq J} M_{IJ} + \sum_{i,I} M_{iI} \quad (7)$$

donde Q y M son las contribuciones de las partes de mecánica cuántica y molecular respectivamente. El campo de fuerza toma en cuenta todas las interacciones entre el sistema embebido QM y su ambiente, el último término en la ecuación previa. El término de acoplamiento

puede contener en sí mismo las contribuciones electrónicas y nucleares, dependiendo de los términos que sean parte del Hamiltoniano clásico.

La contribución electrónica se limita a la polarización de la densidad electrónica del sistema QM por las cargas puntuales que fueron diseñadas para modelar la contribución de Coulomb a las interacciones no enlazantes entre átomos en el ambiente. La contribución nuclear, la interacción entre los núcleos del sistema QM y el ambiente, contiene entonces el resto de las interacciones no enlazantes y los términos enlazantes, si es que hay enlaces entre el sistema QM y su ambiente. La siguiente ecuación resalta la separación de las interacciones de Coulomb entre los electrones del sistema QM y el campo electrostático generado por el ambiente a partir del término de acoplamiento total en la ecuación 1.

$$M_{iI} = M_{nuc,iI} - \frac{q_I}{|R_{el,i} - R_I|} \quad (8)$$

La interacción electrostática entre los átomos de la mecánica molecular, los cuales llevan cargas puntuales q , y los electrones del sistema mecánico cuántico pueden entonces ser incluidos en el Hamiltoniano mecánico cuántico.

En el segundo método, el Hamiltoniano mecánico molecular se acopla con la parte electrónica del Hamiltoniano mecánico cuántico vía las cargas puntuales. Así, se toma en cuenta la polarización de la región mecánico cuántica producida por sus alrededores. El proceso inverso puede modelarse si el campo de fuerza contiene átomos polarizables (potencial modelo de capas). La energía total es la suma de la energía mecánico cuántica, la energía del campo de fuerza excluyendo las interacciones de Coulomb entre el sistema QM y su ambiente, y una energía mecánico cuántica/campo de fuerza (energía de polarización) para aquellas interacciones de Coulomb excluidas:

$$E = \sum_{i \neq j} Q_{ij} + \sum_{I \neq J} M_{IJ} + \sum_{i,I} Q_{ii}^{coulomb} + \sum_{i,I} M_{iI}^{no-coulomb} \quad (9)$$

Las cargas puntuales empleadas en el campo de fuerza podrían no reproducir con la suficiente exactitud el potencial electrostático. Entonces, en una tercer estrategia, el método

(1) puede usarse para la optimización de la estructura y el método (2) para el cálculo de la energía total. Esta aproximación tiene la desventaja de que la energía y las fuerzas ya no serían consistentes, pero es aún muy útil en la descripción del efecto de un potencial electrostático externo sobre las energías relativas. Ya sea con el método (1) o (2), el procedimiento de optimización de la geometría real es directo. Además, se puede intentar corregir las contribuciones artificiales, ya sea a la energía total y/o a las fuerzas sobre los átomos las cuales son debidas a la introducción de los átomos de saturación. Puesto que la mecánica cuántica no proporciona medios para descomponer la energía total de una molécula en contribuciones atómicas, esto último puede realizarse sólo en el nivel de un campo de fuerza y pueden por tanto involucrarse aproximaciones demasiado crudas para que se considere como un procedimiento confiable. Una complicación final se relaciona al hecho de que la simetría del sistema original puede ser diferente de la del sistema QM embebido (aislado). Esto significa que las fuerzas, es decir, las primeras derivadas de la energía total con respecto a las posiciones atómicas, del cálculo mecánico cuántico romperán la simetría. En este caso, uno puede considerar una simetrización de las fuerzas para mantener la simetría del sistema original. Sin embargo, esto lleva a una inconsistencia entre la energía y sus derivadas y, por lo tanto, no ha sido adoptada.

2.2.7 Los efectos de "superficie".

Debido a la presencia de los átomos de saturación, habrá fuerzas "espurias" adicionales sobre los átomos del sistema QM. Ellas pueden corregirse, al menos parcialmente, obteniendo aquellas fuerzas a partir de un cálculo de mecánica molecular separado sobre el sistema QM aislado, es decir, incluyendo los átomos de saturación. Si el campo de fuerza empleado es lo suficientemente exacto, se puede esperar que las fuerzas debidas a los átomos saturación puedan balancearse. Adicionalmente, la presencia de los átomos de saturación inevitablemente lleva a interacciones de Coulomb adicionales entre el sistema QM embebido y el ambiente si se sigue el método (2), esto es, si la densidad electrónica del modelo molecular se permite que esté polarizada por el ambiente. Entonces, pueden excluirse las contribuciones a la interacción de Coulomb que sean el resultado de aquellos átomos en el ambiente que se

encuentren cerca de los átomos de saturación del sistema QM embebido, estos son los átomos que en la estructura original forman enlaces con el sistema QM embebido. Esta medida, afectará la carga total del ambiente y por tanto las energías de los orbitales moleculares, y pide por un ajuste de las cargas puntuales restantes. Este ajuste puede realizarse recorriendo las cargas puntuales de los átomos bajo consideración, hacia aquellos átomos del ambiente que forman enlaces con ellos. Eventualmente, estos incrementos de carga tendrán que ser modificados si se quiere tomar en cuenta la carga parcial efectiva, ya portada por el átomo de saturación. Por razones obvias, tal procedimiento es arbitrario.

Por ejemplo, para el corrimiento de las cargas puntuales en los modelos de zeolitas, se considera que el enlace Si-O en un puente Si-O-Si dentro de una zeolita, da lugar a un grupo Si-O-H dentro del sistema QM embebido. La carga en el átomo de Si ligada originalmente al átomo de oxígeno tiene que recorrerse hacia los tres átomos de oxígeno restantes, enlazados al Si. Esto produce un incremento en la carga de $Q(\text{Si})/3$ para cada átomo de oxígeno. Si se considera que el átomo de hidrógeno ya lleva un cuarto de la carga $Q(\text{Si})$ del silicio, el incremento de carga tendría que reducirse a $Q(\text{Si})/4$.

2.3 La teoría de funcionales de la densidad (DFT).

La teoría de funcionales de la densidad se está convirtiendo cada vez más en la teoría de elección para tratar propiedades de sistemas de muchas partículas en el nivel mecánico cuántico [25],[16],[73]. La razón de su éxito es que evita las complejidades que aparecen en los tratamientos usuales basados en las expansiones de perturbaciones y otras aproximaciones variacionales. Sin embargo, esta pretendida simplicidad tiene un precio, al menos en el caso de las formulaciones de esta teoría originadas en el contexto Hohenberg-Kohn-Sham: no permite el desarrollo de un procedimiento sistemático a través del cual las propiedades puedan calcularse con un grado creciente de exactitud. En la teoría de perturbaciones, la cuestión de la convergencia de la serie juega un papel preponderante. Similarmente, el carácter "upper-bound" de los métodos variacionales, garantiza que uno se aproxima al resultado verdadero aumentando sucesivamente el dominio variacional. En la versión Hohenberg-Kohn-Sham de la teoría del funcional de la densidad [69],[70],[71],[72],[74] por otro lado, una vez que

un funcional de la energía se formula, en general ya no hay manera de mejorarlo siguiendo alguna estrategia basada en principios fundamentales. Todo lo que puede hacerse es cambiar a otro funcional aproximado, con la esperanza de que este funcional este suficientemente ajustado como para incluir mejoras.

La existencia de las correlaciones entre las partículas, es la principal dificultad formal en el tratamiento de un problema de materiales en mecánica cuántica. es familiar en muchos contextos. Las posiciones y movimientos de las partículas que constituyen una molécula o un material están correlacionadas debido a que las partículas interactúan y ejercen fuerzas entre sí conforme se mueven. En mecánica cuántica, la situación se complica aún más debido al principio de exclusión de Pauli que gobierna el comportamiento de los electrones. Esto causa que aparezcan correlaciones aún entre partículas ficticias no interactuantes, las cuales no tienen interacción directa entre ellas. Tales correlaciones son referidas como el intercambio, debido a que tienen que ver con el conjunto de reglas mecánico cuánticas que gobiernan lo que pasa cuando las etiquetas que caracterizan a las partículas indistinguibles se intercambian.

Ya sean debidas a las interacciones, de la fuerza de Coulomb o al intercambio, las correlaciones pueden caracterizarse como de largo o de corto alcance. Las primeras pueden tratarse con técnicas promedio y un campo promedio o un campo autoconsistente, lo que quiere decir que el campo experimentado por un átomo depende de la distribución global de los electrones. Las correlaciones de corto alcance al ambiente local alrededor de un átomo particular, es decir, desviaciones del ambiente local a partir del comportamiento promedio son mucho más difíciles de tratar. En gran medida, el problema central de los métodos cuánticos en química y en la física de la materia condensada ha sido la búsqueda de maneras cada vez más exactas de incorporar las correlaciones de corto alcance en la teoría del campo promedio. El requerimiento de tiempo de cómputo de los códigos que emplean los métodos modernos, tales como cúmulos acoplados o Monte Carlo cuántico dan testimonio del grado de dificultad del problema. Estos métodos son aplicables sólo a moléculas relativamente pequeñas o a sólidos cristalinos muy simples y las propiedades de escalamineto conforme el tamaño del sistema crece son muy desfavorables.

Afortunadamente, los detalles finos de las correlaciones de corto alcance son regularmente

sólo de menor importancia. de tal manera que una teoría basada en el concepto de un campo promedio o autoconsistente es suficientemente exacta para la mayoría de los propósitos. Donde este no sea el caso, como en los superconductores cerámicos de alta temperatura, o en los sólidos de valencia mezclada, donde uno se refiere a sistemas fuertemente correlacionados. implicando que las correlaciones de corto alcance entre los electrones debido al intercambio y a sus mutuas repulsiones de Coulomb, deben ser tomadas en cuenta muy exactamente. aún si sólo las características cualitativas del comportamiento observado van a ser reproducidas.

Varios métodos prometedores para tratar el problema de las correlaciones fuertes se han desarrollado en los años recientes, pero están aún en la frontera de la investigación en la física de la materia condensada y ninguno de estos métodos es lo bastante maduro para su inclusión en un conjunto de herramientas generales de programas. Un avance importante en el cálculo de la energía de una correlación de átomos y de las fuerzas sobre cada átomo fue hecha por Kohn y Sham en 1965 [69], quienes mostraron como una teoría de campo promedio puede ser aplicada a este problema. En su método, la densidad electrónica juega un papel crucial, así que aunque el término tiene una aplicabilidad más general, el método de Kohn y Sham, se refiere comúnmente como la teoría de funcionales de la densidad. Por tanto, ésta ha avanzado para convertirse en un método muy importante para la determinación de la energía de los sistemas multielectrónicos y por lo tanto multiatómicos. Adicionalmente, la teoría de funcionales de la densidad de Kohn y Sham es igualmente aplicable a moléculas y materiales cristalinos.

En la teoría de funcionales de la densidad [70], se pretende escribir a la energía como una función de la densidad electrónica. Kohn y Sham propusieron que el funcional para un sistema de electrones con un campo externo $V_{ext}(\mathbf{x})$ fuese escrito en la forma

$$E_{k0}[\rho(x)] = T_0[\rho(x)] + E_0[\rho(x)] + E_{xc}[\rho(x)] + E_{ext}[\rho(x)] \quad (10)$$

donde los términos se refieren a la energía cinética de electrones no interactuantes, con la densidad $\rho(x)$, la energía electrostática, la así llamada energía de intercambio y correlación, y la energía potencial de los electrones no interactuantes con densidad $\rho(x)$, en el campo

externo $V_{ext}(x)$. El avance importante de Kohn y Sham fue la corrección de un defecto de las primeras formas para el funcional de la densidad, tal como el funcional Thomas-Fermi-Dirac, relacionado con la reproducción de la estructura de capas de los átomos. Esto se logra en el funcional de Kohn-Sham vía el término de energía cinética, el cual se expresa mediante un conjunto de orbitales, ϕ_n , los cuales emanan de la ecuación de Schroedinger de una partícula:

$$T_S[\rho(x)] = \sum_n a_n \int dx \phi_n(x) \left\{ \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} \right\} \phi_n(x) \quad (11)$$

El enlace entre T_S y $\rho(x)$ es entonces indirecto, vía los orbitales ϕ_n , en términos de los cuales.

$$\rho(x) = \sum_n a_n |\phi_n(x)|^2 \quad (12)$$

Aquí, las a_n son los números de ocupación que determinan la configuración electrónica. T_S y $\rho(x)$ tal y como están dadas por las Ecuaciones 11 y 12, proporcionan el enlace requerido entre una densidad y la energía cinética, con la cual aquella está asociada.

Para propósitos prácticos de cálculo, el funcional de Kohn-Sham debe complementarse con una aproximación para los términos intercambio y correlación. La aproximación tradicional, propuesta por Kohn-Sham, es referida como "la aproximación local a la densidad" (LDA (Local Density Aproximation)) y tiene la forma

$$E_{XC}^h[\rho(x)] = \int dx \rho(x) \epsilon_{XC}^h(\rho(x)) \quad (13)$$

donde E_{XC}^h es la energía de correlación e intercambio de un gas de electrones homogéneo con densidad $\rho(x)$. Aunque esta forma de la energía de intercambio y correlación parece ser válida sólo en el límite en el que la densidad electrónica varía lentamente, en cuyo caso, la ecuación 13 es el primer término en una expansión en gradientes. Un cálculo posterior muestra que la expresión permanece en general relativamente exacta, con exactitud del

90% aproximadamente, aún cuando la densidad varíe tan rápidamente que la expansión en gradientes no exista. Los argumentos de una naturaleza dimensional que no tienen nada que ver con las expansiones en gradientes, ayuda a explicar la exactitud general de la ecuación 4, y sugiere porque esta expresión da una estimación razonable de la energía de intercambio y correlación, irrespectivamente de la naturaleza de la distribución de la densidad. La cantidad ε_{XC}^h ha sido calculada de varias maneras por diferentes grupos. Los resultados son similares pero no idénticos. Las diferencias esperadas al cambiar de un funcional LDA a otro son en general sólo marginales.

LDA permaneció como la aproximación de elección para E_{XC}^h por muchos años, y lo es aún para muchas aplicaciones, particularmente en sistemas extendidos. Sin embargo, en las aplicaciones a moléculas, se ha encontrado que la LDA tiende a sobrestimar las energías de enlace. Esto puede entenderse como una consecuencia de un conocido defecto de la ecuación 13. En las regiones de baja densidad, donde la forma exacta de ε_{XC}^h es conocida, esta es como una clase de interacción electrostática con la forma funcional de una ley de potencias, y se desvía mucho de la LDA, la cual cae exponencialmente con la densidad electrónica. Esto significa que la contribución al intercambio y correlación que proviene de las regiones de baja densidad electrónica es subestimada, lo cual implica que la diferencia en energía entre dos sistemas cuyas distribuciones electrónicas tengan diferentes "áreas superficiales" estarán equivocadas. Este es el caso cuando dos átomos se combinan para formar una molécula y el signo del efecto es consistente con la sobreestimación del enlace de la molécula.

Se han desarrollado una cierta clase de correcciones a la LDA que resuelven este problema hasta cierto punto, pasando explícitamente a la forma de la ley de potencias en las regiones de baja densidad. Esto se hace usualmente introduciendo una dependencia en el gradiente de la densidad, y la nueva clase de funcionales de intercambio-correlación corregidos son conocidos como las aproximaciones corregidas por gradientes o como de gradiente generalizado (GGA (Generalized Gradient Approximation)). El uso de las correcciones de gradiente tiene poca influencia sobre las propiedades locales, tales como las longitudes de enlace y las frecuencias de vibración, pero lleva usualmente a mejoras significativas en los cambios globales, tales como la energía total del sistema, que resultan por ejemplo, cuando dos átomos forman una molécula, o una molécula se enlaza a una superficie. La búsqueda para lograr mejoras

adicionales en los funcionales de intercambio-correlación continúa, y constituye un campo de investigación de gran importancia actual.

La energía de un sistema de electrones en un campo externo, tal como el debido a una colección de núcleos, está dada por la minimización del funcional de la densidad, Ecuación 10. Esto es equivalente a resolver un conjunto de ecuaciones de Kohn-Sham constituyendo una ecuación tipo Schroedinger de una partícula, junto con una así llamada condición de autoconsistencia. La ecuación de Schroedinger enlaza el potencial de entrada con la densidad de salida de la ecuación de Schroedinger:

$$\left\{ -\frac{\nabla^2}{2m} + V_{eff}(x) - \varepsilon_n \right\} \phi_n(x) = 0 \quad (14)$$

$$V_{eff}(x) = V_{ext}(x) + \Phi(\rho(x)) + \mu_{XC}(\rho(x)) \quad (15)$$

donde Φ es el potencial de Coulomb correspondiente a $\rho(x)$,

$$\mu_{XC}(\rho) \equiv \frac{d}{d\rho} [\rho \varepsilon_{XC}^h(\rho)] \quad (16)$$

y la densidad de salida $\rho(x)$, está dada en términos de los orbitales por la ecuación 12. Las Ecuaciones 14 y 15 se resuelven usualmente por iteración. Comenzando con un potencial inicial, se resuelve la ecuación 14 y se obtiene la densidad de salida calculada a partir de los orbitales vía la ecuación 12. Entonces esta densidad se usa para generar un nuevo potencial para la ecuación 14. Se continúa con el ciclo de autoconsistencia, hasta que el potencial de entrada y la densidad de salida satisfagan la ecuación 15, para alguna exactitud requerida.

Una vez que la autoconsistencia es alcanzada, la salida del cálculo incluye: la energía, ecuación 10, sus derivadas con respecto a las coordenadas nucleares, es decir, las fuerzas atómicas, los valores propios de la ecuación 14, la cual para sistemas extendidos da las bandas de energía, y los orbitales para un electrón. De acuerdo con la teoría formal del funcional de la

densidad, sólo la energía y sus derivadas, las fuerzas sobre los iones, tienen significado físico. Sin embargo, los cálculos prácticos por muchas décadas han mostrado que muchas otras cantidades, calculadas aproximadamente, en la representación mono-electrónica, usando los valores propios (las bandas de energía) y los orbitales o la ecuación 14, están dados con igual exactitud. Estos incluyen en muchos casos, la absorción óptica, la cual es tratada considerando que los electrones del sistema son excitados de los niveles ocupados a los desocupados como resultado de la absorción de un fotón, y la estructura magnética de los materiales. Esta se calcula usando una versión con espín polarizado de la teoría en la cual los electrones de espín arriba y abajo pueden experimentar potenciales diferentes. Entonces, es posible que el sistema adopte una configuración de simetría rota dentro de la cual hay una preponderancia de una clase de espín y por lo tanto un estado magnético. El uso de la aproximación de la densidad de espín local para la energía de intercambio-correlación, la cual es análoga a la ecuación 13, pero con la posibilidad para diferentes densidades para los espines arriba y abajo, proporciona datos sorprendentemente exactos para la estructura magnética de metales y aleaciones. Los cálculos espín polarizado también son importantes para tratar átomos y moléculas de capa abierta.

En resumen, la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham, ecuaciones 14 y 15, para una colección de átomos, ya sea en una molécula, un cúmulo o un sólido extendido, proporciona una gran cantidad de información acerca del sistema. Esto incluye, la información estructural, tal como la geometría de equilibrio, y una amplia variedad de propiedades electrónicas importantes. Adicionalmente, el comportamiento dinámico y térmico, puede estudiarse utilizando las fuerzas generadas por la solución de la ecuación de Kohn-Sham en, por ejemplo, cálculos de dinámica molecular, los así llamados cálculos de dinámica molecular *ab initio*. Aunque las Ecuaciones 14 y 15 son mucho más simples que las de la mecánica cuántica estándar, ya que la interacción de Coulomb se trata vía un campo promedio, esto no significa que puedan resolverse fácilmente. La dependencia funcional de la energía de intercambio y correlación con la densidad electrónica no es analítica, de tal manera que soluciones analíticas exactas no son posibles aún para el átomo de hidrógeno. Sin embargo, existen métodos que producen soluciones numéricas exactas, pero sólo para sistemas muy pequeños, átomos y moléculas ligeras.

2.4 El análisis de población de Roby-Davidson.

Se ha decidido usar el análisis de población como la propiedad molecular guía para explorar la redistribución de la carga y la reactividad del modelo de zeolita HZSM-5 que puedan producir un efecto catalítico sobre la molécula n-heptano. Aunque el análisis de población es y seguirá siendo controversial, es necesario para describir y caracterizar las propiedades de las especies de hidrocarburos cargados, que se supone son los intermediarios en las reacciones de desintegración catalítica. Debido al hecho de que el análisis de población de Mulliken es el más ampliamente utilizado, pero al mismo tiempo el más controversial, también se emplea el esquema de Roby-Davidson, el cual es un método con una base física mayor.

En una excelente revisión sobre las diversas metodologías para determinar las poblaciones de carga atómica, Bachrach [50] concluye que probablemente serán vanos los intentos por separar del pensamiento químico moderno la noción de la carga atómica. Este concepto está tan bien arraigado, y ocasionalmente es bastante útil, que es muy probable continuar viendo reportadas cargas atómicas en el nuevo siglo. Sin embargo, se espera que ya no haya tantos intentos por definir y calcular mejor la carga atómica. Parte del problema y la confusión que resulta en las metodologías, esta basada en el hecho de que no existe un "operador de carga atómica". Es decir, la carga atómica no es un observable químico cuántico, de tal manera cualquier definición es arbitraria. No obstante, el método de Mulliken es actualmente el más utilizado [50].

Se han propuesto algunas metodologías alternativas a las de Mulliken y Loewdin, tales como los métodos basados en orbitales. Específicamente, Davidson [50],[51], sugirió que el uso de la función de onda proyectada sobre un conjunto de orbitales que tengan "un significado intuitivo", produciría una distribución de carga más confiable. Estos orbitales son un conjunto mínimo de orbitales atómicos que proporciona el mejor ajuste de mínimos cuadrados de la matriz de densidad reducida de primer orden. Roby [52], desarrolló esta idea proyectando sobre la función de onda de un átomo aislado. A partir de este punto, se usa entonces la idea general de Mulliken de contar el número de electrones en cada uno de estos orbitales proyectados que residen en un átomo dado para obtener el análisis de población

total. Ninguna de estas alternativas ofrece alguna mejora significativa real sobre los procedimientos de Mulliken o Loewdin. Aún persisten las consideraciones explícitas o implícitas de cómo dividir el traslape de la población o que conjunto de orbitales proyectar. La simplicidad conceptual del análisis de Mulliken lo han hecho la elección sobre estas alternativas. Por otro lado, el método NPA (el análisis de población natural (Natural Population Analysis)), es el único método basado en orbitales que ha retado el dominio de la población de Mulliken, esto debido a la elección de los orbitales "naturales", la cual es considerablemente menos arbitraria que los orbitales atómicos. También existen métodos basados en consideraciones espaciales, sin embargo, se mantiene la conclusión general expuesta sobre la definición y el cálculo de las cargas atómicas [50],[77].

La idea central del análisis de población de Roby-Davidson es que una parte de la densidad electrónica total, tal como la que existe en las regiones de los enlaces, se comparte realmente entre los átomos, y debe asignarse a todos los átomos que participan en este reparto. Esto permite, en principio, obtener una mejor visión del estado del átomo en la molécula en relación con el estado basal del átomo aislado. Asimismo, existe una condición con respecto al número total de electrones, la cual toma en cuenta el reparto electrónico y reemplaza la suma de la condición de poblaciones atómicas [52].

Los números de ocupación orbital n_μ para un orbital atómico dado $|\mu\rangle$ debe ser siempre menor o igual que el número de ocupación máxima n_1 de los espín orbitales moleculares,

$$0 \leq n_\mu \leq 2, \text{ para todo } |\mu\rangle. \quad (17)$$

Una de las principales críticas al análisis de población de Mulliken es la falta de este tipo de límites sobre los números de ocupación orbital. La determinación de estos números de ocupación orbital para los esquemas de Roby-Davidson y Mulliken son respectivamente.

$$n_\mu = R_{\mu\mu} + 2 \sum_{\nu \neq \mu} R_{\mu\nu} S_{\nu\mu} + \sum_{\nu \neq \mu} \sum_{\lambda \neq \mu} S_{\mu\nu} R_{\nu\lambda} S_{\lambda\mu}, \quad (18)$$

$$\begin{aligned}
 n_{\mu}(\text{Mulliken}) &= (\mathbf{R})_{\mu\mu} & (19) \\
 &= R_{\mu\mu} + \sum_{\nu \neq \mu} R_{\mu\nu} S_{\nu\mu}
 \end{aligned}$$

Donde la matriz \mathbf{R} , es la matriz de carga y orden de enlace definida como $\mathbf{R} = N\mathbf{C}\lambda\mathbf{C}^{-1}$, con N el número total de partículas, \mathbf{C} la matriz de coeficientes de la expansión LCAO, y λ la probabilidad de ocupación orbital. Con \mathbf{S} la matriz de traslape total.

Mientras que la aproximación de la densidad proyectada está basada en el producto matricial \mathbf{SRS} , la definición de Mulliken depende sólo del producto \mathbf{RS} . Existen así dos cantidades faltantes en la aproximación de Mulliken con respecto a la de la densidad proyectada. Estas son, el factor 2 que multiplica al término de primer orden en el traslape, y la suma del traslape al cuadrado. Aparentemente son estas cantidades las necesarias para obedecer los límites requeridos en la Ecuación 17.

En este trabajo, se ha usado el análisis de población de Mulliken y el de Roby-Davidson (RD). Se ha observado que el esquema RD produce una distribución electrónica tal que hace evidente la formación de los carbocationes.

Capítulo 3

La interacción n-heptano-HZSM-5.

3 La interacción n-heptano-HZSM-5.

3.1 La molécula de n-heptano en el modelo de anillo.

En este Capítulo se estudia la interacción de la molécula de n-heptano con el anillo modelo de la zeolita HZSM-5, analizando la formación de la especie carbocatiónica del hidrocarburo como resultado de la presencia del sitio ácido de Broensted [77]. Como se mencionó antes, se eligió una estructura de anillo constituida por diez sitios tetrahédricos, como modelo de la zeolita HZSM-5. Este tipo de modelo ya ha sido utilizado antes para los estudios de activación de metanol por zeolitas [21]. Esta geometría corresponde a una cavidad de la estructura de la zeolita HZSM-5, tal y como se observa en el sistema real, ver la Figura 1. Los parámetros estructurales, las distancias interatómicas y los ángulos de enlace, corresponden con la estructura cristalina reportada [78]. Las valencias no saturadas de cada átomo de silicio se completan, en este caso, con átomos de hidrógeno. De esta manera, el anillo elegido contiene diez átomos de Si, diez átomos de oxígeno y veinte átomos de hidrógeno. Una característica singular de la zeolita HZSM-5, es el hecho de que para los anillos de diez sitios tetrahédricos, no hay equivalencia por simetría espacial de ninguno de los diez sitios tetrahédricos. Aunque mínimo, se supone que este modelo es una representación razonable de la cavidad del material zeolítico, y debería ser capaz de tomar en cuenta los efectos de confinamiento que la zeolita produce sobre las moléculas de hidrocarburo dentro de dichas cavidades. Asimismo, se considera que este modelo es útil para generar resultados que den indicios de la formación de las especies carbocatiónicas, propuestas como intermediarios durante la química de la desintegración catalítica.

En primer lugar se analiza el efecto de la presencia del sitio ácido de Broensted, generado por la sustitución de un átomo de aluminio por uno de silicio en el anillo correspondiente a la silicalita, tal como se describe más adelante. Con este propósito, se construyeron seis tipos de sistemas y estos están divididos en dos grupos: el primero corresponde a los sistemas con un cociente $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Si}/\text{Al}_2) = \infty$ (silicalita), y el otro son los sistemas con un cociente $\text{Si}/\text{Al}_2 = 18$ (HZSM-5). En el primer grupo no hay sitio ácido de Broensted catalíticamente activo, y en el segundo grupo existe la presencia de un sitio ácido de Broensted. Cada uno

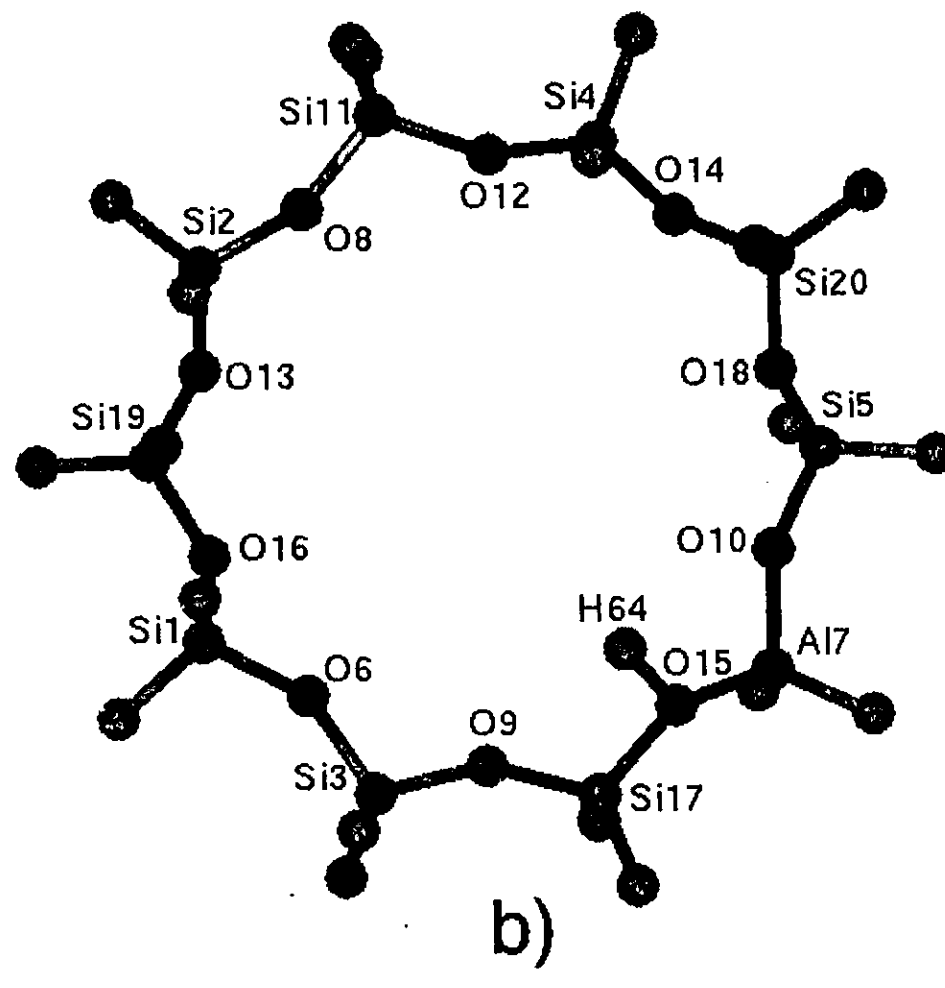
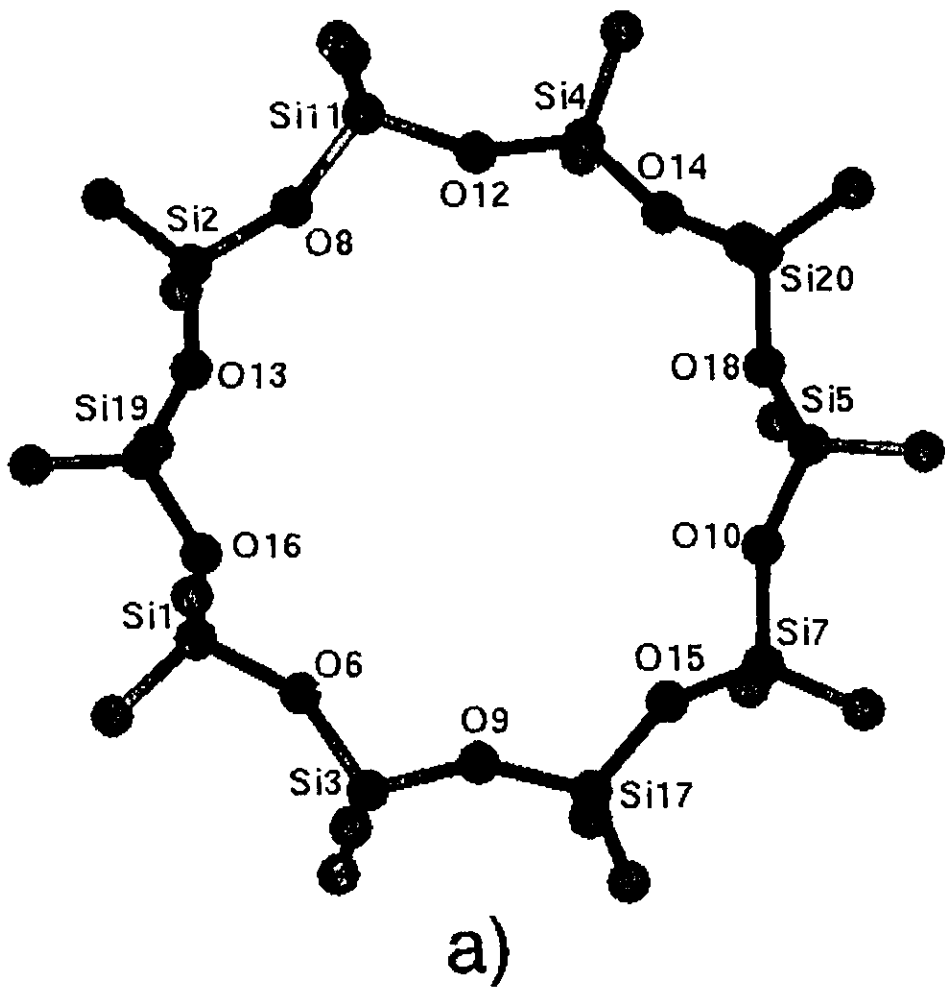


Figura 1. Modelo de anillo de 10-sitios tetrahédricos para (a) la estructura de silicalita y (b) la estructura de la zeolita HZSM-5.

de los grupos tiene tres sistemas: (1) el anillo solo, (2) el anillo más la molécula de n-heptano localizada en el centro del anillo, ver Figura 2, y (3) el anillo con la molécula de n-heptano cerca del sitio ácido respectivo de Lewis/Broensted, ver Figura 3. La comparación de los anillos solos permite determinar las modificaciones en la estructura electrónica generadas por la presencia del aluminio. Se decidió tomar el arreglo 2, mostrado en la Figura 2 como un sistema de referencia para la reactividad, debido al hecho de que para este sistema se presenta una interacción mínima entre la molécula de n-heptano y el anillo de 10-sitios tetrahédricos. La comparación de los sistemas interactuantes cuando la molécula está cerca del sitio ácido, permite determinar la influencia de la presencia del Al sobre la activación de la molécula de n-heptano.

El sistema con el cociente $\text{Si}/\text{Al}_2 = 18$, esto es la zeolita HZSM-5, se obtuvo sustituyendo un átomo de silicio en el anillo, coordinado tetrahédricamente, por un átomo de Al. La coordinación no saturada generada en el átomo de oxígeno adyacente al Al se completa con un átomo de hidrógeno. Para esta sustitución, se elige al silicio con la carga más positiva del anillo de la silicalita, $\text{Si}/\text{Al}_2 = \infty$. En la Figura 1b se muestra el sitio ácido de Broensted generado por esta sustitución.

Todos los cálculos de la estructura electrónica, fueron del tipo todos-los-electrones, usando el funcional corregido por gradientes BLYP. Asimismo, se utilizaron para todos los átomos conjuntos de funciones base orbitales de calidad DZP. Se usó el programa TURBOMOLE [79], del paquete de programas InsightII de MSI.

3.2 El modelo del anillo.

La Tabla 1 contiene las poblaciones de Mulliken para todos los átomos de los sistemas silicalita ($\text{Si}/\text{Al}_2 = \infty$) y HZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al}_2 = 18$). Todos los valores de carga reportados son cargas netas. A partir de este análisis para el anillo de silicalita se encontró que el sitio Si17, con una carga neta igual a 0.7534, es el átomo de silicio más positivo, mientras que el oxígeno etiquetado como O15 (cuya carga es -0.4874), está ligado al Si17, y es el átomo con la mayor carga negativa en el anillo. Correspondientemente, el Si4 (con una carga neta de 0.7204), está asociado con el O12 (-0.4556), y es el átomo de silicio menos positivo, ver la

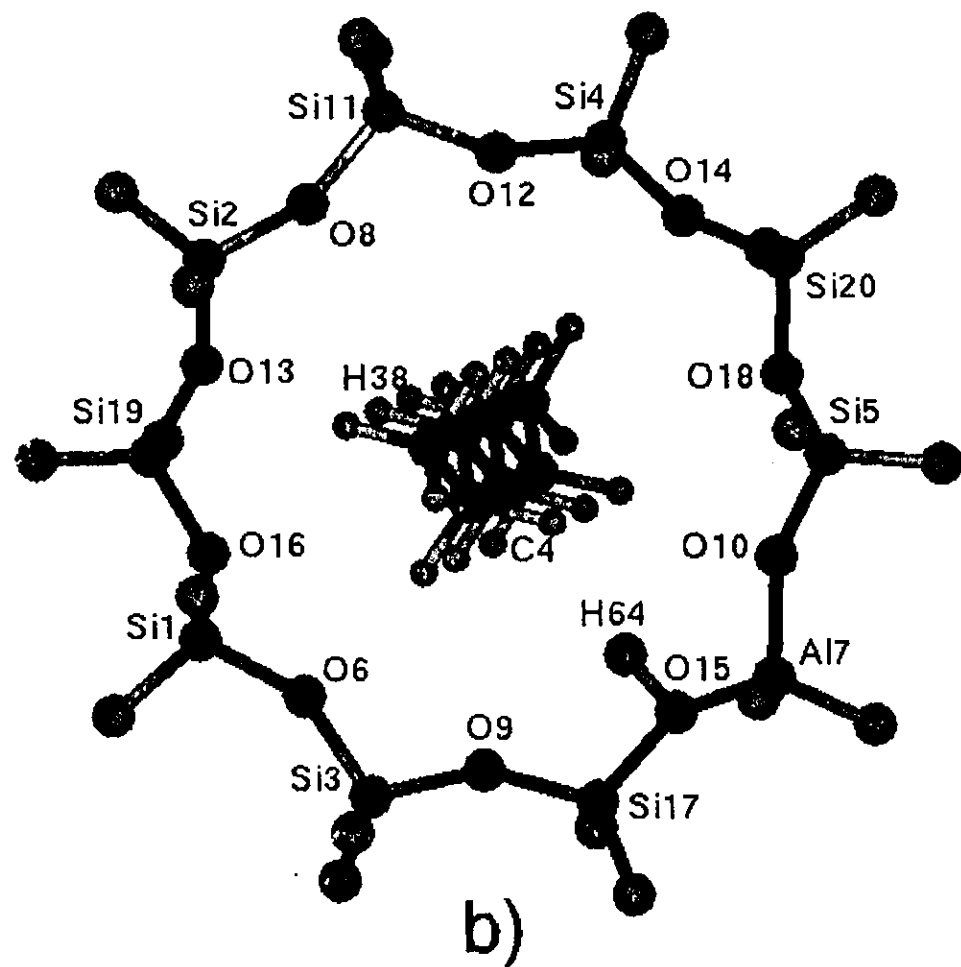
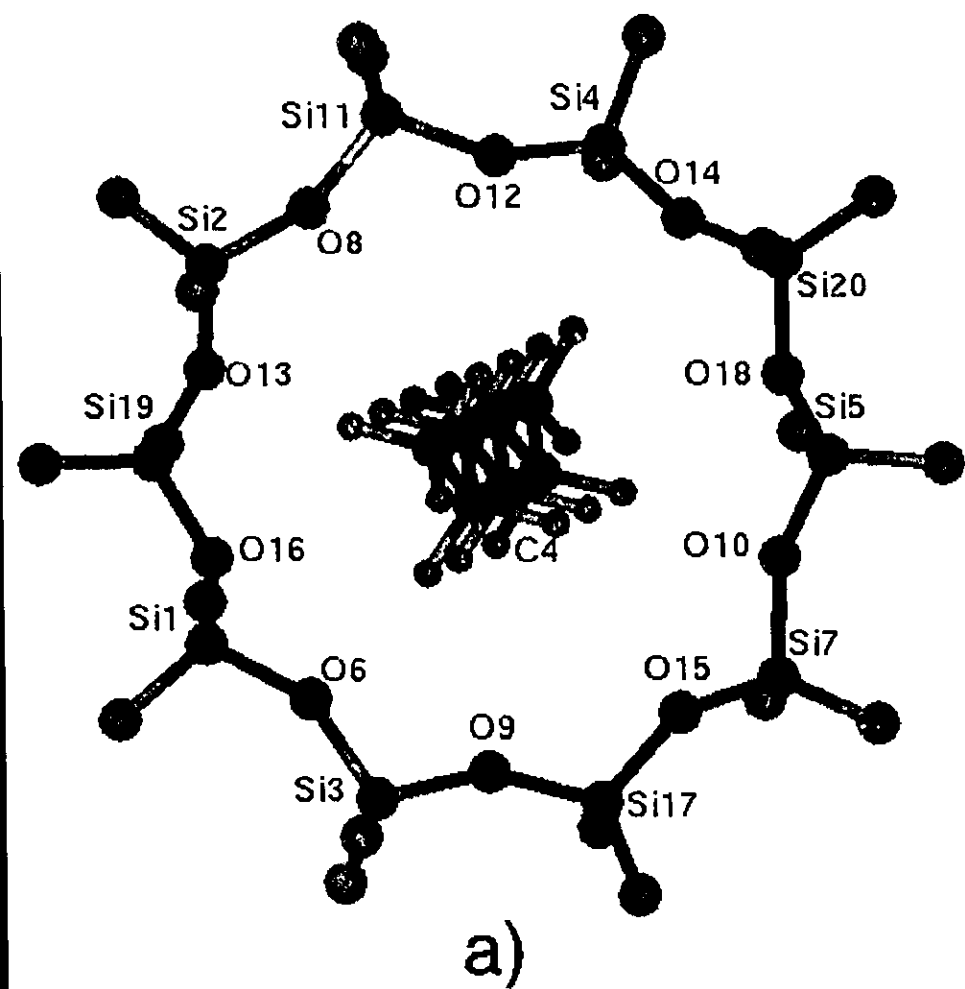


Figura 2. Sistema en el estado de referencia para la reactividad con el n-heptano en el centro del anillo (a) de la silicalita y (b) de la zeolita HZSM-5.

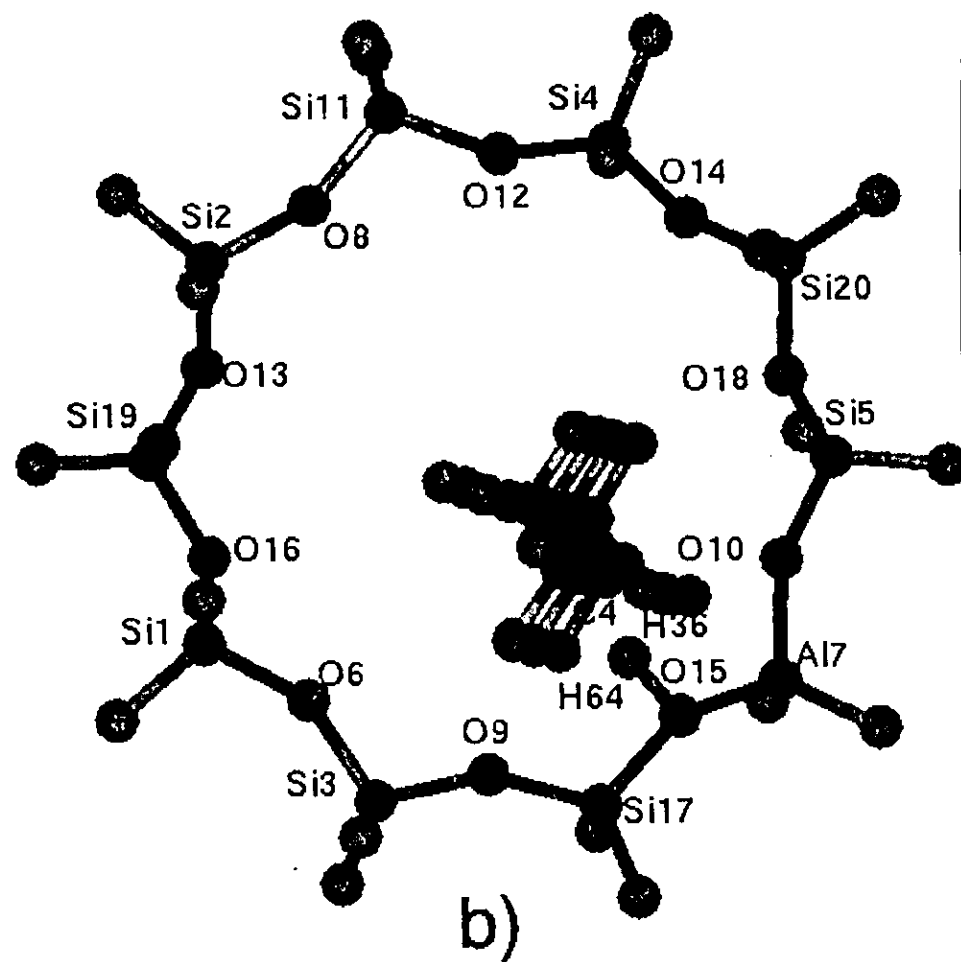
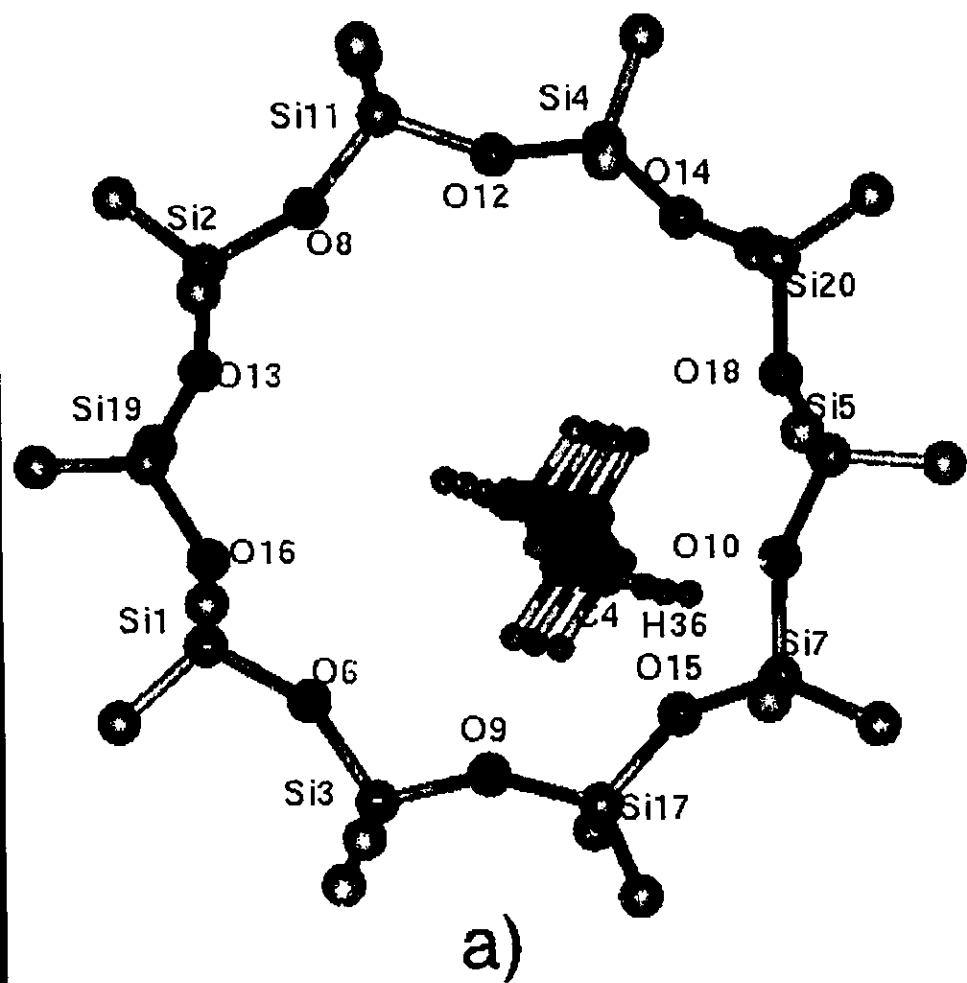


Figura 3. Sistema reactivo con la molécula de n-heptano cerca (a) del sitio ácido Lewis en la silicalita y (b) cerca del sitio ácido Brønsted en la zeolita HZSM-5.

Tabla 1

Análisis de cargas de Mulliken para los anillos elegidos:
la silicalita y la zeolita HZSM-5.

Átomo	Las cargas de Mulliken						
	n-hep aislado	Si/Al ₂ = ∞ ⁽ⁱ⁾	Si/Al ₂ = 18 ⁽ⁱ⁾	Si/Al ₂ = ∞ ⁽ⁱⁱ⁾	Si/Al ₂ = 18 ⁽ⁱⁱ⁾	Si/Al ₂ = ∞ ⁽ⁱⁱⁱ⁾	Si/Al ₂ = 18 ⁽ⁱⁱⁱ⁾
1 Si	—	0.7265	0.7231	0.7265	0.7236	0.7258	0.7225
2 Si	—	0.7388	0.7369	0.7404	0.7359	0.7382	0.7368
3 Si	—	0.7316	0.7259	0.7402	0.7400	0.7438	0.7379
4 Si	—	0.7204	0.7165	0.7199	0.7205	0.7227	0.7149
5 Si	—	0.7210	0.7265	0.6986	0.7315	0.7222	0.7027
6 O	—	-0.4616	-0.4662	-0.4649	-0.4732	-0.4700	-0.4711
7 Si	—	0.7424	—	0.7027	—	0.7479	—
7 Al	—	—	0.5135	—	0.5154	—	0.4552
8 O	—	-0.4410	-0.4425	-0.4406	-0.4490	-0.4468	-0.4428
9 O	—	-0.4532	-0.4703	-0.4673	-0.4728	-0.4583	-0.4857
10 O	—	-0.4463	-0.5227	-0.4673	-0.5316	-0.4563	-0.5439
11 Si	—	0.7374	0.7373	0.7385	0.7359	0.7381	0.7355
12 O	—	-0.4556	-0.4540	-0.4549	-0.4676	-0.4645	-0.4578
13 O	—	-0.4815	-0.4826	-0.4819	-0.4954	-0.4931	-0.4843
14 O	—	-0.4371	-0.4401	-0.4428	-0.4510	-0.4501	-0.4457
15 O	—	-0.4874	-0.3638	-0.5150	-0.3868	-0.4908	-0.5227
16 O	—	-0.4752	-0.4784	-0.4767	-0.4845	-0.4814	-0.4807
17 Si	—	0.7534	0.7533	0.7441	0.7478	0.7572	0.7163
18 O	—	-0.4737	-0.4786	-0.4871	-0.4863	-0.4797	-0.4967
19 Si	—	0.7452	0.7426	0.7465	0.7418	0.7442	0.7434
20 Si	—	0.7447	0.7415	0.7401	0.7391	0.7410	0.7382
21 C	-0.0209	—	—	-0.0166	-0.0233	-0.0243	-0.0172
22 C	-0.0541	—	—	-0.0723	-0.0802	-0.0636	-0.1167
23 C	-0.0243	—	—	-0.0319	-0.0515	-0.0654	-0.0108

ⁱ⁾ Los anillos aislados.

ⁱⁱ⁾ La molécula de n-heptano está situada en el centro de los anillos, y

ⁱⁱⁱ⁾ La molécula de n-heptano está cerca de los sitios ácidos respectivos de Lewis/Bronsted de las cavidades.

Tabla 1 (Continuación)

Análisis de cargas de Mulliken para los anillos elegidos:
la silicalita y la zeolita HZSM-5.

Átomo	Las cargas de Mulliken						
	n-hep aislado	Si/Al ₂ = ∞ ⁽ⁱ⁾	Si/Al ₂ = 18 ⁽ⁱ⁾	Si/Al ₂ = ∞ ⁽ⁱⁱ⁾	Si/Al ₂ = 18 ⁽ⁱⁱ⁾	Si/Al ₂ = ∞ ⁽ⁱⁱⁱ⁾	Si/Al ₂ = 18 ⁽ⁱⁱⁱ⁾
24 C	-0.0195	—	—	-0.1886	-0.1441	-0.0835	-0.1339
25 C	-0.0246	—	—	-0.0315	-0.0613	-0.0728	-0.0074
26 C	-0.0540	—	—	-0.0957	-0.0848	-0.0672	-0.1150
27 C	-0.0212	—	—	-0.0176	-0.0275	-0.0272	-0.0192
28 H	0.0112	—	—	0.0157	0.0254	0.0154	0.0282
29 H	0.0200	—	—	0.0036	0.0119	0.0064	0.0190
30 H	0.0200	—	—	0.0204	0.0246	0.0204	0.0250
31 H	0.0132	—	—	0.0214	0.0097	0.0149	0.0284
32 H	0.0132	—	—	0.0043	0.0174	0.0148	0.0417
33 H	0.0106	—	—	-0.0019	0.0369	0.0272	0.0269
34 H	0.0106	—	—	0.0169	0.0322	0.0172	0.0541
35 H	0.0105	—	—	0.0300	0.0244	0.0325	0.0635
36 H	0.0105	—	—	0.1902	0.0451	0.0324	0.2278
37 H	0.0106	—	—	-0.0003	0.0376	0.0300	0.0207
38 H	0.0106	—	—	0.0155	0.0482	0.0338	0.0524
39 H	0.0132	—	—	0.0120	0.0084	0.0143	0.0116
40 H	0.0132	—	—	0.0321	0.0474	0.0142	0.1084
41 H	0.0109	—	—	0.0206	0.0196	0.0209	0.0142
42 H	0.0200	—	—	0.0236	0.0312	0.0245	0.0309
43 H	0.0200	—	—	0.0034	0.0150	0.0068	0.0186
44 H	—	-0.1482	-0.1171	-0.1239	-0.1144	-0.1214	-0.1186
45 H	—	-0.1487	-0.1248	-0.129	-0.1143	-0.1208	-0.1219
46 H	—	-0.1518	-0.1323	-0.1363	-0.1273	-0.1406	-0.1240
47 H	—	-0.1284	-0.1256	-0.1461	-0.1272	-0.1475	-0.1295

ⁱ⁾ Los anillos aislados.

ⁱⁱ⁾ La molécula de n-heptano está situada en el centro de los anillos. y

ⁱⁱⁱ⁾ La molécula de n-heptano está cerca de los sitios ácidos respectivos de Lewis/Broesnted de las cavidades.

Tabla 1 (Continuación)

Análisis de cargas de Mulliken para los anillos elegidos:
la silicalita y la zeolita HZSM-5.

Átomo	Las cargas de Mulliken						
	n-hep aislado	Si/Al ₂ = ∞ ⁽ⁱ⁾	Si/Al ₂ =18 ⁽ⁱ⁾	Si/Al ₂ = ∞ ⁽ⁱⁱ⁾	Si/Al ₂ =18 ⁽ⁱⁱ⁾	Si/Al ₂ = ∞ ⁽ⁱⁱⁱ⁾	Si/Al ₂ =18 ⁽ⁱⁱⁱ⁾
48 H	---	-0.1217	-0.0739	-0.1247	-0.0764	-0.1473	-0.0831
49 H	---	-0.1160	-0.0858	-0.1139	-0.0890	-0.1286	-0.0973
50 H	---	-0.1422	-0.2289	-0.0903	-0.2351	-0.1197	-0.2276
51 H	---	-0.1316	-0.2309	-0.0840	-0.2271	-0.1077	-0.2024
52 H	---	-0.1216	-0.1492	-0.1146	-0.1348	-0.1288	-0.1100
53 H	---	-0.1077	-0.1495	-0.114	-0.1489	-0.1275	-0.1350
54 H	---	-0.1253	-0.1242	-0.1036	-0.1138	-0.1132	-0.1001
55 H	---	-0.1314	-0.1200	-0.1012	-0.1150	-0.1043	-0.1091
56 H	---	-0.1224	-0.1750	-0.1593	-0.1566	-0.157	-0.1578
57 H	---	-0.1499	-0.1582	-0.1711	-0.1493	-0.1505	-0.1678
58 H	---	-0.1370	-0.1434	-0.1374	-0.1349	-0.1364	-0.1353
59 H	---	-0.1469	-0.1345	-0.1468	-0.1400	-0.143	-0.1431
60 H	---	-0.1370	-0.1352	-0.1373	-0.1327	-0.1343	-0.1354
61 H	---	-0.1462	-0.1436	-0.1474	-0.1242	-0.1281	-0.1431
62 H	---	-0.1600	-0.1198	-0.1224	-0.1171	-0.1195	-0.1203
63 H	---	-0.1748	-0.1454	-0.1489	-0.1306	-0.1356	-0.1435
64 H	---	---	0.2995	---	0.3135	---	0.1816

ⁱ⁾ Los anillos aislados.

ⁱⁱ⁾ La molécula de n-heptano está situada en el centro de los anillos, y

ⁱⁱⁱ⁾ La molécula de n-heptano está cerca de los sitios ácidos respectivos de Lewis/Broenssted de las cavidades.

Figura 1a. Por otro lado, en la Tabla 2 se reportan los resultados para el análisis de población de Roby-Davidson (RD), el cual se decidió tomar como guía principal en el presente estudio. Esto último, a pesar de que ahora el defecto del análisis de población está en la descripción de las cargas para el silicio y los oxígenos, las cuales contradicen el sentido químico común. Sin embargo, al igual que en el esquema de Mulliken, aunque los valores podrían considerarse incorrectos, se preservan las tendencias químicas y puede lograrse una descripción cualitativa razonable. En este esquema RD el sitio Si7, el cual es vecino del Si17 a través del O15, es el silicio más positivo, con una carga igual a 0.0078. El oxígeno O15 (cuya carga neta es 0.1517) es el átomo de oxígeno menos positivo y está ligado al Si7. En la imagen RD, el Si4 es el átomo de silicio con la carga más negativa -0.2691, y está asociado al átomo de oxígeno O12 (0.2073).

Tomando en cuenta las cargas RD, se reemplazó el átomo Si7 por un átomo de aluminio para generar el anillo modelo de la zeolita HZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al}_2 = 18$), ver Figura 1b. Adicionalmente, se agregó un átomo de hidrógeno para lograr la compensación de carga, al átomo de oxígeno con la menor carga positiva, el sitio O15, el cual está ligado al Si7. Se ha considerado que el átomo de aluminio que es menos electronegativo que el átomo de silicio, prefiere la posición Si7 para ser reemplazado. Este es un criterio no energético para la sustitución. La electronegatividad de Pauling del Al es 1.61 contra 1.90 para el átomo de Si (y 3.44 para el O), y estos valores son 1.83 y 2.28 (y 3.94 para el O) en el esquema de Mulliken-Jaffé (escala de Pauling), correspondientemente [80].

Para tener un mejor criterio para generar el modelo de anillo de la zeolita HZSM-5, sustituyendo un átomo de silicio por un átomo de aluminio, se ha comparado la estabilización por medio del cálculo de la energía total para el modelo. Se sustituyó sin relajación, el átomo de silicio por aluminio en los dos sitios de la silicalita, el Si7 y el Si4, los silicios con la carga más positiva y más negativa, respectivamente, para generar los dos posibles modelos. La sustitución Al7 resultó ser la más estable por 20.927 kcal/mol, que la correspondiente al Al4. Así, la selección del Si7, el silicio menos electronegativo de acuerdo al análisis de población de Roby-Davidson, como el sitio más favorable para la primera sustitución de Si por Al, en el anillo, está de acuerdo con el análisis energético. El análisis energético completo se realiza en el Capítulo 4. Los resultados del Capítulo 4 coinciden con todas las suposiciones

Tabla 2

Análisis de cargas de Roby-Davidson para las cavidades elegidas: la silicalita y la zeolita HZSM-5.

Átomo	Las cargas R-D						
	n-hep aislado	Si/Al ₂ = ∞ ⁽ⁱ⁾	Si/Al ₂ = 18 ⁽ⁱ⁾	Si/Al ₂ = ∞ ⁽ⁱⁱ⁾	Si/Al ₂ = 18 ⁽ⁱⁱ⁾	Si/Al ₂ = ∞ ⁽ⁱⁱⁱ⁾	Si/Al ₂ = 18 ⁽ⁱⁱⁱ⁾
1 Si	—	-0.0467	-0.0479	-0.049	-0.0499	-0.0508	-0.0479
2 Si	—	-0.0332	-0.0320	-0.0378	-0.0383	-0.0347	-0.0328
3 Si	—	-0.2149	-0.0594	-0.2169	-0.0621	-0.0673	-0.0632
4 Si	—	-0.2691	-0.2705	-0.2758	-0.2782	-0.2695	-0.2696
5 Si	—	-0.1962	-0.1976	-0.1998	-0.2015	-0.0684	-0.1953
6 O	—	0.2385	0.1827	0.2333	0.1766	0.1726	0.1795
7 Si	—	0.0078	—	0.0064	—	-0.0035	—
7' Al	—	—	-0.8246	—	-0.8243	—	-0.7648
8 O	—	0.2289	0.2298	0.2296	0.2292	0.228	0.2307
9 O	—	0.2198	0.1945	0.2166	0.1905	0.1319	0.1307
10 O	—	0.2637	0.3944	0.2573	0.3845	0.1624	0.4401
11 Si	—	-0.0440	-0.0430	-0.0439	-0.0447	-0.0451	-0.0432
12 O	—	0.2073	0.2112	0.2028	0.2036	0.2061	0.2094
13 O	—	0.0748	0.0772	0.0682	0.0686	0.0737	0.0769
14 O	—	0.2630	0.2566	0.2608	0.2561	0.2636	0.2622
15 O	—	0.1517	0.4890	0.1504	0.4806	0.1263	0.5022
16 O	—	0.1540	0.1568	0.1517	0.1538	0.1529	0.1566
17 Si	—	-0.0215	-0.0002	-0.0216	0.0025	-0.0271	-0.0078
18 O	—	0.2125	0.2090	0.2100	0.2054	0.1492	0.1994
19 Si	—	-0.0429	-0.0423	-0.0457	-0.0455	-0.0445	-0.0422
20 Si	—	0.0056	-0.0007	0.0030	-0.0034	0.0012	0.0008
21 C	-0.1150	—	—	-0.1136	-0.1094	-0.1143	-0.1078
22 C	-0.0320	—	—	-0.0331	-0.0378	-0.0293	-0.0305
23 C	-0.0359	—	—	-0.0361	-0.0295	-0.0437	-0.0323

ⁱ⁾ Los anillos aislados.

ⁱⁱ⁾ La molécula de n-heptano está situada en el centro de los anillos, y

ⁱⁱⁱ⁾ La molécula de n-heptano está cerca de los sitios ácidos respectivos de Lewis/Bronsted de las cavidades.

Tabla 2 (Continuación)

Análisis de cargas de Roby-Davidson para las cavidades elegidas: la silicalita y la zeolita HZSM-5.

Átomo	Las cargas R-D						
	n-hep aislado	Si/Al ₂ = ∞ ⁽ⁱ⁾	Si/Al ₂ = 18 ⁽ⁱ⁾	Si/Al ₂ = ∞ ⁽ⁱⁱ⁾	Si/Al ₂ = 18 ⁽ⁱⁱ⁾	Si/Al ₂ = ∞ ⁽ⁱⁱⁱ⁾	Si/Al ₂ = 18 ⁽ⁱⁱⁱ⁾
24 C	-0.0373	—	—	-0.0388	-0.0482	-0.0200	0.1377
25 C	-0.0359	—	—	-0.0328	-0.0263	-0.0479	-0.0327
26 C	-0.0320	—	—	-0.0324	-0.0333	-0.0322	-0.0293
27 C	-0.1142	—	—	-0.1143	-0.1113	-0.1144	-0.1109
28 H	0.0273	—	—	0.0297	0.0335	0.0305	0.0375
29 H	0.0283	—	—	0.0255	0.0280	0.0248	0.0337
30 H	0.0283	—	—	0.0326	0.0346	0.0336	0.0379
31 H	0.0243	—	—	0.0276	0.0257	0.0289	0.0336
32 H	0.0243	—	—	0.0289	0.0292	0.0280	0.0424
33 H	0.0228	—	—	0.0325	0.0377	0.0203	0.0311
34 H	0.0228	—	—	0.0275	0.0334	0.0256	0.0431
35 H	0.0236	—	—	0.0335	0.0319	0.0397	0.1249
36 H	0.0236	—	—	0.0343	0.0312	0.0805	-0.0578
37 H	0.0228	—	—	0.0303	0.0345	0.0194	0.0266
38 H	0.0228	—	—	0.0300	0.0354	0.0260	0.0446
39 H	0.0243	—	—	0.0267	0.0253	0.0272	0.0296
40 H	0.0243	—	—	0.0281	0.0363	0.0318	0.0580
41 H	0.0263	—	—	0.0328	0.0329	0.0334	0.0334
42 H	0.0282	—	—	0.0320	0.0347	0.0324	0.0379
43 H	0.0282	—	—	0.0275	0.0310	0.0266	0.0357
44 H	—	-0.0631	-0.0508	-0.0550	-0.0527	-0.0555	-0.0507
45 H	—	-0.0616	-0.0540	-0.0575	-0.0548	-0.0587	-0.0531
46 H	—	-0.0639	-0.0572	-0.0640	-0.0595	-0.0634	-0.0560
47 H	—	-0.0544	-0.0529	-0.0630	-0.0558	-0.0619	-0.0535

ⁱ⁾ Los anillos aislados.

ⁱⁱ⁾ La molécula de n-heptano está situada en el centro de los anillos, y

ⁱⁱⁱ⁾ La molécula de n-heptano está cerca de los sitios ácidos respectivos de Lewis/Bronsted de las cavidades.

Tabla 2 (Continuación)

Análisis de cargas de Roby-Davidson para las cavidades elegidas: la silicalita y la zeolita HZSM-5.

Átomo	Las cargas R-D						
	n-hep aislado	Si/Al ₂ = ∞ ⁽ⁱ⁾	Si/Al ₂ = 18 ⁽ⁱ⁾	Si/Al ₂ = ∞ ⁽ⁱⁱ⁾	Si/Al ₂ = 18 ⁽ⁱⁱ⁾	Si/Al ₂ = ∞ ⁽ⁱⁱⁱ⁾	Si/Al ₂ = 18 ⁽ⁱⁱⁱ⁾
48 H	—	-0.0513	-0.0339	-0.0653	-0.0377	-0.0624	-0.0443
49 H	—	-0.0501	-0.0403	-0.0563	-0.0439	-0.0536	-0.0478
50 H	—	-0.0598	-0.0792	-0.0528	-0.0830	-0.0468	-0.0809
51 H	—	-0.0575	-0.0762	-0.0510	-0.0796	-0.0491	-0.0828
52 H	—	-0.0515	-0.0606	-0.0600	-0.0610	-0.0584	-0.0527
53 H	—	-0.0453	-0.0620	-0.0587	-0.0649	-0.0550	-0.0578
54 H	—	-0.0537	-0.0514	-0.0523	-0.0519	-0.0505	-0.0460
55 H	—	-0.0573	-0.0488	-0.0465	-0.0500	-0.0452	-0.0450
56 H	—	-0.0512	-0.0727	-0.0663	-0.0658	-0.0665	-0.0631
57 H	—	-0.0616	-0.0638	-0.0722	-0.0713	-0.0746	-0.0704
58 H	—	-0.0572	-0.0602	-0.0576	-0.0566	-0.0576	-0.0538
59 H	—	-0.0638	-0.0541	-0.0636	-0.0620	-0.0639	-0.0595
60 H	—	-0.0557	-0.0557	-0.0583	-0.0574	-0.0589	-0.0552
61 H	—	-0.0619	-0.0618	-0.0634	-0.0617	-0.0657	-0.0611
62 H	—	-0.0653	-0.0495	-0.0524	-0.0511	-0.0529	-0.0490
63 H	—	-0.0730	-0.0592	-0.0615	-0.0593	-0.0634	-0.0584
64 H	—	—	0.2612	—	0.2571	—	-0.2173

ⁱ⁾ Los anillos aislados.

ⁱⁱ⁾ La molécula de n-heptano está situada en el centro de los anillos, y

ⁱⁱⁱ⁾ La molécula de n-heptano está cerca de los sitios ácidos respectivos de Lewis/Bronsted de las cavidades.

hechas aquí. El siguiente paso es el estudio de la estructura electrónica para la interacción n-heptano-HZSM-5.

En el caso del modelo de la zeolita HZSM-5 los resultados revelan un claro carácter ácido de Broensted del H64, el cual presenta una carga neta igual a 0.2612, en contraste con los átomos de saturación, los cuales tienen una carga alrededor de -0.06 en promedio. Esto garantiza parcialmente la validación del modelo, en el sentido en el que el único hidrógeno ácido es el H64, mientras que los hidrógenos de saturación presentan otro carácter. Esto generalmente es un problema con los modelos de cúmulos pequeños para las zeolitas, en donde los hidrógenos de saturación pueden llegar a tener carácter ácido y participar en la interacción bajo estudio [81]. Asimismo, el átomo Al7 sustituido con una carga de -0.8242, tiene un menor carácter ácido de Lewis que el Si7 con una carga de 0.0078. La población típica para los átomos de Si en la silicalita es de -0.0855, mientras que este valor promedio es igual a -0.0771 en el modelo de la HZSM-5.

Ahora para el caso donde la molécula de n-heptano está dentro de los anillos $\text{Si}/\text{Al}_2 = \infty$ y $\text{Si}/\text{Al}_2 = 18$, se seleccionó un estado de referencia arbitrario para la reactividad, como aquel donde la especie n-heptano se localiza en el centro del anillo y está en posición perpendicular a él, ver la Figura 2a. La distancia C4-Si/Al7 es igual a 4.48 Å. El análisis energético de estos sistemas es como sigue: primero, se obtuvo una energía enlazante estimada de 0.022 kcal/mol para la molécula de n-heptano en el anillo de silicalita. De manera similar, un valor de 3.568 kcal/mol fue obtenido para la cavidad HZSM-5. Estos valores reflejan una muy pequeña estabilización de la especie en el centro de los anillos. Sin embargo, la molécula de hidrocarburo es ligeramente más estable, cerca de 3.5 kcal/mol, dentro de la cavidad HZSM-5 que dentro de la silicalita. Este es uno de los efectos de la presencia del Al en el anillo. Esto implicaría que la difusión en la silicalita sería mayor que en la zeolita HZSM-5, inhibiendo la posibilidad de reacción en los sitios ácidos de Lewis de la silicalita. Esto concuerda con la evidencia experimental que categoriza a la silicalita como no reactiva, y responsabiliza la actividad de la zeolita HZSM-5 con la presencia de los sitios ácidos de Broensted [1],[27].

Adicionalmente, la molécula de n-heptano se situó en un punto arbitrario cerca del sitio Si/Al7, en el punto en que la distancia C4-Si/Al7 fue igual a 2.92 Å. El único criterio utilizado

fue que la orientación del n-heptano fuera favorable para el ataque del hidrógeno ácido sobre el átomo de carbono central. La distancia de acercamiento se eligió alrededor de 3.0 Å donde se iniciaría la interacción cuántica enlazante. Se encontró que la energía total, con respecto a la geometría de referencia para la reactividad se eleva a 86.84 kcal/mol y a 93.60 kcal/mol para los anillos de silicalita y HZSM-5, respectivamente. Así, hasta esta distancia la barrera para el n-heptano tiene casi la misma altura en ambos tipos de cavidades. Estas fueron las únicas geometrías analizadas en este primer estudio de una molécula y un modelo representativos de las características más significativas de la fase cristalina del catalizador FCC (el modelo de anillo) y la carga de alimentación (la molécula de n-heptano).

3.3 La reactividad.

Ahora, se presenta el análisis de los orbitales moleculares HOMO y LUMO. Se observa que en la cavidad de la silicalita, el HOMO está localizado en la región de los átomos O12-Si4-O14, con la contribución más grande sobre los átomos de oxígeno y con una contribución pequeña sobre el átomo Si4, tal como se muestra en la Figura 4a. En este punto es importante notar que existe una gran contribución del HOMO sobre los átomos de hidrógeno de saturación. Esto es claramente uno de los defectos de la aproximación de cúmulos en la descripción de la estructura electrónica de este material. Este efecto de borde podría corregirse de dos maneras. Completando la capa de valencia de los sitios tetrahédicos y después saturando nuevamente con hidrógeno, tal como se hace con el modelo del Capítulo 4, o incluyendo la siguiente capa de sitios tetrahédicos. Sin embargo, estos resultados son, en general, consistentes con las poblaciones RD, las cuales indican que el Si4 es el átomo de silicio con la carga más negativa. Por tanto, este sitio podría considerarse como el centro nucleofílico del anillo, el así llamado sitio básico de Lewis. Por otro lado, el LUMO está situado alrededor de los átomos O10-Si7-O15(H64), y presenta contribuciones importantes sobre estos tres átomos. Como se dijo arriba, se encontró que el Si7 es el silicio con la carga más positiva. Entonces esta triada puede indentificarse como un ácido de Lewis o centro electrofílico. Además, este es también el sitio donde se situará el hidrógeno ácido, es decir el sitio ácido de Broensted. En esta cavidad de silicalita la separación HOMO-LUMO es igual

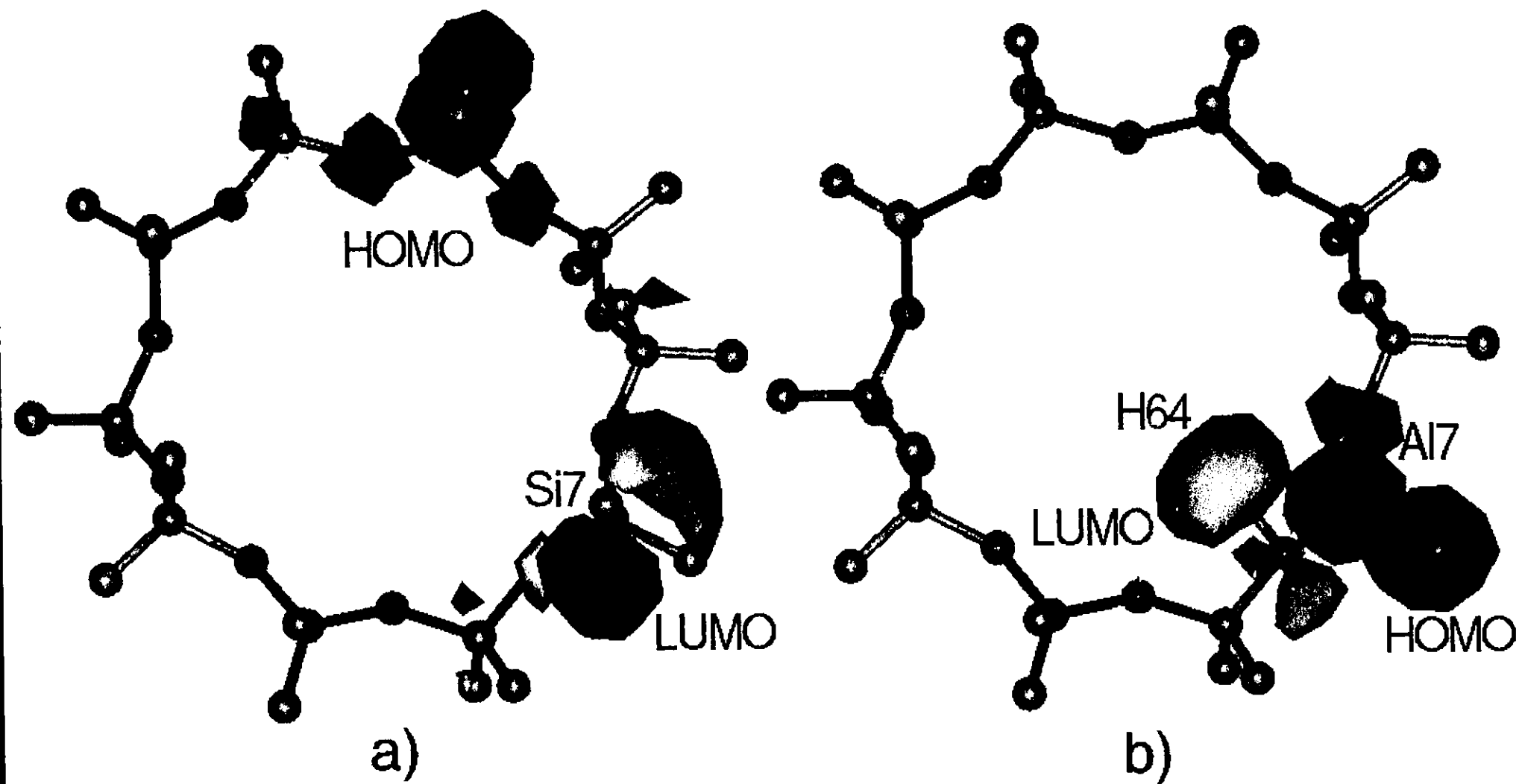


Figura 4. HOMO y LUMO para (a) la estructura de la silicalita y (b) la estructura de la zeolita HZSM-5.

a 6.35 eV, ver la Tabla 3. De esta manera el análisis hecho a priori, concuerda con todos los resultados de la energética y de la estructura electrónica. Un aspecto relevante es que el sitio ácido de Broensted para la zeolita HZSM-5, se genera en la región correspondiente del sitio ácido de Lewis de la silicalita.

Para el caso del modelo de la zeolita HZSM-5 el HOMO está en la región de los átomos O10-Al7 con su contribución más grande sobre el O10, y el LUMO está localizado alrededor de Al7-O15-H64, con su contribución mayor sobre los átomos O15 e H64, ver la Figura 4b. Aquí, se presenta nuevamente el efecto de borde en la descripción de este aspecto de la estructura electrónica, los hidrógenos de saturación tienen una participación importante en los orbitales moleculares. Sin embargo, el sitio ácido de Broensted y su localización es consistente con el análisis de población mencionado arriba. Nótese que en esta cavidad, HZSM-5, el HOMO y el LUMO están situados en la misma región del anillo. Este es uno de los efectos electrónicos producidos por la presencia del átomo de aluminio. Asimismo, es también notable que el Si7, en la silicalita, tenga una carga de 0.0078, mientras que el Al7, en la zeolita HZSM-5, tenga una carga de -0.8246, convirtiéndose en el sitio con la mayor carga negativa. Otra consecuencia, es que en la HZSM-5, la separación HOMO-LUMO de 2.96 eV, disminuye en comparación con la de la silicalita, haciendo al sistema más reactivo.

El hecho de que los orbitales HOMO y LUMO para la zeolita HZSM-5 estén espacialmente muy próximos entre sí, es una característica sobresaliente para este sistema, ya que en una misma región del modelo quedan comprendidas las propiedades ácido-base de Lewis y ácidos de Broensted. Esto es particularmente importante en los mecanismos de donación-retrodonación de carga. En especial para el caso de la activación de hidrocarburos en zeolitas, esto facilita la comprensión del intercambio de hidrógeno zeolita-olefina, o zeolita-aromático, demostrada experimentalmente mediante el intercambio isotópico con hidrocarburos deuterados [27],[82].

Para el estado de referencia de la reactividad, de la silicalita + n-heptano, el HOMO está localizado sobre la molécula de n-heptano, mientras que el LUMO está sobre los átomos O15-Si7-O10, como se muestra en la Figura 5a, siendo esta triada entonces, el sitio más favorable para la reacción. Estos resultados sugieren que el n-heptano podría interactuar con el anillo sobre este sitio ácido de Lewis y que podría haber una transferencia de carga

Tabla 3

Energías y diferencias HOMO-LUMO para todos los sistemas estudiados.

Sistema	HOMO	LUMO	$ \Delta E $
	eV		
A	-6.62	0.94	7.57
B	-6.58	-0.23	6.35
C	-6.33	-0.28	6.05
D	-5.26	-0.41	4.85
E	-5.37	-2.41	2.96
F	-5.27	-1.88	3.40
G	-5.12	-0.44	4.68

(A) La molécula de n-heptano.

(B) el modelo estructural del anillo de silicalita.

(C) el modelo estructural del anillo de silicalita + la molécula de n-heptano en el centro del anillo.

(D) el modelo estructural del anillo de silicalita + la molécula de n-heptano cerca del sitio ácido de Lewis (O15-Si7),

(E) el modelo estructural del anillo de HZSM-5.

(F) el modelo estructural del anillo de HZSM-5 + la molécula de n-heptano en el centro del anillo. and

(G) el modelo estructural del anillo de HZSM-5 + la molécula de n-heptano cerca del sitio ácido de Broensted (H41-O15-Al7).

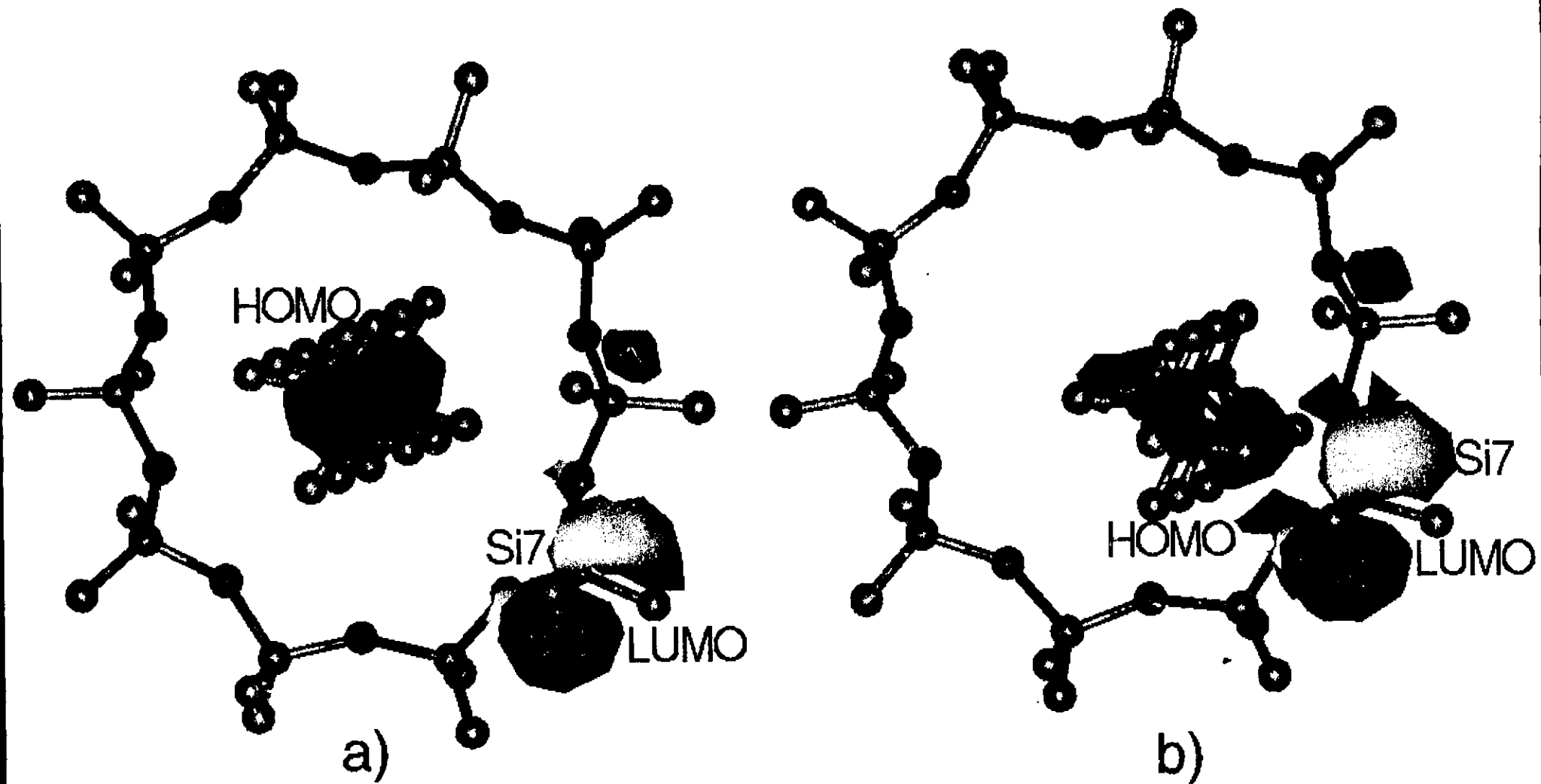


Figura 5. HOMO y LUMO para la estructura de la silicalita con (a) n-heptano al centro y (b) cerca del sitio ácido Lewis .

desde la molécula de hidrocarburo hacia el anillo modelo, como es esperado. Es decir, como ya se mencionó, el proceso de refinación es oxidativo y consiste en la remoción de carbón del gasóleo, para disminuir la relación C/H total. Sin embargo, es claro que esta interacción no está favorecida y esto puede atribuirse tanto a una baja acidez tipo Lewis del Si7 y a una baja basicidad del n-heptano. Ahora, para el caso cuando la molécula se aproxima al sitio ácido de Lewis, como se muestra en la Figura 5b, el HOMO se comparte entre este sitio ácido de Lewis, O15-Si7-O10, y la especie n-heptano: mientras que el LUMO se mantiene sólo en el anillo. En este caso, la separación HOMO-LUMO es 6.05 eV, cuando la molécula de n-heptano está en el centro y esta separación disminuye a 4.85 eV, cuando el hidrocarburo está cerca del sitio ácido de Lewis.

Para el caso del sistema HZSM-5 + n-heptano, se encontró que ambos HOMO y LUMO, en el estado de referencia para la reactividad, están localizados alrededor de la región O15-Al7-O10, ver la Figura 6a. Esto contribuye a la validación de esta geometría como el estado de referencia para la reactividad, puesto que la presencia del n-heptano, no modifica sustancialmente la estructura electrónica del anillo. Como en el caso de la HZSM-5 sola, esto es debido principalmente a los efectos electrónicos producidos por la presencia del aluminio, el cual se ha convertido en el sitio con la mayor carga negativa, como ya se discutió. Nótese que el LUMO está ligeramente compartido con el n-heptano, en la región del átomo central C4, y que la diferencia HOMO-LUMO ha disminuido a 3.40 eV, en contraste con 6.05 eV, cuando el aluminio está ausente. De esta manera, los resultados sugieren un aumento de la reactividad por la presencia del átomo de aluminio en el sistema zeolítico, en contraste con la silicalita. Ahora, al mover el n-heptano desde el centro del anillo, hacia el sitio ácido de Brønsted, ver la Figura 6b, la separación HOMO-LUMO aumenta a 4.68 eV. Se podría considerar que esta aproximación es aún más favorable para la reactividad, que para el caso de la silicalita, donde este valor es de 4.85 eV.

Este último resultado, junto con el análisis de energía, sugiere por un lado que la geometría no es la adecuada para la activación, y al mismo tiempo que deberían intentarse diferentes estrategias a la empleada en esta etapa, para la elucidación de la activación de las parafinas. Debido a que la optimización de geometría ha resultado impracticable aquí, tanto por el tamaño del sistema, como a los posibles defectos del programa empleado. Esta

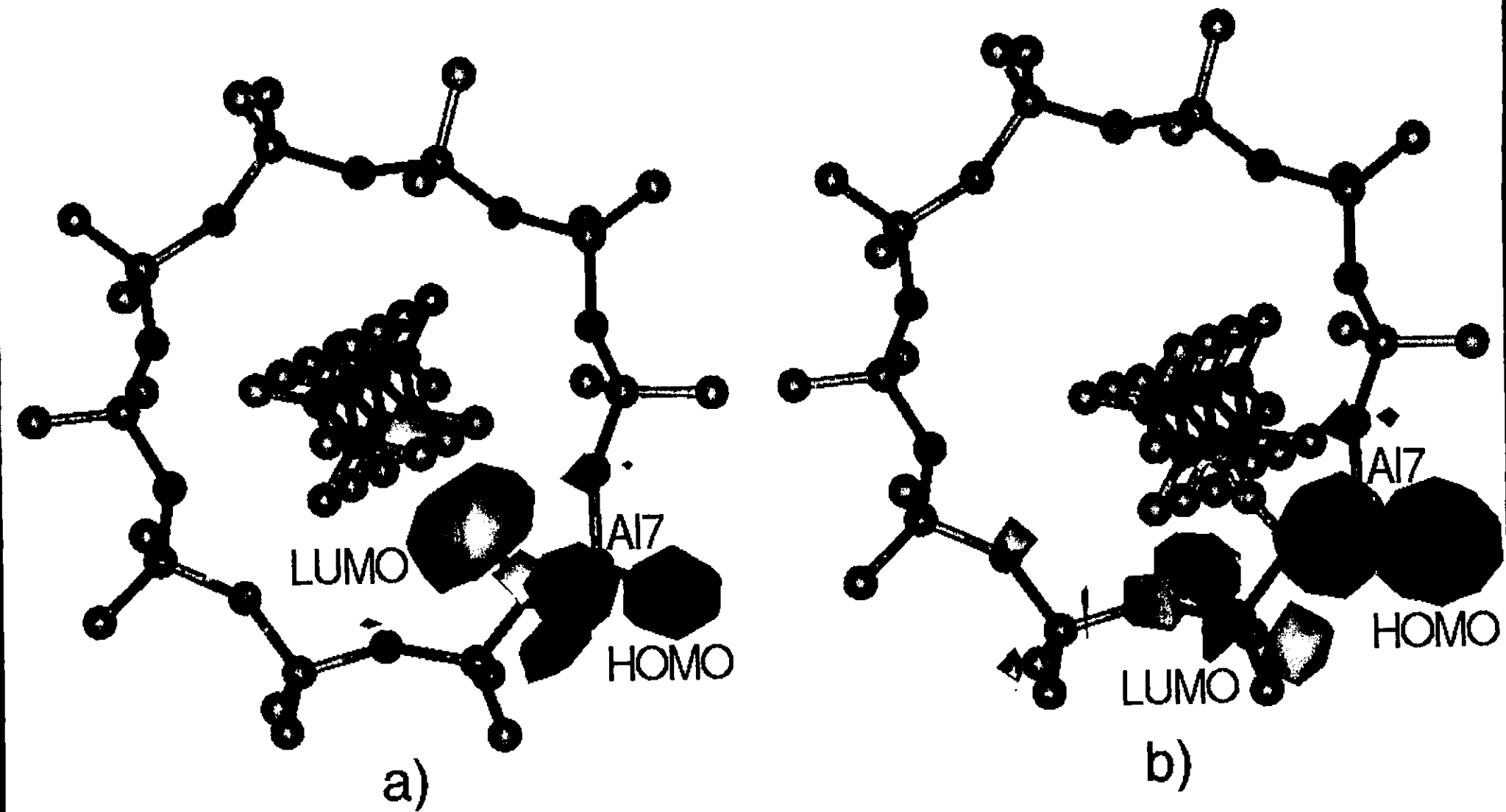


Figura 6. HOMO y LUMO para la estructura de la zeolita HZSM-5 con (a) n-heptano al centro y (b) cerca del sitio ácido Brønsted.

conclusión se obtiene de que un sistema semejante, HZSM-5-benceno [83], se logro optimizar con el programa DMOL. Sin embargo, el tiempo de cómputo utilizado fue muy grande. La estrategia más prometedora es la de dinámica molecular ab initio, que se está empezando a intentar para este sistema reactivo. Asimismo, se debe explorar con mayor detalle toda la zona del anillo, el cual podría quedar comprendido en la definición del sitio catalíticamente activo, y no sólo la región de sitio ácido. Esto último, debido al tamaño de la molécula considerada.

En conclusión, a partir de los resultados para esta etapa inicial de este estudio, resumidos en la Tabia 3, los efectos electrónicos del aluminio dentro de la estructura del anillo. producen que las separaciones HOMO-LUMO para los diferentes sistemas sean más pequeñas que para la estructura del anillo sin aluminio. Los resultados sugieren que la reactividad para estos sistemas aumenta debido a la presencia del aluminio, lo cual esta de acuerdo con la evidencia experimental. Además, de que se ha caracterizado la estructura electrónica para un anillo completo, el cual representa la cavidad zeolítica, y para la interacción con una molécula también representativa de la carga de alimentación. Esto no se ha reportado en la literatura hasta ahora.

3.4 Las distribuciones de carga.

Aún y cuando la carga en los sitios atómicos no sea un observable mecánico cuántico y no exista ninguna metodología confiable para determinarla, la comprensión que se logra al analizarla es tan impresionante (y a veces tan errónea), que se continuará utilizando por mucho tiempo. En este sentido, se incluye en el presente análisis las cargas de Roby-Davidson, ya que, a pesar de algunos defectos, proporcionan la visión más consistente y útil (y tal vez la menos errónea), para la descripción de las especies carbocatiónicas que se supone se forman dentro de las zeolitas. Ahora, se describe primero, el análisis de población del n-heptano cuando está aislado, después cuando está en el centro del anillo y finalmente cuando está cerca del sitio ácido de Lewis para la silicalita y al sitio ácido de Broensted para la HZSM-5. Se discute primero la representación de Mulliken y después la de Roby-Davidson.

La carga de los átomos de carbono, cuando la molécula de n-heptano está aislada, varían

de -0.0195, en el centro de la molécula, a -0.0209 en los extremos de la cadena. En las Tablas 4 y 5 se presentan un resumen de las poblaciones para la molécula de n-heptano. Los átomos de hidrógeno, por otro lado, tienen cargas alrededor de 0.0136. Cuando la molécula está en el centro del anillo de la silicalita la carga de los átomos de carbono varía ahora de -0.1886 a -0.0166, desde el centro hacia los extremos. En este caso, los hidrógenos tienen cargas alrededor de 0.0204. Aquí se puede observar un cierto grado de polarización de la molécula de n-heptano dentro del anillo modelo de silicalita. Se debe volver a enfatizar en este punto, que una polarización tal, para una molécula del tamaño del n-heptano, no hubiese sido tan clara si el modelo no fuera el del anillo completo. Se puede sugerir que esta polarización es debida al campo electrostático de la estructura cristalina de la zeolita, el cual puede considerarse representado en este modelo de anillo.

Para el caso de la HZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al}_2 = 18$), la carga varía de -0.1441 en el centro hasta -0.0233 en los extremos. Entonces, aquí se tiene una polarización mayor sobre la molécula del hidrocarburo debido a la presencia del átomo de aluminio. Esto, podría asociarse a la distorsión que en el campo electrostático causa la presencia del átomo de aluminio. Una vez más, esto puede considerarse como uno de los efectos que el confinamiento de la molécula de hidrocarburo sufre dentro de las cavidades zeolíticas, dando lugar a una especie ya no en su estado basal, sino activada por el ambiente químico del anillo. Para este caso los átomos de hidrógeno también tienen una carga alrededor de 0.0482. Se puede decir que aún en el modelo del estado de referencia para la reactividad, el efecto del átomo de aluminio es suficientemente grande sobre la molécula de n-heptano, puesto que ha promovido la disminución de los valores negativos de la carga del carbono central.

Cuando la molécula de n-heptano está cerca del sitio ácido de Lewis, para el caso del anillo de silicalita, la carga del C4 en el centro es -0.0835, mientras que el resto de los átomos de carbono tienen cargas que varían entre -0.0654, -0.0636 y -0.0243. Estos resultados indican que los átomos de carbono están lejos de adquirir el carácter carbocatiónico, aún y cuando hay una fuerte polarización de la densidad electrónica en el n-heptano. Para este caso, los hidrógenos también tienen una carga alrededor de 0.0255, pero el sitio H36 tiene 0.1902. En el caso de la HZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al}_2 = 18$), la carga del C4 es -0.1339, mientras que el resto de los átomos de carbono tienen los siguientes valores típicos -0.0108, -0.1167 y -0.0172. Aunque

Tabla 4

Análisis de cargas de Mulliken para el n-heptano.

Átomo	Las cargas de Mulliken				
	n-hep aislado ⁽ⁱ⁾	Si/Al ₂ = ∞ + n-hep ⁽ⁱⁱ⁾	Si/Al ₂ = 18 + n-hep ⁽ⁱⁱ⁾	Si/Al ₂ = ∞ + n-hep ⁽ⁱⁱⁱ⁾	Si/Al ₂ = 18 + n-hep ⁽ⁱⁱⁱ⁾
21 C	-0.0209	-0.0166	-0.0233	-0.0243	-0.0172
22 C	-0.0541	-0.0723	-0.0802	-0.0636	-0.1167
23 C	-0.0243	-0.0319	-0.0515	-0.0654	-0.0108
24 C	-0.0195	-0.1886	-0.1441	-0.0835	-0.1339
25 C	-0.0246	-0.0315	-0.0613	-0.0728	-0.0074
26 C	-0.0540	-0.0957	-0.0848	-0.0672	-0.1150
27 C	-0.0212	-0.0176	-0.0275	-0.0272	-0.0192
28 H	0.0112	0.0157	0.0254	0.0154	0.0282
29 H	0.0200	0.0036	0.0119	0.0064	0.0190
30 H	0.0200	0.0204	0.0246	0.0204	0.0250
31 H	0.0132	0.0214	0.0097	0.0149	0.0284
32 H	0.0132	0.0043	0.0174	0.0148	0.0417
33 H	0.0106	-0.0019	0.0369	0.0272	0.0269
34 H	0.0106	0.0169	0.0322	0.0172	0.0541
35 H	0.0105	0.0300	0.0244	0.0325	0.0635
36 H	0.0105	0.1902	0.0451	0.0324	0.2278
37 H	0.0106	-0.0003	0.0376	0.0300	0.0207
38 H	0.0106	0.0155	0.0482	0.0338	0.0524
39 H	0.0132	0.0120	0.0084	0.0143	0.0116
40 H	0.0132	0.0321	0.0474	0.0142	0.1084
41 H	0.0109	0.0206	0.0196	0.0209	0.0142
42 H	0.0200	0.0236	0.0312	0.0245	0.0309
43 H	0.0200	0.0034	0.0150	0.0068	0.0186

ⁱ⁾ La molécula de n-heptano está aislada.

ⁱⁱ⁾ La molécula de n-heptano está situada en el centro de los anillos, y

ⁱⁱⁱ⁾ La molécula de n-heptano está cerca de los sitios ácidos respectivos de Lewis/Broesnted de las cavidades.

Tabla 5

Análisis de cargas de Roby-Davidson para el n-heptano.

Las cargas R-D					
Átomo	n-hep aislado ⁽ⁱ⁾	Si/Al ₂ = ∞ + n-hep ⁽ⁱⁱ⁾	Si/Al ₂ = 18 + n-hep ⁽ⁱⁱ⁾	Si/Al ₂ = ∞ + n-hep ⁽ⁱⁱⁱ⁾	Si/Al ₂ = 18 + n-hep ⁽ⁱⁱⁱ⁾
21 C	-0.1150	-0.1136	-0.1094	-0.1143	-0.1078
22 C	-0.0320	-0.0331	-0.0378	-0.0293	-0.0305
23 C	-0.0359	-0.0361	-0.0295	-0.0437	-0.0323
24 C	-0.0373	-0.0388	-0.0482	-0.0200	0.1877
25 C	-0.0359	-0.0328	-0.0263	-0.0479	-0.0327
26 C	-0.0320	-0.0324	-0.0333	-0.0322	-0.0293
27 C	-0.1142	-0.1143	-0.1113	-0.1144	-0.1109
28 H	0.0273	0.0297	0.0335	0.0305	0.0375
29 H	0.0283	0.0255	0.0280	0.0248	0.0337
30 H	0.0283	0.0326	0.0346	0.0336	0.0379
31 H	0.0243	0.0276	0.0257	0.0289	0.0336
32 H	0.0243	0.0289	0.0292	0.0280	0.0424
33 H	0.0228	0.0325	0.0377	0.0203	0.0311
34 H	0.0228	0.0275	0.0334	0.0256	0.0431
35 H	0.0236	0.0335	0.0319	0.0397	0.1249
36 H	0.0236	0.0343	0.0312	0.0805	-0.0578
37 H	0.0228	0.0303	0.0345	0.0194	0.0266
38 H	0.0228	0.0300	0.0354	0.0260	0.0446
39 H	0.0243	0.0267	0.0253	0.0272	0.0296
40 H	0.0243	0.0281	0.0363	0.0318	0.0580
41 H	0.0263	0.0328	0.0329	0.0334	0.0334
42 H	0.0282	0.0320	0.0347	0.0324	0.0379
43 H	0.0282	0.0275	0.0310	0.0266	0.0357

ⁱ⁾ La molécula de n-heptano está aislada.

ⁱⁱ⁾ La molécula de n-heptano está situada en el centro de los anillos. y

ⁱⁱⁱ⁾ La molécula de n-heptano está cerca de los sitios ácidos respectivos de Lewis/Broesnted de las cavidades.

la presencia del aluminio ha inducido grandes diferencias en la estructura electrónica del sistema, no se ha producido un cambio sustancial en la situación para la descripción de la formación de la especie carbocatiónica. Para este caso, los hidrógenos del hidrocarburo presentan un valor de carga promedio de 0.0482, pero el H36 tiene 0.2278. Comparando la población sobre los hidrógenos, se tiene que la formación de la especie carbocatiónica es más favorable en la silicalita que en la HZSM-5. Esto es la formación de las especies carbenio sería realizada a través de la abstracción de un hidruro de la especie n-heptano.

En este punto hay dos aspectos relevantes, en primer lugar, la incapacidad del análisis de población de Mulliken en la descripción de este tipo de sistemas. Aún y cuando la interacción no sea energéticamente favorable, debido al balance de fuerzas ácido-base, sí la molécula alcanzara esta proximidad al sitio de Broensted, las poblaciones de carga deberían indicar la posibilidad de la formación del estado carbocatiónico en la molécula de hidrocarburo. Esto último es lo que se observa con el análisis de Roby-Davidson, descrito más adelante. Por otro lado, la tendencia hacia una mayor reactividad en la silicalita, lo cual es contrario a la evidencia experimental y teórica aquí descrita. Sin embargo, los resultados también sugieren que si la saturación fuera sellada de otra manera y no con hidrógeno, por ejemplo con La^{3+} , tal y como se hace con la zeolita HY [1], [8] la acidez Lewis del sitio del aluminio podría ser lo suficientemente grande como para producir la abstracción de hidruro del n-heptano.

Las cargas de Roby-Davidson para los átomos de carbono, cuando la molécula de n-heptano está aislada, varía de -0.0320 a -0.1150. En particular, el carbono C4 del centro, tiene una carga de -0.0373. Los átomos de hidrógeno tienen una carga desde 0.0228 hasta 0.0283. Cuando la molécula de hidrocarburo está en el centro del anillo de la silicalita, las cargas de los átomos de carbono varían ahora de -0.0324 a -0.1143, y el carbono en el centro tiene -0.0388. En este caso los hidrógenos adquieren una carga muy pequeña: de 0.0255 a 0.0343. Estos cambios menores apuntan a validar esta geometría como una referencia apropiada para los estudios de reactividad. En el caso de la HZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al}_2 = 18$), la carga varía de -0.0263 a -0.1113, con el carbono central con -0.0482. Para este caso los átomos de hidrógeno también presentan una carga pequeña de 0.0253 a 0.0377. En este caso también para el estado de mínima reactividad, se puede observar que uno de los efectos que la cavidad zeolítica produce sobre la molécula de n-heptano, es una ligera redistribución

de la carga electrónica sobre toda la molécula, desde los átomos de hidrógeno hacia los de carbono.

Cuando la molécula de n-heptano está cerca de la región del sitio ácido de Lewis, del anillo de la silicalita, la carga del carbono C4 en el centro es -0.0200, mientras que los otros átomos de carbono presentan variaciones de carga de -0.0293 a -0.1144. Aquí se observa la tendencia a la formación de la especie carbocatiónica y también cómo la polarización de carga hacia los extremos se refuerza, al compararlo con el caso cuando el hidrocarburo está en el centro del anillo. En este sistema n-heptano-zeolita, los átomos de hidrógeno tienen una carga promedio de 0.032. Volviendo al caso de la HZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al}_2 = 18$), la carga de C4 es 0.1877, mientras que los otros carbonos tienen valores típicos de carga entre -0.0323, -0.0305 y -0.1078. Los hidrógenos presentan un valor promedio de 0.037, pero el H ligado al C4 tiene 0.058 unidades. Nótese en este caso que la tendencia hacia la formación de la especie carbocatiónica está altamente exacerbadada, con respecto a la silicalita. De hecho, la presencia del carbocation emerge de una manera más clara, debido evidentemente a los efectos electrónicos del Al en la cavidad zeolítica. El hidrógeno ácido sufre un cambio fuerte de 0.257 a -0.217, deja de ser ácido, cuando se comparan los estados de referencia y cercano en la HZSM-5. De esta manera, el análisis de población de Roby-Davidson presenta, en principio, una mejor aproximación hacia la descripción de la formación de los intermediarios de reacción para la desintegración catalítica en zeolitas. Aquí debe enfatizarse nuevamente el carácter controversial del análisis de población. El esquema de Mulliken presenta incongruencias en la descripción de la formación del carbocación y el esquema de RD presenta incongruencias en la descripción del anillo zeolítico. Sin embargo, es posible racionalizar los aspectos químicos básicos de esta interacción n-heptano-zeolita HZSM-5, a través de la comparación de estas dos aproximaciones al análisis de población.

3.5 Consideraciones finales.

De esta manera, se ha logrado iniciar el análisis de la interacción de la molécula de n-heptano con la zeolita HZSM-5. Conviene volver a resaltar que este es el primer intento del estudio de la interacción hidrocarburo-zeolita, en el que se conjugan varios elementos que

no se habían considerado hasta la fecha. Este es el primer reporte [77], en el que se estudia una molécula de hidrocarburo, el n-heptano, considerada como representativa del gasóleo de alimentación al proceso de la desintegración catalítica para la producción de gasolina [6].

Asimismo, aún y cuando los modelos de anillo, han sido usados antes [21] ningún estudio con una molécula de hidrocarburo tan grande ha sido reportado a la fecha, y continúa siendo común que la discusión sobre el efecto del sitio ácido de Broensted sobre la activación de los hidrocarburos se haga con modelos constituidos por tres o cuatro sitios tetrahédricos, representando a la zeolita [42],[43],[41]. En estas referencias es notable el énfasis sobre la activación de alquenos, los cuales son mucho más reactivos (más básicos) que los alcanos, cuando el mayor interés sigue siendo la comprensión de la activación de las parafinas, el componente más representativo del gasóleo de alimentación [6]. Es claro que la baja reactividad de los alcanos, debido a su baja basicidad, ha producido resultados poco relevantes en los estudios teóricos de la interacción parafina-zeolita. Esto sugiere en principio, un mecanismo de reacción diferente, en el cual el hidrógeno ácido de la zeolita jugaría un papel secundario, al menos para la zeolita HZSM-5 con esta relación $\text{Si}/\text{Al}_2 = 18$. Otro de los aspectos sobresalientes en este trabajo es la utilización del análisis de población de Roby-Davidson para la determinación de la variación de las cargas en el n-heptano reactivo.

Por otra parte, deben considerarse las limitaciones inherentes, tanto en el modelo, la metodología, los programas y los sistemas utilizados que han impedido completar este estudio, tanto en la determinación de una conformación adsorbida estable, como en la determinación de un estado activado. Aunque se ha logrado estudiar un sistema de tamaño representativo, y a pesar de que el gran tamaño de este modelo ha provocado que no se haya logrado realizar optimizaciones de geometría, los resultados obtenidos pueden considerarse valiosos en la elucidación de este tipo de interacciones.

El aumento de la energía al ir del estado de referencia para la reactividad al estado donde el n-heptano está cerca del sitio ácido, indica que tal vez para las parafinas no exista una interacción directa con el hidrógeno ácido. Un argumento plausible es que alguna otra conformación del n-heptano corresponda a una energía menos repulsiva, pero a partir de los estudios preliminares, no reportados aquí, tales como los estudios con aproximaciones semiempíricas como la del método ZINDO, nunca se logró una conformación estable cerca

del sitio ácido. Estos estudios preliminares no se reportan ya que no se lograban estados o conformaciones químicamente correctas. Sin embargo, en todos estos estudios era clara la tendencia del n-heptano a alejarse del sitio ácido.

Por otra parte, aún y cuando no se pueda asociar el hidrógeno ácido con la activación de parafinas en la zeolita HZSM-5, su presencia, originada por la sustitución de un silicio por un aluminio, y asimismo la presencia del aluminio, identificada con la presencia de acidez tipo Lewis, resulta crucial para la interacción n-heptano-zeolita, tal y como se mostró anteriormente. Cuando el aluminio no se encuentra en el anillo, los efectos de éste sobre la estructura electrónica del n-heptano son despreciables. En los análisis preliminares con los métodos semiempíricos, la ausencia del Al ocasionaba la expulsión del hidrocarburo del anillo de la zeolita.

Un hecho importante que no se debe olvidar es que en el sistema real deben existir más moléculas de alcano en el interior de la zeolita, es decir, otro efecto a considerar es el de la concentración. Este efecto de la concentración podría ser más significativo de lo que se ha supuesto hasta la fecha y provocar la participación directa del hidrógeno ácido en la interacción alcano-zeolita HZSM-5. Por ejemplo, en el caso de la activación de metanol [41], se ha encontrado que la interacción de una sola molécula de metanol no captura el hidrógeno ácido, y es cuando en la cavidad de la HZSM-5 están presentes dos moléculas de metanol que una de ellas finalmente captura el hidrógeno ácido. Por supuesto, este no tiene que ser el caso del n-heptano, sin embargo, el efecto de la concentración no debería pasar desapercibido en los estudios subsecuentes.

Capítulo 4

El efecto del ambiente cristalino de la zeolita sobre la interacción n-heptano-HZSM-5.

4 Los efectos del embebimiento sobre la interacción n-heptano-HZSM-5.

4.1 El sitio activo modelo.

Ahora, en este Capítulo se presentan los resultados del estudio llevado a cabo para diferentes cocientes $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Si/Al_2) de la zeolita HZSM-5 que interactúa con la molécula de n-heptano [84]. En primer lugar, se elige una estructura de anillo constituida por 10-sitios tetrahédricos, como modelo de la zeolita HZSM-5. Esta es la región que se trata completamente con mecánica cuántica (QM). En el Capítulo 3 se reportó que este anillo es un buen candidato para representar el sitio catalíticamente activo de la zeolita HZSM-5. De la misma manera, la geometría corresponde a una cavidad estructural, como la observada en el sistema real. Las Figuras 1 y 2, muestran esta cavidad. Los parámetros estructurales usados, las distancias interatómicas y los ángulos de enlace son los de la estructura cristalina de la zeolita [78]. Para los propósitos de determinar los efectos del ambiente, la cavidad está ahora embebida en la estructura cristalina de la zeolita. Los efectos de los alrededores, se aproximan mediante las técnicas de la mecánica molecular (MM). En particular, se ha empleado la metodología QM/MM del paquete INSIGHTII [60],[62].

La energía total MM se calcula mediante la técnica del campo de fuerza, la cual depende sólo de las posiciones nucleares. Una primera aproximación, consiste en considerar que la interacción entre el modelo molecular o región QM y su ambiente puede representarse exclusivamente por medio de la mecánica molecular. Esto es lo que se llama el embebimiento mecánico, y significa que el ambiente no tiene efecto directo sobre la distribución electrónica de la región QM. Sin embargo, en el siguiente nivel de aproximación, si el Hamiltoniano MM contiene una descripción de las interacciones de Coulomb, lo cual se hace generalmente a través del uso de cargas puntuales centradas en los átomos, entonces es posible transferir estas interacciones al Hamiltoniano mecánico cuántico. De esta manera, uno puede tomar en cuenta la polarización electrónica de la densidad de carga dentro del sistema QM, debido a la presencia del potencial electrostático del ambiente. Esto es lo que se conoce como el

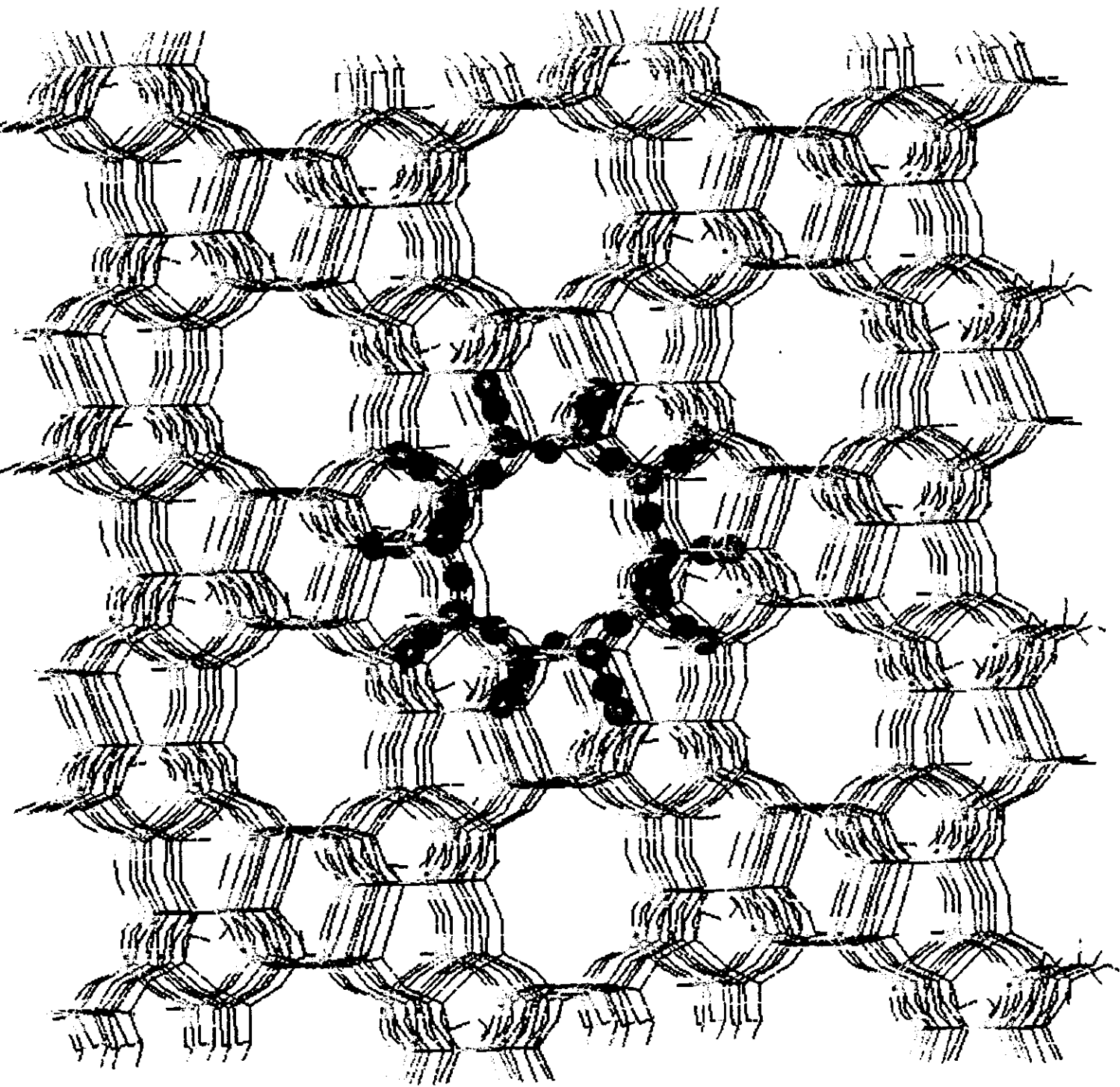


Figura 1. Modelo de anillo de 10-sitios tetrahédricos embebido en la estructura de la silicalita.

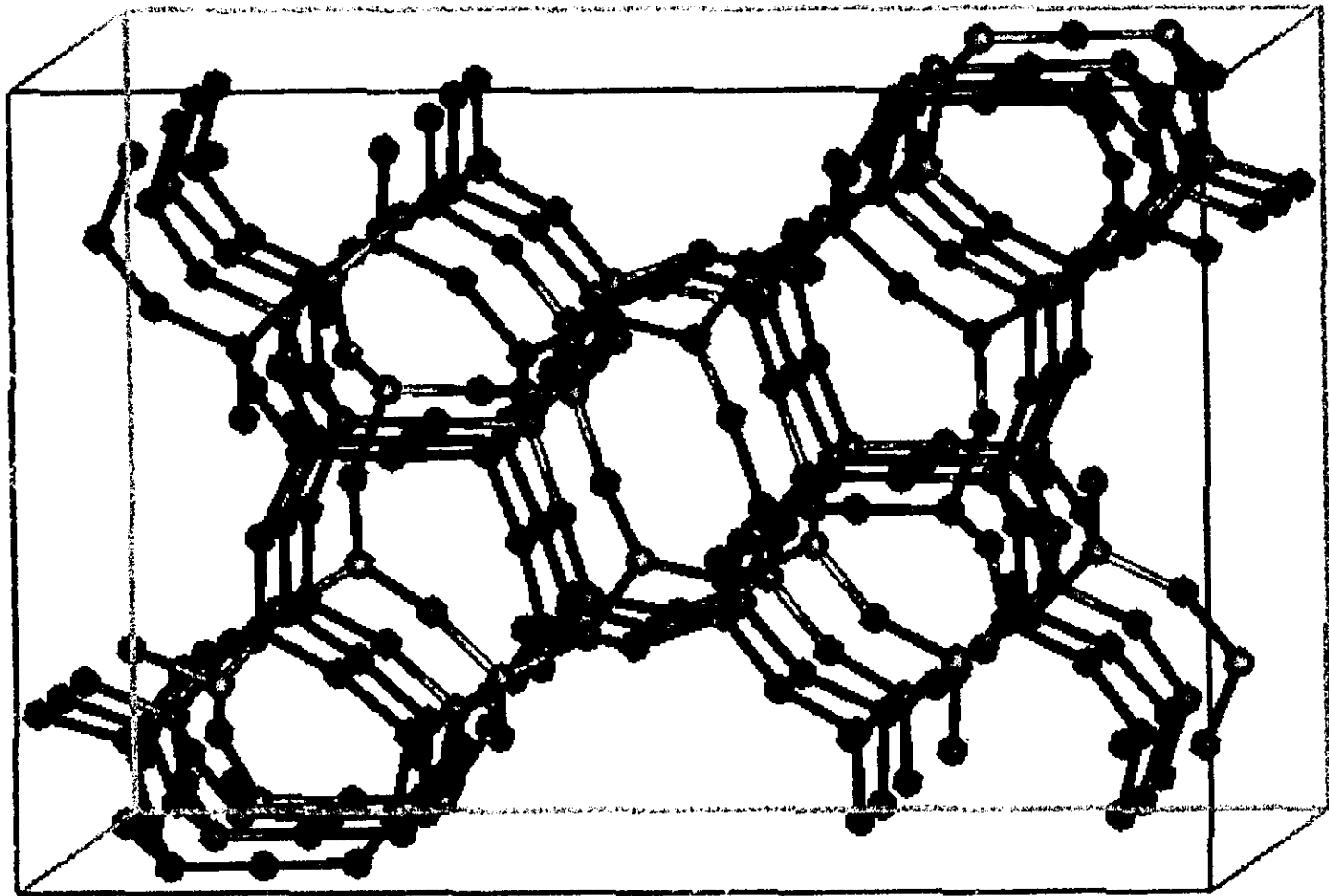


Figura 1b. Celda unitaria de la zeolita ZSM-5 (Silicalita), constituida por 288 átomos. Grupo puntual Pnma.

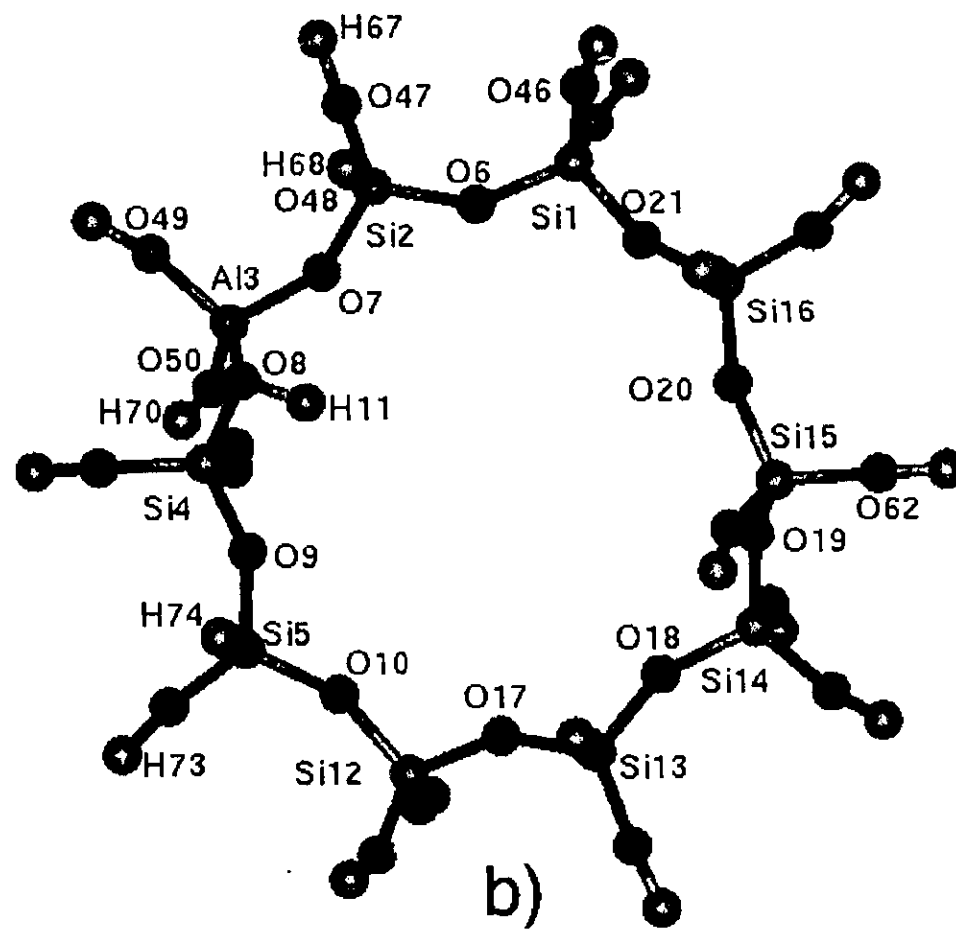
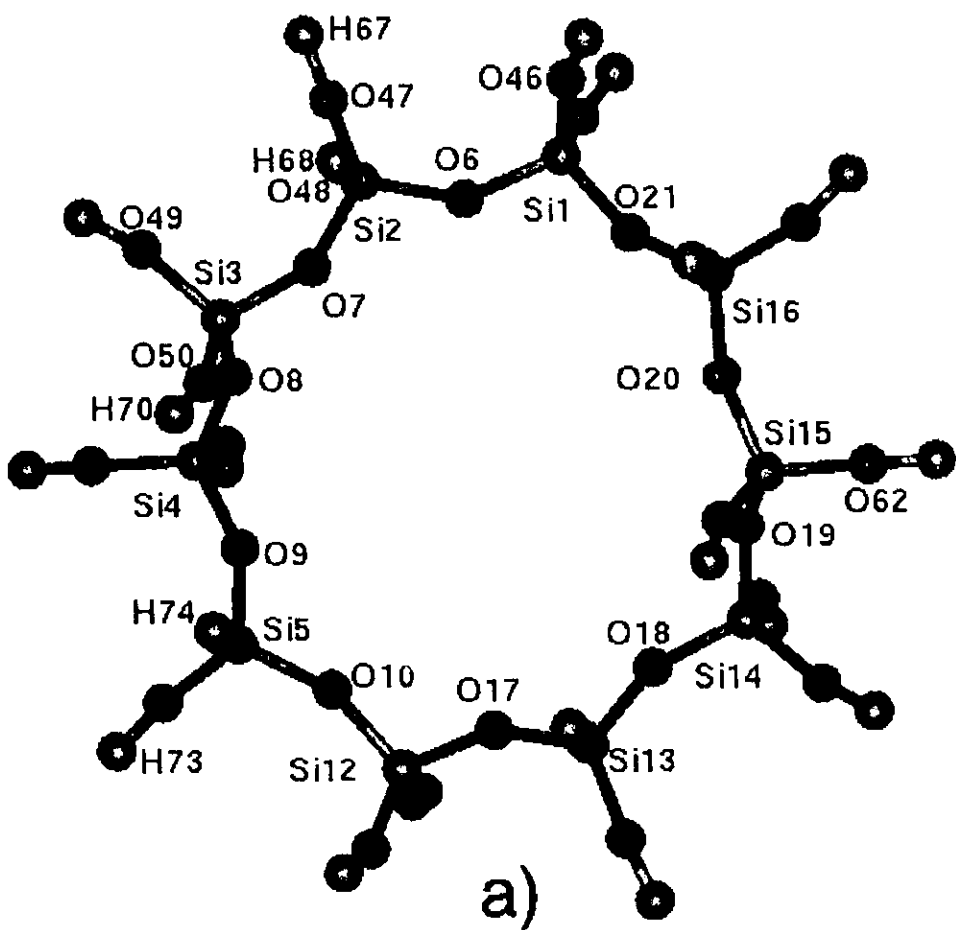


Figura 2. Modelo de anillo de 10-sitios tetrahédricos para (a) la estructura de silicalita y (b) la estructura de la zeolita HZSM-5.

embebimiento electrónico [60],[62].

Se usó la aproximación híbrida ACM-DFT [85], para el tratamiento mecánico cuántico de un cúmulo constituido por 84 átomos y que representa el modelo estructural de anillo del sistema zeolita-n-heptano. Los cálculos para esta región QM fueron del tipo todos-electrones y se usó el programa TURBOMOLE [79]. Las interacciones electrónicas de intercambio y correlación (XC) fueron descritas por medio del esquema ACM. Se emplearon conjuntos de funciones base de calidad DZP para todos los átomos. El modelo QM/MM completo contiene 3862 átomos, ver la Figura 3. Se estudiaron dos modos de coordinación n-heptano-zeolita. La especie n-heptano localizada en el centro del anillo define la estructura de referencia para la reactividad, ver las Figuras 4a y 5. En el segundo modo, el n-heptano está cerca, ya sea del sitio ácido de Brønsted (la región alrededor del sitio de Al), o del sitio ácido de Lewis, ver las Figuras 4b y 6. Aquí, la posición del n-heptano dentro del anillo está a 2/5 del diámetro.

Los sistemas estudiados están dispuestos en la geometría de una malla de silicalita más la molécula de n-heptano. La estructura de la silicalita se usa para formar la zeolita HZSM-5, sustituyendo a los átomos de silicio por aluminio, de acuerdo con el cociente $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ bajo estudio, y adicionando los hidrógenos de compensación sobre los sitios de oxígeno correspondientes. La molécula de n-heptano está localizada en el canal recto de la estructura seleccionada, ver las Figuras 4a y 5. En la metodología QM/MM la región MM es por omisión el sistema completo menos la región QM seleccionada. Es decir, la energía total QM/MM es la energía total MM más la energía total QM. La energía total MM se obtiene restando la energía MM del anillo de diez miembros tetrahédricos, el cual corresponde al sistema QM, de la energía MM calculada para el sistema completo. Por otro lado, la energía total QM es el resultado del cálculo mecánico cuántico para el cúmulo QM [60], [62].

4.1.1 El modelo molecular QM/MM de la zeolita HZSM-5.

A partir de la celda unitaria de la silicalita, la cual pertenece al grupo puntual $\text{Pnma}(62)$ ortorómbico [78], se construye una malla a lo largo de la dirección (010). En la Figura 1b. se muestra la celda unitaria de la silicalita. Se usaron 16 celdas unitarias y cuatro de ellas se

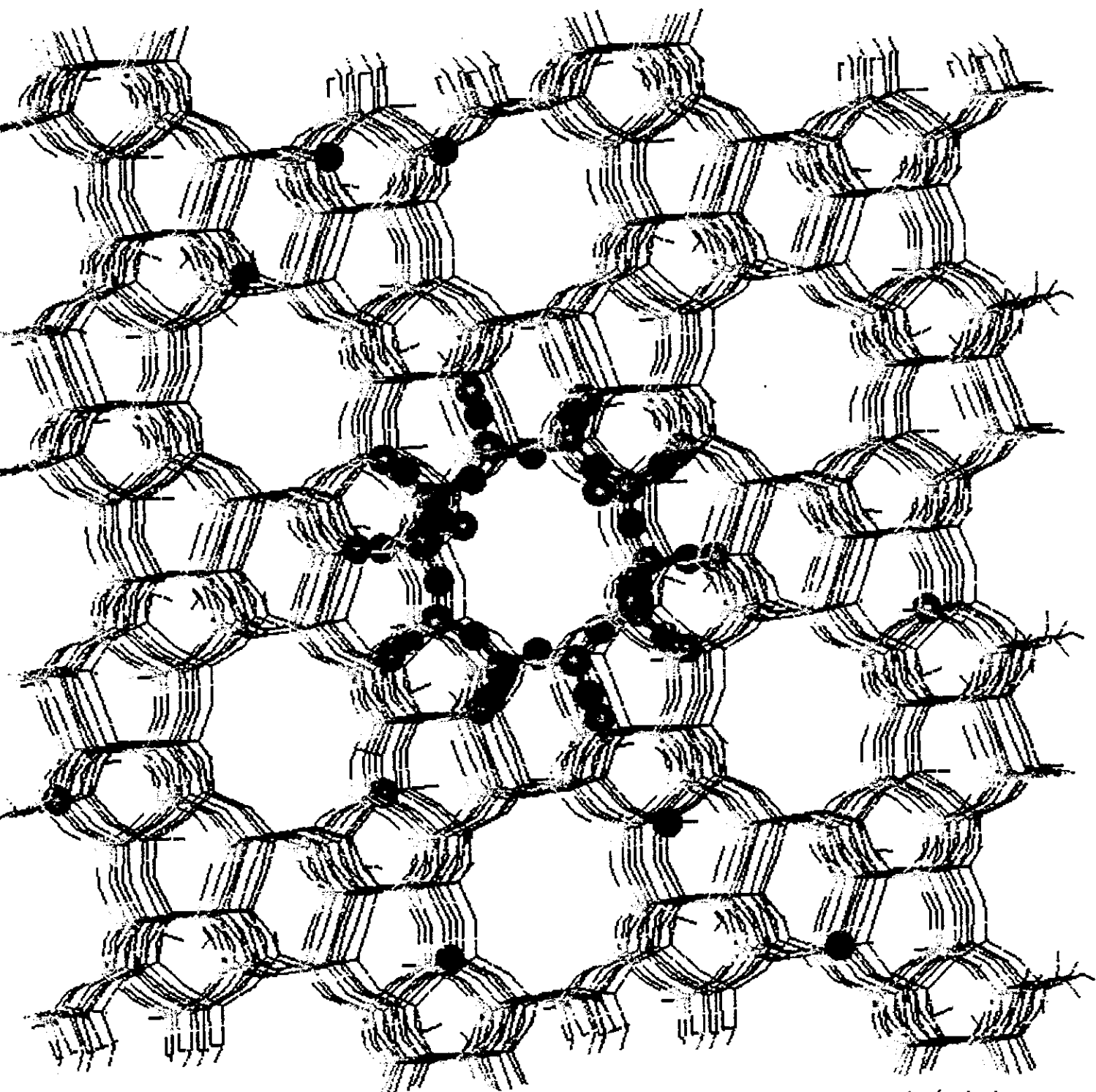


Figura 3. Modelo de anillo de 10-sitios tetrahédricos embebido en el zeolita HZSM-5. Se resaltan, el anillo modelo y los once átomos de Al esparcidos en la malla. ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 189.83$).

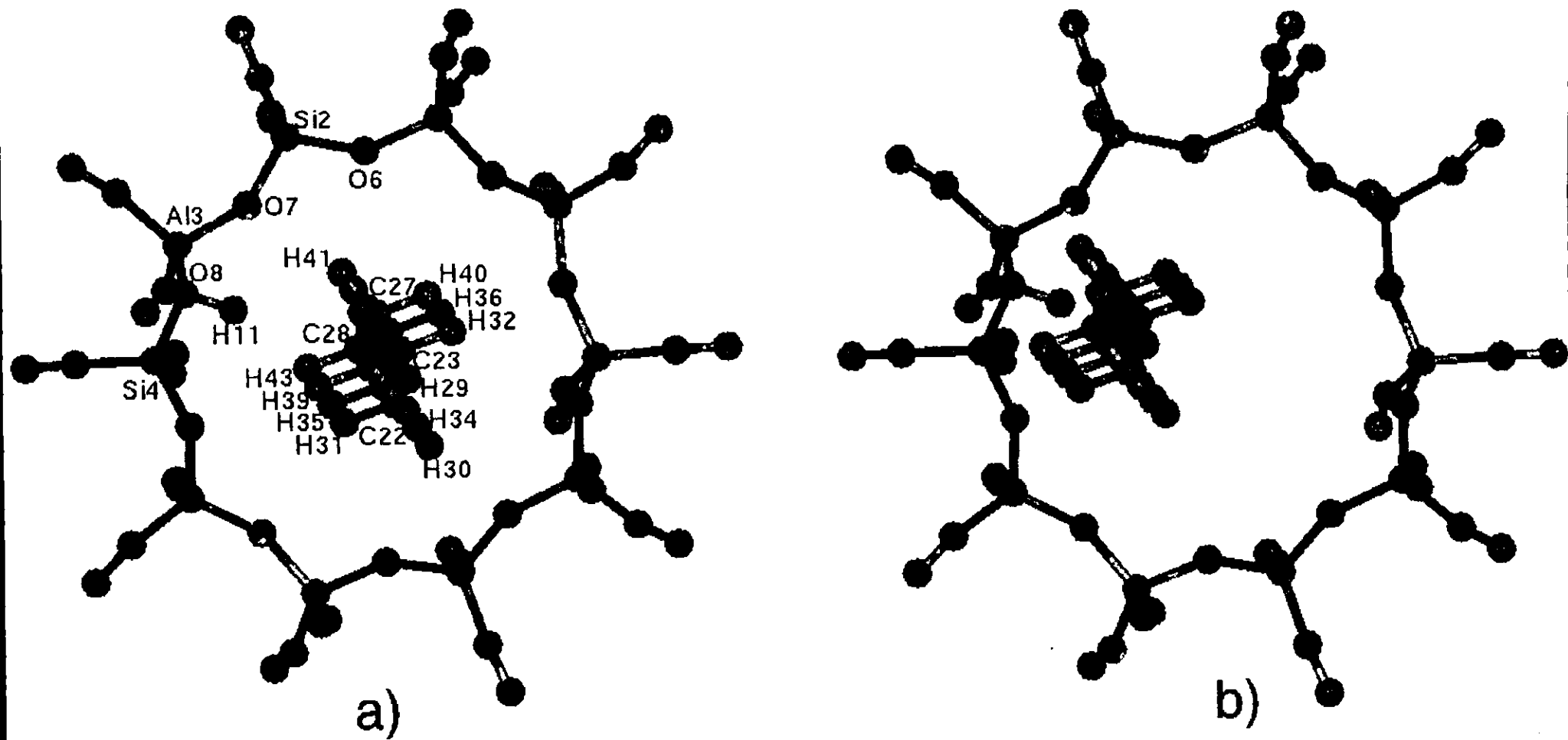


Figura 4. Sistema reactivo con la molécula de n-heptano (a) en el centro del anillo y (b) cerca del del sitio ácido Broensted en la zeolita HZSM-5.

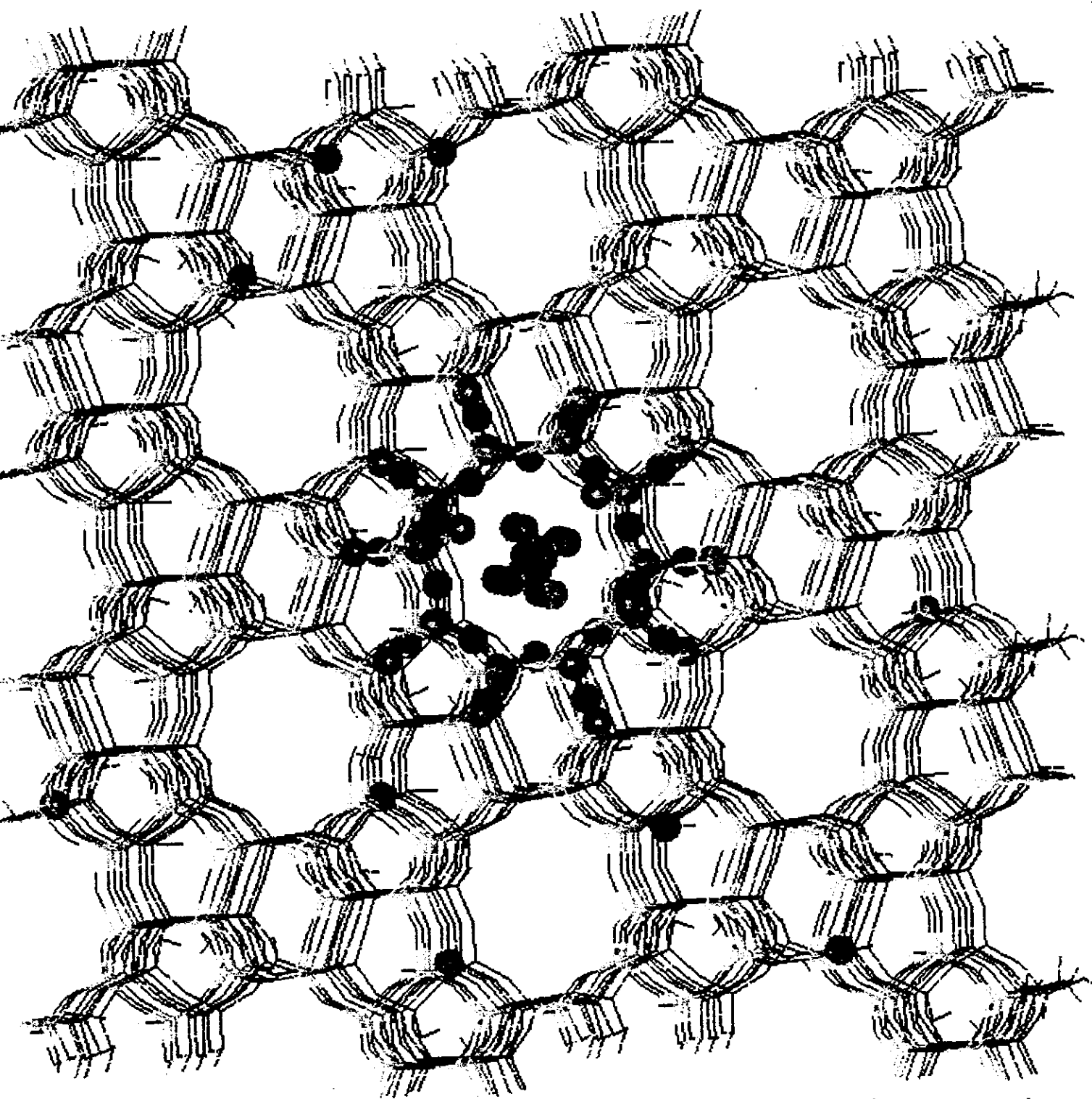


Figura 5. Sistema en el estado de referencia para la reactividad, con la molécula de n-heptano en el centro del anillo, embebido en la zeolita HZSM-5. ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 189.83$).

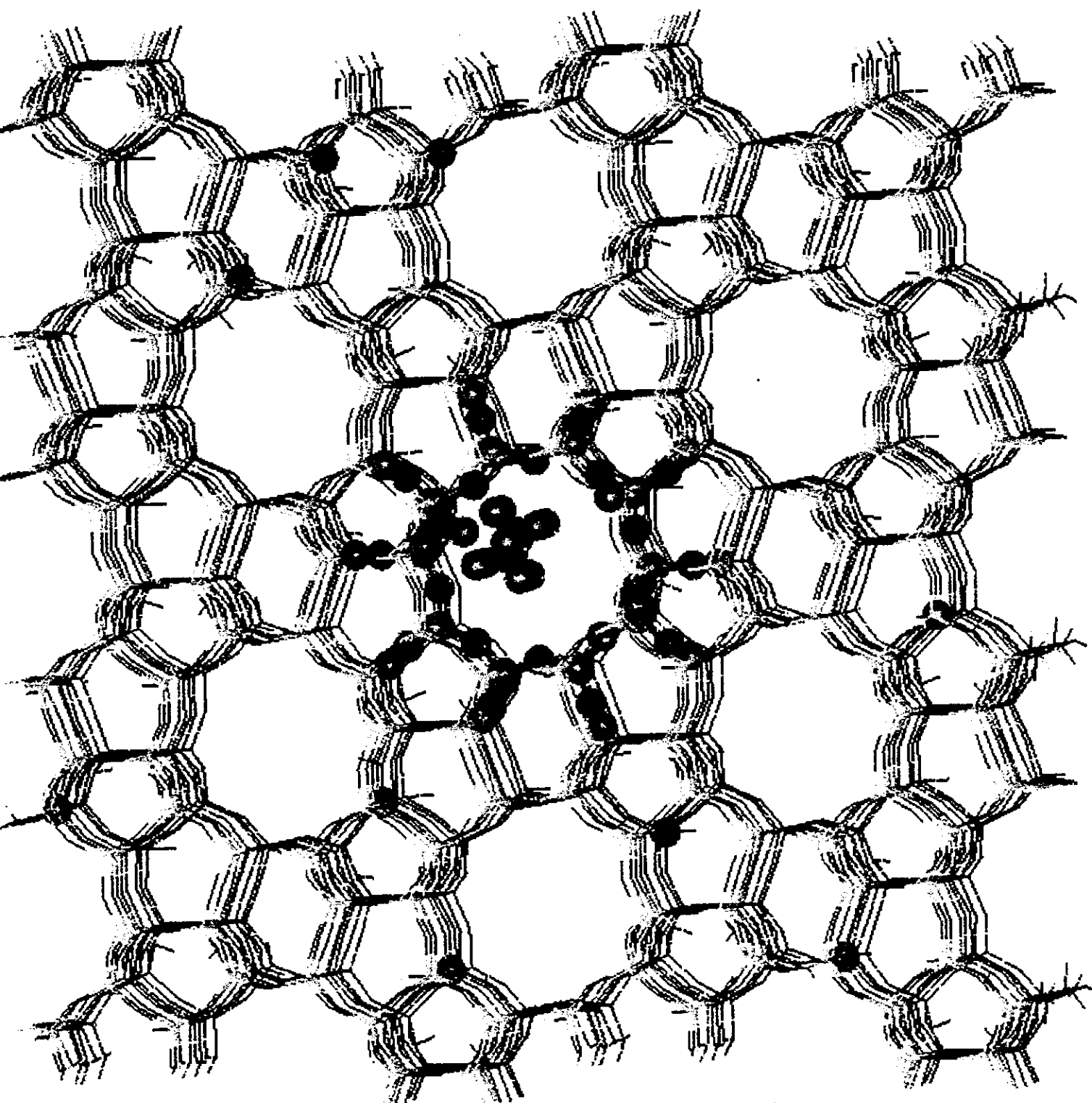


Figura 6. Sistema reactivo, con la molécula de n-heptano cerca del sitio ácido Broensted, embebido en la zeolita HZSM-5. ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 189.83$).

cortaron para generar un modelo constituido por siete canales elípticos rectos y completos de diez sitios tetrahédricos, como se muestra en la Figura 2. De esta manera uno de los canales elípticos queda localizado en el centro del modelo, junto con otros seis canales alrededor del primero, todos formados por ocho capas atómicas. La estructura completa de este modelo de silicalita contiene 3872 átomos. Hasta este punto, se ha generado un modelo de cúmulos a partir del sistema modelo extendido, el cual ya no mantiene las condiciones a la frontera periódicas. Los enlaces no saturados generados por los cortes y bordes de las celdas unitarias, son saturados con átomos de hidrógeno. El tamaño de este sistema fue elegido por dos razones principales: 1) Este modelo permite realizar estudios para diferentes cocientes Si/Al, tales como los usados en los catalizadores industriales. Un modelo menor no permitiría alcanzar tales cocientes; y 2) Se elige al anillo que está localizado en el centro de la malla, ver Figura 1, como representativo del sitio catalíticamente activo. Esto garantiza que el sitio activo está embebido en el material, y no cerca de la superficie. Esta selección representa apropiadamente una superficie activa interna, supuesta como responsable de la peculiar distribución de productos observada para el proceso catalítico a través del uso de este material.

Se construyeron varias zeolitas HZSM-5 a partir de la silicalita. La primera tiene un cociente $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Si/Al_2) = 2300, el cual contiene un sólo átomo de Al, en la región del anillo, que define la región del sitio activo de la zeolita HZSM-5. Se analizó el efecto del contenido de Al en la malla sobre las propiedades catalíticas de este sitio, mediante el estudio de otras tres zeolitas HZSM-5, definidas por los cocientes $\text{Si}/\text{Al}_2 = 573.5, 287.7$ y 189.8. La cavidad HZSM-5 se obtuvo sustituyendo un Si coordinado tetrahédricamente, en el anillo seleccionado, por un átomo de Al. Tal y como se realizó en el Capítulo anterior, la coordinación se completó en el átomo de oxígeno adyacente al Al, con un átomo de hidrógeno, lo cual da como resultado la aparición del sitio ácido de Brønsted. En una primera aproximación, se hizo este tipo de sustitución, sólo para la estructura de anillo de 10-sitios tetrahédricos. En este caso, a diferencia del modelo de anillo del Capítulo anterior, los átomos de silicio tienen completa su coordinación tetrahédrica, es decir, todos los tetrahedros son unidades $-\text{SiO}_4-$. Los enlaces sueltos producidos por la separación del anillo de la malla de silicalita, uno para cada átomo de oxígeno terminal, que no sea puente entre silicios en

el anillo, se saturaron con -H. De esta manera, se considera que este nuevo modelo, con las diez unidades silanol con su coordinación de oxígenos completa y saturado también con -H, debe ser químicamente más preciso que el usado en el Capítulo anterior.

En la Figura 7 se dan los resultados de las energías relativas obtenidas al generar las veinte posibles estructuras para el anillo de HZSM-5. De las diez geometrías diferentes que surgen al sustituir a cada uno de los átomos de Si por un sólo átomo de Al, se generan otras dos estructuras más para cada una de ellas, debido a la presencia de los dos posibles sitios para la colocación del hidrógeno ácido. Así, se logra determinar el sitio preferencial para la acidez Brønsted, entre los dos átomos de oxígeno, -Si-O-Al-O-Si-, para cada sustitución por Al. La energía más baja fue para el Si3 con el H en el O8, ver la figura 2b. Con relación a las sustituciones subsecuentes de Si por Al en la malla, todas realizadas fuera de la región del anillo, sólo se empleó la regla de Loewenstein como guía para las sustituciones aleatorias en la malla [86]. Esta regla empírica establece que no pueden existir dos sitios tetrahédricos consecutivos ocupados por átomos de Al. De esta manera, cada vez que un átomo de Al era sustituido en la malla, el proceso aleatorio se repetía para la siguiente sustitución, tomando la estructura obtenida previamente como referencia.

4.1.2 El anillo QM de HZSM-5 embebido en una malla MM con diferentes relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

La Tabla 1 contiene los resultados para la energía total obtenidos para los sistemas donde el anillo de HZSM-5 es la región cuántica. Este anillo es el descrito arriba y está embebido en mallas con diferentes relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. El contenido de Al para esas relaciones es como sigue:

- 1) 18 (el anillo solo, con un átomo de Al)
- 2) 2300 (el anillo embebido en la malla de silicalita, con un solo átomo de aluminio)
- 3) 573.5 (hay un átomo de aluminio en el anillo embebido y tres átomos de aluminio en la estructura de la HZSM-5)
- 4) 287.7 (hay un átomo de aluminio en el anillo embebido y siete átomos de aluminio en la estructura de la HZSM-5)

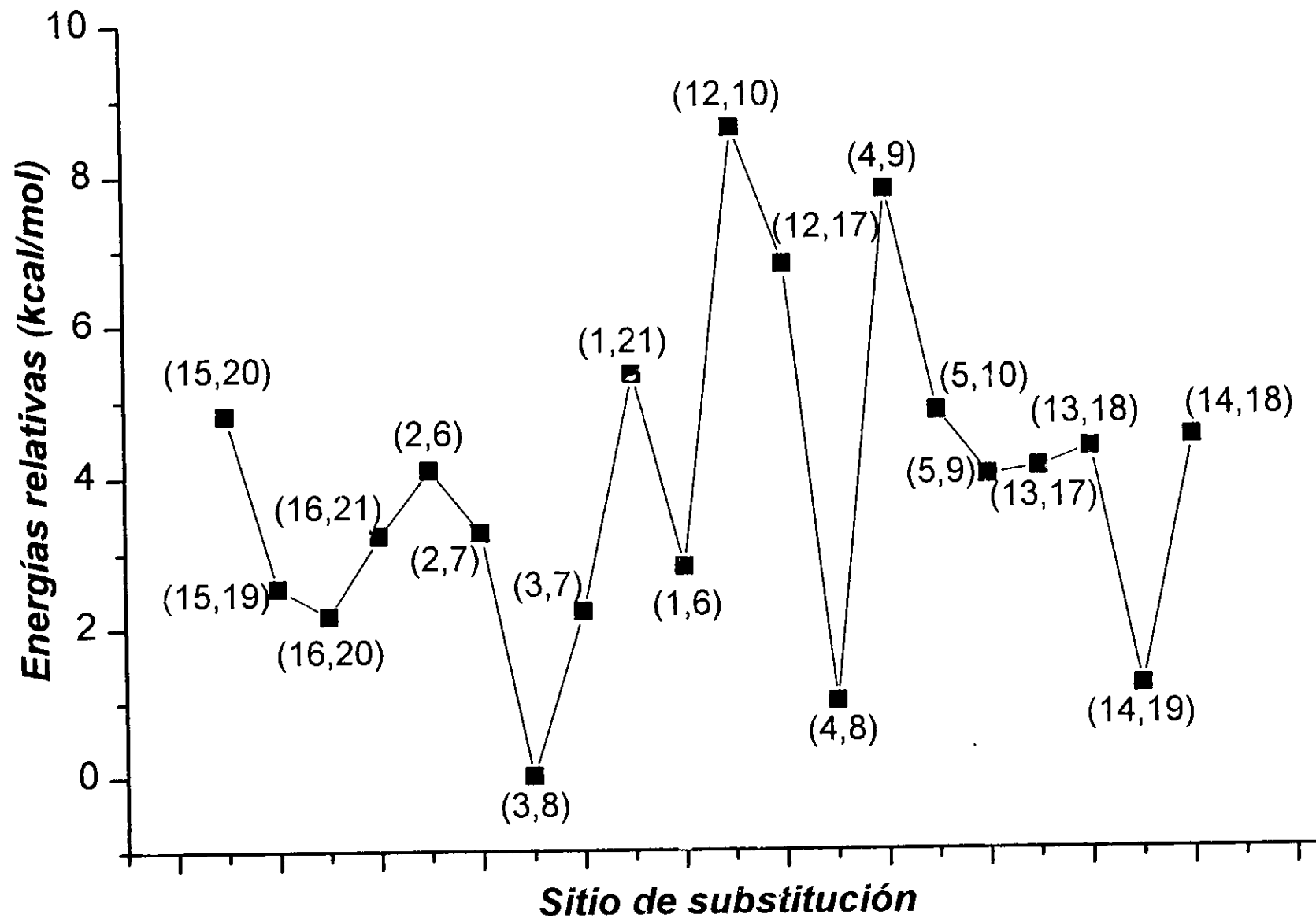


Figura 7. Energías relativas de todas las posibles sustituciones de Si por Al, en el modelo de anillo, se muestra el sitio preferencial (3,8).

Tabla 1

Energías totales MM, QM y MM + QM para el anillo aislado y embebido en la estructura de la zeolita HZSM-5.

Relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Energías Totales (kcal/mol)			ΔE ⁴
	MM ¹	QM ²	MM + QM ³	
18 (anillo aislado)		-321122.93		
2300	-23791.89	-3211632.91	-3235424.81	-509.98
573.5	-23956.94	-3211634.19	-3235591.13	-511.26
287.7	-24138.71	-3211628.87	-3235767.58	-505.94
189.83	-24420.61	-3211622.44	-3236043.05	-499.51

¹Energía total MM para la estructura completa.

²Energía total QM para el anillo modelo.

³Energía total del sistema, la estructura (MM) + el anillo Modelo (QM).

⁴Energía de estabilización QM para el anillo modelo embebido en la estructura completa.

Tabla 2

Cargas Roby-Davidson para el anillo aislado y embebido en la estructura de la zeolita HZSM-5.

Átomo	Anillo aislado	Anillo embebido				Δq ¹	Δq ²	Δq ³
		Cociente SiO ₂ /Al ₂ O ₃						
	18	2300.00	573.00	287.75	189.83			
2 Si	-0.8673	-0.8767	-0.8767	-0.8766	-0.8812	0.00	-1.00	45.00
3 Al	-1.8252	-1.8445	-1.8445	-1.8449	-1.8381	0.00	4.00	-64.00
6 O	0.3632	0.3625	0.3625	0.3624	0.3614	0.00	1.00	11.00
7 O	0.4412	0.4408	0.4408	0.4408	0.4392	0.00	0.00	16.00
8 O	0.0966	0.0974	0.0974	0.0975	0.0987	0.00	-1.00	-13.00
11 H	0.2457	0.2454	0.2454	0.2456	0.2455	0.00	2.00	1.00
47 O	0.1000	0.0957	0.0957	0.0958	0.0968	0.00	-1.00	-11.00
48 O	0.1010	0.1040	0.1041	0.1041	0.1079	-1.00	-1.00	-39.00
49 O	0.1740	0.1716	0.1717	0.1718	0.1767	-1.00	-2.00	-51.00
50 O	0.1743	0.1837	0.1838	0.1837	0.1686	-1.00	0.00	151.00
62 O	0.1163	0.1128	0.1129	0.1132	0.1140	-1.00	-4.00	-12.00
67 H	0.1451	0.1480	0.1480	0.1482	0.1492	0.00	-2.00	-12.00
68 H	0.1454	0.1532	0.1532	0.1533	0.1603	0.00	-1.00	-71.00
70 H	0.1260	0.1377	0.1378	0.1376	0.1268	-1.00	1.00	109.00
73 H	0.1514	0.1545	0.1546	0.1524	0.1533	-1.00	21.00	12.00
74 H	0.1524	0.1637	0.1637	0.1640	0.1618	0.00	-3.00	19.00

$$\Delta q^1 = q(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2300) - q(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 573) \times E^{-04}$$

$$\Delta q^2 = q(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2300) - q(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 287.75) \times E^{-04}$$

$$\Delta q^3 = q(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2300) - q(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 189.83) \times E^{-04}$$

5) 189.8 (hay un átomo de aluminio en el anillo embebido y once átomos de aluminio en la estructura de la HZSM-5).

La estabilización del modelo de anillo de la HZSM-5, dentro de la malla de la silicalita, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2300$, es de 509.98 kcal/mol, con respecto del anillo aislado. De esta manera, es notable el impacto de la presencia de la malla de la silicalita en la estabilización del anillo localizado en el centro de esta misma malla. En las Tablas 2 y 3 se muestran los cambios en la estructura electrónica, donde los efectos más significativos se presentan en los momentos dipolares. Específicamente, el momento dipolar del anillo aumenta de 6.59 D a 8.20 D, para los anillos aislado y embebido respectivamente. Esto implica que el campo electrostático del anillo embebido es más fuerte que el del anillo solo, por lo que cualquier molécula de hidrocarburo presente dentro de esta cavidad embebida en la malla, experimentará una polarización mayor que la correspondiente en el anillo solo.

Esto sugiere que aún en la malla de silicalita, el efecto polarizante del campo electrostático, afectará la reactividad sustancialmente. El cambio relativamente grande producido en el momento dipolar es una consecuencia de los pequeños cambios observados en las distribuciones de carga atómica. El análisis de población reportado en la Tabla 2, fue obtenido a través del esquema de Roby-Davidson [52], el cual ha probado ser de gran utilidad en el análisis de esta clase de sistemas, tal y como se mostró en el Capítulo anterior. Los cambios promedio en las distribuciones de carga son de alrededor de 0.01. Por otra parte, la separación HOMO-LUMO cambia ligeramente de 5.84 a 5.72 eV, al pasar del anillo aislado al embebido.

La energía de estabilización al tener al anillo de HZSM-5 embebido ahora en una malla de zeolita HZSM-5 con tres aluminios, es de 511.26 kcal/mol, con respecto al anillo aislado, la cual es ligeramente mayor que la producida por la silicalita. El aumento en la concentración de aluminio disminuye la diferencia de energía: 505.94 kcal/mol, para 7 átomos de Al. y 499.51 kcal/mol, para 11 átomos de Al. En el intervalo de las composiciones estudiadas, el aumento del contenido de aluminio en la malla lleva al sistema a estados de energía ligeramente más alta, lo cual puede contribuir también a un aumento en su reactividad. Para estos casos los cambios en las propiedades electrónicas son del mismo orden de magnitud que para el caso de la silicalita. Sin embargo, es claro que los cambios más importantes

Tabla 3

Energías HOMO, LUMO y momentos dipolares para el anillo aislado y embebido en la HZSM-5.				
Cociente SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Energía (eV)			Dipolo (D)
	HOMO	LUMO	\Delta E	
18 (Anillo aislado)	-5.36	0.48	5.84	6.59
2300	7.09	12.81	5.72	8.20
573.5	7.11	12.83	5.72	8.22
287.7	6.94	12.59	5.66	8.16
189.83	6.25	12.21	5.96	7.65

$$|\Delta E| = |\text{HOMO-LUMO}|$$

Tabla 4

Energías totales MM, QM y MM + QM para la molécula de n-heptano aislada y embebida en el anillo y en la HZSM-5.

El n-heptano (como región QM) en la posición central				
Sistema	Energías Totales (kcal/mol)			\Delta E ⁴
	MM ¹	QM ²	MM + QM ³	
n-heptane aislado		-173371.11		
18 (anillo aislado)	-392.09	-173372.61	-173764.70	-1.50
2300	-24203.24	-173370.45	-197573.69	0.66
573.5	-24368.54	-173370.45	-197739.00	0.66
287.7	-24550.53	-173370.50	-197921.03	0.61
189.83	-24831.96	-173370.71	-198202.67	0.40

¹Energía total MM para la estructura completa.

²Energía total QM para el anillo modelo.

³Energía total del sistema, la estructura (MM) + la molécula de n-heptano (QM).

⁴Energía de estabilización QM para la molécula de n-heptano embebida en la zeolita HZSM-5.

corresponden a la concentración de aluminio más alta, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 189.83$. El momento dipolar varía desde 8.22, 8.16 a 7.65 D para $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 573.5, 287.7$ y 189.83, respectivamente, en contraste con el valor de 6.59 D para el caso del anillo aislado de la HZSM-5. Estos resultados proponen que conforme el cociente $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ disminuye, el anillo embebido se vuelve ligeramente menos reactivo, debido a la disminución del momento dipolar. Se mostrará más adelante que efectivamente, la concentración más alta de aluminio en la malla produce el momento dipolar más grande para el n-heptano. Debe recordarse que la sustitución de aluminio por silicio en la malla fue hecha aleatoriamente, sólo siguiendo la regla de Loewenstein, tomando la configuración previa como referencia. Otro posible estudio sería realizar las sustituciones de silicio por aluminio, a partir de la misma configuración inicial de silicalita.

4.2 La molécula de n-heptano como región QM, embebida en la estructura como región MM con diferentes relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Aquí tenemos dos casos. Primero, la molécula de n-heptano embebida en el anillo de 10-sitios tetrahédricos. Segundo, la molécula de hidrocarburo embebida en la malla completa de 3872 átomos. Es decir, el n-heptano es ahora la única región cuántica. Adicionalmente, para cada caso se han considerado las dos estructuras bajo estudio, la estructura de referencia para la reactividad y la estructura donde el n-heptano está cerca del sitio ácido de Brønsted. Noté que el anillo de HZSM-5 siempre contiene un sólo átomo de aluminio.

En las Tablas 4 y 7 se reportan las energías de estabilización del n-heptano. Para la estructura de referencia para la reactividad es de 1.50 kcal/mol, y para el n-heptano cerca del sitio ácido de Brønsted es de 5.48 kcal/mol. De esta manera el efecto del embebimiento electrónico resulta ser de importancia considerable en el modelamiento de la interacción huésped-anfitrión, aún y cuando el sitio catalíticamente activo no sea tratado con la mecánica cuántica. Aún más, la estructura de referencia para la reactividad elegida parece ser adecuada, tomando en cuenta los resultados del Capítulo 3, lo que contribuye hacia la validación del modelo. El análisis de población de Roby-Davidson revela que para el n-heptano aislado, el átomo de carbono en el centro del hidrocarburo tiene una carga neta igual a -0.0434.

Tabla 5

Cargas Roby-Davidson para la molécula de n-heptano aislada y embebida en el anillo y en la zeolita HZSM-5.						
		n-heptano (región QM) en la posición central				
		Cociente SiO ₂ /Al ₂ O ₃				
Átomo	n-heptano aislado	18	2300	573	287.75	189.83
22 C	-0.1166	-0.1246	-0.1172	-0.1173	-0.1174	-0.1168
23 C	-0.0378	-0.0376	-0.0395	-0.0395	-0.0392	-0.0388
24 C	-0.0421	-0.0440	-0.0480	-0.0480	-0.0483	-0.0483
25 C	-0.0434	-0.0426	-0.0483	-0.0483	-0.0481	-0.0473
26 C	-0.0444	-0.0472	-0.0478	-0.0478	-0.0480	-0.0489
27 C	-0.0405	-0.0324	-0.0381	-0.0381	-0.0379	-0.0367
28 C	-0.1206	-0.1282	-0.1164	-0.1164	-0.1163	-0.1199

Tabla 6

Energías HOMO, LUMO y momentos dipolares
para el n-heptano aislado y embebido en el anillo
y de la zeolita HZSM-5.

Sistema	Energía (eV)			Dipolo (D)
	HOMO	LUMO	$ \Delta E $	
n-heptano aislado	-7.79	1.99	9.78	0.08
18 (anillo aislado)	-6.55	3.13	9.68	0.78
2300	-5.57	3.88	9.44	0.60
573.5	-5.55	3.90	9.44	0.59
287.7	-5.67	3.76	9.43	0.66
189.83	-6.02	3.47	9.49	0.98

$$|\Delta E| = |\text{HOMO-LUMO}|$$

Tabla 7

Energías totales MM, QM y MM + QM para el n-heptano aislado y embebido en el anillo y en la zeolita HZSM-5.

n-heptano (como región QM) cerca al sitio ácido de Brønted				
Sistema	Energías totales (kcal/mol)			
	MM ¹	QM ²	MM + QM ³	ΔE ⁴
n-heptano aislado	-173371.11			
18 (anillo aislado)	87.86	-173376.59	-173288.72	-5.48
2300	-23554.85	-173375.59	-196930.43	-4.48
573.5	-23511.89	-173375.48	-196887.36	-4.37
287.7	-23898.43	-173375.48	-197273.91	-4.37
189.83	-23980.00	-173378.00	-197358.00	-6.89

¹Energía total MM para la estructura completa.

²Energía total QM para el anillo modelo.

³Energía total del sistema, la estructura (MM) + la molécula de n-heptano (QM).

⁴Energía de estabilización QM para la molécula de n-heptano embebido en la zeolita HZSM-5.

Tabla 8

Cargas Roby-Davidson para el n-heptano aislado y embebido en el anillo y en la zeolita HZSM-5.

		n-heptano (como región QM) cerca del sitio ácido de Brønted				
Átomo	n-heptano aislado	SiO ₂ /Al ₂ O ₃				
		18	2300	573	287.75	189.83
22 C	-0.1166	-0.1216	-0.1129	-0.0028	-0.1128	-0.1113
23 C	-0.0378	-0.0355	-0.0390	-0.0402	-0.0386	-0.0385
24 C	-0.0421	-0.0671	-0.0728	-0.0712	-0.0719	-0.0730
25 C	-0.0434	-0.0646	-0.0704	-0.0722	-0.0713	-0.0697
26 C	-0.0444	-0.0453	-0.0500	-0.0486	-0.0502	-0.0497
27 C	-0.0405	-0.0205	-0.0304	-0.0308	-0.0301	-0.0245
28 C	-0.1206	-0.1298	-0.1151	-0.1149	-0.1154	-0.1508

Cuando la molécula está embebida en el centro del anillo ese valor de carga muestra un cambio muy pequeño, pero es -0.0646 cuando está cerca del sitio de Broensted. Ver las Tablas 5 y 8. Es notable que en este caso, el átomo de carbón central se vuelve más negativo, debido a que el n-heptano es la única región mecánico cuántica, al contrario de lo que se encuentra cuando ambos el anillo y la molécula de hidrocarburo son tratados cuánticamente, y el carbon central se vuelve positivo para el caso en que el n-heptano está cerca del sitio ácido. Por otra parte, el mometo dipolar calculado para el n-heptano sólo es igual a 0.08 Debyes. Ver las Tablas 6 y 9. Esta propiedad experimenta un cambio enorme cuando el hidrocarburo está embebido en el centro del anillo (no cuántico) y cerca del sitio ácido de Broensted, puesto que alcanza valores de 0.78 y 0.98 Debyes, respectivamente. Es notable que aún cuando el medio solvatante consiste de un anillo sólo, la especie n-heptano experimenta una fuerte polarización, la cual es debida al campo cristalino. Por otra parte, la separación HOMO-LUMO tiende a disminuir ligeramente debido a los efectos de embebimiento. Ver las Tablas 6 y 9.

Ahora, se considera al n-heptano como la única región cuántica embebida en la zeolita HZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2300, 573.5, 287.7$ y 189.83). El n-heptano muestra una pequeña desestabilización de 0.6 kcal/mol cuando está localizado en el centro del anillo, pero se estabiliza por 4.4 kcal/mol, cuando está cerca del sitio de Broesnted. Ver las Tablas 4 y 7. Al comparar estos resulatdos con los del n-heptano embebido en el modelo del anillo sólo, la aproximaión MM indica que el tamaño del ambiente embebiente debería de ser lo suficientemente grande, para modelar correctamente la energética de estos sistemas. Un ambiente solvatante pequeño podría sobreestimar los efectos energéticos y de estructura electrónica. En particular, para el cociente Si/Al_2 estudiado, el efecto debido al cambio en el contenido de aluminio, se vuelve significativo para la energética y la estructura electrónica. En este sentido, la modelación a través de sólo unos cuantos sitios tetrahédricos podrían estar sobrestimando de manera sustancial la energética de este tipo de interacciones y no serían adecuados, por ejemplo, tal como sucede en la determinación de las energías de adsorción [87], en donde no se toman en cuenta los efectos del confinamiento generado por las cavidades.

Cuando el n-heptano está en la posición central, la energía de desestabilización es de 0.40 kcal/mol para el cociente $\text{Si}/\text{Al}_2 = 189.83$, contra 0.6 kcal/mol en promedio para los

Tabla 9

Energías HOMO, LUMO y momentos dipolares para el n-heptano libre y embebido en el anillo y en la zeolita HZSM-5.

Sistema	Energía (eV)			Dipolo (D)
	HOMO	LUMO	\Delta E	
n-heptano aislado	-7.79	1.99	9.78	0.08
18 (Anillo aislado)	-6.81	2.86	9.67	0.98
2300	-5.89	3.03	8.92	1.20
573.5	-5.89	3.03	8.91	1.17
287.7	-6.03	2.88	8.92	1.26
189.83	-6.78	2.47	9.25	1.92

$$|\Delta E| = |\text{HOMO-LUMO}|$$

Tabla 10

Energías totales MM, QM y MM + QM para el complejo reactivo aislado y embebido en la zeolita HZSM-5.

n-heptano + el anillo modelo (como región cuántica)				
Sistema	Energías totales (kcal/mol)			
	MM ¹	QM ²	MM+QM ³	\Delta E ⁴
Complejo	-3384498.06			
2300	-23811.15	-3385010.90	-3408822.05	-512.84
573.5	-23976.45	-3385012.17	-3408988.62	-514.11
287.7	-24158.44	-3385006.83	-3409165.26	-508.77
189.83	-24439.89	-3385001.05	-3409440.93	-502.99

¹Energía total MM de la estructura completa.

²Energía total QM para el complejo reactivo.

³Energía total del sistema, la estructura (MM) + el complejo reactivo (QM).

⁴Energía de estabilización QM para el complejo reactivo dentro de la zeolita HZSM-5.

otros cocientes Si/Al₂. Pero cuando el n-heptano está cerca del sitio ácido de Broensted la energía de estabilización es de 6.89 kcal/mol, para Si/Al₂ = 189.83, en contraste con el promedio 4.4 kcal/mol para los otros contenidos de aluminio. El momento dipolar muestra un comportamiento similar. Los momentos dipolares promedio (para Si/Al₂ = 2300, 573.5, 287.7) son 0.68 y 1.21 D, para el estado de referencia para la reactividad y cerca del sitio ácido de Broensted, respectivamente. Ver las Tablas 6 y 9. Mientras que los valores correspondientes para Si/Al₂ = 189.83, crecen a 0.98 y 1.92 D, otra vez para el estado de referencia y cerca al sitio de Broensted respectivamente. De esta manera, el n-heptano está fuertemente polarizado por el embebimiento electrónico de la malla de la zeolita HZSM-5. Debe enfatizarse el cambio notable de 0.08 a 1.92 D en el momento dipolar de la molécula de n-heptano cerca del sitio ácido de Broensted, lo cual debería hacer al n-heptano altamente reactivo dentro de esta zeolita. Sobre todo, estos resultados indican que el ambiente, aún modelado a través de MM, produce una fuerte polarización del hidrocarburo. En sentido contrario, el hidrocarburo puede inducir una fuerte polarización sobre los átomos situados sobre el sitio activo de la malla.

En las Tablas 5 y 8, las cargas Roby-Davidson para el átomo de carbono central (para el contenido más alto de aluminio) va de -0.043, para el n-heptano libre, hasta -0.047 y hasta -0.070, para el estado de referencia para la reactividad y para la estructura cerca al sitio ácido de Broensted, respectivamente. Correspondientemente, las Tablas 6 y 9 muestran que la separación HOMO-LUMO va de 9.78 eV, para el n-heptano libre, hasta 9.49 eV y 9.25 eV para el estado de referencia para la reactividad y para la estructura cerca al sitio ácido de Broensted respectivamente, lo cual haría al n-heptano más reactivo al estar dentro de la zeolita, como se mencionó antes.

4.3 La interacción n-heptano-HZSM-5. La molécula de n-heptano más el anillo como región QM, embebidos en la malla MM con diferentes cocientes SiO₂/Al₂O₃.

Ahora, se consideran los efectos del embebimiento sobre el sistema interactuante huésped-

anfitrión, tratado como región QM. En primer lugar, se analizan los efectos del embebimiento sobre el complejo anillo de la zeolita HZSM-5-n-heptano, dentro de la malla de la silicalita. $\text{Si}/\text{Al}_2 = 2300$. En segundo lugar, se estudia el impacto ambiental sobre el complejo huésped-anfitrión dentro de la malla de la zeolita HZSM-5, $\text{Si}/\text{Al}_2 = 573.5, 287.7$ y 189.83 .

Las energías de estabilización relativas para el complejo interactuante se muestran en las Tablas 10 y 13. Se encuentra que la región QM, cuando está embebido en la malla de la silicalita, se estabiliza 512.84 kcal/mol y 513.70 kcal/mol con respecto a la región QM aislada, para el estado de referencia para la reactividad y cerca del sitio de Broensted, respectivamente. De esta manera, la estabilización de estos dos estados es muy similar. Por otra parte, como se mencionó en el Capítulo anterior (93.60 kcal/mol para ese caso y modelo), el sistema n-heptano-HZSM-5 libre, aumenta su energía en 115.80 kcal/mol cuando el n-heptano se aproxima al sitio ácido de Broensted desde el estado de referencia para la reactividad. Ahora, cuando el sistema reactivo está embebido se observa tan solo un pequeño cambio, la barrera es ahora 115.02 kcal/mol. Entonces, tenemos un modelo embebido razonable para el estudio de esta interacción, y aún más, de acuerdo con la energética el modelo de anillo sería muy realista. De esta manera, las consideraciones hechas en el Capítulo 3, se aplican directamente en este caso. Especialmente, las referentes a los efectos del confinamiento generado por la estructura de cavidades.

En las Tablas 11 y 14 se muestra el análisis de población de Roby-Davidson. En el n-heptano aislado, la carga neta del átomo de carbono central es -0.0434 , la cual cambia a -0.0355 y -0.0372 para el complejo libre con el n-heptano en el centro del anillo y este complejo embebido en la malla de la silicalita respectivamente. Cuando el n-heptano está cerca del sitio ácido estos valores de carga son 0.0572 y 0.0551 correspondientemente. Como se mencionó en el Capítulo anterior, el análisis de población de Roby-Davidson es apropiado para la caracterización de las especies carbocatiónicas. Una vez más, aquí se observa que el uso de modelos pequeños podrían estar exagerando los resultados obtenidos. Asimismo, el análisis de población para el hidrógeno ácido muestra los cambios correspondientes. Este tiene una carga de 0.2457 , para el anillo libre de la HZSM-5 y cambia a 0.2440 y 0.2438 cuando el n-heptano está en el centro y el complejo está aislado y embebido, respectivamente. Pero cuando el n-heptano está cerca del sitio ácido de Broensted estos valores de carga son -0.1061

Tabla 11

Cargas Roby-Davidson para el complejo reactivo aislado y embebido en la zeolita HZSM-5.

Átomo	Fragmentos libres	n-heptano (en el centro) + el anillo modelo (como región QM)				
		Cociente SiO ₂ /Al ₂ O ₃				
		18	2300	573	287.75	189.83
2 Si	-0.8673	-0.8751	-0.8843	-0.8843	-0.8842	-0.8887
3 Al	-1.8252	-1.8327	-1.8520	-1.8520	-1.8523	-1.8457
4 Si	-0.8121	-0.8147	-0.8236	-0.8237	-0.8231	-0.8241
7 O	-0.4412	0.4378	0.4374	0.4374	0.4374	0.4360
8 O	-0.7924	0.7896	0.7879	0.7878	0.7880	0.7885
11 H	0.2457	0.2440	0.2438	0.2438	0.2440	0.2440
22 C	-0.1166	-0.1205	-0.1245	-0.1246	-0.1247	-0.1239
23 C	-0.0378	-0.0328	-0.0358	-0.0358	-0.0355	-0.0351
24 C	-0.0421	-0.0390	-0.0354	-0.0355	-0.0358	-0.0356
25 C	-0.0434	-0.0355	-0.0372	-0.0372	-0.0370	-0.0361
26 C	-0.0444	-0.0425	-0.0391	-0.0391	-0.0444	-0.0398
27 C	-0.0405	-0.0230	-0.0210	-0.0210	-0.0208	-0.0201
28 C	-0.1206	-0.1237	-0.1274	-0.1274	-0.1273	-0.1312

Tabla 12

Energías HOMO, LUMO y momentos dipolares para el complejo aislado y embebido en la zeolita HZSM-5. n-heptano al centro.

Sistema	Energía (eV)			Dipolo (D)
	HOMO	LUMO	\Delta E	
Complejo	-5.43	0.40	5.82	6.22
2300	7.01	12.69	5.67	8.59
573.5	7.03	12.70	5.67	8.61
287.7	6.86	12.48	5.62	8.59
189.83	6.21	12.11	5.90	8.04

$$|\Delta E| = |\text{HOMO-LUMO}|$$

Tabla 13

Energías totales MM, QM y MM + QM para el complejo aislado y embebido en HZSM-5.

		n-heptano(en el sitio ácido) + anillo modelo(como región QM)			
		Energías totales (kcal/mol)			
Sistema		MM ¹	QM ²	MM + QM ³	ΔE ⁴
Complejo			-3384382.18		
2300		-23642.71	-3384895.88	-3408538.59	-513.70
573.5		-23759.07	-3384880.00	-3408639.06	-497.82
287.7		-23986.68	-3384890.73	-3408877.41	-508.55
189.83		-24222.01	-3384868.14	-3409090.15	-485.96

¹Energía total MM para la estructura completa.

²Energía total QM para el complejo reactivo.

³Energía total del sistema, la estructura (MM) + el complejo reactivo (QM).

⁴Energía de estabilización para el complejo reactivo dentro de la zeolita HZSM-5.

Tabla 14

Cargas Roby-Davidson para el complejo reactivo aislado y embebido en la zeolita HZSM-5.

		n-heptano(en el sitio ácido) + anillo modelo (como región QM)				
Átomo	n-C ₇ + anillo	Cociente SiO ₂ /Al ₂ O ₃				
	Fragmentos libres	18	2300	573	287.75	189.83
2 Si	-0.8673	-0.8725	-0.8818	-0.8845	-0.8816	-0.8839
3 Al	-1.8252	-1.8404	-1.8584	-1.8997	-1.8572	-1.8563
4 Si	-0.8121	-0.8558	-0.8648	-0.8263	-0.8666	-0.8334
7 O	-0.4412	0.5241	0.5241	0.4138	0.5148	0.5137
8 O	-0.7924	0.7770	0.7755	0.7736	0.7754	0.7745
11 H	0.2457	-0.1061	-0.1065	-0.1077	-0.1073	-0.1236
22 C	-0.1166	-0.1213	-0.1242	-0.1278	-0.1248	-0.1253
23 C	-0.0378	-0.0273	-0.0315	-0.0382	-0.0315	-0.0352
24 C	-0.0421	0.0167	0.0190	0.0270	0.0175	0.0334
25 C	-0.0434	0.0572	0.0551	0.0717	0.0643	0.0768
26 C	-0.0444	-0.0351	-0.0309	-0.0301	-0.0297	-0.0300
27 C	-0.0405	-0.0144	-0.0125	-0.0130	-0.0119	-0.0068
28 C	-0.1206	-0.1250	-0.1284	-0.1285	-0.1286	-0.1637

y -0.1065 correspondientemente.

Los valores del momento dipolar, mostrados en las Tablas 12 y 15, indican que, como se mencionó antes, el mayor impacto de los efectos de embebimiento se hacen visibles en la redistribución de la carga. Cuando el n-heptano está en el estado de referencia para la reactividad su momento dipolar cambia de 6.22 a 8.59 Debyes, para el complejo reactivo aislado y para este complejo embebido en la malla de la silicalita, respectivamente. Por otro lado, estos valores cambian de 5.81 a 8.30 Debyes, para cuando el n-heptano está cerca de sitio de Broensted correspondientemente. En este caso es evidente el efecto del embebimiento sobre las interacciones huésped-anfitrión. Como se mencionó antes, el campo electrostático del anillo está exacerbado por la contribución de la malla. Esto impactará directamente en la reactividad del n-heptano dentro de la zeolita, en comparación como cuando está sólo o en el modelo de anillo, y esto es una consecuencia de los pequeños cambios observados en el análisis de población para cada uno de los átomos. El cambio en las diferencias HOMO-LUMO es de 5.82 a 5.67 eV, cuando el n-heptano está en el centro de anillo y para el complejo libre y embebido en la silicalita respectivamente. Correspondientemente, estas diferencias varían de 6.11 a 6.19 eV, cuando el n-heptano está cerca del sitio ácido.

Finalmente, los efectos significativos del embebimiento del sistema n-heptano-anillo de HZSM-5 en la malla de la zeolita HZSM-5, aparecen principalmente en los cambios de los valores del momento dipolar y en la carga del átomo de carbono central del n-heptano cuando este está cerca del sitio ácido, al variar la concentración de aluminio. Los momentos dipolares permanecen del mismo orden de magnitud para el complejo embebido, promediando 8.41 y 8.18 D (para Si/Al₂ = 573.5, 287.7 y 189.83), para el estado de referencia para la reactividad y cerca del sitio ácido de Broensted respectivamente. Sin embargo, se encuentra que el momento dipolar disminuye conforme el contenido de aluminio aumenta. Por otra parte, en las Tablas 11 y 14, para el estado de referencia para la reactividad la carga del carbono central en el n-heptano no varía significativamente con el cambio en la concentración de aluminio. Así, el estado de referencia elegido sigue siendo válido para los estudios de reactividad, para todos los sistemas estudiados. Pero cuando el n-heptano está cerca del hidrógeno ácido, la carga del átomo de carbono central se vuelve más positiva, hasta 0.0768 para Si/Al₂ = 189.83. Correspondientemente, el hidrógeno ácido se vuelve más negativo, hasta que tiene

Tabla 15

Energías HOMO, LUMO y momentos
dipolares para el complejo aislado y embebido
en la HZSM-5. n-heptano en el sitio ácido.

Sistema	Energía (eV)			Dipolo (D)
	HOMO	LUMO	$ \Delta E $	
Complejo	5.37	0.75	6.11	5.81
2300	7.03	13.21	6.19	8.30
573.5	7.04	13.22	6.18	8.52
287.7	6.82	12.96	6.14	8.37
189.83	6.19	12.61	6.42	7.65

$$|\Delta E| = |\text{HOMO-LUMO}|$$

una carga igual a -0.1236, en comparación con el caso cuando el n-heptano está en el centro del anillo, donde el hidrógeno mantiene su fuerza ácida conforme la cantidad de aluminio cambia, ya que la carga está siempre alrededor de 0.244. Así, el embebimiento electrónico es de esta manera bastante sustancial en la descripción de la interacción entre la molécula de hidrocarburo y la zeolita, y debería tomarse en cuenta siempre en este tipo de estudios.

Capítulo 5

Las conclusiones.

5 Las conclusiones.

5.1 El sitio activo y los carbocationes.

En la primera etapa de este trabajo, se realizaron cálculos DFT para la molécula de n-heptano dentro de dos diferentes estructuras: la silicalita y la zeolita HZSM-5, modeladas como cavidades y conteniendo diez sitios tetrahédricos. Ningún reporte en la literatura hasta el momento, incluye el estudio de la interacción de una molécula, considerada como representativa de la alimentación, con la zeolita, modelada considerando la característica más sobresaliente de su estructura, esto es el confinamiento de las moléculas huésped generado por las cavidades. Este es el aspecto más relevante en este trabajo.

Los análisis de población, también como los análisis de orbitales moleculares permiten la caracterización de los sitios activos, es decir los sitios ácidos de Broensted y Lewis. Los resultados obtenidos revelan claramente cómo se generan las especies carbocatiónicas. Aunque el anillo elegido representa un modelo mínimo para la cavidad zeolítica, los resultados obtenidos dan una mayor comprensión acerca de la formación de las especies carbocatiónicas, propuestas como intermediarios durante la química de la desintegración catalítica.

Se encontró que el uso del análisis de población de Roby-Davidson, tal y como está implementado en el programa TURBOMOLE, ofrece una guía adecuada en la caracterización de las especies carbocatiónicas sobre la estructura de las zeolitas. Este esquema también describe la química de estos sistemas de una manera más consistente que el análisis de población de Mulliken.

La presencia del Al en la estructura de la zeolita es responsable de la formación del carbocatión del hidrocarburo en el sitio ácido de Broensted. En el modelo reactivo de la silicalita se produce un cambio muy pequeño sobre las cargas atómicas de la molécula de n-heptano, aún cuando ésta se encuentra cerca del sitio ácido de Lewis. También es notable el cambio sobre el hidrógeno ácido de la zeolita HZSM-5, el cual funciona como el centro aceptor de carga desde el hidrocarburo hacia la zeolita. De esta manera, el proceso de adsorción de la molécula de n-heptano se inicia a través del hidrógeno ácido de la estructura de la zeolita.

La separación de los orbitales HOMO-LUMO es consistente con el aumento de reactividad generada por la presencia del aluminio sobre la estructura de la zeolita. Esta diferencia disminuye casi a la mitad en el sistema de referencia para la reactividad de la zeolita HZSM-5 con respecto al valor correspondiente en el sistema de la silicalita.

5.2 El efecto del ambiente cristalino de la zeolita.

Finalmente, la inclusión explícita de los efectos del ambiente a la cavidad, a través de las técnicas de embebimiento QM/MM, indican o sugieren que pueden ser importantes aún cuando el contenido de Al sea cero. Se realizó un estudio QM/MM de la interacción de la molécula de n-heptano con la zeolita HZSM-5. Se ha hecho un intento para incluir los efectos del ambiente sobre el sitio reactivo seleccionado, el cual es modelado también ahora por la cavidad con diez sitios tetrahédricos, pero con saturaciones -OH.

En primer lugar, se analizaron los efectos de la malla, modelada por cargas puntuales a través de mecánica molecular, sobre la región reactiva de la zeolita, que es el anillo de diez sitios tetrahédricos. Se analizaron diferentes contenidos de aluminio en la malla de la zeolita HZSM-5. Después, se realizó el análisis para el sustrato, el n-heptano. Finalmente, se estudiaron los efectos del embebimiento sobre el complejo interactuante n-heptano-anillo HZSM-5. Debido a que el efecto del embebimiento proviene principalmente del campo cristalino de la estructura de la zeolita, se encontró que una propiedad electrónica útil para analizar estos efectos es el momento dipolar. De hecho, al estudiar a la molécula de n-heptano como la única región QM, se observó un cambio significativo del momento dipolar. Esto implica una fuerte polarización de la molécula de hidrocarburo dentro del campo cristalino de la zeolita.

Por otra parte, los efectos de la variación de la concentración se vuelven más claros al estudiar la interacción huésped-anfitrión, es decir, cuando el complejo completo es considerado como la región QM. Se encuentra una clara formación de las especies carbocatiónicas conforme la cantidad de aluminio aumenta. Tal y como se mencionó previamente, se puede establecer una vez más que el análisis de población de Roby-Davidson sería una herramienta útil para describir la aparición de tales especies carbocatiónicas en estos sistemas. También.

se puede considerar que se ha avanzado hacia la validación del anillo de diez miembros, como un modelo aceptable de la cavidad zeolítica que contiene al sitio activo. Se determinó que la barrera superada por el n-heptano, a partir del estado de referencia de la reactividad, hasta estar cerca del sitio ácido de Broensted es prácticamente la misma para el complejo aislado y embebido.

De esta manera, los efectos del embebimiento electrónico debidos al campo electrostático de las cargas puntuales simulando la zeolita actúan principalmente sobre la polarización del sistema, pero la energética se conserva. Aunque la optimización de la geometría sobre estos sistemas grandes no es aún práctica, usando cálculos con todos los electrones y con un alto nivel de teoría, algunas otras conformaciones o intermediarios propuestos deberían intentarse en el futuro, con el propósito de determinar el impacto del embebimiento electrónico en la energética. Así, la participación directa del hidrógeno ácido de Bronsted continua en duda, al menos para la baja concentración de hidrocarburos utilizada.

Finalmente, debido a que las sustituciones de silicio por aluminio fueron hechas aleatoriamente, otras configuraciones para cada una de las concentraciones y para otras concentraciones de aluminio deberían ser intentadas en el futuro, para estudiar la estabilización producida por la región MM. Por ahora, la importancia de los efectos ambientales en la descripción adecuada de la interacción huésped-anfitrión, debería usarse como rutina en el futuro, ya que el costo computacional no es mucho más alto para un cálculo QM/MM, comparado con un cálculo QM actual.

5.3 La continuación de esta investigación.

En el futuro, deberían intentarse otras opciones, tales como la optimización de la geometría, explorando varias regiones del anillo, no sólo la región del sitio ácido de Broensted. La estrategia de cálculo incluiría en primer lugar una exploración de la cavidad con la molécula rígida, utilizando técnicas semiempíricas como MOPAC o ZINDO, a partir de las cuales se podrían inspeccionar los cambios de la estructura electrónica con las técnicas DFT. La alternativa más prometedora es la que involucra las técnicas de dinámica molecular a primeros principios. Sin embargo es claro a partir de la presente investigación, que cualquier alter-

nativa en su fase final debería incluir los efectos del ambiente del sitio activo mediante las metodologías de embebimiento.

La bibliografía.

6 La bibliografía.

- [1] Gates, B.C. *Catalytic Chemistry*, J. Wiley and Sons, Inc. New York 1992.
- [2] Suchanek, A. "The Technical Challenges Facing the Hydrocarbon Industries", IV Foro de Avances de la Industria de la Refinación. Agosto 18-19, 1998. Instituto Mexicano del Petróleo, México 1998.
- [3] Dickenson, R.L. "Heavy Oil Processing: Progress and Outlook", IV Foro de Avances de la Industria de la Refinación, Agosto 18-19, 1998, Instituto Mexicano del Petróleo, México 1998.
- [4] Letzsch, W. "Evolution and Revolution in Fluid Catalytic Cracking". IV Foro de Avances de la Industria de la Refinación. Agosto 18-19, 1998. Instituto Mexicano del Petróleo, México 1998.
- [5] <http://www.srtca.shell.nl/anthology/>
- [6] Speight, J.G. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. M. Dekker. Inc.. New York 1999.
- [7] (a) Venuto P.B.; Habib, E.T. *Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts*. M. Dekker. Inc., New York 1979. (b) J.A. Moulijn, R.A. Sheldon, et al. *Stu. Surf. Sci. Catal. Catalysis: An integrated Approach*, 1993 79, 23.
- [8] Scherzer, J. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1989, 31(3), 215-354.

- [9] Schipper, P.H.; Dwyer, F.G.; Sparrel, P.T.; Mizrahi, S.; Herbst, J.A. Fluid Catalytic Cracking, Role in Modern Refining, Mario L. Occelli, Editor, ACS Symposium Series 194th Meeting, September 1987. Chapter 5, 64.
- [10] Sleight A.W.; Chowdhry, U. "La Catálisis Industrial Aplicada" Vol. 2, Editada por B.E. Leach, Academic Press, 1983.
- [11] Allen, D.T.; Marathe, P.; Harding, R. in Computer-aided Design of Catalyst. Chapter 3. Chemical Industries Series, Marcel Dekker, Inc. edited by E.R. Becker and C.J. Pereira. New York, 1993.
- [12] Becker E.R.; Pereira, C.J. in Computer-aided Design of Catalyst, Chapter 1. Chemical Industries Series, Marcel Dekker, Inc. edited by Becker E.R.; Pereira, C.J.: New York. 1993.
- [13] Huitchings, G.J., Watson, G.W., and Willock D.J. *Chem. Ind. (London)*; Aug, 4(1997) p. 603.
- [14] Newsam, J.M.; Freeman, C.M.; Levine, S.M.; Deem, M.W. in Computed Aided Innovation of New Materials, Doyonama M., Kihara J., and Yamamoto R., eds., Elsevier, Amsterdam (1993) p. 1077-1081.
- [15] Chon, H.; Ihm, S. K.; Uh, Y.S., eds., *Stud. Surf. Sci. Catal.* No.105. Parts A.B.C. Elsevier, Amsterdam (1997).
- [16] Wimmer, E. *Science*, 1995, 269, 1397.
- [17] Fusco, R.; Longo, L.; *Macromol. Symp.* 1995. 89, 197.

- [18] Sapre A.V.; Katzer, J.R. in Computer-aided design of catalyst, Chapter 13. Chemical Industries Series, Marcel Dekker, Inc. edited by E.R. Becker and C.J. Pereira, New York, 1993.
- [19] June, L. R.; Bell A. T.; Theodorou, D. N. *J. Phys. Chem.* 1990, 94,1508.
- [20] June, L. R.; Bell A. T.; Theodorou, D. N. *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 8232.
- [21] Sauer, J. 213th National Meeting, ACS Proceedings, Symposium On Advances and Applications of Computational Chemistry Modeling to Heterogenous Catalysis 53-56 (1997).
- [22] Sauer, J.; Brändle, M.; Haase, F. 215th National Meeting, ACS Proceedings. Symposium on Shape Selective Catalysis in Hydrocarbon Processing and Chemicals Synthesis 225-227 (1998).
- [23] Sauer, J. in Cluster Models for Surface and Bulk Phenomena, Edited by Pacchioni, G.; Bagus. P. S.; Parmigiani, F. Plenum Press, New York, 533 (1992).
- [24] Blaszkowski S.R.; van Santen. R.A. *Topics in Catalysis* 1997, 4(1-2), 145.
- [25] Andzelm, J.M. et al. "Heterogeneous Catalysis: Looking forward with molecular simulations", [http:// www.msi.com/ science](http://www.msi.com/science).
- [26] Jentoft F.C.; Gates, B.C. *Topics in Catalysis* 1997. 4, 1.
- [27] Cumming, K.A.; Wojciechowski, B.W. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1996, 38, 101.
- [28] Shigeishi, R.; Garforth, A.; Harris. I. Dwyer, J. *J. Catal.* 1991, 130, 423.

- [29] Datka, J.; Marschmeyer, S.; Meusinger, T.; Papp, H.; Schutze, F.W.; Szpyt, I. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 14451.
- [30] Lukyanov, D.B.; Shtral V.I.; Khadzhiev, N. *J. Catal.* 1994, 146, 87.
- [31] (a) Bentley, T.W.; Schleyer, P.v.R. *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 7658. (b) Bentley, T.W.; Bowen, C.T.; Morten D.H.; Schleyer, P.v.R. *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 5466.
- [32] Mota, C.J.A.; Esteves, P.M.; de Amorin, M.B. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 12418.
- [33] Corma, A.; Fornes, V.; Monton, J.B.; Orchilles, A.V. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1986, 25, 231.
- [34] Corma, A.; Monton, J.B.; Orchilles, A.V. *Appl. Catal.* 1986, 23, 255.
- [35] Corma, A.; Fornes, V.; Monton, J.B.; Orchilles, A.V. *J. Catal.* 1987, 107, 288.
- [36] Corma, A.; Planelles, J.; Sánchez-Marin, J.; Tomás, F. *J. Catal.* 1985, 93, 30.
- [37] Corma, A.; Planelles, J.; Tomás, F. *J. Catal.* 1985, 94, 445.
- [38] Sauer, J. in *Cluster Models for Surface and Bulk Phenomena*, Edited by Pacchioni, G.; Bagus, P.S.; Parmigiani, F. Plenum Press, New York, 533 (1992).
- [39] Evleth, E. M.; Kassab, E.; Jessri, H.; Allavena, M.; Montero, L.; Sierra, L.R. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 11368.
- [40] Brait, A.; Seshan, K.; Lercher, J.A. *Appl. Catal. A: Gen.* 1998, 169, 299.
- [41] Schwarz, K.; Nusterer, E.; Blochl, P.E.; *Catal. Today*, 1999, 501-509.
- [42] van Santen, R.A.; *Catal. Today*, 1997, 38, 377.

- [43] Millini, R. *Catal. Today*, 1998, 41, 41.
- [44] <http://www.ch.man.ac.uk/theory/staff/student/mbdtscw/compzeo.html>
- [45] Sauer, J.; Horn, H.; Haser, M.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* 1990, 173, 26.
- [46] Haase, F.; Sauer, J. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 3780.
- [47] Pelmenchikov, A.G.; van Santen, R.A.; Wolput, J.H.M.C.; Janchen, J. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1994, 84, 2179.
- [48] Allavena, M.; Kassab, E. *Solid State Ionics*. 1993, 61, 33.
- [49] Gao, J. in: Lipkowitz, K.B.; Boyd, D.B. (Eds.), *Reviews in Computational Chemistry*, VCH Publishers, New York, 1996, p. 119.
- [50] Bachrach, S.M. *Reviews in Computational Chemistry*, 1994, V. 171.
- [51] Davidson, E.R. *J. Chem. Phys.* 1967, 46, 3320.
- [52] Roby, K.R. *Mol. Phys.* 1974, 27, 81.
- [53] Teunissen, E. H.; Jansen, A. P. J. *Int. J. Quantum Chem.* 1995, 54, 73-81.
- [54] Teunissen, E. H.; Jansen, A. P. J.; van Santen, R. A.; Orlando, R.; Dovesi, R. *J. Chem. Phys.* 1994, 101, 5865.
- [55] Pisani C.; Birkenheuer, U. *Int. J. Quantum Chem.* 1995, 29, 221-234.
- [56] Greatbanks, S.P.; Sherwood, P.; Hillier, I.H.; Hall, R.J.; Burton, N.A.; Gould, I.R. *Chem. Phys. Lett.* 1995, 234, 367-372.

- [57] Shah, R.; Payne, M.C.; Lee, M.H.; Gale, J.D. *Science*, 1996, 271, 1395-1397.
- [58] Shah, R.; Payne, M.C.; Gale, J.D. *Int. J. Quantum Chem.* 1997, 61, 393-398.
- [59] Antes, I.; Thiel, W. *J. Mol. Graphics and Modelling*, 1997, 15(4), 268.
- [60] QuanteMM 95.0, Hybrid QM/MM User Guide, Molecular Simulations, Inc. 1995
- [61] Bash, P.A.; Field, M.J.; Karplus, M. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 8092.
- [62] a) Field, M. J.; Bash, P.A.; Karplus, M. *J. Compt. Chem.* 1990, 11, 700; b) Singh, U.C.:
Kollman, P.A. *J. Compt. Chem.* 1986,7,718.
- [63] J. Gao, X. Xia, *Science*, 1992, 258, 631.
- [64] J. Gao, J.J. Pavelites, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 1912.
- [65] F. Maseras, K. Morokuma, *J. Comp. Chem.* 1995, 16, 117.
- [66] J. Sauer, "Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994". J.
Weitkamp, H.G. Karge, H. Pfeifer, W. Holderich, Eds. *Studies in Surface Science and
Catalysis*, Vol. 84 Elsevier, 1994.
- [67] R. Ahlrich, M. Bar, M. Haser, H. Horn, Ch. Kolmel. *Chem. Phys. Lett.* 1989, 154, 165.
- [68] Baerends, E.J.; Ellis, D.E.; Ros, P. *J. Chem. Phys.* 1973, 2, 41.
- [69] Kohn, W.; Sham, L.J. *Phys. Rev.* 1965, 140, A1133.
- [70] Parr, R. G.; Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford
University Press: New York 1989.

- [71] Becke, A.D. *J. Chem. Phys.* 1992, 96, 2155.
- [72] Perdew, J.P. *Phys. Rev. B* 1986, 33, 8822.
- [73] Seminario, J.M.; Poltzer, P., *Theoretical and Computational Chemistry*, vol. 2, *Modern Density Functional Theory, A Tool for Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [74] Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev.* 1992, B45, 13244.
- [75] Kiselev, A.V.; Lopatkin, A.A.; Shluga, A.A. *Zeolites* 1985, 5, 261.
- [76] Cheetham, A.K.; Bull, L.M. *Catal Lett.* 1992, 13, 267.
- [77] Martínez-Magadán, J.M.; Cuán, A.; M. Castro *Int. J. Quantum Chem.* 1999, 75, 725-740.
- [78] a) Olson, D.H.; Kokotailo, G.T.; Lawton, S.L.; Meier, W.M. *J. Phys. Chem.* 1981 85, 2238; b) Solids_Builder Program Data Base, InsightII 4.0.0, Molecular Simulations, Inc. 1996.
- [79] Turbomole Program, InsightII 4.0.0, Molecular Simulations, Inc. 1996.
- [80] Huheey, J.E.; Keiter, E.A.; Keiter, R.L.. *Inorganic Chemistry*, Harper Collins, New York, 1993.
- [81] Guiling, Z.; Gang, L.; Baiqing, D. *J. Mol. Catal.* 1999, 147, 33-36.
- [82] a) Nicholas, J.B. *Topics in Catalysis* 1997, 4, 157-171; b) Beck, L.W.; Xu, T.; Nicholas, J.B.; Haw, J.F. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 11594-11595.

- [83] Zaragoza, I. P.; Martínez-Magadán, J.M.; Santamaria, R.; Dixon, D.; Castro, M. *Int. J. Quantum. Chem.* 2000, aceptado para su publicación.
- [84] Martínez-Magadán, J.M.; Cuán, A.; Castro, M. enviado al *Int. J. Quantum Chem.* 2000.
- [85] a) Becke, A.D. *J. Comp. Chem.* 1999, 20, 63 , b) Becke, A.D. *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 1372; 1993, 98, 5648; 1996, 104, 1040.
- [86] Loewestein, W. *Am. Min.* 1954, 39, 92.
- [87] Sygmunt, S.A.; Curtiss, L.A.; Iton, L.E. *16th Meeting of the North American Catalysis Society*, Boston, MA, USA 1999, Technical Program.

Apéndices.

Theoretical Study of the *n*-Heptane–HZSM-5 Ring Structure Model Interaction

J. M. MARTÍNEZ-MAGADÁN,¹ A. CUÁN,¹ M. CASTRO²

¹ *Gerencia de Catalizadores and Programa de Simulación Molecular, Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Lázaro Cardenas 152, A.P. 14-805, C. P. 07730, México D. F., México*

² *Departamento de Física Y Química Teórica, DEPg, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Del. Coyoacán, C.P. 04510, México D. F., México*

Received 4 March 1999; revised 27 May 1999; accepted 28 May 1999

ABSTRACT: We present a theoretical analysis for the interaction of the *n*-heptane molecule with an HZSM-5 zeolite, modeled as a ring structure. The Turbomole program, which is a density functional theory based method, was used. Quantum mechanical (QM) calculations were all-electron using the gradient-corrected BLYP approach. We employed orbital basis sets of DZP quality for all atoms. Two coordination modes were studied for the *n*-heptane–zeolite interaction: a reference structure with the *n*-heptane moiety located at the center of the ring, and a structure where *n*-heptane is close either to a Brønsted acid site (the region around the Al atom) or to a Lewis acid site. Although the chosen ring represents a minimal model for a zeolitic cavity, the obtained results give insight about the formation of the carbocationic species, proposed as intermediaries during the catalytic cracking reactions. The key electronic effects such as charge transfers and frontier molecular orbitals, involved in the adsorption of *n*-heptane over the inner surface of the HZSM-5 cavity are presented and discussed for the representative coordination modes studied. The Mulliken and the Roby-Davidson population analysis were done. They are very useful, particularly the second one, to identify the catalytic sites, nucleophilic and/or electrophilic centers, as well as to locate the possible intermediates or transition states with a carbocation character, which are of considerable importance in the hydrocarbon catalytic cracking chemistry. Lastly, we have studied some of the effects that the surroundings produce on the chosen rings–hydrocarbon systems. This was accomplished through the use of a QM/MM (molecular mechanics) methodology. In this way, the embedded QM region representing the cavity is described more properly for these host–guest interactions. © 1999 John Wiley & Sons, Inc. *Int J Quant Chem* 75: 725–740, 1999

Key words: HZSM-5 zeolites; catalytic cracking; DFT study

Correspondence to: M. Castro.

Introduction

It is well-known that zeolites are catalysts that offer the advantages of high densities active sites combined with structural stability at high temperatures. These properties characterize many organic solids of this type and accounts for their wide applications as industrial catalysts as in the fluid catalytic cracking (FCC) process. The industrial applications of zeolites involve acid-catalyzed reactions. The pore constrains of zeolite allow reactivity patterns that are unattainable in liquid solution catalysis [1, 2].

In catalytic cracking many chemical reactions take place simultaneously. The cracking occurs mainly by the C—C bond cleavage of paraffins. Alkylation, isomerization, and even condensation reactions also take place during the FCC process. It has been proposed that the source of these reactions is the intermediate formation of positively charged hydrocarbon ions, the so named "carbocation." The nature of the carbocationic species inside the zeolite pore structure is still a subject of debate. For the cracking of paraffinic hydrocarbons it is usually assumed that carbenium ions are the crucial intermediates, which decompose via β fission into olefines and (smaller) carbenium ions [1]. There exists a wealth of experimental and theoretical work done on the elucidation of the catalytic cracking reaction mechanism; e. g. for example, Refs. [3–21].

In particular, the knowledge of the process of hydrogen redistribution in catalytic cracking has long been recognized as essential to understand several effects such as the coking processes responsible for catalyst decay. Hydrogen redistribution is also thought to be behind the puzzling success of paraffin over olefins and to hold the key to determine the selectivity of the cracking reactions. If the transfer of hydrogen during catalytic cracking could be understood more deeply and quantified, it is expected that much of the detail of the overall process should be characterized and become clearer. According to the paradigm, which has been dominant for some 50 years, catalytic cracking proceeds entirely via classical carbenium ions. However, it has become clear that these species cannot form directly on paraffin [5, 6].

More recently, it has been stressed that the true mechanism needs to be revised and better understood. Which implies a better characterization of

the active or acidic sites of the zeolite; as well as to determine the role played by the zeolitic lattice in the stabilization of the carbocationic species. This updating relates an old question: Is a Lewis site active in cracking? It seems that they could be in the disproportionation reactions, if we take the view that the carbenium ions interact with the feed by abstracting a negative ion. In this case, it is not completely understood if the pristine or original Lewis sites, on the catalyst framework, may or may not act in the catalytic cracking [5]. Moreover, although the product distribution is qualitatively understood, there are still some inconsistencies in the literature over that distribution as well as on some kinetic aspects. In order to understand these features, more experimental work is needed with standard catalysts such as HZSM-5 [3].

The most recent approaches for the understanding of the mechanism through the catalytic cracking reactions take place, points toward two main directions. First, the old view on the existence of protonated intermediaries has to be replaced by a new interpretation in terms of transition-state structures adsorbed on the zeolitic lattice. This is supported by two considerations. One of them is related with the energy for deprotonation of the zeolite; which is considerably much higher than that in liquid superacid catalysts. In consequence, the activation barriers for zeolite-catalyzed reactions becomes also much higher. Another fact concerns solvation effects, which in contrast to the homogenous medium are absent in zeolites. This will require carbonium and carbenium ion intermediaries to be stabilized by the zeolite negative lattice [4]. Second, the daunting complexity of the cracking reactions can be solved, and the elementary steps quantified by viewing the catalytic cracking as a chain process. In fact, the redistribution of hydrogen in the initial stages of catalytic cracking is mainly due to chain-propagating reactions between the feed and carbenium ions [5].

On the theoretical side, different models of the zeolite framework have been used in order to represent the active site. First-generation cluster models provide detail and accurate descriptions of zeolitic Brønsted sites but are not able to discriminate between different zeolite frameworks. Second-generation cluster models are large enough to include rings and connectivities for a particular framework structure, and they can be treated by accurate quantum chemical approaches [19, 20]. As already stressed [21], this evolution in the model-

ing o
playe
site, 2
In
unde
forme
wher
throu
with
this v
chang
with
analy
form
by th
zeoli
lyst
sen,
ring
sites
of a
reali
invo
think
into
of th
sent
obta
of th

well as the lattice sites. The Lewis sites could be in the feed, it is not original, may or, over, atively, ncies in, as on, d these, d with

ing of zeolite systems allows the study of the role played by the oxygen atoms surrounding the acid site, ZOH. In an attempt to contribute in clarifying and to understand this type of hypothesis, we have performed a theoretical analysis for the earlier step where the carbocationic species are originated through the interaction of the chosen hydrocarbons with the active sites of zeolites. The objective of this work is the theoretical study of the electronic changes that the *n*-heptane molecule experiences within a zeolitic cavity. In particular, we have analyzed those electronic aspects that originate the formation or promotion of the carbocationic species by the catalytic materials, such as the HZSM-5 zeolite, one of the most widely employed as catalyst additive for the FCC processes. We have chosen, as model of this zeolite, a single 10-member ring structure composed of 10 (Si,Al)-tetrahedral sites, 10 O, and 20 H atoms; see Figure 1. The use of a ring structure model is intended to be a realistic approach to the catalytic zeolites cavities involved in catalytic cracking reactions, and we think that this is a very important point to take into account in the understanding of the formation of those species. Although the chosen ring represents a minimal model for a zeolitic cavity, the obtained results give insight about the formation of the carbocationic species.

In this direction, it has been stressed that the role of zeolites in solvating carbocations and assisting ionization process should ever be taken into account on describing the hydrocarbon reaction mechanism. As in common nucleophilic substitution reactions, where solvents play a major role in assisting ionization [12], in zeolites the oxygens of the structure may act as nucleophilic centers, interacting with cations and assisting ionization process [13].

The *n*-heptane molecule was chosen because it is representative of the paraffinic gas-oil contents and because it has the minimum range of octane number. So, in order to increase the octane range, the *n*-heptane molecule must disappear from the catalytic cracking products. The *n*-heptane-zeolite system has been studied extensively [5, 6, 9, 10, 14-18]. It has been found that the activity is directly proportional to the number of Brønsted and Lewis acid sites. Moreover, in the initial stages of *n*-heptane cracking, over HY and Hb catalysts, smaller hydrocarbon ions show a higher stability than larger ones, which accounts for a higher yield of propylene as compared to butenes [16].

The experimental evidence for the disproportionation reaction mechanisms is also found in the catalytic cracking of *n*-heptane. In this case, C6 is the primary product, whereas C1 is found only as a secondary product: at the same time, the total

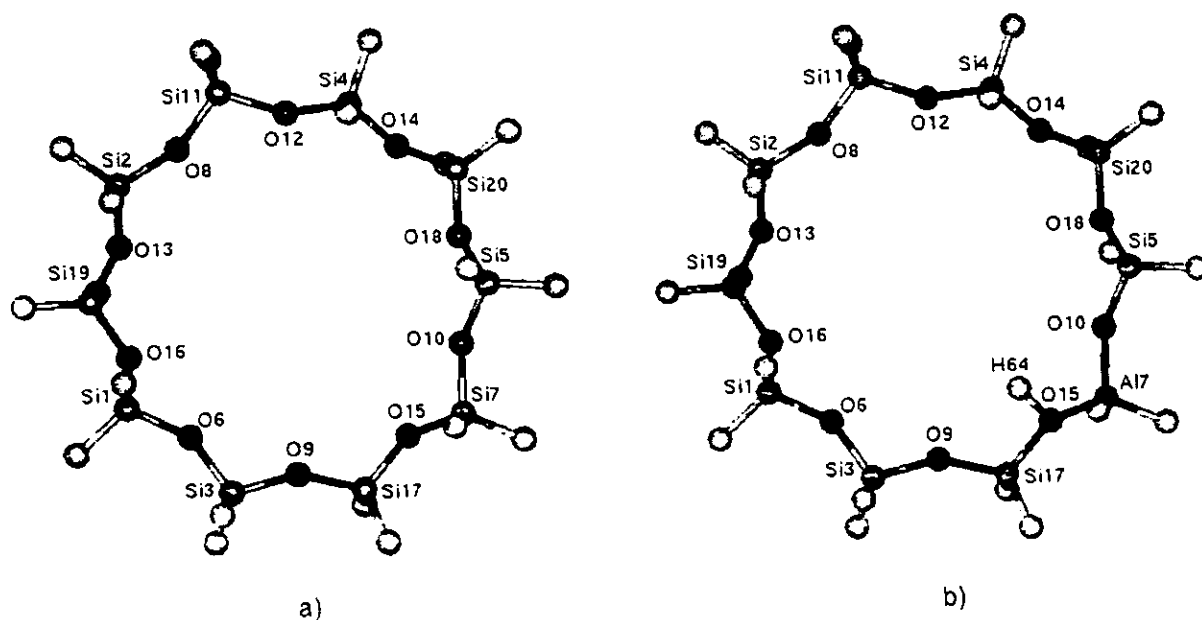


FIGURE 1. 10T member ring model for the (a) silicalite framework and (b) HZSM-5 structure.

C5:C2 and C4:C3 ratios are found to be greater than 1. The simple mechanism which proposes that monomolecular protolysis yields a paraffin which is released to gas phase and a carbenium ion which is more or less promptly desorbed as an olefine, is obviously inadequate [5].

From the experimental evidence it is quite clear that the initial step in the cracking process will not take place from paraffin over a non-Bronsted acid site. In order to get insight through the overall process a complete characterization should be done of the *n*-heptane-zeolite electronic structure. In such a way, the identification of some rules that characterize electronically the formation and stability of the carbocationic species should trace a route toward quantification. Focusing on this direction, there exist some proposals for the validation of a new procedure for obtaining partial charge distributions for use in molecular mechanics as well as for use in other methodologies that require a charge population analysis [7].

In this regard, we have decided to use the population analysis as the guiding molecular property to explore the structural and reactivity properties of the HZSM-5 zeolite model that can produce a catalytic effect over the representative *n*-heptane molecule. Although the population analysis is and will continue to be controversial, we need it in order to describe and characterize the properties of the charged hydrocarbon species as intermediaries on the catalytic cracking reactions. Due to the fact that the Mulliken population analysis is the most widely used but at the same time the most controversial, we are employing also the Roby-Davidson scheme, which is a more physically based method for the population analysis.

An excellent review on population analysis is that of Bacharch [22] who concluded that attempting to wean modern chemical thought away from atomic charge is probably fruitless. The concept is so well entrenched, and occasionally quite useful, that it is likely we will see atomic charges reported well into the next century. However, we can hope that efforts to better define and calculate atomic charge can be put to rest. Part of the problem, and the resulting confusion of methodologies, lies on the fact that there is no "atomic charge operator." In other words, atomic charge is not a quantum mechanical observable. Thus, any definition is arbitrary. Nevertheless, the Mulliken prescription is currently the most widely used method for population analysis.

A number of alternative, in addition to those of Mulliken and Loewdin, orbital-based methods have been proposed. Specifically, that of Davidson [23] suggested that the projected wave function onto a set of orbitals that have "intuitive significance" will produce more reliable charge distribution. These orbitals are a minimum set of atomic orbitals that provided the best least-squares fit of the first-order reduced-density matrix. Roby [24] developed this idea by projecting onto the wave function of the isolated atom. One then uses the general Mulliken idea of counting the number of electrons in each of these projected orbitals that reside on a given atom to obtain the gross atomic population. None of these alternatives offers any real significant improvement over the Mulliken or Loewdin procedures. Explicit or implicit assumptions of how to divide the overlap population or what set of orbitals to project onto still remain. The conceptual simplicity of the Mulliken procedure makes it the choice over these alternatives. The NPA (natural population analysis) method, because of its choice of the "natural" orbitals, which are considerably less arbitrary than atomic orbitals, is the only orbital-based method that has challenged the dominance of the Mulliken population. The spatially based methods also exist; however, the general conclusion exposed before on defining and calculating atomic charges on molecules remains [22].

Methodology

As mentioned before, we have chosen a 10-member ring structure as the model of the HZSM-5 zeolite. This type of model has been used before for the activation of methanol [19]. This geometry corresponds to a structural cavity, as that observed in the real system; see Figure 1. The used structural parameters, interatomic distances, and bond angles were those of the crystalline structure [25]. The valence of each Si atom was completed with two hydrogen atoms. Then, our chosen ring contains 10 Si atoms, 10 O atoms, and 20 H atoms. Although minimal, this model is supposed to be a reasonable representation for a cavity of the zeolitic material, and it should be able to take into account the confinement effects that the real zeolites produce on the embedded hydrocarbon molecules.

We have constructed six types of systems; they are divided in two groups: one with a SiO₂/Al₂O₃ (Si/Al₂) = ∞ ratio (silicalite) and the other with a Si/Al₂ = 18 ratio (HZSM-5). Each group has three systems: (1) rings alone, (2) the ring plus the *n*-heptane molecule located at the center of the ring, and (3) the ring with the *n*-heptane molecule close to a Lewis/Bronsted acid site. We have decided to take arrangement 2, shown in Figure 2, as a reference system for reactivity, due to the fact that this reference presents a minimum interaction between the *n*-heptane molecule and the 10-member ring. Arrangement 3 is shown in Figure 3. Although the chosen ring represents a minimal model for a zeolitic cavity, the obtained results give insight about the formation of the carbocationic species, proposed as intermediaries during the catalytic cracking chemistry.

The system with the Si/Al₂ ratio equals to 18; HZSM-5 were obtained substituting a tetrahedral coordinated silicium atom by an aluminum atom. An aluminum atom replaced the most electropositive Si atom, as described below. The dangling coordination generated in the oxygen atom next to the aluminum was saturated with a hydrogen particle. For this substitution, we have chosen the most electropositive Si atom, of the silicalite (Si/

Al₂ = ∞ ratio) crystalline structure. The generated Bronsted acid site is shown in Figure 1(b).

We have used the Turbomole program [26], coupled with the MSI package. This code is a density functional theory (DFT) based method. Quantum mechanical (QM) calculations were all-electron type using the gradient-corrected BLYP approach. We employed orbital basis sets of DZP quality for all atoms.

It has been recognized that the effects of the environment, or the zeolite framework, should be taken into account implicitly or explicitly, for the suitable description of the proper behavior of the interactions between host and guest that arise in this type of zeolitic materials [27]. We will also address this point for the HZSM-5 zeolite. In the present research the effects of the environment, around the catalytic site, were incorporated by means of an embedding technique which makes use of molecular mechanics (MM) for the description of the surroundings. For this purpose we have used a recently developed QM/MM methodology [28]. In this model, the active site (the ring structure and the *n*-heptane molecule) was treated by means of DFT all-electron calculations; the BLYP functional was used. Our chosen QM/MM model contains 3862 atoms (Si/Al₂ = 2300 for the HZSM-

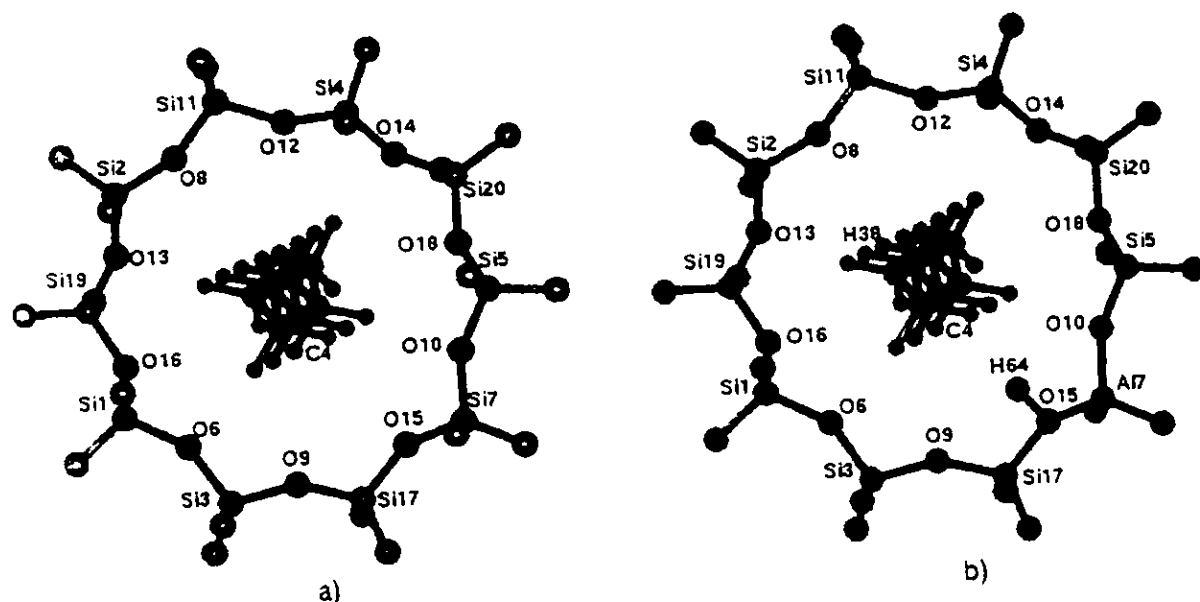


FIGURE 2. Reactivity reference state system with the *n*-heptane molecule at the center of the ring: (a) silicalite and (b) HZSM-5.

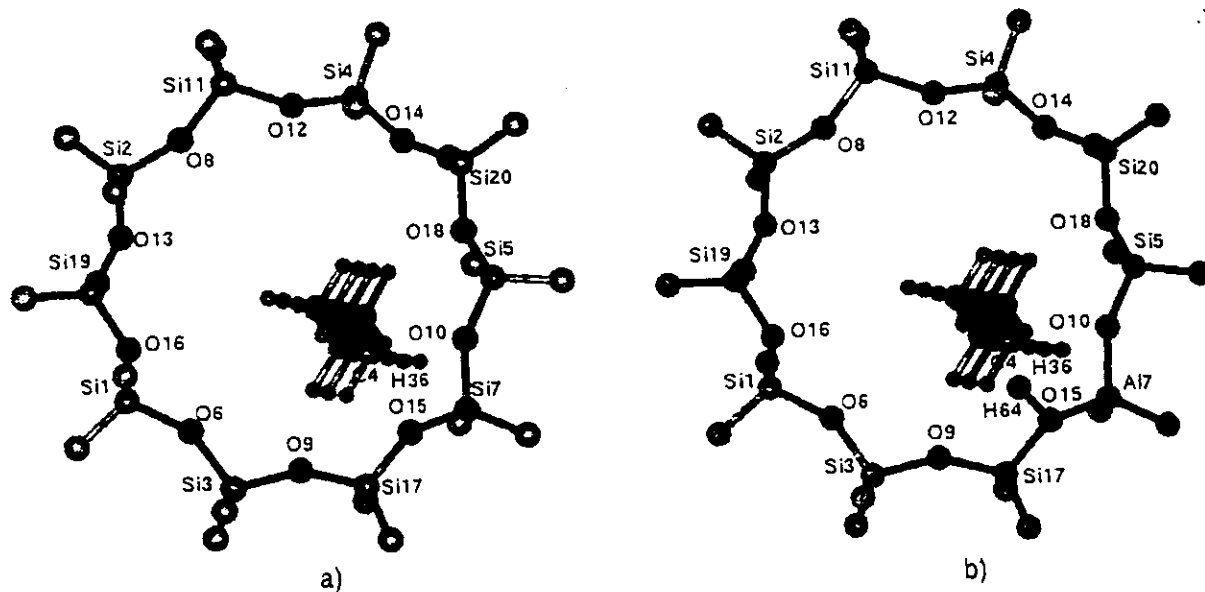


FIGURE 3. Reactive system with the *n*-heptane molecule near to (a) Lewis acid site in silicalite and (b) Brønsted acid site in HZSM-5.

5 framework and $\text{Si}/\text{Al}_2 = \infty$ for silicalite). Spheres indicate the atoms defining the QM region. The effects of the embedding were searched for the same systems quoted above for the host-guest interactions.

Results and Discussion

RING MODEL

Table I contains the Mulliken populations for all atoms of the silicalite ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Si/Al_2) = ∞) and HZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al}_2 = 18$) systems. From this analysis for the silicalite ring, it was found that the Si17 site, with 0.7534 electrons, is the most electropositive silicon atom, whereas the oxygen labeled as O15 (-0.4874 electrons), which is attached to Si17, is the most electronegative atom in the ring. Correspondingly, Si4 (0.7204 electrons), associated with O12 (-0.4556), is the less electropositive Si atom. See Figure 1(a). On the other hand, in Table II are reported the results of the Roby-Davidson (RD) population analysis, which we have decided to follow. In this scheme the Si7 site, which is a neighbor of Si17 through O15, is the most electropositive site, with 0.0078 electrons. The oxygen O15 (0.1517 particles) is the less electropositive site attached to the Si7 atom. In the RD picture, Si4 continues being the most electronega-

tive silicon atom with -0.2691 particles, as mentioned it is associated with the O12 (0.2073 electron) oxygen atom.

Taking the RD charges into account, we have replaced the Si7 atom by an Al atom to generate [see Fig. 1(b)] the HZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al}_2 = 18$) ring model. Further, a hydrogen atom was added to achieve charge compensation to the most electronegative oxygen atom, the O15 site, which is attached to Si7. We have assumed that the more electropositive aluminum atom, according to the periodic table, prefers the Si7 position to be replaced. The Pauling electronegativity of Al is 1.5 against 1.8 for Si atom.

To have a better criterion for doing the HZSM-5 ring structure model, substituting an aluminum atom for one silicon atom, we have compared the stabilization, by means of total energy calculations, of the HZSM-5 ring model. We have substituted the Al atom over both Si sites in silicalite, the Si7 and Si4, the most and less electropositive sites. The Al7 substitution is more stable, by 20.927 kcal/mol, than the Al4 one. Then, the selection of Si7, the most (RD) electropositive site, as the most favorable site for the first substitution of Si by Al is in agreement with the energetics. The next step is the electronic structure study for the *n*-heptane-HZSM-5 interaction, for which is used the HZSM-5 ring constructed above. A complete energetic analysis is now in progress to validate that the selected

TABLE
Mulliken

Number

1

2

3

4

5

6

7

7'

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

19

20

21

22

23

24

25

26

27

28

29

30

TABLE I
Mulliken charges analysis for the chosen rings: the silicalite and HZSM-5 zeolite.

Order	Atom	Mulliken charge					
		Si/Al ₂ = ∞ + <i>n</i> -hep (i)	Si/Al ₂ = 18 + <i>n</i> -hep (i)	Si/Al ₂ = ∞ + <i>n</i> -hep (ii)	Si/Al ₂ = 18 + <i>n</i> -hep (ii)	Si/Al ₂ = ∞ + <i>n</i> -hep (iii)	Si/Al ₂ = 18 + <i>n</i> -hep (iii)
1	Si	0.7265	0.7231	0.7265	0.7236	0.7258	0.7225
2	Si	0.7388	0.7369	0.7404	0.7359	0.7382	0.7368
3	Si	0.7316	0.7259	0.7402	0.7400	0.7438	0.7379
4	Si	0.7204	0.7165	0.7199	0.7205	0.7227	0.7149
5	Si	0.7210	0.7265	0.6986	0.7315	0.7222	0.7027
6	O	-0.4616	-0.4662	-0.4649	-0.4732	-0.4700	-0.4711
7	Si	0.7424	—	0.7027	—	0.7479	—
8	Al	—	0.5135	—	0.5154	—	0.4552
9	O	-0.4410	-0.4425	-0.4406	-0.4490	-0.4468	-0.4428
10	O	-0.4532	-0.4703	-0.4673	-0.4728	-0.4583	-0.4857
11	O	-0.4463	-0.5227	-0.4673	-0.5316	-0.4563	-0.5439
12	Si	0.7374	0.7373	0.7385	0.7359	0.7381	0.7355
13	O	-0.4556	-0.4540	-0.4549	-0.4676	-0.4645	-0.4578
14	O	-0.4815	-0.4826	-0.4819	-0.4954	-0.4931	-0.4843
15	O	-0.4371	-0.4401	-0.4428	-0.4510	-0.4501	-0.4457
16	O	-0.4874	-0.3638	-0.5150	-0.3868	-0.4908	-0.5227
17	O	-0.4752	-0.4784	-0.4767	-0.4845	-0.4814	-0.4807
18	Si	0.7534	0.7533	0.7441	0.7478	0.7572	0.7163
19	O	-0.4737	-0.4786	-0.4871	-0.4863	-0.4797	-0.4967
20	Si	0.7452	0.7426	0.7465	0.7418	0.7442	0.7434
21	Si	0.7447	0.7415	0.7401	0.7391	0.7410	0.7382
22	C	-0.0209	—	-0.0166	-0.0233	-0.0243	-0.0172
23	C	-0.0541	—	-0.0723	-0.0802	-0.0636	-0.1167
24	C	-0.0243	—	-0.0319	-0.0515	-0.0654	-0.0108
25	C	-0.0195	—	-0.1886	-0.1441	-0.0835	-0.1339
26	C	-0.0246	—	-0.0315	-0.0613	-0.0728	-0.0074
27	C	-0.0540	—	-0.0957	-0.0848	-0.0672	-0.1150
28	C	-0.0212	—	-0.0176	-0.0275	-0.0272	-0.0192
29	H	0.0112	—	0.0157	0.0254	0.0154	0.0282
30	H	0.0200	—	0.0036	0.0119	0.0064	0.0190
31	H	0.0200	—	0.0204	0.0246	0.0204	0.0250
32	H	0.0132	—	0.0214	0.0097	0.0149	0.0284
33	H	0.0132	—	0.0043	0.0174	0.0148	0.0417
34	H	0.0106	—	-0.0019	0.0369	0.0272	0.0269
35	H	0.0106	—	0.0169	0.0322	0.0172	0.0541
36	H	0.0105	—	0.0300	0.0244	0.0325	0.0635
37	H	0.0105	—	0.1902	0.0451	0.0324	0.2278
38	H	0.0106	—	-0.0003	0.0376	0.0300	0.0207
39	H	0.0106	—	0.0155	0.0482	0.0338	0.0524
40	H	0.0132	—	0.0120	0.0084	0.0143	0.0116
41	H	0.0132	—	0.0321	0.0474	0.0142	0.1084
42	H	0.0109	—	0.0206	0.0196	0.0209	0.0142
43	H	0.0200	—	0.0236	0.0312	0.0245	0.0309
44	H	0.0200	—	0.0034	0.0150	0.0068	0.0186
45	H	-0.1482	-0.1171	-0.1239	-0.1144	-0.1214	-0.1186
46	H	-0.1487	-0.1248	-0.129	-0.1143	-0.1208	-0.1219
47	H	-0.1518	-0.1323	-0.1363	-0.1273	-0.1406	-0.1240

(Continued)

TABLE I
(Continued)

Number	Atom	Mulliken charge					
		Si/Al ₂ = ∞ + <i>n</i> -hep (i)	Si/Al ₂ = 18 + <i>n</i> -hep (i)	Si/Al ₂ = ∞ + <i>n</i> -hep (ii)	Si/Al ₂ = 18 + <i>n</i> -hep (ii)	Si/Al ₂ = ∞ + <i>n</i> -hep (iii)	Si/Al ₂ = 18 + <i>n</i> -hep (iii)
47	H	-0.1284	-0.1256	-0.1461	-0.1272	-0.1475	-0.1295
48	H	-0.1217	-0.0739	-0.1247	-0.0764	-0.1473	-0.0831
49	H	-0.1160	-0.0858	-0.1139	-0.0890	-0.1286	-0.0973
50	H	-0.1422	-0.2289	-0.0903	-0.2351	-0.1197	-0.2276
51	H	-0.1316	-0.2309	-0.0840	-0.2271	-0.1077	-0.2024
52	H	-0.1216	-0.1492	-0.1146	-0.1348	-0.1288	-0.1100
53	H	-0.1077	-0.1495	-0.114	-0.1489	-0.1275	-0.1350
54	H	-0.1253	-0.1242	-0.1036	-0.1138	-0.1132	-0.1001
55	H	-0.1314	-0.1200	-0.1012	-0.1150	-0.1043	-0.1091
56	H	-0.1224	-0.1750	-0.1593	-0.1566	-0.157	-0.1578
57	H	-0.1499	-0.1582	-0.1711	-0.1493	-0.1505	-0.1678
58	H	-0.1370	-0.1434	-0.1374	-0.1349	-0.1364	-0.1353
59	H	-0.1469	-0.1345	-0.1468	-0.1400	-0.143	-0.1431
60	H	-0.1370	-0.1352	-0.1373	-0.1327	-0.1343	-0.1354
61	H	-0.1462	-0.1436	-0.1474	-0.1242	-0.1281	-0.1431
62	H	-0.1600	-0.1198	-0.1224	-0.1171	-0.1195	-0.1203
63	H	-0.1748	-0.1454	-0.1489	-0.1306	-0.1356	-0.1435
64	H	—	0.2995	—	0.3135	—	0.1816

(i) *n*-heptane is separate from the rings, (ii) *n*-heptane lies at the centers of the rings, and (iii) *n*-heptane is close to the respective Lewis/Bronsted acid sites of the cavities.

Si site is, in fact, the most favorable site for substituting an aluminum atom.

In the case of the HZSM-5 model our results reveals a clear Bronsted acid character of H64, which has 0.2612 electrons, in contrast with the capping hydrogens, which have about -0.06 electrons. Also, in the HZSM-5 model the substituted Al7 (-0.8246 electrons) atom has a lesser Lewis acid character than Si7 (0.0078 electrons). The typical populations of the Si atoms in silicalite are about -0.0855 electrons, whereas this average value is -0.0771 in the HZSM-5 model.

We have included an *n*-heptane molecule inside both rings (Si/Al₂ = ∞) and (Si/Al₂ = 18). An arbitrary reactivity reference state was selected as that where the *n*-heptane moiety is located in the center of the ring and perpendicular to it; see Figure 2(a); the C4-Si/Al7 distance is equal to 4.48. The energetic of these systems is as follows: First an estimated binding energy of 0.022 kcal/mol was obtained for the *n*-heptane molecule in the silicalite ring. Similarly, a value of 3.568 kcal/mol was obtained in the HZSM-5 cavity. These values reflect a very small stabilization of the moiety in the center of the rings. Nevertheless,

the hydrocarbon molecule is slightly more stable, by about 3.5 kcal/mol, inside the HZSM-5 cavity than within the silicalite one. Further, the *n*-heptane molecule was approached to the Si/Al7 site, up to a point where the C4-Si/Al7 distance was equal to 2.92 Å (see Figure 3). It was found that the total energy, with respect to the reactivity reference geometry, rises to 86.84 and 93.60 kcal/mol for the silicalite and HZSM-5 rings, respectively. Thus, up to this approached distance the barriers surmounted by *n*-heptane has almost the same high in both types of cavities.

REACTIVITY

Now, we present a molecular orbital analysis for highest occupied and lowest unoccupied molecular orbitals (HOMO and LUMO). It is observed that in the silicalite cavity, the HOMO is located around the O12-Si4-O14 region with its major contribution over the oxygen atoms and with a very small contribution over Si4, as shown in Figure 4(a). This finding is consistent with the RD populations; they indicate Si4 as the most electronegative silicium atom. Therefore, this site

TABLE II
Robby-Davidson charges for the chosen rings: the silicalite and HZSM-5 zeolite.

Number	Atom	RD Charges					
		Si/Al ₂ = ∞ + <i>n</i> -hep (i)	Si/Al ₂ = 18 + <i>n</i> -hep (i)	Si/Al ₂ = ∞ + <i>n</i> -hep (ii)	Si/Al ₂ = 18 + <i>n</i> -hep (ii)	Si/Al ₂ = ∞ + <i>n</i> -hep (iii)	Si/Al ₂ = 18 + <i>n</i> -hep (iii)
1	Si	-0.0467	-0.0479	-0.049	-0.0499	-0.0508	-0.0479
2	Si	-0.0332	-0.0320	-0.0378	-0.0383	-0.0347	-0.0328
3	Si	-0.2149	-0.0594	-0.2169	-0.0621	-0.0673	-0.0632
4	Si	-0.2691	-0.2705	-0.2758	-0.2782	-0.2695	-0.2696
5	Si	-0.1962	-0.1976	-0.1998	-0.2015	-0.0684	-0.1953
6	O	0.2385	0.1827	0.2333	0.1766	0.1726	0.1795
7	Si	0.0078	—	0.0064	—	-0.0035	—
8	Al	—	-0.8246	—	-0.8243	—	-0.7648
9	O	0.2289	0.2298	0.2296	0.2292	0.228	0.2307
10	O	0.2198	0.1945	0.2166	0.1905	0.1319	0.1307
11	O	0.2637	0.3944	0.2573	0.3845	0.1624	0.4401
12	Si	-0.0440	-0.0430	-0.0439	-0.0447	-0.0451	-0.0432
13	O	0.2073	0.2112	0.2028	0.2036	0.2061	0.2094
14	O	0.0748	0.0772	0.0682	0.0686	0.0737	0.0769
15	O	0.2630	0.2566	0.2608	0.2561	0.2636	0.2622
16	O	0.1517	0.4890	0.1504	0.4806	0.1263	0.5022
17	O	0.1540	0.1568	0.1517	0.1538	0.1529	0.1566
18	Si	-0.0215	-0.0002	-0.0216	0.0025	-0.0271	-0.0078
19	O	0.2125	0.2090	0.2100	0.2054	0.1492	0.1994
20	Si	-0.0429	-0.0423	-0.0457	-0.0455	-0.0445	-0.0422
21	Si	0.0056	-0.0007	0.0030	-0.0034	0.0012	0.0008
22	C	-0.1150	—	-0.1136	-0.1094	-0.1143	-0.1078
23	C	-0.0320	—	-0.0331	-0.0378	-0.0293	-0.0305
24	C	-0.0359	—	-0.0361	-0.0295	-0.0437	-0.0323
25	C	-0.0373	—	-0.0388	-0.0482	-0.0200	0.1877
26	C	-0.0359	—	-0.0328	-0.0263	-0.0479	-0.0327
27	C	-0.0320	—	-0.0324	-0.0333	-0.0322	-0.0293
28	C	-0.1142	—	-0.1143	-0.1113	-0.1144	-0.1109
29	H	0.0273	—	0.0297	0.0335	0.0305	0.0375
30	H	0.0283	—	0.0255	0.0280	0.0248	0.0337
31	H	0.0283	—	0.0326	0.0346	0.0336	0.0379
32	H	0.0243	—	0.0276	0.0257	0.0289	0.0336
33	H	0.0243	—	0.0289	0.0292	0.0280	0.0424
34	H	0.0228	—	0.0325	0.0377	0.0203	0.0311
35	H	0.0228	—	0.0275	0.0334	0.0256	0.0431
36	H	0.0236	—	0.0335	0.0319	0.0397	0.1249
37	H	0.0236	—	0.0343	0.0312	0.0805	-0.0578
38	H	0.0228	—	0.0303	0.0345	0.0194	0.0266
39	H	0.0228	—	0.0300	0.0354	0.0260	0.0446
40	H	0.0243	—	0.0267	0.0253	0.0272	0.0296
41	H	0.0243	—	0.0281	0.0363	0.0318	0.0580
42	H	0.0263	—	0.0328	0.0329	0.0334	0.0334
43	H	0.0282	—	0.0320	0.0347	0.0324	0.0379
44	H	0.0282	—	0.0275	0.0310	0.0266	0.0357
45	H	-0.0631	-0.0508	-0.0550	-0.0527	-0.0555	-0.0507
46	H	-0.0616	-0.0540	-0.0575	-0.0548	-0.0587	-0.0531
47	H	-0.0639	-0.0572	-0.0640	-0.0595	-0.0634	-0.0560

(Continued)

TABLE II
(Continued)

Number	Atom	RD Charges					
		Si/Al ₂ = ∞ +n-hep (i)	Si/Al ₂ = 18 +n-hep (i)	Si/Al ₂ = ∞ +n-hep (ii)	Si/Al ₂ = 18 +n-hep (ii)	Si/Al ₂ = ∞ +n-hep (iii)	Si/Al ₂ = 18 +n-hep (iii)
47	H	-0.0544	-0.0529	-0.0630	-0.0558	-0.0619	-0.0535
48	H	-0.0513	-0.0339	-0.0653	-0.0377	-0.0624	-0.0443
49	H	-0.0501	-0.0403	-0.0563	-0.0439	-0.0536	-0.0478
50	H	-0.0598	-0.0792	-0.0528	-0.0830	-0.0468	-0.0809
51	H	-0.0575	-0.0762	-0.0510	-0.0796	-0.0491	-0.0828
52	H	-0.0515	-0.0606	-0.0600	-0.0610	-0.0584	-0.0527
53	H	-0.0453	-0.0620	-0.0587	-0.0649	-0.0550	-0.0578
54	H	-0.0537	-0.0514	-0.0523	-0.0519	-0.0505	-0.0460
55	H	-0.0573	-0.0488	-0.0465	-0.0500	-0.0452	-0.0450
56	H	-0.0512	-0.0727	-0.0663	-0.0658	-0.0665	-0.0631
57	H	-0.0616	-0.0638	-0.0722	-0.0713	-0.0746	-0.0704
58	H	-0.0572	-0.0602	-0.0576	-0.0566	-0.0576	-0.0538
59	H	-0.0638	-0.0541	-0.0636	-0.0620	-0.0639	-0.0595
60	H	-0.0557	-0.0557	-0.0583	-0.0574	-0.0589	-0.0552
61	H	-0.0619	-0.0618	-0.0634	-0.0617	-0.0657	-0.0611
62	H	-0.0653	-0.0495	-0.0524	-0.0511	-0.0529	-0.0490
63	H	-0.0730	-0.0592	-0.0615	-0.0593	-0.0634	-0.0584
64	H	—	0.2612	—	0.2571	—	-0.2173

(i) *n*-Heptane is separate from the rings, (ii) *n*-heptane lies at the centers of the rings, (iii) *n*-heptane is close to the respective Brønsted acid sites of the cavities.

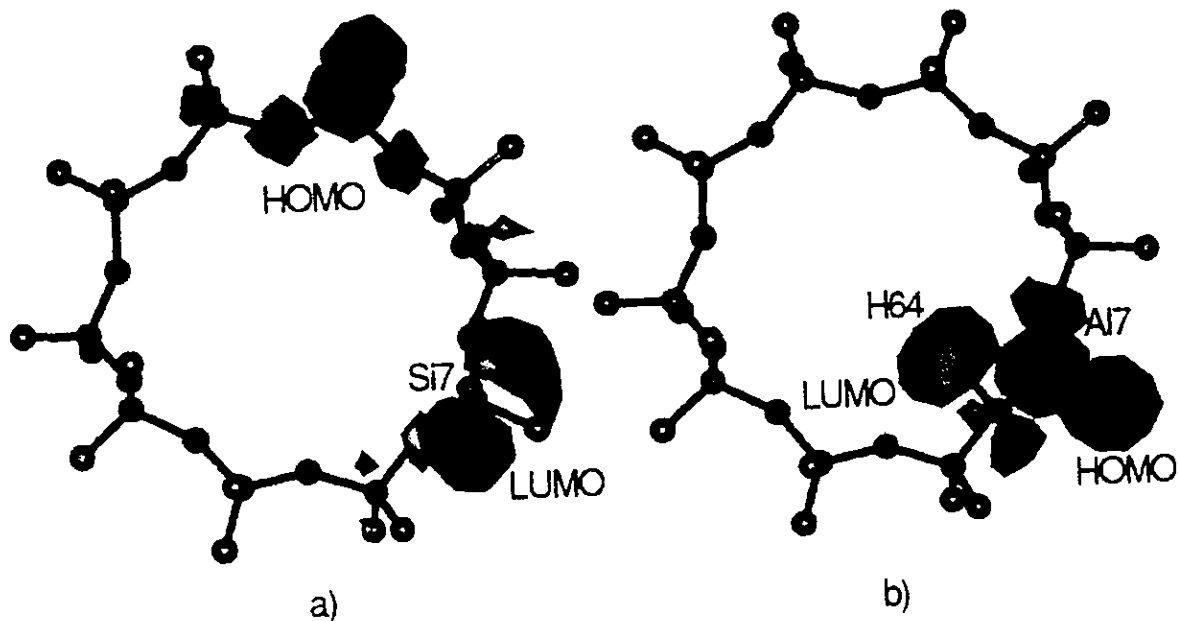


FIGURE 4. HOMO and LUMO for (a) silicalite and (b) HZSM-5.

could be considered as the nucleophilic center of the ring, the so-called basic Lewis site. On the other hand, the LUMO is situated around the Si7-O15(H64), and it presents important contributions over all these three atoms. As quoted above, Si7 was found to be the most electropositive silicon atom. Then, this triad can be identified as a Lewis acid or electrophilic center. Moreover, it is also the site where the acid hydrogen is, i.e., the Brønsted acid site. On this silicalite cavity, the HOMO-LUMO separation is equal to 3.5 eV; see Table III.

For the case of the HZSM-5 model the HOMO is found the O10-Al7 site with its major contribution over O10, and the LUMO is located around the O15 and H64 atoms; see Figure 4(b). Indeed, this last site is the Brønsted acid site, and its location is consistent with the population analysis mentioned above. Note that in this HZSM-5 cavity, the HOMO and LUMO lies on the same region of the ring. This is one of the main electronic effects produced by the presence of the Al atom. (Note that Si7, in silicalite, has 0.0078 electrons, while Al7, in HZSM-5, has -0.8246 electrons, making it the most electronegative site). Another consequence is that, in HZSM5, the HOMO-LUMO separation, of 2.96 eV, is reduced, as compared to that of silicalite.

TABLE III
HOMO-LUMO energies and differences for all the different systems studied.

System	HOMO	LUMO	ΔE
	eV		
A	-6.62	0.94	7.57
B	-6.58	-0.23	6.35
C	-6.33	-0.28	6.05
D	-5.26	-0.41	4.85
E	-5.37	-2.41	2.96
F	-5.27	-1.88	3.40
G	-5.12	-0.44	4.68

(A) *n*-Heptane molecule, (B) silicalite ring structure model, (C) silicalite ring structure model + *n*-heptane molecule in the center of the ring, (D) silicalite ring structure model + *n*-heptane molecule close to Lewis acid site (O15-Si7), (E) HZSM-5 ring structure model, (F) HZSM-5 ring structure model + *n*-heptane molecule in the center of the ring, and (G) HZSM-5 ring structure model + *n*-heptane molecule close to Brønsted acid site (H41-O15-Al7).

For the reactivity reference state of the silicalite ring + *n*-heptane, the HOMO is located over the *n*-heptane molecule, while the LUMO is over O15-Si7-O10, as shown in Figure 5(a). This triad is then the most favorable site for the reaction. These results suggest that the *n*-heptane molecule could interact with the ring on this Lewis acid site

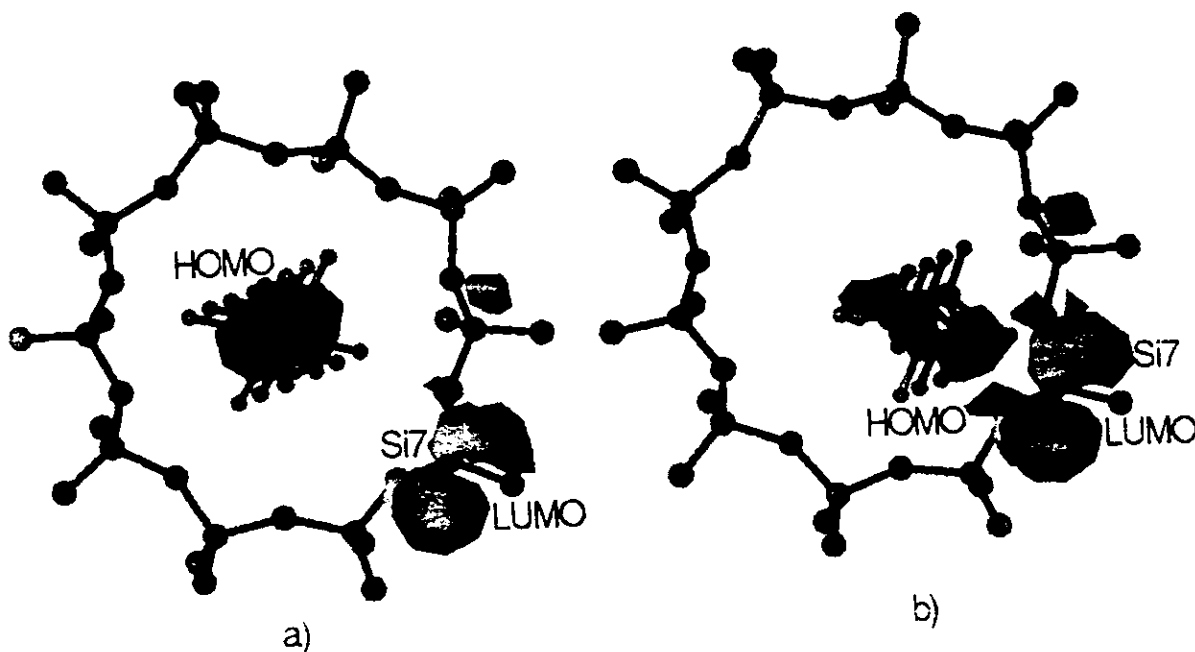


FIGURE 5. HOMO and LUMO of silicalite ring: (a) *n*-heptane at the center and (b) near to Lewis acid site.

and that it could have a charge transfer from the *n*-heptane molecule toward the ring model, as expected. Now, for the case when the *n*-heptane molecule is approached to the Lewis acid site, the HOMO is now shared between this O15-Si7-O10 Lewis acid site and the *n*-heptane moiety; whereas, the LUMO is maintained on the ring alone. In this case, the HOMO-LUMO is equal to 6.05 eV, when the *n*-heptane molecule is at the center. That separation has decreased, to 4.85 eV, when the moiety is near the Lewis acid site.

For the HZSM-5 + *n*-heptane system, it was found that both HOMO and LUMO, in the reactivity reference state, are located around O15-Al7-O10; see Figure 6(a). (As in HZSM-5 alone, this is due to the electronic effects produced by the presence of Al, which has become the most-electronegative site, as discussed above.) Note that the LUMO is still shared with *n*-heptane, in the central C4 atom, and that the HOMO-LUMO difference has decreased to 3.40 eV, in contrast with 6.05 eV, when Al is absent. In this way, the results suggest an increase of the reactivity by the presence of the aluminum atom on the reactive system. Now, moving the *n*-heptane from the center of the ring, toward the Brønsted acid site, the HOMO-LUMO separation increases to 4.68 eV. We could say that this approach is still more favorable for the reactivity than that for the case of silicalite, where this value is 4.85 eV.

In conclusion, from the results that we have summarized in the Table III, the electronic effects of Al within the structure of the ring produce HOMO-LUMO separations for the different systems are smaller than the ring structure without aluminum. Our results suggest that the reactivity for these systems is increased because of the presence of Al.

CHARGE DISTRIBUTIONS

Now, we will describe the population analysis of the *n*-heptane when it is isolated, then when it is in the center of the ring, and finally when it is close to the Lewis' acid site for the silicalite ring and to the Brønsted acid site for the HZSM-5 model. We will discuss first the Mulliken picture and then the RD results.

The charge of the carbon atoms, when the *n*-heptane molecule is isolated, ranges from -0.0195 in the middle up to -0.0209 at the end of the chain. The hydrogen atoms have charges around 0.0136 electron. When the molecule is in the middle of the silicalite ring, the charge of the carbon atoms ranges now from -0.0835 in the center up to -0.0243 at the end. The hydrogens, in this case, have also a charge of about 0.0204 electron. Here, we can observe a certain degree of polarization of the *n*-heptane molecule, inside of the silicalite ring model. Moving now to the HZSM-5 (Si/Al₂ = 18)

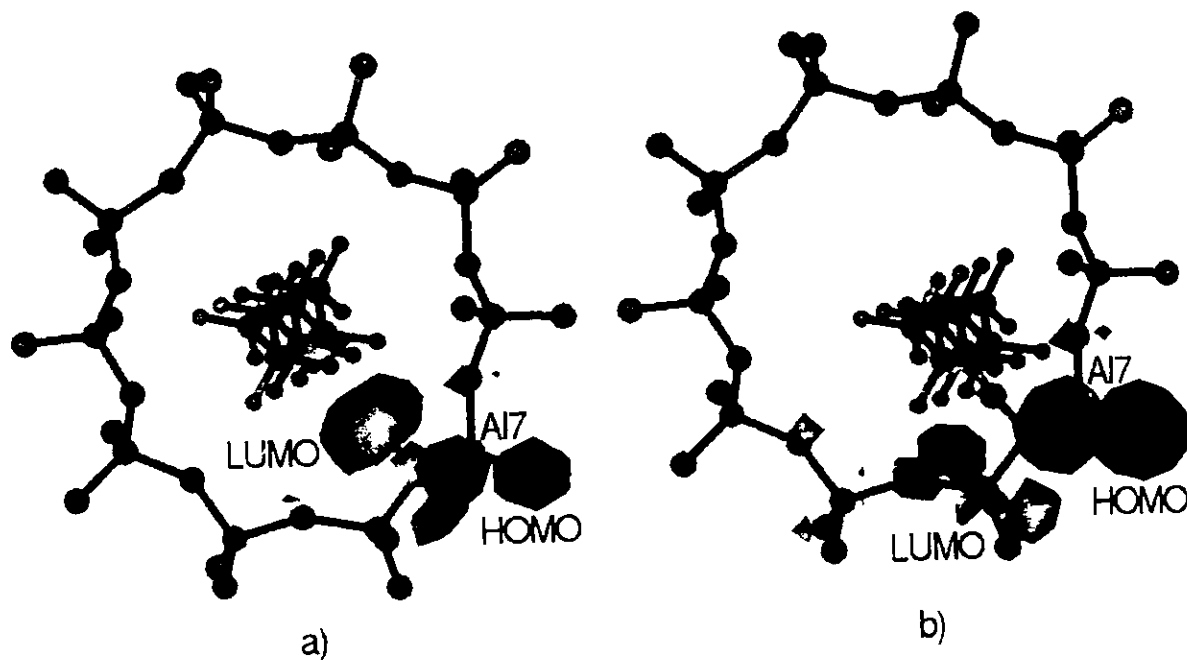


FIGURE 6. HOMO and LUMO of HZSM-5 ring: (a) *n*-heptane at the center and (b) near to Brønsted acid site.

... the charge ranges from -0.1441 in the center to -0.0233 in the ends. Here we have a larger polarization due to the presence of the aluminum atom. For this case, the hydrogen atoms have also a charge around 0.0272 but H35, which is bonded to the C4 (at the middle), has a population of 0.452 particle. We can say that, even on this reference reactivity model, the effect of the aluminum atom is large enough over the *n*-heptane molecule, since it has started to promote the appearance of positive charged carbon species.

When the *n*-heptane molecule is near to the Lewis acid site, in the case of the silicalite ring, the charge of C4, in the middle, is -0.1886 , whereas the rest of the carbon atoms have a charge that ranges -0.03 , -0.08 , and -0.02 electron. These results indicate that the carbon atoms are far away from a carbocationic character, even though there is a strong polarization of the electronic charge. For this case, the hydrogens have also a charge around 0.0255 particles, but the H36 site has 0.1902 . In the case of the HZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al}_2 = 18$), the charge of C4 is -0.1339 , whereas the rest of the carbon atoms have the next typical values of -0.01 , -0.12 , and -0.02 . Here, although the presence of Al has introduced great differences on the electronic structure of the system, it has not produced a substantial change in the situation for the description of the carbocationic species. For this case, the hydrocarbon hydrogens have an average charge value of 0.0482 , but H36 has 0.2278 . Comparing the population on the hydrogens, we also have that the formation of the carbocationic species is more favorable on silicalite than on HZSM-5. That is, the formation of carbenium species is carried out through the abstraction of a hydride from the *n*-heptane moiety.

The RD charge of the carbon atoms, when the *n*-heptane molecule is isolated, ranges from -0.0320 up to -0.1150 . In particular, the C4 at the middle has -0.0373 . The hydrogen atoms have a charge of about 0.0228 up to 0.0283 electron. When the hydrocarbon molecule is at the center of the silicalite ring, the charge of the carbon atom, ranges now from -0.032 to -0.114 , and the C in the middle has 0.039 . In this case, the hydrogens acquire a very small charge: from 0.026 to 0.034 electron. These minor changes point to validate this geometry as a reference for our reactivity studies. In the case of the HZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al}_2 = 18$), the charge ranges from -0.026 up to -0.111 (the carbon at the center has -0.048 electron). For this case, the hydrogens have also a charge around

0.026 up to 0.038 . Yet in this minimum reactivity state, we can observe that one of the effects that the zeolitic cavity produces on the *n*-heptane molecule is a light redistribution of the electronic charge over the whole molecule, from the carbon atoms to the hydrogen ones. Since the C and H atoms have a different electronegativity, this type of charge distribution suggests a somehow more physical meaning than the picture obtained by means of the Mulliken analysis.

When the *n*-heptane molecule is near to the Lewis acid site region of the silicalite ring, the charge of C4, which is at the middle, is -0.020 ; whereas the rest of the carbon atoms have the next values: -0.029 up to -0.114 electron. Here, we observe that the tendency to the formation of the carbocationic species as well as the polarization charge toward on the tails is reinforced, as compared to the case where the hydrocarbon is at the center. In this *n*-heptane-zeolite system, the hydrogen atoms have an average charge of 0.032 . Turning now to the case of the HZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al}_2 = 18$), the charge of C4 is 0.188 , whereas the rest of the carbon atoms have the next typical values -0.032 , -0.03 , and -0.1 . While the hydrogen particles have an average value of 0.037 ; the H bonded to C4 has -0.058 units. Note that in this case the tendency toward the description for the formation of the carbocationic species, with respect to the silicalite, is further enhanced. In fact, the presence of a carbocation emerges in a more clear fashion, due, presumably, to the effects of the Al atom in the zeolitic cavity. The acid H suffers strong change from 0.257 to -0.217 , when comparing the reference and close states in the HZSM-5.

EMBEDDED RING

As mentioned above, the effects of the environment or zeolite framework should be taken into account for a suitable description of the proper behavior of the interactions between host and guest [27]. This is indeed the state-of-the-art for the study of the catalytic behavior of zeolites. Several approaches have been proposed for the modeling of the framework, some use periodic boundary conditions while others use a finite collection of atoms through embedding techniques. We are working currently on this last type of approach. In what follows we will discuss briefly the effects of the environment through the use of a QM/MM methodology, which describes more properly the host-guest interactions on this type of zeolitic ma-

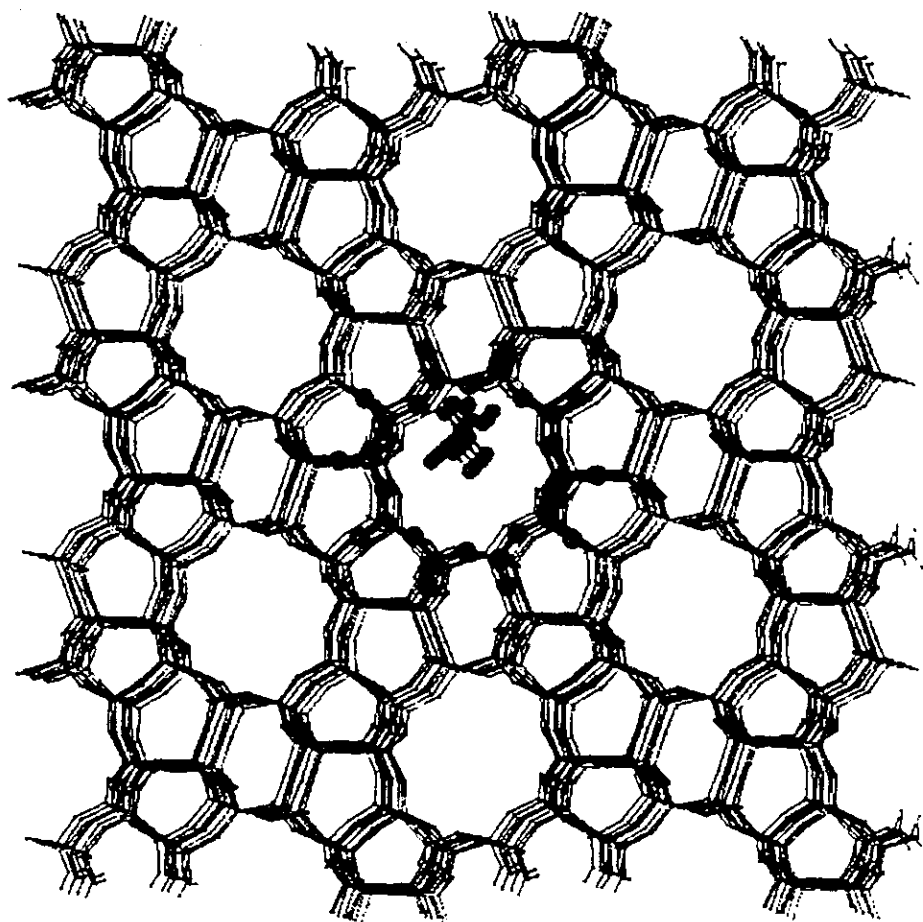


FIGURE 7. A 10T member ring model plus the *n*-heptane molecule embedded in the HZSM-5 framework.

terials. The geometric model is shown in Figure 7. This is composed of a framework of 3862 atoms (one Al atom) inside of which a selected ring, representing the catalytic active site and the *n*-heptane molecule, was chosen as the QM region.

It should be noted that we are using different model rings, for the non- and embedded cases. First, due to the fact that we needed to select the QM/MM system consistently with the experimental evidence, which establish that the active site is located over the intersection between the right and sinusoidal channels of the zeolite framework. And second because our first selected nonembedded ring was chosen arbitrarily for the cluster calculations. However, the results for the rings themselves are quite similar and present the same chemical tendency, as it should be expected on a cluster modeling procedure.

As shown above, the RD population analysis describes properly the change that occurs in the electronic charges for the zeolite-hydrocarbon in-

teraction. Thus, in what follows we will use only the RD charges for the discussion of the effects that the embedding produces on the HZSM-5-*n*-heptane interaction. In Table IV we present the results of the RD populations analysis for the QM region of the embedded system. Specifically, we are just presenting the more relevant cases. They are the embedded ring with the *n*-heptane close of the Bronsted acid site and the correspondingly non-embedded system.

Now, in the embedded case the charge of the carbon atoms range now from -0.100 to -0.040 , and the C in the middle has 0.230 . Whereas, the heptane hydrogens acquire a very small charge: from 0.015 to -0.025 electron. For the nonembedded case the hydrocarbon charge ranges from -0.105 up to -0.039 and the carbon at the center has 0.231 electron. For this case, the hydrogen charges are around 0.016 up to -0.025 . It can be observed that the changes produced by the embedding are negligible. Taking into account the

TABLE IV
Roby-Davidson charges for the (i) *n*-heptane molecule within the HZSM-5 ring model and for (ii) the *n*-heptane molecule within the HZSM-5 ring model.

Number	Atom	RD Charges	
		<i>n</i> -heptane interaction within	
		Si/Al ₂ = 18 (i)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 2300 (ii)
1	Si	-0.0704	-0.0473
2	Si	-0.0473	-0.0248
3	Si	-0.0452	-0.0223
4	Si	-0.0537	-0.0316
5	Si	-0.1960	-0.1756
6	O	0.1475	0.1500
7	Al	-0.8095	-0.7787
8	O	0.2407	0.2447
9	O	0.2314	0.2323
10	O	0.4554	0.4579
11	Si	-0.2145	-0.1927
12	O	0.2696	0.2715
13	O	0.2217	0.2277
14	O	0.2327	0.2364
15	O	0.5994	0.6054
16	O	0.2556	0.2572
17	Si	-0.0324	-0.0122
18	O	0.2820	0.2864
19	Si	-0.2012	-0.1796
20	Si	-0.2115	-0.1893
21	C	-0.1052	-0.0999
22	C	-0.0305	-0.0316
23	C	-0.0392	-0.0399
24	C	0.2310	0.2300
25	C	-0.0364	-0.0378
26	C	-0.0252	-0.0256
27	C	-0.1094	-0.1039
28	H	0.0398	0.0406
29	H	0.0337	0.0423
30	H	0.0374	0.0382
31	H	0.0358	0.0349
32	H	0.0418	0.0427
33	H	0.0284	0.0275
34	H	0.0394	0.0379
35	H	0.1564	0.1554
36	H	-0.0249	-0.0246
37	H	0.0250	0.0238
38	H	0.0403	0.0373
39	H	0.0303	0.0305
40	H	0.0573	0.0564
41	H	0.0344	0.0360
42	H	0.0392	0.0397
43	H	0.0363	0.0461
44	H	-0.0521	-0.0689

(Continued)

TABLE IV
(Continued)

Number	Atom	RD Charges	
		<i>n</i> -heptane interaction within	
		Si/Al ₂ = 18 (i)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 2300 (ii)
45	H	-0.0493	-0.0636
46	H	-0.0458	-0.0578
47	H	-0.0456	-0.0614
48	H	-0.0382	-0.0529
49	H	-0.0401	-0.0525
50	H	-0.0971	-0.1150
51	H	-0.0968	-0.1118
52	H	-0.0435	-0.0558
53	H	-0.0529	-0.0722
54	H	-0.0498	-0.0642
55	H	-0.0475	-0.0580
56	H	-0.0521	-0.0679
57	H	-0.0523	-0.0649
58	H	-0.0549	-0.0652
59	H	-0.0494	-0.0598
60	H	-0.0492	-0.0668
61	H	-0.0512	-0.0638
62	H	-0.0467	-0.0560
63	H	-0.0521	-0.0671
64	H	-0.5262	-0.5259

(i) *n*-Heptane close to a Broensted acid site of a HZSM-5 ring structure.

(ii) *n*-Heptane close to a Broensted acid site of a HZSM-5 ring structure embedded in the zeolite framework.

This QM region is embedded in the MM framework of the zeolite.

results quoted in Table II for the *n*-heptane charges, the present values suggest that, in this case, the effects on the electronic structure produced by the Al content, are more significant as compared with that of the embedding on a silicalite framework, such as the calculated here.

Conclusions

DFT calculations were done for the *n*-heptane molecule inside of two different zeolites, silicalite and HZSM-5, modeled as cavities containing 10 tetrahedral sites. The population analysis as well as the MO analysis allows the characterization of the active sites, namely the Broensted and Lewis acid sites. The results obtained reveal clearly how the carbocation species are generated.

We have found that the use of the Roby-Davidson population analysis, as implemented in Turbo-mole program, offers a better guidance on the characterization of the carbocation moieties over zeolite structures. This scheme also describes the chemistry of these systems in a more consistent way than the Mulliken analysis.

The presence of the Al in the zeolite framework is responsible for the formation of the hydrocarbon carbocation at the Brønsted acid site. On the silicalite reactive model, a very slightly change is produced on the *n*-heptane molecule, even when it is near to the Lewis acid site. The change on the acid hydrogen of the HZSM-5 zeolite is also remarkable, which makes use of the charge acceptor center from the hydrocarbon to the zeolite. Then it is through framework acid hydrogen that the *n*-heptane adsorption process starts.

The HOMO-LUMO picture is consistent with the increased reactivity generated by the presence of the Al on the zeolite framework. This difference has diminished almost in the half in the HZSM-5 reactivity reference system with respect to the value in the corresponding silicalite system.

Finally, the explicit inclusion of the effects of the environment to the cavity, through embedded QM/MM techniques, indicate or suggest that they may become significant when the Al content is to be increased.

ACKNOWLEDGMENTS

Financial support from Instituto Mexicano del Petróleo, under Project FIES-96-15-III, is greatly appreciated. M. C. acknowledges financial support from DGAPA-UNAM, under Project IN-104798, as well as the access to the supercomputer SG Origin 2000/32 at DGSCA-UNAM.

References

- Moulijn, J. A.; Sheldon, R. A.; van Bekkum, H.; van Leeuwen, P. W. N. M., Catalytic processes in industry. In: Catalysis, an Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis; Moulijn, J. A.; van Leeuwen, P. W. N. M.; van Santen, R. A., Eds., Studies in Surface Science and Catalysis, 2; Elsevier: 1993, pp. 23-67.
- Gates, B. C. Catalytic Chemistry; Wiley: New York, 1992, p. 275.
- Jentoft, B. C.; Gates, B. C. Topics Catalysis 1997, 4, 1.
- Blaszkowski, S. R.; van Santen, R. A. Topics Catalysis 1997, 4(1-2), 145.
- Cumming, K. A.; Wojciechowski, B. W. Catal Rev Sci Eng 1996, 38, 101.
- Shigeishi, R.; Garforth, A.; Harris, I.; Dwyer, J. J Catal 1991, 130, 423.
- <http://www.oit.doe.gov/IOF.chemicals/annual/theovsts.htm>.
- <http://www.oit.doe.gov/IOF/chemicals/citar96/CITAR96p53.htm>.
- Datka, J.; Marschmeyer, S.; Meusinger, T.; Papp, H.; Schutze, F. W.; Szpyt, I. J Phys Chem 1996, 100, 14451.
- Corma, A.; Planelles, J.; Tomas, F. J Catal 1985, 94, 445.
- Lukyanov, D. B.; Shtral, V. I.; Khadzhiev, N. J Catal 1994, 146, 87.
- (a) Bentley, T. W.; Schleyer, P. v. R. J Am Chem Soc 1976, 98, 7658. (b) Bentley, T. W.; Bowen, C. T.; Morten, D. H.; Schleyer, P. v. R. J Am Chem Soc 1981, 103, 5466.
- Mota, C. J. A.; Esteves, P. M.; de Amorim, M. B. J Phys Chem 1996, 100, 12418.
- Corma, A.; Fornes, V.; Monton, J. B.; Orchilles, A. V. Ind Eng Chem Prod Res Dev 1986, 25, 231.
- Corma, A.; Monton, J. B.; Orchilles, A. V. Appl Catal 1986, 23, 255.
- Corma, A.; Fornes, V.; Monton, J. B.; Orchilles, A. V. J Catal 1987, 107, 288.
- Corma, A.; Planelles, J.; Sánchez-Marín, J.; Tomás, F. J Catal 1985, 93, 30.
- Corma, A.; Planelles, J.; Tomás, F. J Catal 1985, 94, 445.
- Sauer, J. Proc. of 213th National Meeting ACS, 1997, p. 53.
- Sauer, J. In Cluster Models for Surface and Bulk Phenomena; Pacchoni, G.; Bagus, P. S.; Parmigiani, F., Eds., Plenum: New York, 1992, p. 533.
- Evieth, E. M.; Kassab, E.; Jessri, H.; Allavena, M.; Montero, L.; Sierra, L. R. J Phys Chem 1996, 100, 11368.
- Bachrach, S. M. In Reviews in Computational Chemistry, Vol. V, Lipkowitz, K. B.; Boyd, D. B., Eds.; VCH: New York, 1994.
- Davidson, E. R. J Chem Phys 1967, 46, 3320.
- Roby, K. R. Mol Phys 1974, 27, 31.
- (a) Olson, D. H.; Kokotailo, G. T.; Lawton, S. L.; Meier, W. M. J Phys Chem 1981, 85, 2238. (b) Solids_Builder Program Data Base, InsightII 4.0.0, Molecular Simulations, Inc., 1996.
- Turbomole Program, InsightII 4.0.0, Molecular Simulations, 1996.
- Shah, R.; Payne, M. C.; Lee, M. H.; Gale, J. D. Science 1996, 271, 1395.
- (a) Field, M. J.; Bash, P. A.; Karplus, M. J Compt Chem 1990, 11, 700. (b) Singh, U. C.; Kollman, P. A. J Compt Chem 1986, 7, 718.

We have found that the use of the Roby-Davidson population analysis, as implemented in Turbo-mole program, offers a better guidance on the characterization of the carbocation moieties over zeolite structures. This scheme also describes the chemistry of these systems in a more consistent way than the Mulliken analysis.

The presence of the Al in the zeolite framework is responsible for the formation of the hydrocarbon carbocation at the Brønsted acid site. On the silicalite reactive model, a very slightly change is produced on the *n*-heptane molecule, even when it is near to the Lewis acid site. The change on the acid hydrogen of the HZSM-5 zeolite is also remarkable, which makes use of the charge acceptor center from the hydrocarbon to the zeolite. Then it is through framework acid hydrogen that the *n*-heptane adsorption process starts.

The HOMO-LUMO picture is consistent with the increased reactivity generated by the presence of the Al on the zeolite framework. This difference has diminished almost in the half in the HZSM-5 reactivity reference system with respect to the value in the corresponding silicalite system.

Finally, the explicit inclusion of the effects of the environment to the cavity, through embedded QM/MM techniques, indicate or suggest that they may become significant when the Al content is to be increased.

ACKNOWLEDGMENTS

Financial support from Instituto Mexicano del Petróleo, under Project FIES-96-15-III, is greatly appreciated. M. C. acknowledges financial support from DGAPA-UNAM, under Project IN-104798, as well as the access to the supercomputer SG Origin 2000/32 at DGSCA-UNAM.

References

- Moulijn, J. A.; Sheldon, R. A.; van Bekkum, H.; van Leeuwen, P. W. N. M. Catalytic processes in industry. In: Catalysis, an Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis; Moulijn, J. A.; van Leeuwen, P. W. N. M.; van Santen, R. A., Eds., Studies in Surface Science and Catalysis, 2; Elsevier: 1993, pp. 23-67.
- Gates, B. C. Catalytic Chemistry; Wiley: New York, 1992, p. 275.
- Jentoft, B. C.; Gates, B. C. Topics Catalysis 1997, 4, 1.
- Blaszowski, S. R.; van Santen, R. A. Topics Catalysis 1997, 4(1-2), 145.
- Cumming, K. A.; Wojciechowski, B. W. Catal Rev Sci Eng 1996, 38, 101.
- Shigeishi, R.; Garforth, A.; Harris, I.; Dwyer, J. J Catal 1991, 130, 423.
- <http://www.oit.doe.gov/IOF.chemicals/annual/theovsts.htm>.
- <http://www.oit.doe.gov/IOF/chemicals/citar96/CITAR96p53.htm>.
- Datka, J.; Marschmeyer, S.; Meusinger, T.; Papp, H.; Schutze, F. W.; Szpyt, I. J Phys Chem 1996, 100, 14451.
- Corma, A.; Planelles, J.; Tomas, F J Catal 1985, 94, 445.
- Lukyanov, D. B.; Shtrel, V. I.; Khadzhiev, N. J Catal 1994, 146, 87.
- (a) Bentley, T. W.; Schleyer, P. v. R. J Am Chem Soc 1976, 98, 7658. (b) Bentley, T. W.; Bowen, C. T.; Morien, D. H.; Schleyer, P. v. R. J am Chem Soc 1981, 103, 5466.
- Mota, C. J. A.; Esteves, P. M.; de Amorin, M. B. J Phys Chem 1996, 100, 12418.
- Corma, A.; Fornes, V.; Monton, J. B.; Orchilles, A. V. Ind Eng Chem Prod Res Dev 1986, 25, 231.
- Corma, A.; Monton, J. B.; Orchilles, A. V. Appl Catal 1986, 23, 255.
- Corma, A.; Fornes, V.; Monton, J. B.; Orchilles, A. V. J Catal 1987, 107, 288.
- Corma, A.; Planelles, J.; Sánchez-Marin, J.; Tomás, F. J Catal 1995, 93, 30.
- Corma, A.; Planelles, J.; Tomás, F. J Catal 1985, 94, 445.
- Sauer, J. Proc. of 213th National Meeting ACS, 1997, p. 53.
- Sauer, J. In Cluster Models for Surface and Bulk Phenomena; Pacchoni, G.; Bagus, P. S.; Parmigiani, F., Eds., Plenum: New York, 1992, p. 533.
- Evlth, E. M.; Kassab, E.; Jessri, H.; Allavena, M.; Montero, L.; Sierra, L. R. J Phys Chem 1996, 100, 11368.
- Bachrach, S. M. In Reviews in Computational Chemistry, Vol. V, Lipkowitz, K. B.; Boyd, D. B., Eds.; VCH: New York, 1994.
- Davidson, E. R. J Chem Phys 1967, 46, 3320.
- Roby, K. R. Mol Phys 1974, 27, 31.
- (a) Olson, D. H.; Kokotailo, G. T.; Lawton, S. L.; Meier, W. M. J Phys Chem 1981, 85, 2238. (b) Solids_Builder Program Data Base, InsightII 4.0.0, Molecular Simulations, Inc., 1996.
- Turbomole Program, InsightII 4.0.0, Molecular Simulations, 1996.
- Shah, R.; Payne, M. C.; Lee, M. H.; Gale, J. D. Science 1996, 271, 1395.
- (a) Field, M. J.; Bash, P. A.; Karpius, M. J Compt Chem 1990, 11, 700. (b) Singh, U. C.; Kollman, P. A. J Compt Chem 1986, 7, 713.

INTERNATIONAL JOURNAL OF QUANTUM CHEMISTRY

P.O. Box 118435, 2301 New Physics Building, University of Florida, Gainesville, Florida 32611-8435
Telephone: (352) 392-1597. Fax: (352) 392-8722. E-Mail: ijqc@qtp.ufl.edu

May 9, 2000

Dr. I. P. Zaragoza
Programa de Simulación Molecular
Instituto Mexicano del Petróleo
A.P. 15-805, DF 07730
México

Dear Dr. Zaragoza:

The Editors of the *International Journal of Quantum Chemistry* are pleased to inform you that your manuscript, IIC 99-31, entitled: "A DFT Study of the Interaction of the HZSM-5 Zeolite with the Benzene Molecule," has been accepted for publication in the IIC issue of the Journal. This manuscript has now been forwarded to the publisher, and further communication concerning this article (if necessary) should be addressed to:

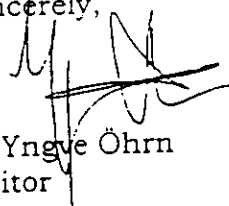
Ms. Geri Mattson
TTI
1510 Caton Center Dr., Suite E
Baltimore, MD 21227

(410-247-8717)

Please include the production number 3388-F (IIC 99-31) in any communication with the publishers.

You are entitled to 50 free reprints of your article. (NOTE: The reprints order form, included with your galley proofs, is common to all Wiley journals and it does not specify that you receive 50 free reprints).

Sincerely,



N. Yngve Öhrn
Editor

NYÖ/cjl

A DFT STUDY OF THE INTERACTION OF THE HZSM-5 ZEOLITE WITH THE BENZENE MOLECULE.

I. P. Zaragoza¹, J.M. Martínez-Magadán¹, R. Santamaria^{1*}, D. Dixon² and M. Castro³.

(1) Programa de Simulación Molecular, Instituto Mexicano del Petróleo
A.P. 15-805, D.F. 07730, México

(2) W.R. Wiley EMSL, Pacific Northwest National Laboratory,
902 Battelle Boulevard, PO Box 999, Richland, WA 99352, USA

(3) Departamento de Física y Química Teórica
Facultad de Química, UNAM, D.F. 04510, México

ABSTRACT

We have performed density functional theory calculations to describe the interaction of an active site of the HZSM-5 zeolite with a benzene molecule. We used a ring of ten SiO₄ tetrahedral (10T) units to represent the structure of the HZSM-5 zeolite. The calculations were of the all-electron type, the exchange-correlation contributions were taken into account by means of the BLYP density functional, and orbital basis sets of DNP quality were employed for all atoms. Starting from the silicalite 10T ring, with silicon atoms at each site, we found the most energetically favored site for the substitution of a silicon atom by an aluminum atom to produce an HZSM-5 ring model, with a Si/Al ratio of nine. In order to simulate the adsorbed state of benzene onto the zeolite, the geometry of the aromatic molecule was fully optimized in its interaction with the zeolite model, while keeping the ring frozen. The electronic structure of the benzene-HZSM-5 complex was then analyzed and discussed. Our results account for a significant interaction between the acid proton from the HZSM-5 cavity with benzene, showed by the changes of the π -bond cloud of benzene, which would lead to an active carbocationic moiety.

*On sabbatical leave from the Instituto de Física, UNAM.

INTRODUCTION

The adsorption of hydrocarbons in zeolites has been the subject of intense research due to the important role that zeolites play in the reactions involved in the gasoil transformation process. Among the hydrocarbons, the aromatic compounds are one of the three main groups, together with paraffins and cycloparaffins, that constitute the gasoil feedstock. We are particularly interested in benzene because it is a representative compound of the aromatic family and one of the simplest. In regard to this molecule, there is experimental evidence that provides of an acid catalyzed hydrogenation of benzene by the HZSM-5 zeolite, with self-alkylation as a possible secondary reaction [1]. Also, the thermochemistry and competitive sorption of benzene against paraffins inside the HZSM-5 zeolite has been investigated taken into account diffusion rates, the influence of the zeolite channel structure, crystal size and silica/alumina ratio [2]. The results of Ref.2 indicate an anomalous diffusion of benzene due to its strong binding at certain fixed sites. The anomaly is dependent on the cage size at the intersection of straight and sinusoidal channels, and mainly consists in the condensation of several benzene molecules that partially block the diffusion of other molecules through the pores. Kinetic NMR measurements have been additionally done on the hydrogen/deuterium exchange reaction of benzene [3] to calculate activation barriers and analyze the possible formation of benzenonium cations. This last investigation indicates that the equilibrium structure of benzene inside the zeolite is a Van der Waals complex rather than a benzenonium cation, and the transition structure has a resemblance to those determined for methane.

On the other hand, numerous theoretical studies have been performed to understand the catalytic behavior of zeolites [4-18]. For instance, Monte Carlo simulations to predict positions and orientations of hydrocarbons have been carried out [4]. The formation of carbonium and carbenium ions as intermediates in zeolite catalyzed reactions has been discussed in terms of transition states stabilized by the zeolite lattice [5]. Special attention has been given to the C-C bond breaking inside a model zeolite, taking as a probe molecule the pentene compound [6]. Molecular dynamics simulation of methanol and water adsorbed in zeolites has been also used to study the proton detachment from the zeolite lattice [7]. The protolytic cracking of ethene in the HZSM-5 zeolite has been studied to estimate its activation barrier [8]. Additionally, molecular simulations have been performed to elucidate the adsorption and diffusion properties of aromatics inside the HZSM-5 zeolite [12, 13].

In most of these studies the zeolite catalytic region is usually modeled in the cluster approximation, with clusters containing just a few Si/Al tetrahedral sites [9,

11] with a low concentration of Brønsted sites, thought to be the active sites of the catalyst (see the discussion on this topic given by Sauer [10]). However, the conclusions obtained from small models built with just a few sites should be taken with care, because they could overestimate the reactivity of zeolites. Even with all the work done on zeolites, they are complex systems and their catalytic behavior is still not fully understood.

The main goal of this work is to describe from first principles the catalytic function of the zeolite when benzene is present, for a representative zeolite cluster and probe molecule. We pay special attention to the HZSM-5 acidity because this property is thought to yield its catalytic behavior. In order to simulate a proper environment that contemplates confinement effects, a model cavity is constructed with ten tetrahedral sites. This model is supposed to account for a number of active sites and the effects of long range forces. We note that benzene spans around 90% of the cavity space, so the interactions with the rest of the cavity may be important in the activation process of aromatic compounds in this zeolite. We analyze structural and electronic effects that govern the interactions of benzene molecule with the HZSM-5 zeolite. The computations are performed using density functional theory (DFT). To our best knowledge, this is the first report to make use of the DFT approach to study the benzene-HZSM-5 interaction that includes a whole cavity.

COMPUTATIONAL PROCEDURE

Density functional theory is capable of predicting structures and energetics reasonable close to experiment and has been reconized as an important tool in catalysis [14]. Although the local spin density approximation (LSDA) has been used successfully to predict molecular structures and a number of vibrational spectra and reaction energies, it is not as successful in describing a broader range of reaction energies and does not describe well the energetics of weakly bonded systems, e.g. those with hydrogen bonds. However, functionals that include generalized gradient approximations (GGA) give better results for reaction energies, thermochemistry and the energetics of weakly bonded systems. For this reason, we use the well-known expressions of Becke (B) for exchange and Lee-Yang-Parr (LYP) for correlation. This approximation is known as the Becke-Lee-Yang-Parr (BLYP) level of density functional theory (DFT). We use the DMol program for the electronic structure calculations of the HZSM-5 and HZSM-5-benzene systems. Our calculations are of all-electron type. The Molecular Simulation software is used for launching the calculations and also for the corresponding analysis. DMol uses numerical functions for the atomic basis sets, in

contrast to contracted Gaussians or plane waves used in other formalisms. The basis sets are given as numerical values on an atom-centered set of grid points. They are derived from exact atomic calculations at the LSDA level of DFT. The radial parts of the functions are stored as sets of cubic spline coefficients, which in turn allow fast analytical evaluation of energy gradients. We use double numerical basis sets augmented by polarization functions (DNP). The DNP basis is derived from a calculation on the neutral and on the +2 ion. These basis sets are equivalent in size to a polarized double zeta basis set such as the well know 6-31G**, but because they are based on exact atomic calculations, they are of higher quality and are assumed to give negligible basis-set superposition errors. Finally, in the DMol program the electron density is expanded in terms of multipolar partial densities and, in contrast to the more frequently used least-square fitting, the decomposition is accomplished by using a projection scheme.

RESULTS AND DISCUSSION

THE ZEOLITE MODEL

We have chosen a crystallographic silicalite ring [15] composed of ten tetrahedral arrangements of SiO_4 units (10T) as our model structure to represent the zeolite cavity. The SiO_4 units are not equivalent due to the lack of symmetry of the experimental ring. The valence of oxygen atoms was saturated with hydrogens to fulfill coordination requirements. The model cavity is shown in Fig. 1a.

In order to make the silica active, Si^{4+} sites need to be replaced by (Al^{3+} , H^+) sites to produce the zeolite. In our 10T model there are ten possible aluminum substitution sites, and for each one there are two adjacent oxygen atoms sites where a proton may be added for charge balance. Then, the first step for the construction of the 10T-zeolite model was to search for the most probable location of the Al^{3+} acid site. We performed twenty single point energy calculations where Al^{3+} ions were substituted for Si^{4+} ions. The relative energies are given in Table 1. The configuration of minimum energy was found to be the T9b site, corresponding to the substitution of Si9 and the acid hydrogen bonded to O8 (Fig. 1b). The next closest energy site was T9a (the site with the H^+ on the adjacent oxygen), which is predicted to be 0.3 kcal/mol higher in energy. A surprising result is that for the ten sites, the maximum energy difference is only 7 kcal/mol, see Fig. 2. The next likely sites for substitution were T4a and T8a, which are respectively 0.7 and 1.0 kcal/mol higher in energy. We note that as we have not optimized the geometry at the various sites, the relative stabilities could readily change and, from an energetic point of view, our result show that a mixture of sites are available for Al. However,

if we additionally consider atomic charges, the two lowest energy sites, namely T9, are also the ones that have the highest Mulliken population on silicon in the unsubstituted ring, as shown in Table 1. Therefore, the charge population analysis is consistent with the energetic results. Also, it is consistent with the concept that Al^{3+} should be substituted at the most electropositive site, and the acid hydrogen should be bonded to the most electronegative oxygen, as previously shown in reference [18].

In order to further discriminate among chemically active sites, the highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) were calculated. The HOMO-LUMO energy difference in silicalite is -5.14 eV, while in HZSM-5 it becomes -3.52 eV due to the replacement of a silicon by an aluminum at the T9b site. If the energy gap is relevant to the reactivity, the lower energy gap suggests that HZSM-5 should be more reactive than silicalite. The spatial location of the HOMO/LUMO orbitals were also found in different regions as depicted in Figs. 3 and 4. The HOMO orbital is localized in the Si4 and Si5 tetrahedron regions of the silicalite ring (Fig. 3a), and in the HZSM-5 structure it is localized in the aluminum tetrahedron region (Fig. 4a). On the other hand, the LUMO orbital of silicalite is localized on the terminal hydrogens of the tetrahedron region of Si4 and Si5 (Fig.3b). However, this type of hydrogens is not relevant because they are only used for saturation purposes. In the HZSM-5, the LUMO is found on the hydrogens (including the acid hydrogen) of the tetrahedron region that contains the Bronsted site (Fig. 4b). We were also able to observe molecular orbitals (other than HOMO, LUMO) localized around the T9b substitution site in the silicalite ring, the corresponding orbital energies were -5.99 eV, in contrast to the HOMO orbital of the HZSM-5 which gives -4.53 eV.

In Fig. 2 we sketch HOMO-LUMO energy gaps for the different substitution sites. There is apparently no general correlation between these gaps and the relative energies of the benzene-HZSM-5 system, except at the local region that surrounds the T9b site, where the HOMO-LUMO gaps follow a similar pattern to this described by the relative energy.

THE INTERACTION OF BENZENE WITH THE HZSM-5

In order to start our analysis about the interaction of benzene with the HZSM-5 Bronsted site, the aromatic compound was moved parallel and perpendicular to the plane of the zeolite cavity, in an up- and down-direction. This process allowed us to scan the energy surface to propose an initial position of benzene inside the HZSM-5 ring. The best initial position, based on minimum

energy criteria, was found with benzene at the center of the model cavity and its ring oriented approximately perpendicular to the plane of the zeolite. This conformation corresponds to a σ -complex and resembles the minimum energy conformation previously obtained with molecular dynamics [13]. From this position, we started a constrained geometry optimization where only the benzene molecule and the acid hydrogen were allowed to move, leaving the rest of the zeolite structure frozen. The benzene rotates and slides towards the acid proton. Although the geometry of benzene is essentially unchanged under the potential of the HZSM-5, see Fig. 5, we found important distance changes between benzene and the zeolite that suggest the adsorption of the aromatic compound in the ring cage, refer to Table 2. This optimized conformation of benzene inside the HZSM-5 zeolite ring represents just the benzene adsorption state. However, for obtaining the carbocation transition state, where the acid hydrogen is tied to benzene, it is necessary to build and optimize the corresponding carbocationic structure.

In the benzene adsorption state, the parameters that show non-negligible changes in the optimization process mainly involve the C4, C5 and C6 atoms of benzene (with some of their corresponding hydrogens) and the O9 and H⁺ atoms of the ring cage. The closest distance between H⁺ and the aromatic ring is through C5, with a value of 1.86 Å. However, we also observe a CH51...O9 interaction of 1.79 Å indicative of a hydrogen bridge and a weak CH61...O9 interaction of 2.34 Å. Then, the complex is stabilized not only by the interaction of benzene with the acid OH⁺ but also by CH...O hydrogen bridges. In particular, the orientation of the acid hydrogen towards benzene indicates a possible formation of a σ -C₆H₇⁺ ion, which we expect to lower the energy barrier for the formation of a carbocation, facilitating the cracking of benzene [17].

If we take as reference energy that of the system benzene-HZSM-5, when the two molecules are infinitely separated from each other, we compute a energy which rises to 51.3 kcal/mol for the complex where benzene is adsorbed in the HZSM-5.

In regard to the HOMO orbitals, the HOMO orbital of benzene is -6.071 eV and the HOMO of the model zeolite is -4.53 eV. However, the HOMO orbital of the complex gives -4.19 eV and it is a combination of the Bronsted site orbital with one of the two degenerate benzene HOMO orbitals. We additionally note that the HOMO orbital of the complex localizes back to the Bronsted region, leaving no significant components on benzene, Fig. 5.

On the other hand, in Table 3 the Mulliken population analysis for benzene in the gas phase and the optimized conformation inside the HZSM-5 zeolite is presented. The average value of the charge for the carbon atoms in the isolated benzene is -0.27, and 0.27 electrons for the hydrogen atoms. In the case, of the complex HZSM-5-benzene, we find a clear redistribution of the electronic charges. In particular for the C5 atom the charge increases to -0.46 electrons, while in the rest of the carbon sites this charge varies from -0.26 to -0.29 particles. From these values, we can see a tendency of the C5 to accept a proton, i.e., its nucleophilic character inside the zeolite ring has been increased, and suggest the formation of a transition state for the transfer of the zeolite acid hydrogen towards the hydrocarbon molecule, as mentioned above.

A similar behavior was found when the Roby-Davidson(RD) charge analysis was performed, shown in Table 3. Here, the relative charges of the isolated benzene give an average value of -0.011 electrons for the carbon atoms, and 0.011 electrons for the hydrogens. Correspondingly, in the complex system the C5 site has -0.07, whereas the remaining carbon charges range from 0.00 to 0.05 electrons, except C1, which has a small nucleophilic character with -0.02 electrons. Then, from the two different population analysis we find the same tendency, although, it has been emphasized that the RD scheme could be more useful than the Mulliken scheme in analyzing the behavior of charges in zeolites [18].

CONCLUSIONS

In this work we have analyzed different properties of benzene in its interaction with the large ring cluster of HZSM-5 zeolite. We used DFT to perform our calculations due to its flexibility, simplicity and relative accuracy, specially for this large clusters. The zeolite cage involved ten tetrahedral units, and the most suitable position of the acid site was determined. The structure of benzene was fully optimized to simulate its adsorption in the zeolite ring. Electronic property changes such as structures, Mulliken population charges, HOMO/LUMO orbital energies, and total energies were analyzed. Our results suggest the transfer of a proton from the acid site of the HZSM-5 to the aromatic compound, leading to the formation of a carbocation and the initiation of a cracking of benzene.

REFERENCES

- [1] T. Sano, K. Okabe, H. Hagiwara, H. Takaya, H. Shaji and Matsuzaki, *J. Mol. Catal.* **40**, 113 (1987).
- [2] S.G. Hill and D. Seddon, *Zeolites* **11**, 699 (1991).
- [3] L.W. Beck, T. Xu, J.B. Nicholas and J.F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 11594 (1995).
- [4] A.P. Stevens, A.M. Gorman, C.M. Freeman and P.A. Cox, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92** 2065 (1996).
- [5] S.R. Blaszowski and R.A. van Santen, *Topics in Catalysis* **4**, 145 (1997).
- [6] P.J. Hay, A. Redondo and Y. Guo, *Catalysis Today* **50**, 517 (1999).
- [7] K. Schwarz, E. Nusterer and P.E. Blochl, *Catalysis Today* **50**, 501 (1999).
- [8] S.A. Zygmunt, L.A. Curtiss and L.E. Iton, *Proceedings of the 16th Meeting of the North American Catalysis Society*, pag. 119 (1999).
- [9] Z. Guiling, L. Gang and D. Baiqing, *J. Molec. Catalysis A: Chemical* **147**, 33, (1999).
- [10] J. Sauer in "Modelling of Structure and Reactivity in Zeolites" Ed. C.R.A. Catlow, Academic Press, London 1992, Chapt. 8, pag. 183-216.
- [11] J. Sauer, *Proc. of 213th National Meeting, ACS*, pag. 53 (1997).
- [12] T. Inui and Y. Nakazaki, *Zeolites* **11**, 434 (1991).
- [13] Y. Nakazaki, N. Goto and T. Inui, *J. Catalysis* **136**, 141 (1992).
- [14] J. B. Nicholas, *Topics in Catalysis*, **4**, 157(1997).
- [15] H. Van Koningsveld, H. Van Bekkum and J.C. Jansen, *Acta Crystallogr.* **B43**, 127 (1987).
- [16] A. E. Alvarado-Swaisgood, M. K. Barr, P. J. Hay, and A. Redondo, *J. Phys. Chem.* **95**, 10031 (1991).
- [17] J. B. Nicholas and J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 11804 (1998).
- [18] J.M. Martínez-Magadán, A. Cuán and M. Castro, *Inter. J. Quantum Chem.* **75**, 725 (1999).

Table 1. Mulliken charge populations in silicalite, and energies of different substitution sites in the HZSM5 ring.

Silicalite Model			HZSM5 Model	
Substitution site ¹	Partial Charges ²		ΔE^3	HOMO-LUMO ⁴
	Si	O	(kcal/mol)	(-eV)
T1a Si1,O1	0.762,	-0.406	4.8	3.35
T1b Si1;O10	0.762,	-0.444	2.2	3.32
T2a Si2,O2	0.727,	-0.421	1.4	3.23
T2b Si2,O1	0.727,	-0.406	2.1	3.64
T3a Si3,O2	0.733,	-0.421	3.7	3.35
T3b Si3,O3	0.733,	-0.441	1.5	3.60
T4a Si4,O3	0.753,	-0.441	0.7	3.35
T4b Si4,O4	0.753,	-0.417	3.2	3.32
T5a Si5,O5	0.722,	-0.432	2.3	3.33
T5b Si5,O4	0.722,	-0.417	2.9	3.56
T6a Si6,O6	0.742,	-0.412	7.2	3.30
T6b Si6,O5	0.742,	-0.432	5.1	3.30
T7a Si7,O6	0.711,	-0.412	3.0	3.49
T7b Si7,O7	0.711,	-0.408	3.1	3.59
T8a Si8,O8	0.777,	-0.434	1.0	3.44
T8b Si8,O7	0.777,	-0.408	5.4	3.21
T9a Si9,O9	0.784,	-0.421	0.3	3.49
T9b Si9,O8	0.784,	-0.435	0.0	3.52
T10a Si10,O9	0.758,	-0.421	2.8	3.20
T10b Si10,O10	0.758,	-0.444	1.6	3.37

¹Tj represents the jth SiO₄ tetrahedron and a/b indicate the acid hydrogen position in one of the adjacent bridging oxygens.

²Mulliken partial charges of Si and O in the silicalite model.

^{3,4}Relative energies and HOMO-LUMO energy gaps of HZSM5 for different substitution sites of Si⁴⁺ by (Al³⁺, H⁺).

Table 2. Distances between interacting atoms of the HZSM5 zeolite and benzene.¹

Zeolite	Benzene	Distance (Å)
H+	C5	1.86
H+	H51	1.57
H+	C4	2.87
H+	H41	3.17
H+	C6	2.58
H+	H61	2.69
O9	C5	2.72
O9	H51	1.79
O9	C4	4.03
O9	H41	4.44
O9	C6	2.86
O9	H61	2.34

¹The distances refer to the conformation where benzene was fully optimized in its interaction with the zeolite.

Table 3. Mulliken and Roby-Davidson population charges of benzene in the gas-phase and inside the HZSM5 zeolite.¹

Benzene	Mulliken in the gas-phase	Mulliken in the HZSM5	Roby-Davidson in the gas-phase	Roby-Davidson in the HZSM5
C1	-0.276	-0.223	-0.010	-0.022
H11	0.276	0.233	0.010	0.012
C2	-0.282	-0.292	-0.011	0.045
H21	0.277	0.335	0.011	0.034
C3	-0.269	-0.262	-0.012	0.019
H31	0.274	0.327	0.012	0.032
C4	-0.276	-0.220	-0.10	0.001
H41	0.276	0.265	0.010	0.018
C5	-0.282	-0.464	-0.011	-0.065
H51	0.277	0.393	0.011	0.064
C6	-0.269	-0.243	-0.012	0.045
H61	0.274	0.373	0.012	0.047

^lThe distances refer to the conformation where benzene was fully optimized in its interaction with the zeolite.

LIST OF FIGURES

Figure 1.

- a) The silicalite and HZSM-5 ring models.
- b) an example of a substitution site, Si^{4+} by $(\text{Al}^{3+}, \text{H}^+)$ to build the HZSM-5 zeolite. Atom labels are also indicated.

Figure 2.

Relative energies (sketched with filled squares) in kcal/mol and HOMO-LUMO energy gaps (empty circles) in $-eV$ of the HZSM-5 for different substitution sites.

Figure 3.

The highest occupied (HOMO) and lowest unoccupied (LUMO) molecular orbitals of silicalite.

Figure 4.

The highest occupied (HOMO) and lowest unoccupied (LUMO) molecular orbitals of the HZSM-5 zeolite.

Figure 5.

The highest occupied (HOMO) and lowest unoccupied (LUMO) molecular orbitals of the benzene-HZSM-5 zeolite complex. The aromatic compound was optimized in its interaction with the HZSM5 zeolite.

Figure 1

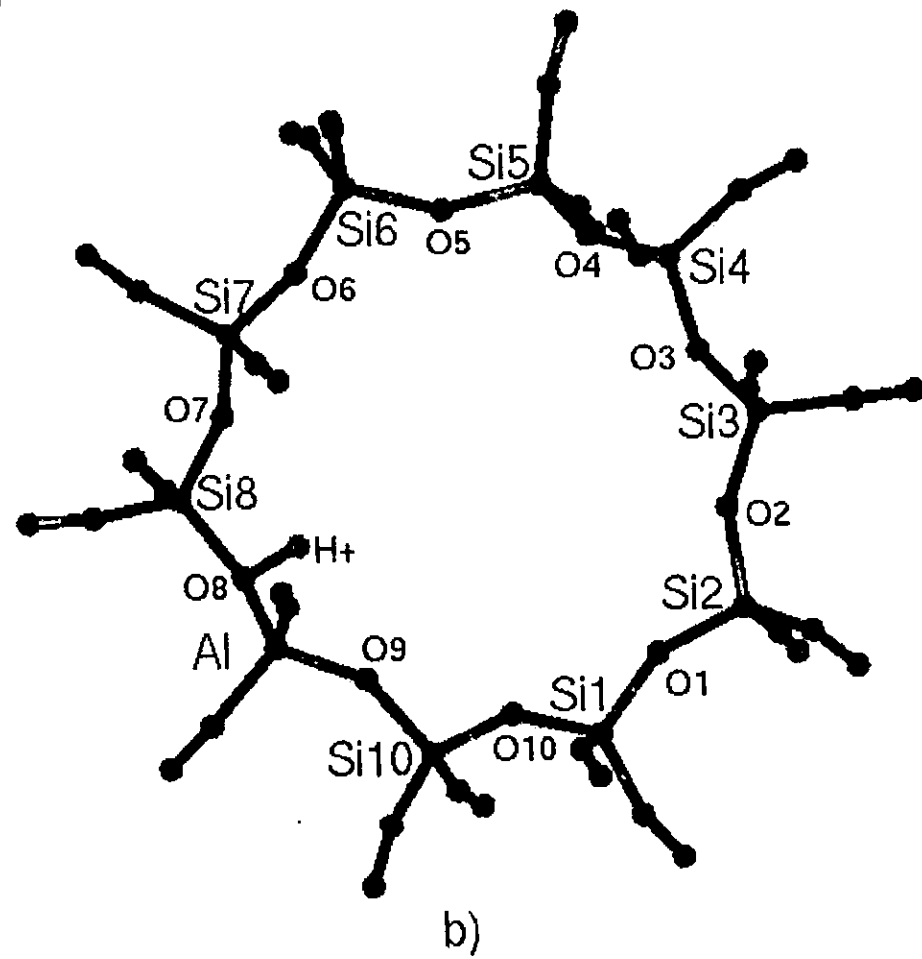
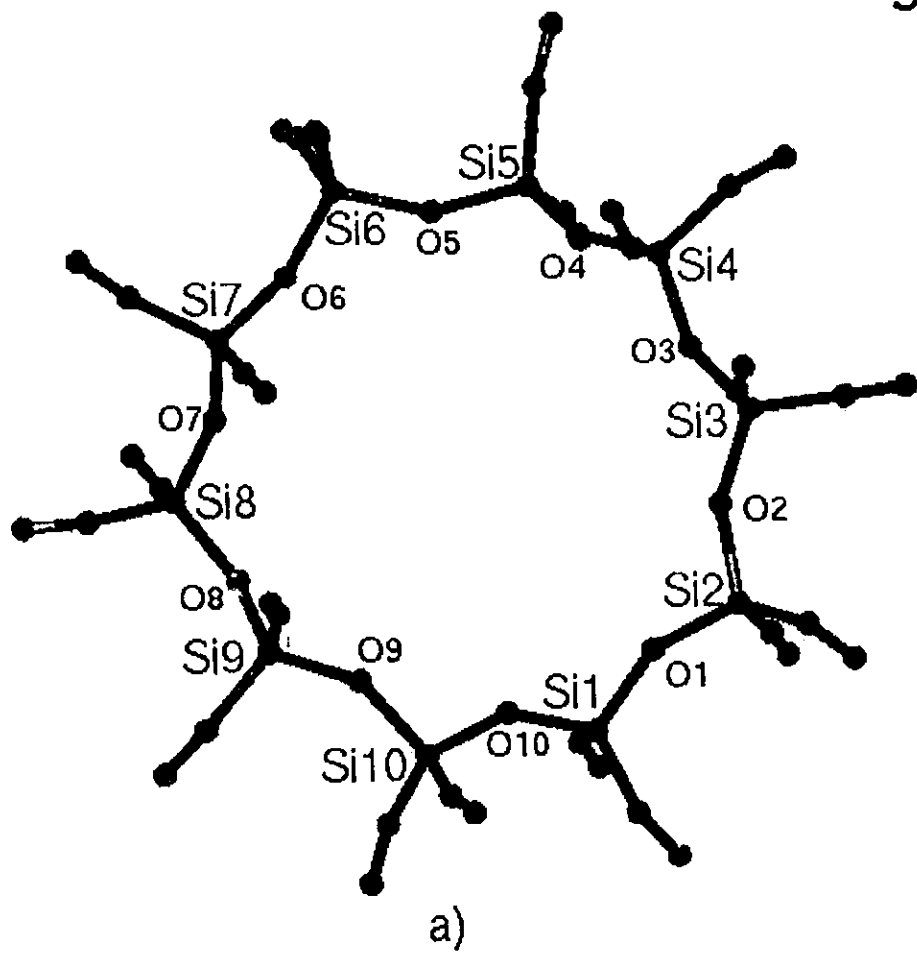


Figure 2

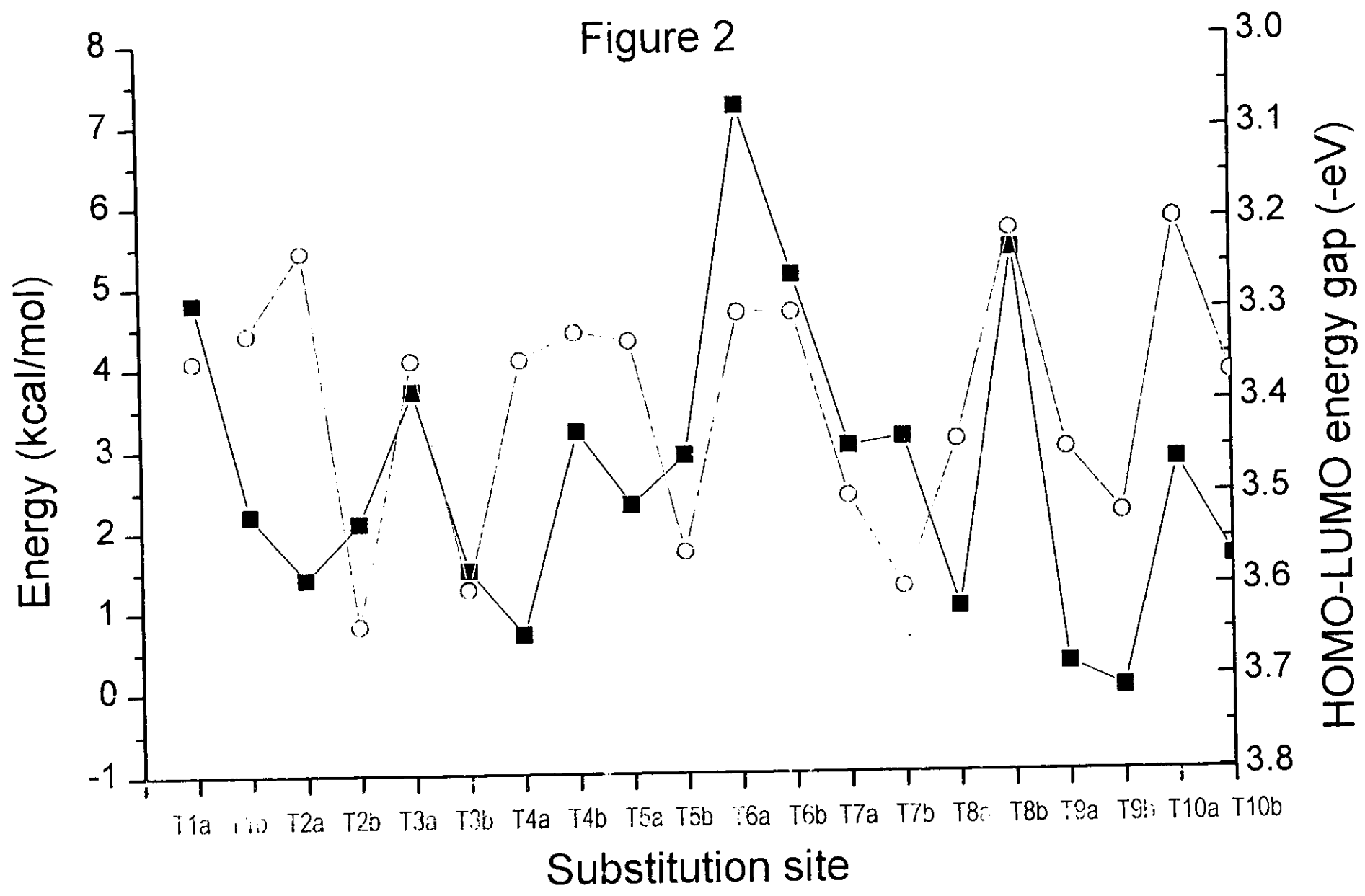
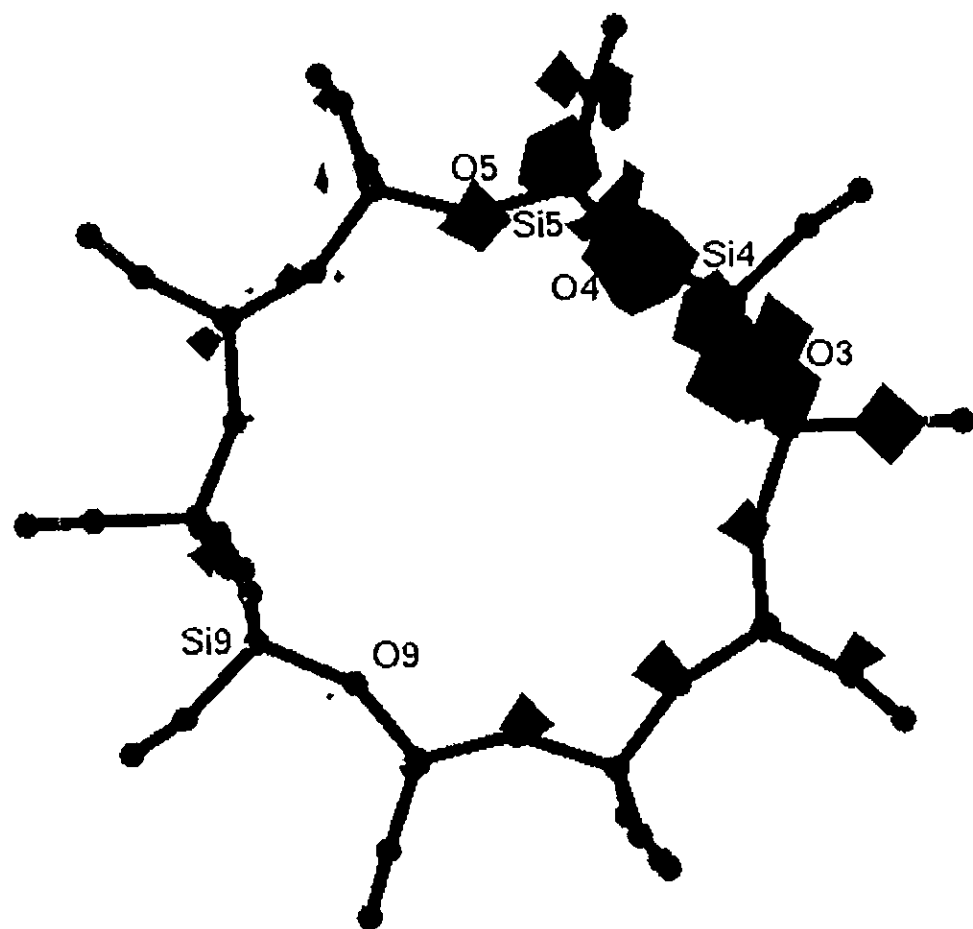
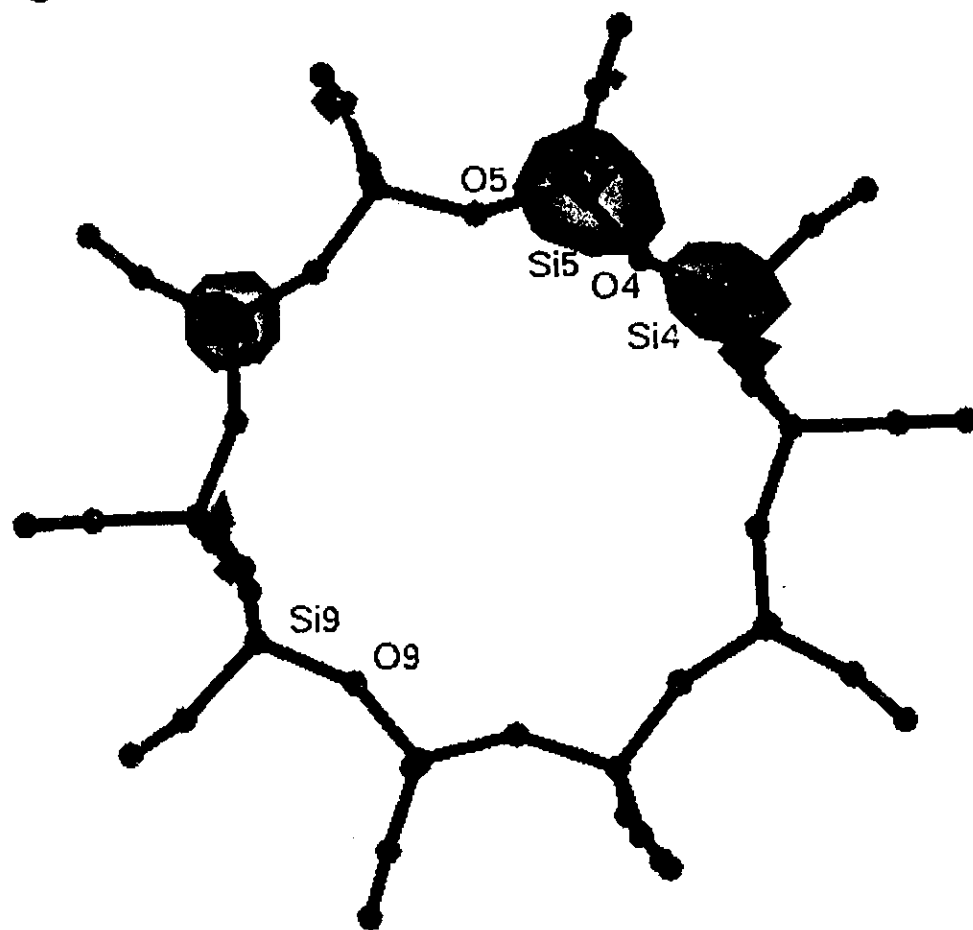


Figure 3



a) HOMO
-5.83 eV



b) LUMO
-0.69 eV

Figure 4

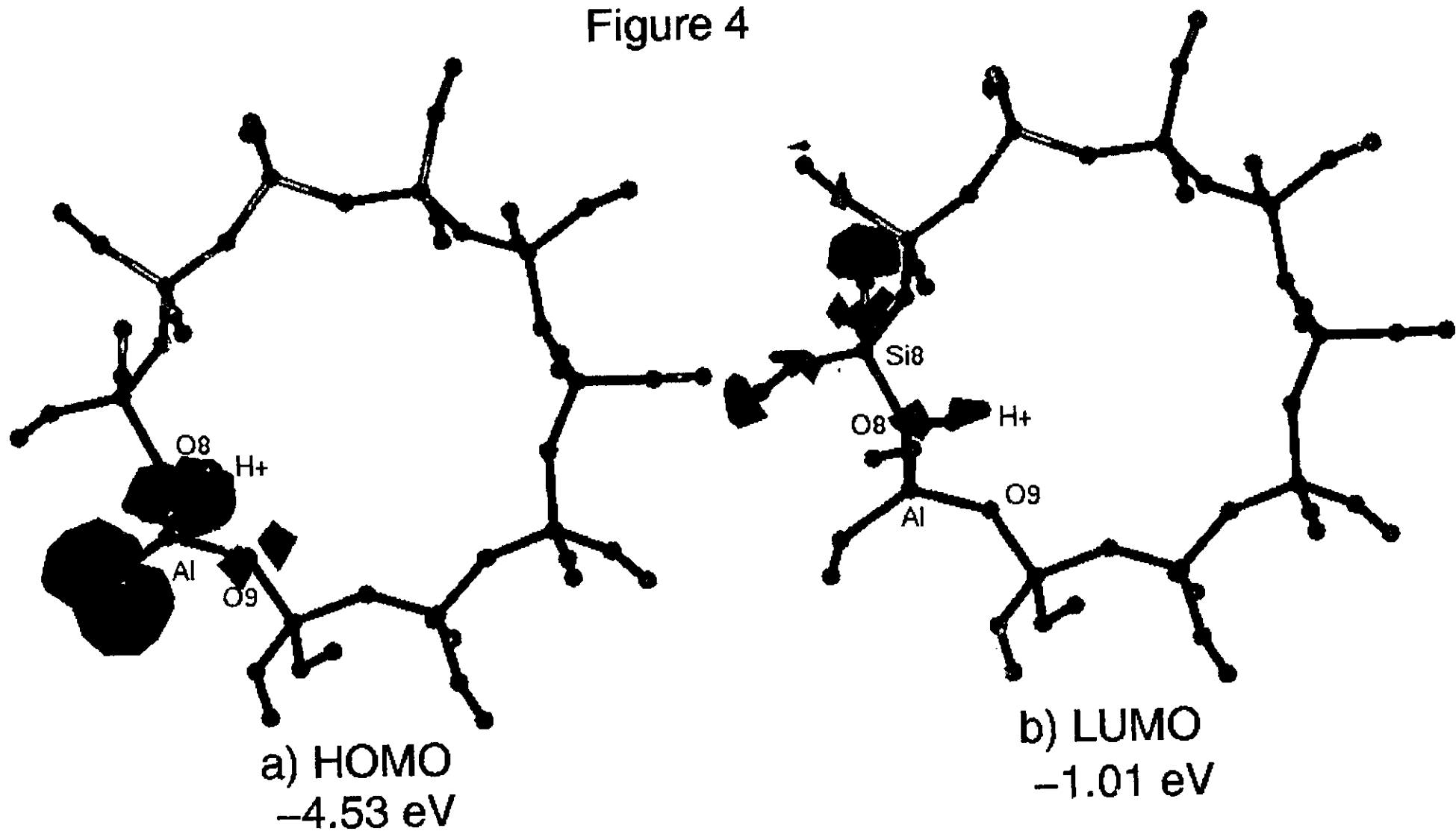
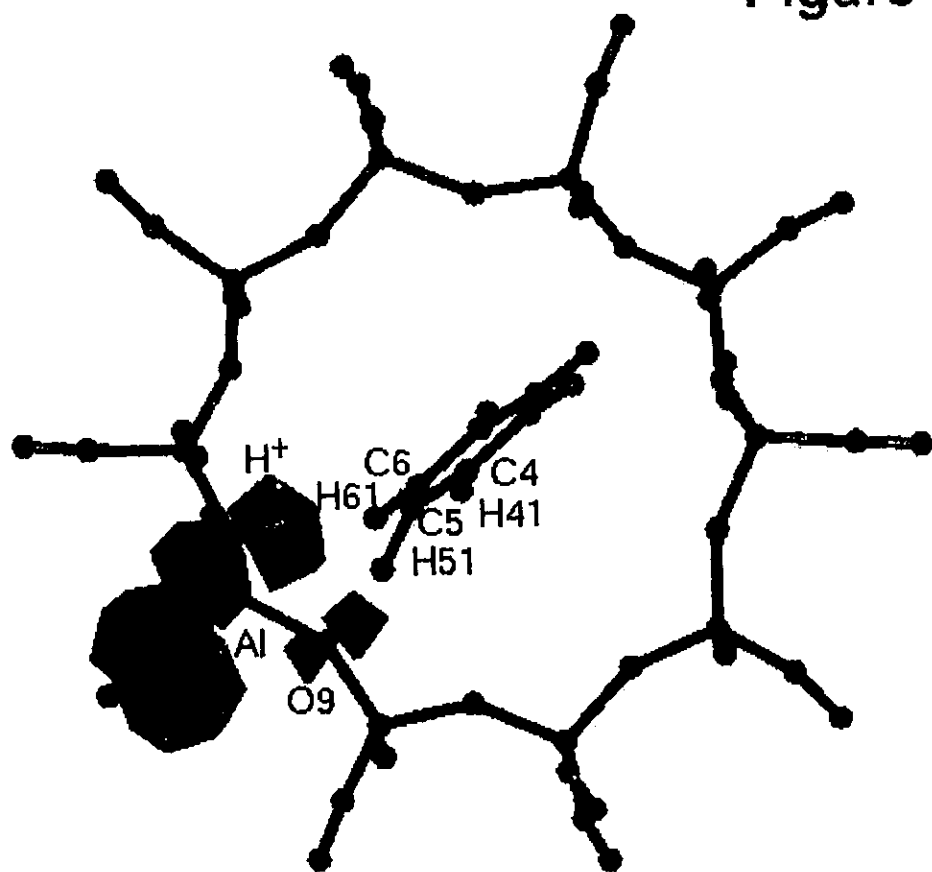
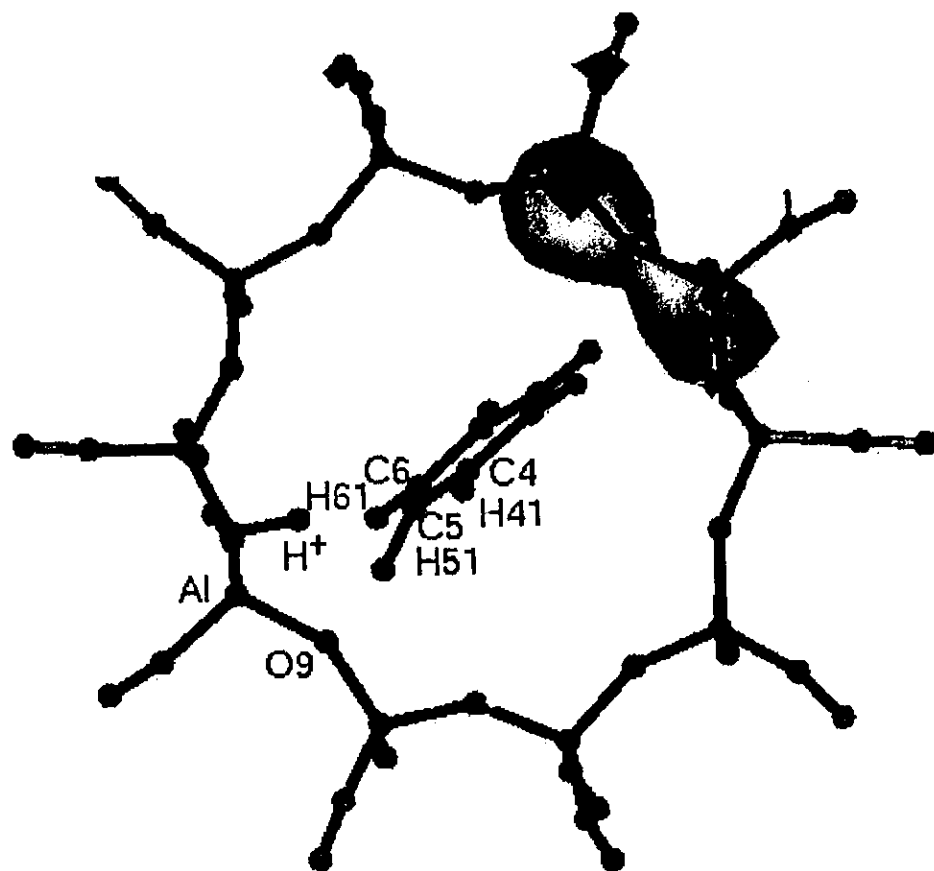


Figure 5



a) HOMO
-4.19 eV



b) LUMO
-0.59 eV

INTERNATIONAL JOURNAL OF QUANTUM CHEMISTRY

P.O. Box 118435, 2301 New Physics Building, University of Florida, Gainesville, Florida 32611-8435
Telephone: (352) 392-1597, Fax: (352) 392-8722, E-Mail: ijqc@qtp.ufl.edu

April 17, 2000

Dr. Miguel Castro
Facultad de Química, UNAM
Cd. Universitaria, C.P. 04510
México D.F. México

Dear Dr. Castro:

The Editors of the *International Journal of Quantum Chemistry* acknowledge receipt of your manuscript, F 00-20, entitled: "An embedded QM/MM study for different SiO₂/Al₂O₃ ratios of the HZSM-5 Zeolite and for their Interaction with N-Heptane," which has been sent to our office for submission in the regular issue of the journal.

It is understood this manuscript has never been copyrighted, published, nor submitted for publication elsewhere.

If you need to contact the Editorial Office in regards to your manuscript please refer to the manuscript number above which will expedite your inquiry.

Sincerely,



N. Yngve Öhrn
Editor

NYÖ/cjl

AN EMBEDDED QM/MM STUDY FOR DIFFERENT $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ RATIOS OF THE HZSM-5 ZEOLITE AND FOR THEIR INTERACTION WITH N-HEPTANE

J. M. Martínez-Magadán¹, A. Cuán¹, and M. Castro^{1,2}

¹*Programa de Simulación Molecular, Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Lázaro Cárdenas 152, A. P. 14-805, México D.F., C. P. 07730, México*

²*Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Del. Coyoacán, D.F., 04510 México*

Abstract

We have done a theoretical study for different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios of HZSM-5 zeolites that interacts with the n-heptane molecule. The study was done using a QM/MM (Quantum Mechanics/Molecular Mechanics) methodology. For the QM part, we have chosen a hybrid Hartree-Fock-Density Functional Theory (DFT). It was used the hybrid ACM/DZP approach, as implemented in Turbomole, for the treatment of the QM cluster containing 84 atoms that represents a ring structure model of the zeolite-n-heptane interacting system. The chosen QM/MM whole model contains 3862 atoms. The studied $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios were 2300, 573.5, 287.7 and 189.83, containing 1, 4, 8, and 12 aluminum atoms, respectively. For the first ratio, the site for the substitution of Si by Al was that of minimum QM total energy value, since this replacement was done in the QM region. For the other $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios, the Al atoms were randomly spreaded in the MM region, accordingly with the Lowenstein substitution rule. These results show the importance of the environment on the electronic properties in the QM region, where the active site lies, and their effects on the earlier steps on the activation experienced by the n-heptane moiety. It was observed that it is necessary to reach a minimal content of 12 Al atoms in order to have significant effects of the environment on the electronic structure of the QM region. Moreover, the carbocationic character of the n-heptane molecule increases with the aluminum content.

Introduction

Acidic zeolites are able to catalyze a wide variety of chemical reactions making them very valuable in a variety of industrial processes. Particularly, in the oil and petrochemical industries zeolites are largely used for processes such as cracking, isomerization, and alkylation of hydrocarbons. The mechanisms by means of which these reactions proceed involved proton transfer and the formation of carbocations as reactive intermediates. However, even nowadays it is not yet completely clear, at the molecular level, the role that the crystal environment, structure and chemical composition, play in the formation or appearance of the carbocationic intermediates, which are supposed to be involved in the initial stages of the catalytic cracking of hydrocarbons. Experimental studies of such intermediates presents many shortcomings [1,2].

Theoretical chemistry applied to zeolite acid catalysis has become an important tool in the understanding of the adsorption and interaction of guest molecules with the zeolitic lattice. Furthermore, computational chemistry is also capable to address the associated bond breaking and formation responsible for the oil to fuel conversion. That is, these recently developed methodologies, in combination with supercomputer facilities, give insight on the mechanisms, in terms of the electronic structure and associated molecular geometry, of those chemical reactions catalyzed by zeolitic materials [1]. In this regard, the modern computational chemistry is a promising alternative for the study of catalytic systems. In particular, the embedded cluster approach produces valuable information for the host-guest interaction in the catalytic process [3-10]. An embedded cluster calculation has several computational advantages. It deals with single clusters demanding smaller amounts of computer time and memory, than those required for periodic boundary conditions calculations. Also this approach takes long-range electrostatic forces and boundary effects into account, giving adsorption energies with an uncertainty of just a few kJ/mol, [3,4]. Moreover, this type of model allows studying the role of the chemical composition of the catalyst

on the catalytic process performance. Since the embedded cluster approach does not require necessarily the use of periodic boundary conditions, it is amenable for studies of 1) non-homogenous chemical composition systems, e.g. Al content variations, and 2) for zeolites with large unit cells.

In this contribution we have used an embedding methodology for the study of the electronic properties that are involved in the catalytic behavior of different HZSM-5 zeolites. Our main purpose is to study the effects of the embedding on the host-guest interaction between a 10-member ring, i.e. a ten tetrahedral silanol ($-\text{SiO}_4$) units and the n-heptane molecule. Thus, we analyze first the embedding effects on the separate fragments: the ten-member ring and the n-heptane molecule, in both cases: bare and embedded in the lattice. Finally, we study the embedding effects on the host-guest complex, also for the bare and embedded cases. Then, the organization of the paper is as follows. Firstly, we will address the computational procedure used in our calculations. Later, the section of results is given in three main parts: 1) the model active site. 1.1) First, we discuss in this section the construction of the QM/MM HZSM-5 model, which was generated from the frame structure of silicalite, where n-heptane is absent and the embedded QM region is a 10-member ring. 1.2) This section contains the results of the embedding effects that the HZSM-5 lattice, for different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios, produces over the ring model containing the active site, 2) The n-heptane molecule. Here we proceed with the analysis of the embedding effects that the ring model and the HZSM-5 lattice produces on the hydrocarbon molecule. That is, in this study, the n-heptane is the only region treated quantum mechanically while the rest of the system is treated classically; and 3) the n-heptane-HZSM-5 interaction. Here, finally both n-heptane and ring are described quantum mechanically, while the environment is represented by molecular mechanics.

Methods and Computational Details

We have done a theoretical study for different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Si/Al₂) ratios of HZSM-5 zeolites that interacts with the n-heptane molecule. In a first step, a 10-member ring structure was chosen as model of the HZSM-5 zeolite. This region is treated fully quantum-mechanically (QM). In a previous report we have shown that this ring is a good candidate for representing the active site of the HZSM-5 zeolite [11]. This geometry corresponds to a structural cavity, as that observed in the real system. Figures 1 and 2 shows this cavity. The used structural parameters, interatomic distances and bond angles, are those of the silicalite crystalline structure [12]. For the purpose of searching for the effects of the environment, the cavity is embedded in the zeolite framework. The effects of the surroundings are approached by means of molecular mechanics (MM) techniques. In particular, we have employed a QM/MM methodology, as implemented in the InsightIII package [13].

The MM total energy is computed by means of a force field technique, which depends only on the nuclear positions. Accordingly, the interaction between the molecular model or QM region and its environment can be represented exclusively by molecular mechanics. This is commonly referred to as "mechanical embedding" and means that the environment has no direct effect on the electronic distribution of the QM region. However, if the MM Hamiltonian contains a description of the Coulomb interactions, generally through the use of atomic centered point charges, then it is possible to transfer these interactions into the quantum mechanical Hamiltonian. In this way, one can account for the polarization of the electronic distribution within the QM system, due to the presence of the electrostatic potential of its environment. This is referred to as electronic embedding [13].

The hybrid ACM-DFT [14] approach was used for the quantum mechanical treatment of a cluster containing 84 atoms that represents a ring structure model of the zeolite-n-heptane system. Calculations for this QM region were of the all-electron type using the Turbomole program. The exchange-correlation (XC) electronic interactions were described by means of the ACM scheme. Orbital basis

sets of DZP quality were employed for all atoms. The environment was represented by a MM approach. Our chosen HZSM-5 QM/MM model contains 3862 atoms; see Figure 3. Two n-heptane-zeolite coordination modes were studied. The n-heptane moiety located at the center of the ring defines our reactivity reference structure, see Figures 4a and 5. In the second mode, n-heptane is near either to a Brønsted acid site (the region around the Al atom) or to a Lewis acid site, see Figures 4b and 6. Here, the position of n-heptane within the ring is 2/5 for the diameter distance.

Our chosen systems are disposed in a silicalite framework plus the n-heptane molecule. The silicalite framework is used to form the HZSM-5 zeolite by substituting the silicon atoms by aluminum ones accordingly with the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio and adding the compensation hydrogen atoms on the correspondingly oxygen sites. The n-heptane molecule was located initially at the middle of the central straight channel of this selected framework, see Figs. 4a and 5. In the QM/MM methodology the MM region is by default the whole system minus the QM selected region. That is, the total QM/MM energy is the total MM energy plus the total QM energy. The total MM energy is obtained subtracting the MM energy of the tetrahedral ring, which corresponds to the QM system, from the calculated MM energy for the whole system [13]. On the other hand, the total QM energy is the result of the quantum mechanical calculation for the QM cluster [13].

Results and Discussion

1. The model active site

1.1 The QM/MM HZSM-5 molecular model

Starting from the silicalite unit cell (orthorhombic $\text{Pnma}(62)$) [12] we constructed a lattice, along the (010) direction. We use 16 unit cells and cut part of four of them up to generate the appearance of seven complete elliptical 10-ring

straight channels, so named because they are characterized of being composed by ten tetrahedral sites straight overtures. Doing this way, one of such elliptical channel is located at the center of the whole model, with another six channels around it, all of them formed by eight atomic layers, as shown in Figure 1. This whole silicalite model sieve has 3872 atoms. Up to here, we have generated a cluster model starting from the extended model system. In this cluster there is no longer periodic boundary conditions. Then, hydrogen atoms were used for the saturation of the dangling bonds, originated from the cutoff at the edges of the whole cluster. The size of this system was chosen mainly for two reasons. 1) It permits to study different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios such as those used in industrial catalysts. 2) The ring that is located at the center of the sieve, see Figure 2a, was chosen as to represent the region around the active site. We believe that this selection represent properly an inner active surface since it takes into account the confinement effects. Moreover, such embedded region is supposed to be responsible for the specific observed product distribution of the catalytic process through the use of this material.

Starting from silicalite, several HZSM-5 zeolites were constructed. The first has the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Si/Al_2) = 2300 ratio, which contains a single Al atom and defines the HZSM-5 active site region. The role of the framework aluminum content, on the catalytic properties, was analyzed by means of three HZSM-5 zeolites, which have an increasing aluminum content given by the $\text{Si}/\text{Al}_2 = 573.5, 287.7, 189.8$ relationships. In more detail, the HZSM-5 cavity was obtained substituting a tetrahedral coordinated silicon atom by an aluminum atom on this selected ring. The dangling coordination generated in the oxygen atom next to the aluminum was saturated with a hydrogen particle. The result is the appearance of a Broensted acid site. In a first approach, that type of replacement was done only for that 10-member ring structure, which is our chosen model for the active site of the HZSM-5 zeolite. The cutoff implied by extracting of the ring from the silicalite sieve, as described above, produce also the appearance of two dangling bonds on each Si atom, which were capped by -OH units, completing the tetrahedral coordination on each Si. We are considering this model to be more chemically

precise than the one that we have used before, where the saturation of the Si valence was done through the addition of H particle [11].

Figure 7 collects the relative energy results that were obtained for the generated twenty possible structures. Ten different geometries arise from the substitution of each Si by Al, and each one of them generate another two due to the two possible sites for the sitting of the acidic hydrogen. This preferential site, between the two oxygen atoms in the cavity ring: -Si-O-Al-O-Si-, was then determined. It was found that the lowest energy was obtained by putting Al on Si3 and attaching H to O8, see Figure 2b. Subsequent substitution of another aluminum atom in the framework, outside the ring, was done in a random way just following the Loewensteinian prescription [15]. Once that this Al atom is located in the framework, the random process is repeated for the next substitution, taking the previous obtained structure as reference, and so on.

1.2 QM HZSM-5 ring structure embedded in a MM framework with different SiO₂/Al₂O₃ ratios.

Table 1 contains the total energy results obtained for the systems where the HZSM-5 ring, as constructed above, is the QM region, which is embedded in lattices with different SiO₂/Al₂O₃ ratios. The Al content of these ratios is as follows:

- 1) 18 (the non-embedded single ring containing an Al atom),
- 2) 2300 (the embedded ring, in a silicalite framework, containing an Al atom),
- 3) 573.5 (there is an Al atom in the embedded ring and three Al atoms in the HZSM-5 framework),
- 4) 287.7 (there is an Al atom in the embedded ring and seven Al atoms in the HZSM-5 framework),
- 5) 189.83 (there is an Al atom in the embedded ring and eleven Al atoms in the HZSM-5 framework).

Embedding of the HZSM-5 ring model inside the lattice of silicalite, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2300$, produces a stabilization, with respect to the bare ring, of 509.98 kcal/mol. Then, it is remarkable the impact of the silicalite framework in the stabilization of the ring located at the middle of the lattice. As shown in Tables 2 and 3, the most significant electronic structure change is reflected in the dipole moment, which increases from 6.59 D, for the bare ring, up to 8.20 D for the embedded one. This implies that the electrostatic field of the embedded ring is stronger than that of the ring alone, meaning that any hydrocarbon species inside this cavity will experience a significant polarization. Note that the relatively big change produced on the total dipole moment is a consequence of the observed small changes in the atomic charge distributions, reported in Table 2. These type of population analysis was obtained by means of the Roby-Davidson scheme [16], which has been proven to be appropriate for describing this kind of systems [11]. Overall, the changes in the charge distributions are around 0.01 electrons. On the other hand, going from the bare to the embedded ring, the HOMO-LUMO splitting changes slightly: from 5.84 to 5.72 eV.

Now, embedding the HZSM-5 ring in an HZSM-5 framework, generated by the presence of three Al atoms, produces a stabilization energy of 511.26 kcal/mol, which is slightly higher than that produced by silicalite. Further increase of the Al content decreases the stabilization energy: 505.94 kcal/mol (7 Al atoms) and 499.51 kcal/mol (11 Al atoms). That is, in this range of compositions, the increase of the Al content in the framework moves the system into higher energy states, which may produce an increase in its reactivity; such states are more appropriated for the catalytic process. For these cases, the changes for the electronic properties are of the same order of magnitude that for the case of silicalite. However, it is clear that the largest changes correspond to the higher aluminum content, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 189.83$. For example, the dipole moment ranges from 8.22, 8.16 up to 7.65 D, for $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.73.5, 287.7, 189.83$ respectively, in contrast with 6.59 D for the bare HZSM-5 ring. Although, it seems that as the ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ decreases the embedded ring would become less reactive, due to the decrease of the dipole moment, it will be shown below that in fact the highest aluminum

concentration in the lattice produce the largest dipole moment for the n-heptane. It should be remembered that the silicon for aluminum substitution in the lattice was done randomly, just following the Loewenstein rule.

2. The n-heptane molecule

QM n-heptane molecule embedded in MM framework with different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio.

Here we have two cases. First, the n-heptane is embedded in the 10-member ring. Second, the hydrocarbon molecule is embedded in the whole lattice of 3872 atoms, i.e. n-heptane is now the QM region. Additionally, for each case we have tried both the reactivity reference structure and n-heptane near the Broensted site. Note that the ring always contains a single Al atom.

In Tables 4 and 7 are reported the stabilization energies of n-heptane, for the reactivity reference structure, 1.50 kcal/mol, and for n-heptane near to the Broensted site, equal to 5.48 kcal/mol. Then, the effect of the electronic embedding results to be of considerable importance on modeling the host-guest interaction, even when the catalytic active site is not fully treated by quantum mechanics. Moreover, the chosen reactivity reference structure seems to be adequate. The Roby-Davidson population analysis reveals that, for bare n-heptane, the carbon atom at the middle of the hydrocarbon, has -0.0434 electrons. When it is embedded at the center of the ring that value shows a very small change, but it has -0.0646 electrons when it is close to the Broensted site. See Tables 5 and 8. It is remarkable that in this case the central carbon atom becomes more negative, due to n-heptane is the only quantum mechanical region, contrary what it was found on our previous work [11], where the central carbon atom became positive when n-heptane was close to the Broensted acid site. The calculated dipole moment for the bare n-heptane is equal to 0.08 Debyes. See Tables 6 and 9. This property experience a huge change when the hydrocarbon is embedded in the center of the

ring and near the Brønsted acid site since it attains values of 0.78 and 0.98 Debyes, respectively. It is noteworthy that even when the embedding medium consists of the single ring, the n-heptane moiety experiences a strong polarization, which is due to the crystalline field. On the other hand, the n-heptane HOMO-LUMO separation tends to decrease slightly due to the embedding effects; see Tables 6 and 9.

Now, n-heptane as the only QM region embedded in HZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al}_2 = 2300, 573.5, 287.7$ and 189.83). It shows a small destabilization, of ≈ 0.6 kcal/mol, when it is located at the center of the ring, but it is stabilized, by about 4.4 kcal/mol, when it is near to the Brønsted site. See Tables 4 and 7. When compared with n-heptane embedded in the model ring alone, this MM approach reflects that the extent of the embedding environment should be large enough to account for the energetics of these systems. A small embedding environment could overestimate the energetics and electronic structure. The effect due to the aluminum content change become significant at the highest Si/Al_2 ratio studied, for both the energetics and electronic structure.

When n-heptane is in the central position the destabilization energy is 0.40 kcal/mol, for $\text{Si}/\text{Al}_2 = 189.83$, against the 0.6 kcal/mol average, for the others Si/Al_2 ratios. But when n-heptane is close to the Brønsted acid site the stabilization energy is 6.89 kcal/mol, for $\text{Si}/\text{Al}_2 = 189.83$, in contrast with the 4.4 kcal/mol average, for other aluminum contents. The dipole moment shows a similar behavior. The averages dipole moments (for the $\text{Si}/\text{Al}_2 = 2300, 573.5, 287.7$) are 0.68 and 1.21 D, for the reference reactivity state and close to the Brønsted site respectively, see Tables 6 and 9. Whereas the corresponding values for $\text{Si}/\text{Al}_2 = 189.83$, grow up to 0.98 and 1.92 D, again for the reference reactivity state and close to the Brønsted site respectively. In this way, the n-heptane was strongly polarized by the electronic embedding of the HZSM-5 lattice. It should be stressed the remarkable change from 0.08 to 1.92 D in the dipole moment for the n-heptane molecule close to the Brønsted site, which should make n-heptane highly reactive inside this zeolite. Overall, these results indicate that the environment, even

modeled by MM, produces a strong polarization on the hydrocarbon moiety. Conversely, the hydrocarbon may induce a strong polarization on the atoms lying on the active site of the lattice.

In Tables 5 and 8, the Roby-Davidson charges for the central carbon atom (at the highest aluminum content) go from -0.043, for free n-heptane, up to -0.047 and up to -0.070 electrons, for the reference reactivity state and for the structure close to the Broensted site respectively. Correspondingly, Tables 6 and 9 show that the HOMO-LUMO gap goes from 9.78 eV, for free n-heptane, up to 9.49 eV and to 9.25 eV, for the reference reactivity state and close to the Broensted site respectively, which should make n-heptane more reactive inside this zeolite as mentioned before.

3. The n-heptane-HZSM-5 interaction

QM n-heptane molecule plus ring structure embedded in MM framework with different SiO₂/Al₂O₃ ratios.

Now, we consider the effects of the embedding over the host-guest, treated as a QM region, interacting system. First, we analyze the embedding effects over the HZSM-5 ring model-n-heptane molecule complex inside the lattice of silicalite, SiO₂/Al₂O₃ = 2300. Afterwards, we study the environmental impact over the host-guest complex inside the HZSM-5 lattice, Si/Al₂ = 573.5, 287.7 and 189.83.

The stabilization energies for the interacting complex are shown in Tables 10 and 13. We found that the QM embedded region is stabilized 512.84 kcal/mol and 513.70 kcal/mol with respect the QM region alone, for the reference reactivity state and close to the Broensted site respectively. So, the embedding stabilization for these two states is quite similar. On the other hand, as reported earlier [11] (93.60 kcal/mol in that case and model), the n-heptane-HZSM-5 system alone rises its energy by 115.80 kcal/mol when n-heptane approaches towards the Broensted

site from the reference reactivity state. But, when the reactive system is embedded a small change is observed, the barrier is now 115.02 kcal/mol. Then, we have a reasonable embedded model for the study of this interaction, even more, accordingly with the energetic the ring model would be very reliable.

In Tables 11 and 14, the Roby-Davidson population charges are shown. For free n-heptane, the central carbon has -0.0434 electrons, but it changes to -0.0355 and -0.0372 electrons for the complex alone with n-heptane in the center of the ring and this complex embedded in the lattice of silicalite, respectively. When n-heptane is close to the acid site, these values are 0.0572 and 0.0551 electrons, correspondingly. As reported before [11], the Roby-Davidson analysis is appropriate for the characterization of the carbocationic moieties. Accordingly, the population analysis for the acid hydrogen shows the corresponding changes. It has 0.2457 particles, for the HZSM-5 free ring, and it changes to 0.2440 and 0.2438 when n-heptane is in the center and the complex is free and embedded. When the n-heptane is close to the acid site these values are -0.1061 and -0.1065, correspondingly.

Dipole moment values, in Tables 12 and 15, shows as mentioned before, the best impact of the embedding effects due to the changes in the redistribution of the charge. When n-heptane is in the reference reactivity state, its dipole moment goes from 6.22 to 8.59 D, for the reactive complex alone and this complex embedded in the silicalite lattice. But, if n-heptane is near to the acid site, these values change from 5.81 to 8.30 D, correspondingly. Here is when it becomes evident the effect of the embedding on the host-guest interactions. As we mentioned above the electrostatic field of the ring is enhanced by the contribution of the lattice. This will impact directly the reactivity of the n-heptane inside the zeolite as compared when it is alone or in the ring model, and it is a consequence of the small changes observed in the population analysis. The HOMO-LUMO differences change from 5.82 to 5.67 eV, when n-heptane is in the center of the ring, and for the complex alone and embedded in silicalite. Correspondingly, the gaps vary from 5.11 to 6.19, when n-heptane is near the acid site.

Finally, the significant effects of embedding the n-heptane-HZSM-5 ring on the HZSM-5 lattice when varying the aluminum concentration show up mainly in the dipole moment values, and in the charge of the central carbon of n-heptane, when it is near to the acid site. The dipole moments remain of the same order of magnitude for the embedded complex, averaging 8.41 and 8.18 D (for Si/Al₂ = 573.5, 287.7 and 189.83) for the reference reactivity state and close to the Brønsted site, respectively. However, we found that the dipole moment decreases as aluminum content increases. On the other hand, in the Tables 11 and 14, for the reference reactivity states the charge of the central carbon in n-heptane does not vary significantly with the aluminum concentration change. Then our reference state remains valid for the reactivity studies, for all the treated systems. But when the n-heptane is near to the acid hydrogen, the charge of the central carbon atom in heptane becomes more positive, up to 0.0768 electrons, for Si/Al₂ = 189.83. The acid hydrogen, correspondingly, becomes more negative, up to -0.1236 particles, as compared with the case when the n-heptane is in the center of the ring, where the acid hydrogen maintains its acid strength as the aluminum amount changes, due that the charge is always around 0.244 electrons. Thus, the electronic embedding is in this way quite substantial for describing the interaction between the hydrocarbon molecule and the zeolite.

Conclusions

We have done a QM/MM study for the interaction of the n-heptane molecule with the HZSM-5 zeolite. An attempt was done for the inclusion of the effects of the environment on the selected reactive site, which was modeled by a cavity containing ten tetrahedral sites. In a first place, we have analyzed the effects of the lattice, modeled as point charges through molecular mechanics, on the reactive region of the zeolite, that is the ten-member ring. Several aluminum contents were tried in all of our analysis. Then, we do this analysis for the substrate that is the n-heptane molecule. Finally, the embedding effects were studied on the interacting

complex n-heptane-HZSM-5 ring. Due to the embedding effect come mainly from the crystal field of the zeolite structure, we found that one useful electronic property for analyzing these effects is the dipole moment. In fact, when studying the n-heptane molecule as the only QM region, we observed a significant change of the dipole moment. This will imply a strong polarization of the hydrocarbon molecule inside of the crystal field of the zeolite.

On the other hand, the effects of varying the aluminum concentration becomes clearer when studying the host-guest interaction, i.e., when the whole complex was consider as the QM region. We found a clearer formation of a carbocationic species as the amount of aluminum increased. As observed previously [11], we can state again that the Roby-Davidson population analysis would be an useful tool in describing the appearance of such carbocationic species in these systems. Also, we can consider we have advanced towards the validation of the ten-member ring as a good model for the cavity containing the active site. We determined that the barrier surmounted by n-heptane, from the reference reactivity state, to near the Broensted acid site is practically the same for the bare and the embedded complex. Then the electronic embedding effects due to the electrostatic field of the point charges simulating the zeolite act mainly over the polarization of the system, but the energetics remains. Although, geometry optimization on these large systems is by now impractical using all-electron calculations at a high level theory, some other conformations or proposed intermediaries should be tried in the future, in order to see the impact of the embedding in the energetics. Finally, due that the substitutions of silicon by aluminum are done randomly, other configuration for each and other concentrations should be tried in the future also, for studying the stabilization produced by the MM region. By now, we think it is quite clear the importance of environmental effects on describing the host-guest interaction properly, and it should be used routinely in the future, since the computational cost is not much higher for a QM/MM job as compared with a current QM one.

ACKNOWLEDGEMENTS

Financial support from Instituto Mexicano del Petróleo, under Project FIES-96-15-III, is greatly appreciated. M. en C. acknowledges financial support from DGAPA-UNAM, under Project IN-104798, as well as the access to the supercomputer SG Origin 2000/32 at DGSCA-UNAM.

References

- [1] S.R. Blazzkowski and R. A. van Santen. *Topics in Catalysis*. **4**, 145-156 (1997).
- [2] H. van Bekkum, E. M. Flanigen and J.C. Jansen, eds., *Introduction to Zeolite Science and Practice*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 58 (Elsevier, Amsterdam, chs. 12,15 (1991).
- [3] E. H. Teunissen and A. P. J. Jansen, *Int. J. Quantum Chem.* **54**, 73-81 (1995).
- [4] E. H. Teunissen, A. P. J. Jansen, R. A. van Santen, R. Orlando, and R. Dovesi, *J. Chem. Phys.* **101**, 5865 (1994).
- [5] C. Pisani and U. Birkenheuer, *Int. J. Quantum Chem.* **29**, 221-234 (1995).
- [6] S.P. Greatbanks, P. Sherwood, I.H. Hillier, R.J. Hall, N.A. Burton, and I.R. Gould, *Chem. Phys. Lett.* **234**, 367-372 (1995).
- [7] R. Shah, M.C. Payne, M.-H. Lee, and J.D. Gale, *Science* **271**, 1395-1397, (1996).
- [8] R. Shah, M.C. Payne, and J.D. Gale, *Int. J. Quantum Chem.* **61**, 393-398 (1997).
- [9] J. Sauer, 213th National Meeting, ACS Proceedings, Symposium On Advances and Applications of Computational Chemistry Modeling to Heterogenous Catalysis 53-56 (1997)
- [10] J. Sauer, M. Brändle, and F. Haase, 215th National Meeting, ACS Proceedings, Symposium on Shape Selective Catalysis in Hydrocarbon Processing and Chemicals Synthesis 225-227 (1998)
- [11] a) J.M. Martínez-Magadán, A. Cuán, and M. Castro, *Int. J. Quantum Chem.* **75**, 725-740, 1999; b) I. P. Zaragoza, J.M. Martínez-Magadán, R. Santamaria, D. Dixon and M. Castro, submitted to *Int. J. Quantum Chem.*
- [12] a) D.H. Olson, G.T. Kokotailo, S.L. Lawton and W.M. Meier, *J. Phys. Chem.*, **85**, 2238 (1981); b) Solids_Builder Program Data Base, InsightII 4.0.0, Molecular Simulations, Inc. (1996)
- [13] a) M. J. Field, P.A. Bash, M. Karplus. *J. Compt. Chem.* **11**, 700 (1990); b) U.C. Singh, P.A. Kollman, *J. Compt. Chem.* 1986,7,718. c) QM/MM, MSI

[14] a) A.D. Becke, *J. Comp. Chem.* **20**, 63 (1999), b) A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 1993, **98**, 1372; 1993, **98**, 5648; 1996, **104**, 1040.

[15] W. Loewestein, *Am. Min.* **39**, 92 (1954).

[16] a) K.R. Roby, *Mol. Phys.* **27**, 81 (1974), b) E.R. Davidson, *J. Chem. Phys.* **46**, 3320, 1976.

Figure and Table Captions

Figures

Figure 1. A 10-member ring model located at the central straight channel embedded in the silicalite framework.

Figure 2. 10-member ring model for the a) silicalite, and b) HZSM-5 structures.

Figure 3. A 10-member ring model embedded in the HZSM-5 zeolite with a. Both, the 10-member ring model and the eleven Al atoms spread through the HZSM-5 framework, are highlighted.

Figure 4. The reactive system, with the n-heptane molecule: a) at the center and b) near Brønsted acid site.

Figure 5. The reactive system HZSM-5 ring-n-heptane embedded in the HZSM-5 lattice ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 189.83$). The n-heptane molecule is in the center of the ring.

Figure 6. The reactive system HZSM-5 ring-n-heptane embedded in the HZSM-5 lattice ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 189.83$). The n-heptane molecule is near Brønsted acid site.

Figure 7. The relative energies of all the possible substitutions of Al by Si in the ring model, showing the preferential site (3,8).

Tables

Table 1. Total MM, QM and MM + QM energies for the bare and embedded ring alone in the HZSM-5 framework.

Table 2. Roby_Davidson charges for the bare and embedded ring alone in the HZSM-5 framework.

Table 3. HOMO and LUMO energies and dipole moments for the bare and embedded ring alone in the HZSM-5 framework.

Table 4. Total MM, QM and MM + QM energies for the free and embedded n-heptane in the ring and HZSM-5 framework. The n-heptane molecule is in the center of the ring.

Table 5. Roby_Davidson charges for the free and embedded n-heptane in the ring and HZSM-5 framework. The n-heptane molecule is in the center of the ring.

Table 6. HOMO and LUMO energies, and dipole moments for the free and embedded n-heptane in the ring and HZSM-5 framework. The n-heptane molecule is in the center of the ring.

Table 7. Total MM, QM and MM + QM energies for the free and embedded n-heptane in the ring and HZSM-5 framework. The n-heptane molecule is near the Broensted site.

Table 8. Roby_Davidson charges for the free and embedded n-heptane in the ring and HZSM-5 framework. The n-heptane molecule is near the Broensted site.

Table 9. HOMO and LUMO energies, and dipole moments for the free and embedded n-heptane in the ring and HZSM-5 framework. The n-heptane molecule is near the Broensted site.

Table 10. Total MM, QM and MM + QM energies for the bare and embedded reactive complex in the ring and HZSM-5 framework. The n-heptane molecule is in the center of the ring.

Table 11. Roby_Davidson charges for the bare and embedded reactive complex in the ring and HZSM-5 framework. The n-heptane molecule is in the center of the ring.

Table 12. HOMO and LUMO energies, and dipole moments for the bare and embedded reactive complex in the ring and HZSM-5 framework. The n-heptane molecule is in the center of the ring.

Table 13. Total MM, QM and MM + QM energies for the bare and embedded reactive complex in the ring and HZSM-5 framework. The n-heptane molecule is near the Broensted site.

Table 14. Roby_Davidson charges for the bare and embedded reactive complex in the ring and HZSM-5 framework. The n-heptane molecule is near the Broensted site.

Table 15. HOMO and LUMO energies, and dipole moments for the bare and embedded reactive complex in the ring and HZSM-5 framework. The n-heptane molecule is near the Broensted site.

Figure 1

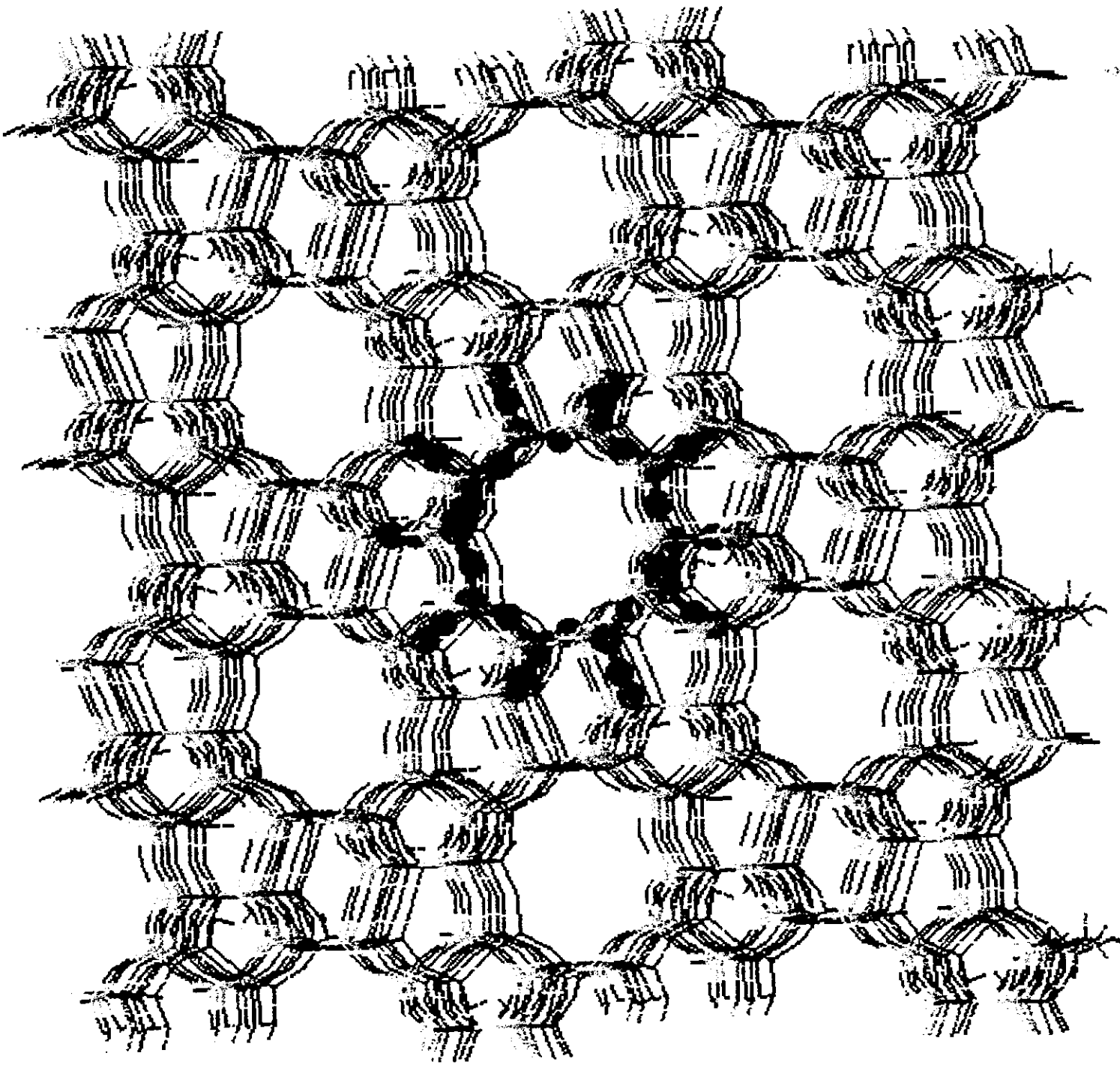
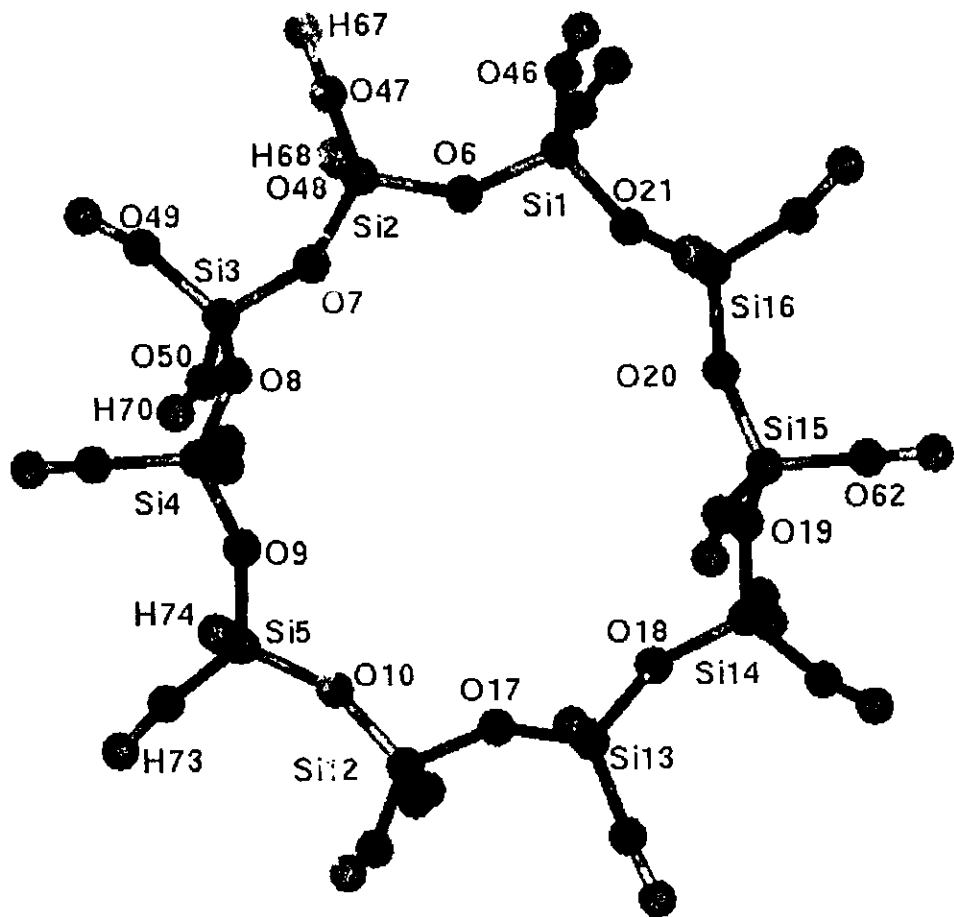
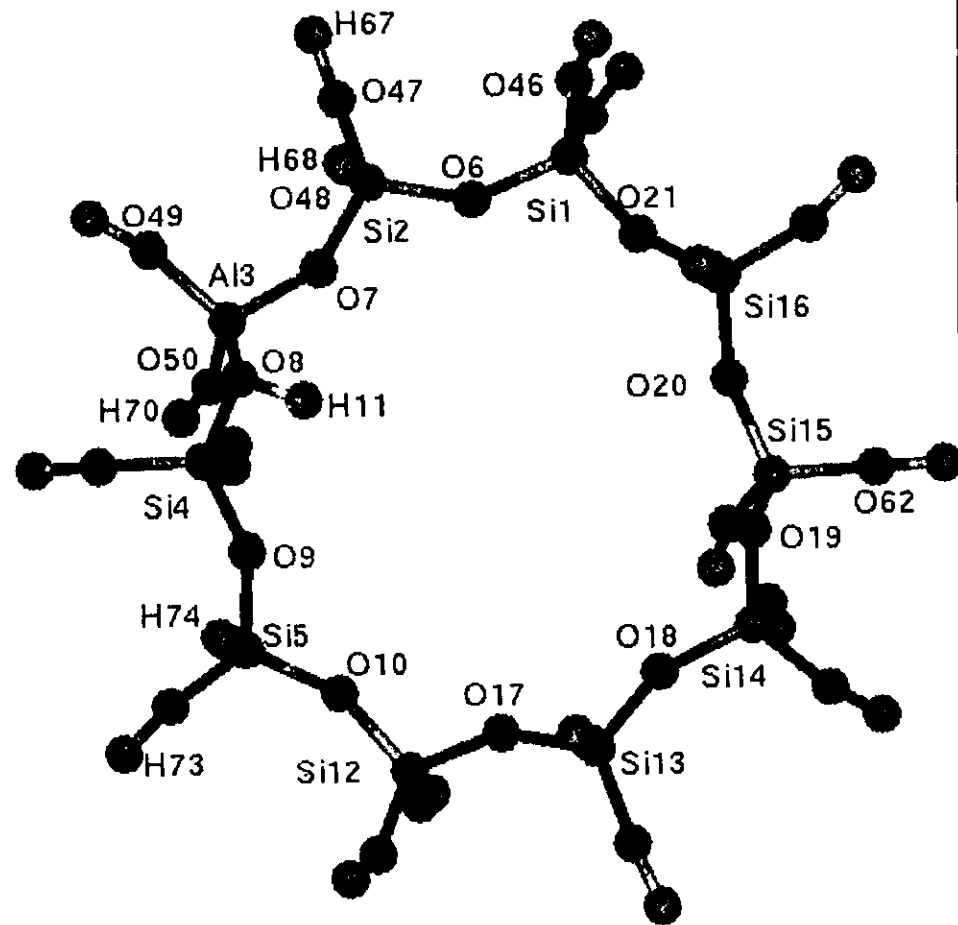


Figure 2



a)



b)

Figure 3

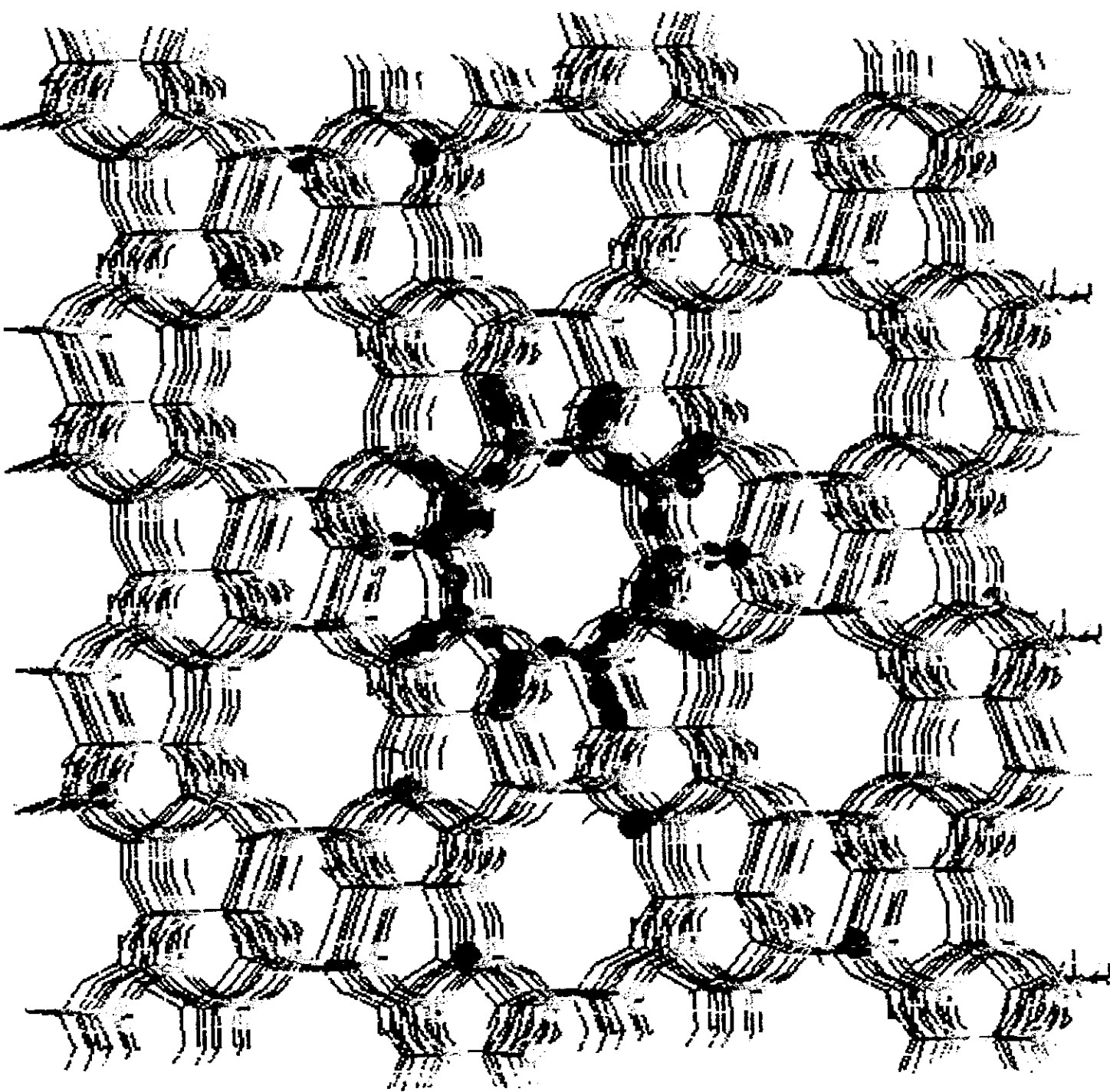
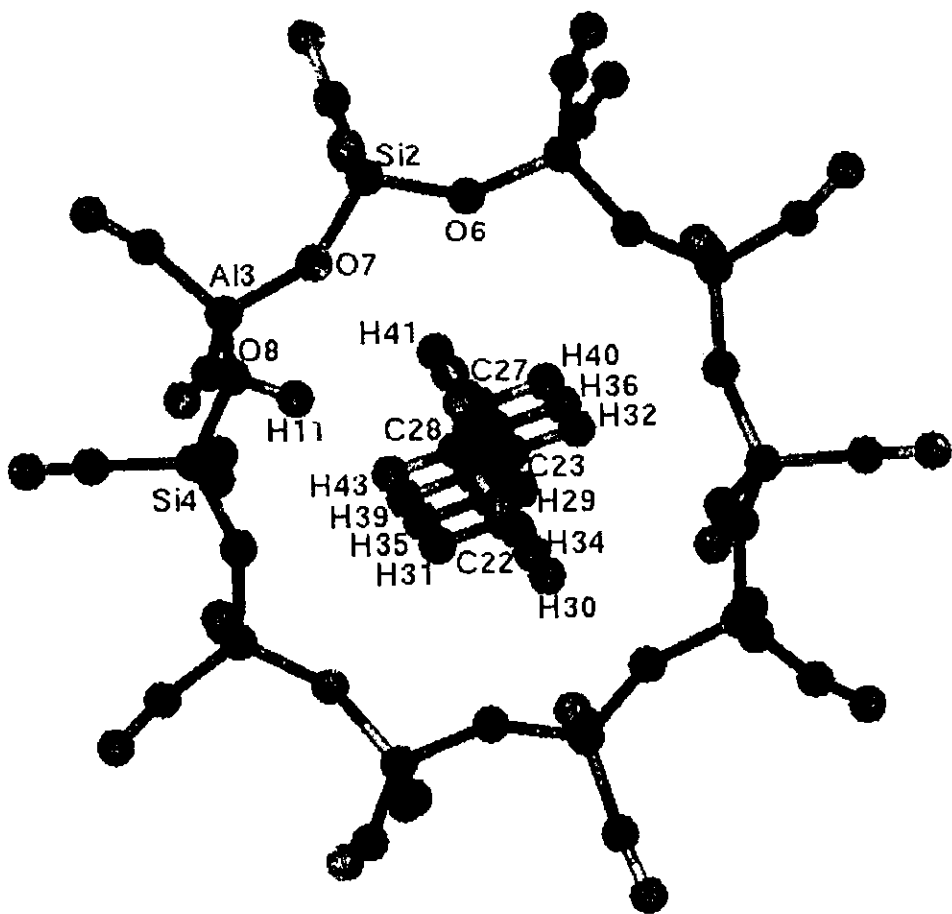
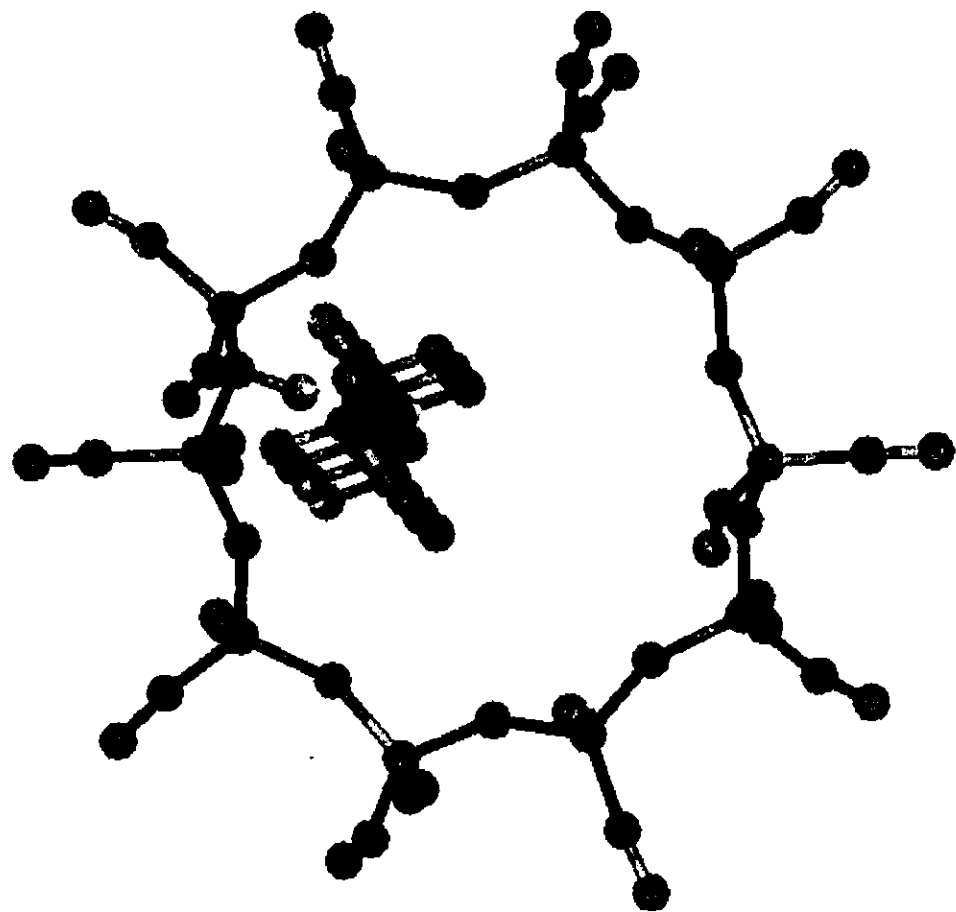


Figure 4



a)



b)

Figure 5

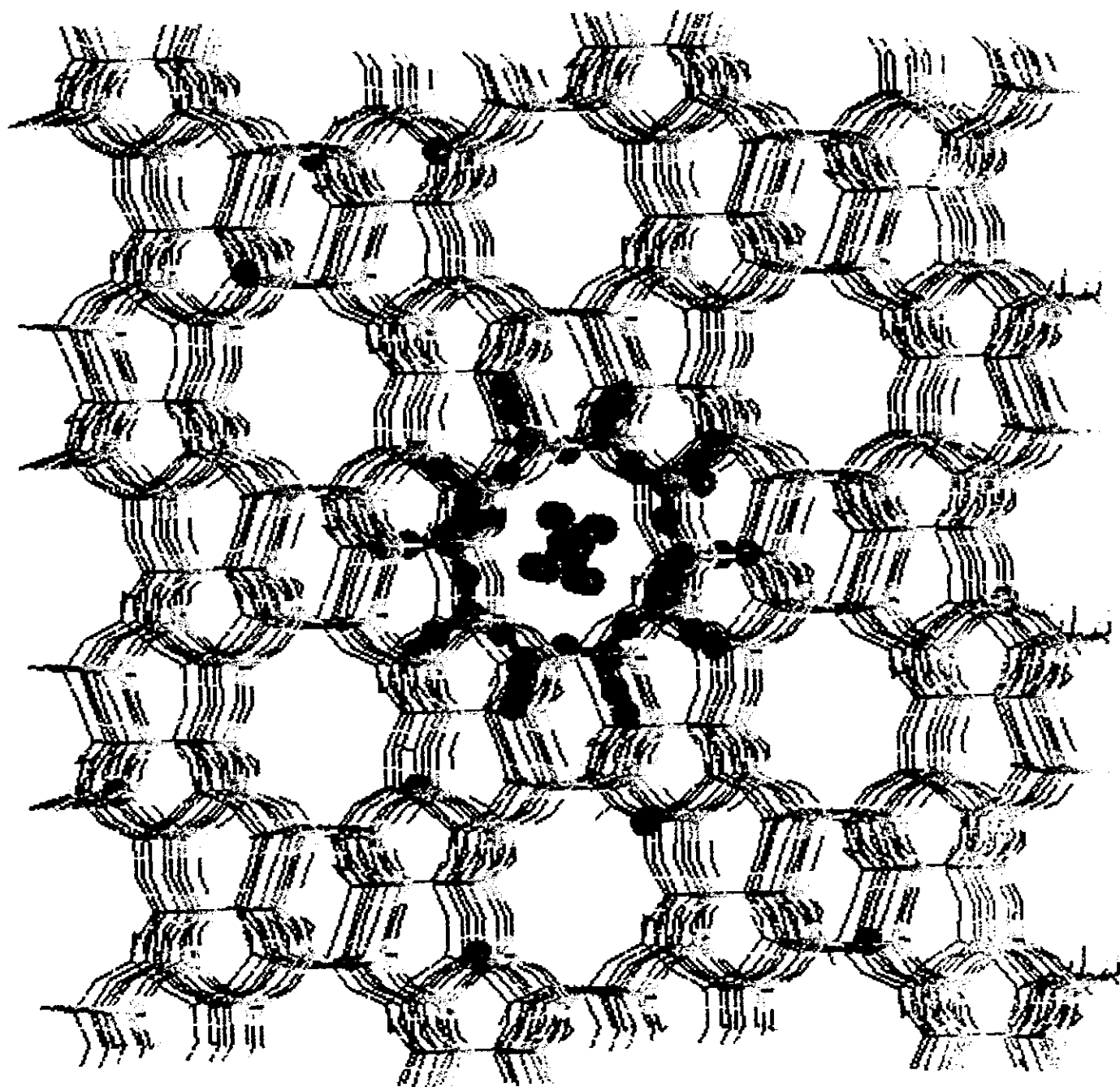


Figure 6

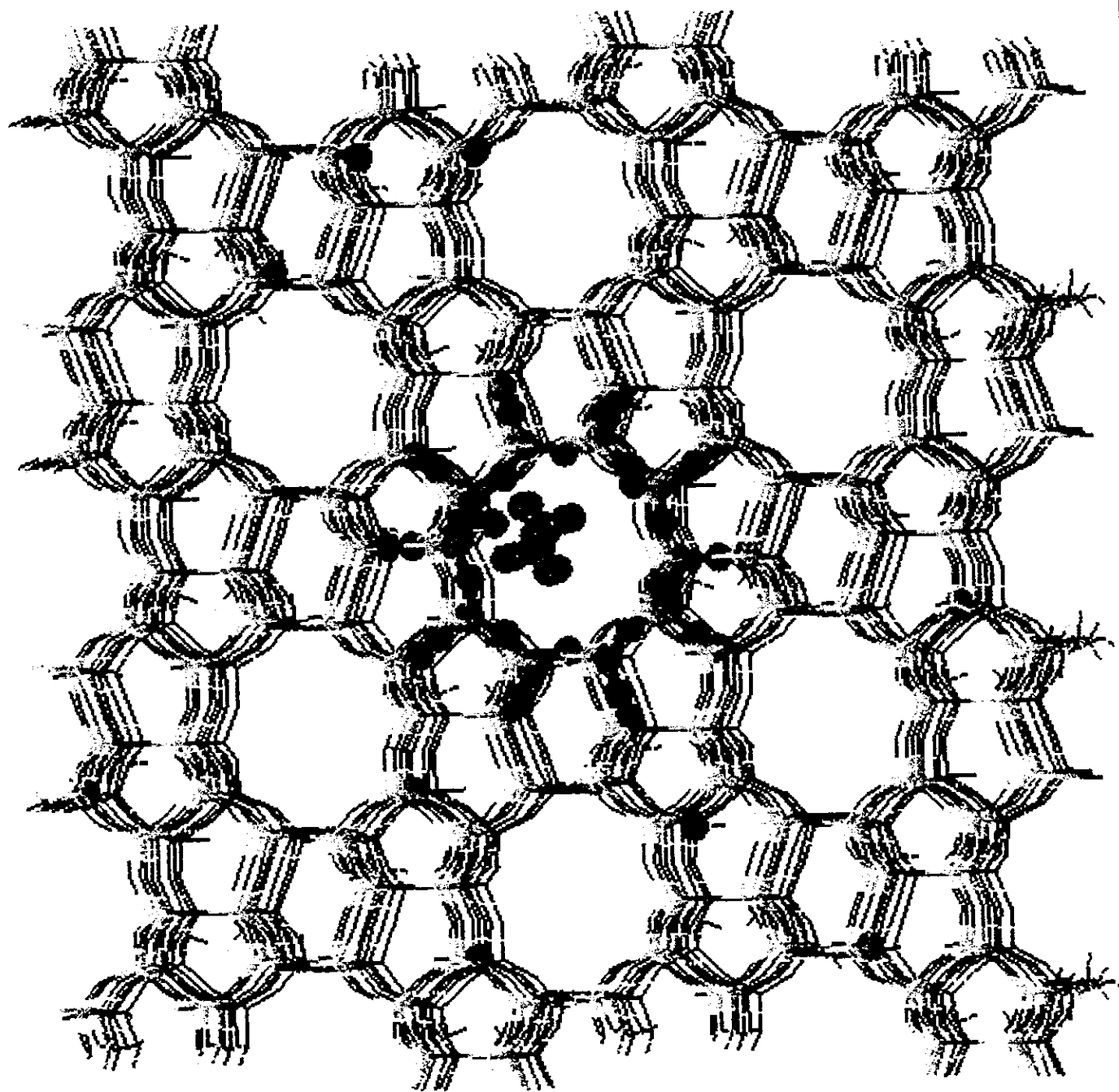


Figure 7

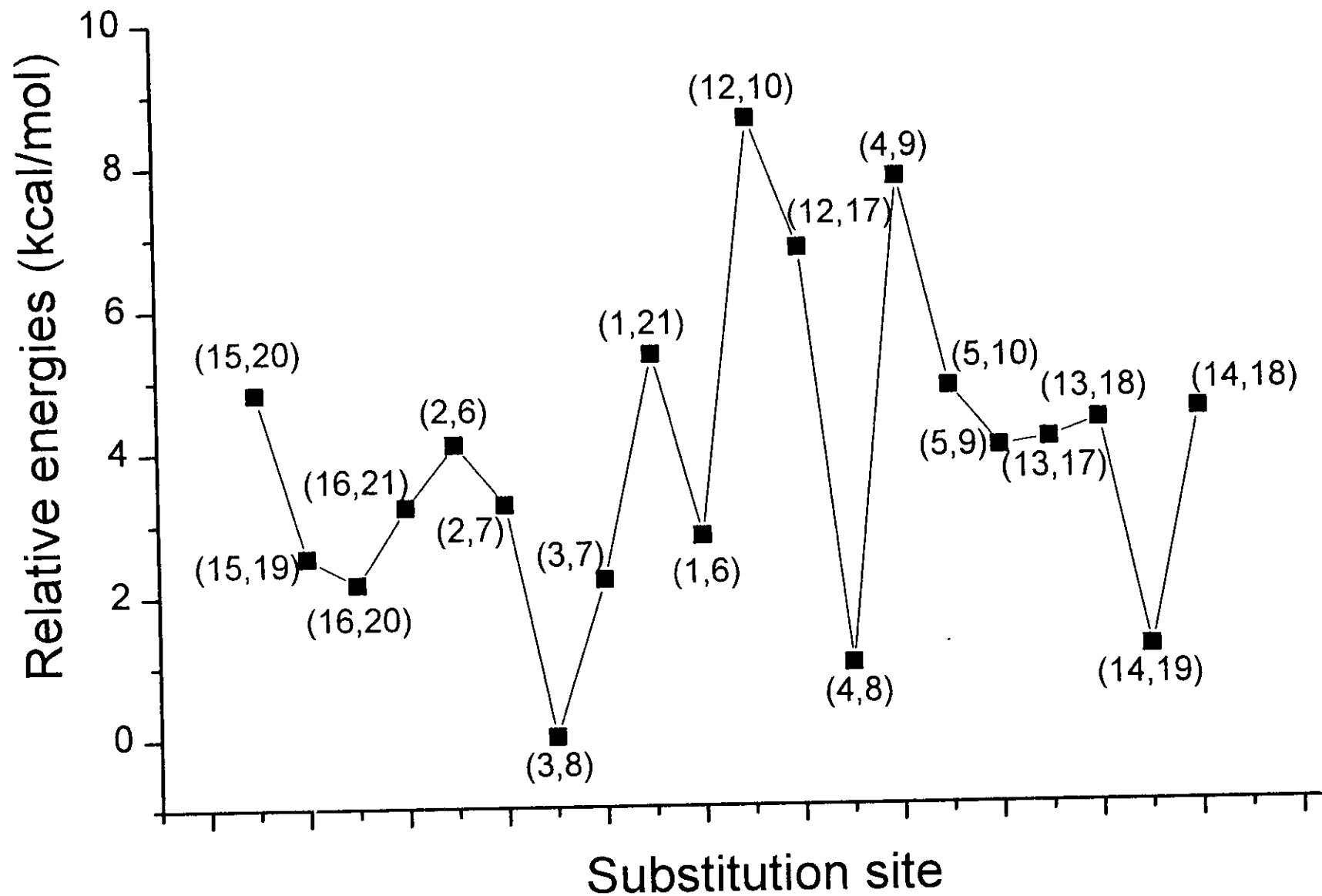


Table 1

SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio	Total energies (kcal/mol)			
	MM ¹	QM ²	MM + QM ³	ΔE ⁴
18 (bare ring)		-3211122.93		
2300	-23791.89	-3211632.91	-3235424.81	-509.98
573.5	-23956.94	-3211634.19	-3235591.13	-511.26
287.7	-24138.71	-3211628.87	-3235767.58	-505.94
189.83	-24420.61	-3211622.44	-3236043.05	-499.51

¹ Total MM energy for the framework

² Total QM energy for the ring structure model

³ Total system energy, framework (MM) + ring structure model (QM)

⁴ QM energy stabilization for the ring structure model embedded in the framework

Table 2

Atom	Bare ring	Embedded ring SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio				Δq^1	Δq^2	Δq^3
	18	2300	573	287.75	189.83			
2 Si	-0.8673	-0.8767	-0.8767	-0.8766	-0.8812	0.00	-1.00	45.00
3 Al	-1.8252	-1.8445	-1.8445	-1.8449	-1.8381	0.00	4.00	-64.00
6 O	0.3632	0.3625	0.3625	0.3624	0.3614	0.00	1.00	11.00
7 O	0.4412	0.4408	0.4408	0.4408	0.4392	0.00	0.00	16.00
8 O	0.0966	0.0974	0.0974	0.0975	0.0987	0.00	-1.00	-13.00
11 H	0.2457	0.2454	0.2454	0.2456	0.2455	0.00	2.00	1.00
47 O	0.1000	0.0957	0.0957	0.0958	0.0968	0.00	-1.00	-11.00
48 O	0.1010	0.1040	0.1041	0.1041	0.1079	-1.00	-1.00	-39.00
49 O	0.1740	0.1716	0.1717	0.1718	0.1767	-1.00	-2.00	-51.00
50 O	0.1743	0.1837	0.1838	0.1837	0.1686	-1.00	0.00	151.00
62 O	0.1163	0.1128	0.1129	0.1132	0.1140	-1.00	-4.00	-12.00
67 H	0.1451	0.1480	0.1480	0.1482	0.1492	0.00	-2.00	-12.00
68 H	0.1454	0.1532	0.1532	0.1533	0.1603	0.00	-1.00	-71.00
70 H	0.1260	0.1377	0.1378	0.1376	0.1268	-1.00	1.00	109.00
73 H	0.1514	0.1545	0.1546	0.1524	0.1533	-1.00	21.00	12.00
74 H	0.1524	0.1637	0.1637	0.1640	0.1618	0.00	-3.00	19.00

$$\Delta q^1 = q(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2300) - q(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 573) \times E^{-04}$$

$$\Delta q^2 = q(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2300) - q(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 287.75) \times E^{-04}$$

$$\Delta q^3 = q(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2300) - q(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 189.83) \times E^{-04}$$

Table 3

SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio	Energy (eV)			Dipole (D)
	HOMO	LUMO	$ \Delta E $	
18 (bare ring)	-5.36	0.48	5.84	6.59
2300	7.09	12.81	5.72	8.20
573.5	7.11	12.83	5.72	8.22
287.7	6.94	12.59	5.66	8.16
189.83	6.25	12.21	5.96	7.65

$$|\Delta E| = |\text{HOMO-LUMO}|$$

Table 2

Atom	Bare ring	Embedded ring SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio				Δq^1	Δq^2	Δq^3
	18	2300	573	287.75	189.83			
2 Si	-0.8673	-0.8767	-0.8767	-0.8766	-0.8812	0.00	-1.00	45.00
3 Al	-1.8252	-1.8445	-1.8445	-1.8449	-1.8381	0.00	4.00	-64.00
6 O	0.3632	0.3625	0.3625	0.3624	0.3614	0.00	1.00	11.00
7 O	0.4412	0.4408	0.4408	0.4408	0.4392	0.00	0.00	16.00
8 O	0.0966	0.0974	0.0974	0.0975	0.0987	0.00	-1.00	-13.00
11 H	0.2457	0.2454	0.2454	0.2456	0.2455	0.00	2.00	1.00
47 O	0.1000	0.0957	0.0957	0.0958	0.0968	0.00	-1.00	-11.00
48 O	0.1010	0.1040	0.1041	0.1041	0.1079	-1.00	-1.00	-39.00
49 O	0.1740	0.1716	0.1717	0.1718	0.1767	-1.00	-2.00	-51.00
50 O	0.1743	0.1837	0.1838	0.1837	0.1686	-1.00	0.00	151.00
62 O	0.1163	0.1128	0.1129	0.1132	0.1140	-1.00	-4.00	-12.00
67 H	0.1451	0.1480	0.1480	0.1482	0.1492	0.00	-2.00	-12.00
68 H	0.1454	0.1532	0.1532	0.1533	0.1603	0.00	-1.00	-71.00
70 H	0.1260	0.1377	0.1378	0.1376	0.1268	-1.00	1.00	109.00
73 H	0.1514	0.1545	0.1546	0.1524	0.1533	-1.00	21.00	12.00
74 H	0.1524	0.1637	0.1637	0.1640	0.1618	0.00	-3.00	19.00

$$\Delta q^1 = q(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2300) - q(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 573) \times E^{-04}$$

$$\Delta q^2 = q(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2300) - q(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 287.75) \times E^{-04}$$

$$\Delta q^3 = q(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2300) - q(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 189.83) \times E^{-04}$$

Table 3

SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio	Energy (eV)			Dipole (D)
	HOMO	LUMO	$ \Delta E $	
18 (bare ring)	-5.36	0.48	5.84	6.59
2300	7.09	12.81	5.72	8.20
573.5	7.11	12.83	5.72	8.22
287.7	6.94	12.59	5.66	8.16
189.83	6.25	12.21	5.96	7.65

$$|\Delta E| = |\text{HOMO-LUMO}|$$

Table 4

n-heptane (as QM region) in the central position				
System	Total energies (kcal/mol)			
	MM ¹	QM ²	MM + QM ³	ΔE^4
Free n-heptane		-173371.11		
18 (bare ring)	-392.09	-173372.61	-173764.70	-1.50
2300	-24203.24	-173370.45	-197573.69	0.66
573.5	-24368.54	-173370.45	-197739.00	0.66
287.7	-24550.53	-173370.50	-197921.03	0.61
189.83	-24831.96	-173370.71	-198202.67	0.40

¹ Total MM energy for the framework

² Total QM energy for the ring structure model

³ Total system energy, framework (MM) + n-heptane molecule (QM)

⁴ QM energy stabilization for the n-heptane molecule embedded in the HZSM-5 zeolite.

Table 5

Atom	Free n-heptane	n-heptane (as QM region) in the central position				
		SiO ₂ /Al ₂ O ₃				
		18	2300	573	287.75	189.83
22 C	-0.1166	-0.1246	-0.1172	-0.1173	-0.1174	-0.1168
23 C	-0.0378	-0.0376	-0.0395	-0.0395	-0.0392	-0.0388
24 C	-0.0421	-0.0440	-0.0480	-0.0480	-0.0483	-0.0483
25 C	-0.0434	-0.0426	-0.0483	-0.0483	-0.0481	-0.0473
26 C	-0.0444	-0.0472	-0.0478	-0.0478	-0.0480	-0.0489
27 C	-0.0405	-0.0324	-0.0381	-0.0381	-0.0379	-0.0367
28 C	-0.1206	-0.1282	-0.1164	-0.1164	-0.1163	-0.1199

Table 6

System	Energy (eV)			Dipole (D)
	HOMO	LUMO	$ \Delta E $	
Free n-heptane	-7.79	1.99	9.78	0.08
18 (bare ring)	-6.55	3.13	9.68	0.78
2300	-5.57	3.88	9.44	0.60
573.5	-5.55	3.90	9.44	0.59
287.7	-5.67	3.76	9.43	0.66
189.83	-6.02	3.47	9.49	0.98

$$|\Delta E| = |\text{HOMO-LUMO}|$$

Table 7

n-heptane (as QM region) close to Brønsted acid site				
System	Total energies (kcal/mol)			
	MM ¹	QM ²	MM + QM ³	ΔE^4
Free n-heptane		-173371.11		
18 (bare ring)	87.86	-173376.59	-173288.72	-5.48
2300	-23554.85	-173375.59	-196930.43	-4.48
573.5	-23511.89	-173375.48	-196887.36	-4.37
287.7	-23898.43	-173375.48	-197273.91	-4.37
189.83	-23980.00	-173378.00	-197358.00	-6.89

¹ Total MM energy for the framework

² Total QM energy for the ring structure model

³ Total system energy, framework (MM)+ n-heptane molecule (QM)

⁴ QM energy stabilization for the n-heptane molecule embedded in the HZSM-5 zeolite

Table 8

Atom	free n-heptane	n-heptane (as QM region) close to Bronsted acid site				
		SiO ₂ /Al ₂ O ₃				
		18	2300	573	287.75	189.83
22 C	-0.1166	-0.1216	-0.1129	-0.0028	-0.1128	-0.1113
23 C	-0.0378	-0.0355	-0.0390	-0.0402	-0.0386	-0.0385
24 C	-0.0421	-0.0671	-0.0728	-0.0712	-0.0719	-0.0730
25 C	-0.0434	-0.0646	-0.0704	-0.0722	-0.0713	-0.0697
26 C	-0.0444	-0.0453	-0.0500	-0.0486	-0.0502	-0.0497
27 C	-0.0405	-0.0205	-0.0304	-0.0308	-0.0301	-0.0245
28 C	-0.1206	-0.1298	-0.1151	-0.1149	-0.1154	-0.1508

Table 9

System	Energy (eV)			Dipole (D)
	HOMO	LUMO	$ \Delta E $	
Free n-heptane	-7.79	1.99	9.78	0.08
18 (bare ring)	-6.81	2.86	9.67	0.98
2300	-5.89	3.03	8.92	1.20
573.5	-5.89	3.03	8.91	1.17
287.7	-6.03	2.88	8.92	1.26
189.83	-6.78	2.47	9.25	1.92

$$|\Delta E| = |\text{HOMO-LUMO}|$$

Table 10

n-heptane + ring structure model (as QM region)				
System	Total energies (kcal/mol)			
	MM ¹	QM ²	MM + QM ³	ΔE^4
Complex		-3384498.06		
2300	-23811.15	-3385010.90	-3408822.05	-512.84
573.5	-23976.45	-3385012.17	-3408988.62	-514.11
287.7	-24158.44	-3385006.83	-3409165.26	-508.77
189.83	-24439.89	-3385001.05	-3409440.93	-502.99

¹ Total MM energy for the framework

² Total QM energy for the QM region (reactive complex)

³ Total system energy, framework (MM) + reactive complex (QM)

⁴ QM stabilization energy for the reactive complex within the HZSM-5 zeolite

Table 11

Atom	nC ₇ + Ring Free Fragments	n-heptane + ring structure model (as QM region) SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio				
		18	2300	573	287.75	189.83
2 Si	-0.8673	-0.8751	-0.8843	-0.8843	-0.8842	-0.8887
3 Al	-1.8252	-1.8327	-1.8520	-1.8520	-1.8523	-1.8457
4 Si	-0.8121	-0.8147	-0.8236	-0.8237	-0.8231	-0.8241
7 O	-0.4412	0.4378	0.4374	0.4374	0.4374	0.4360
8 O	-0.7924	0.7896	0.7879	0.7878	0.7880	0.7885
11 H	0.2457	0.2440	0.2438	0.2438	0.2440	0.2440
22 C	-0.1166	-0.1205	-0.1245	-0.1246	-0.1247	-0.1239
23 C	-0.0378	-0.0328	-0.0358	-0.0358	-0.0355	-0.0351
24 C	-0.0421	-0.0390	-0.0354	-0.0355	-0.0358	-0.0356
25 C	-0.0434	-0.0355	-0.0372	-0.0372	-0.0370	-0.0361
26 C	-0.0444	-0.0425	-0.0391	-0.0391	-0.0444	-0.0398
27 C	-0.0405	-0.0230	-0.0210	-0.0210	-0.0208	-0.0201
28 C	-0.1206	-0.1237	-0.1274	-0.1274	-0.1273	-0.1312

Table 12

System	Energy (eV)			Dipole (D)
	HOMO	LUMO	$ \Delta E $	
Complex	-5.43	0.40	5.82	6.22
2300	7.01	12.69	5.67	8.59
573.5	7.03	12.70	5.67	8.61
287.7	6.86	12.48	5.62	8.59
189.83	6.21	12.11	5.90	8.04

$$|\Delta E| = |\text{HOMO-LUMO}|$$

Table 13

n-heptane + ring structure model (as QM region)				
System	Total energies (kcal/mol)			
	MM ¹	QM ²	MM + QM ³	ΔE^4
Complex		-3384382.18		
2300	-23642.71	-3384895.88	-3408538.59	-513.70
573.5	-23759.07	-3384880.00	-3408639.06	-497.82
287.7	-23986.68	-3384890.73	-3408877.41	-508.55
189.83	-24222.01	-3384868.14	-3409090.15	-485.96

¹ Total MM energy for the framework

² Total QM energy for the QM region (reactive complex)

³ Total system energy, framework (MM)+ reactive complex (QM)]

⁴ Stabilization energy for the reactive complex within the HZSM-5 zeolite

Table 14

Atom	nC ₇ + Ring Free Fragments	n-heptane + ring structure model (as QM region) SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio				
		18	2300	573	287.75	189.83
2 Si	-0.8673	-0.8725	-0.8818	-0.8845	-0.8816	-0.8839
3 Al	-1.8252	-1.8404	-1.8584	-1.8997	-1.8572	-1.8563
4 Si	-0.8121	-0.8558	-0.8648	-0.8263	-0.8666	-0.8334
7 O	-0.4412	0.5241	0.5241	0.4138	0.5148	0.5137
8 O	-0.7924	0.7770	0.7755	0.7736	0.7754	0.7745
11 H	0.2457	-0.1061	-0.1065	-0.1077	-0.1073	-0.1236
22 C	-0.1166	-0.1213	-0.1242	-0.1278	-0.1248	-0.1253
23 C	-0.0378	-0.0273	-0.0315	-0.0382	-0.0315	-0.0352
24 C	-0.0421	0.0167	0.0190	0.0270	0.0175	0.0334
25 C	-0.0434	0.0572	0.0551	0.0717	0.0643	0.0768
26 C	-0.0444	-0.0351	-0.0309	-0.0301	-0.0297	-0.0300
27 C	-0.0405	-0.0144	-0.0125	-0.0130	-0.0119	-0.0068
28 C	-0.1206	-0.1250	-0.1284	-0.1285	-0.1286	-0.1637

Table 15

System	Energy (eV)			Dipole (D)
	HOMO	LUMO	$ \Delta E $	
Complex	5.37	0.75	6.11	5.81
2300	7.03	13.21	6.19	8.30
573.5	7.04	13.22	6.18	8.52
287.7	6.82	12.96	6.14	8.37
189.83	6.19	12.61	6.42	7.65

$$|\Delta E| = |\text{HOMO-LUMO}|$$