

# ESTUDIO COMPUTACIONAL DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y VIBRACIONALES DE LAS ZEOLITAS CON TOPOLOGÍA MFI A ALTA PRESIÓN

COMPUTATIONAL STUDY ON STRUCTURAL AND VIBRATIONAL PROPERTIES OF ZEOLITES WITH MFI TOPOLOGY AT HIGH PRESSURE

C. TORRES<sup>a†</sup>, E. NAVAS<sup>a</sup> Y J. GULÍN-GONZÁLEZ<sup>a</sup>

a) Grupo de Matemática y Física Computacional. Universidad de las Ciencias Informáticas (UCI), Carretera a San Antonio de los Baños, Km 2 ½, Torrens, Boyeros, La Habana, Cuba. CP. 19370; carlostp@uci.cu<sup>†</sup>

<sup>†</sup> autor para la correspondencia

Palabras clave: zeolitas, enrejado tipo MFI, Propiedades Estructurales y Vibracionales, Alta Presión.  
Keywords: zeolites, MFI framework type, Structural and Vibrational properties, High Pressure.

PACS: 82.75.Vx, 81.40.Vw, 64.60.Nd, 63.50.Lm, 61.43.Bn

El comportamiento de los materiales nanoporosos a altas presiones ha sido motivo de estudios experimentales y teóricos [1]. Sus propiedades elásticas, las fases cristalinas y la amorfización inducida han sido investigadas por sus aplicaciones industriales [2, 3].

La zeolita ZSM-5, es el miembro más importante de la familia con enrejado de topología MFI, que se caracterizan por un alto porcentaje de silicio ( $\text{Si}/\text{Al} > 5$ ). Sus aplicaciones más importantes están en la industria de procesamiento del petróleo.

La celda elemental está formada por 96 átomos T (Si, Al) y 192 de oxígenos [4]. La ZSM-5 presenta dos sistemas de canales: uno rectilíneo y otro sinusoidal (figura 1). A ambos se ingresa por aberturas formadas por anillos de 10 átomos T; los rectilíneos son paralelos a la dirección [010], y los sinusoidales a la dirección [100].

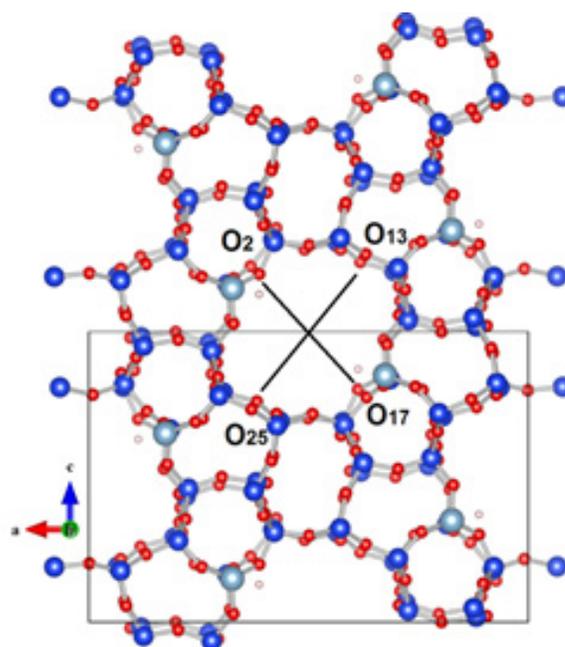
Previamente se estudió el comportamiento de la silicalita a alta presión [5]. Los resultados coincidieron con lo observado en la fase amorfa de baja densidad (LDA) [1, 2].

Esta investigación se propone dilucidar las características estructurales, vibracionales y elásticas de la ZSM-5 a alta presión via técnicas computacionales.

La estructura de la ZSM-5 utilizada se obtuvo de la Ref. [6]. Esta se corresponde con la variante todo-silicio, por tanto se procedió a la sustitución de 8 átomos de silicio por aluminio,

obteniendo una relación  $\text{Si}/\text{Al}=11$  [12]. La sustitución se realizó en los sitios T2 [7]. La celda es ortorrómbica, con  $a=20.0900 \text{ \AA}$ ,  $b=19.7380 \text{ \AA}$ , y  $c=13.1420 \text{ \AA}$ . Las presiones variaron de 0.0 a 7.0 GPa, con paso de 0.5.

Como criterio de convergencia se utilizó un valor de la norma del gradiente menor que  $5 \times 10^{-3} \text{ eV/\AA}$ . El radio de corte fue de 12.0  $\text{ \AA}$ . Las simulaciones se realizaron en una sola celda elemental.



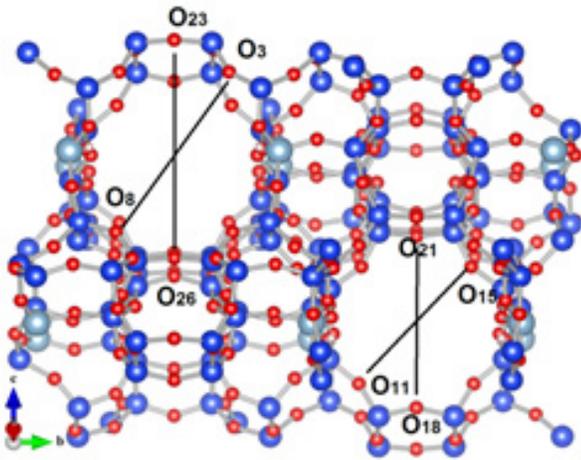


Figura 1. Celda de la ZSM-5, a 0 GPa, en la dirección [010] (superior), y en la [100] (inferior). Los nombres de los átomos son utilizados para calcular la elipticidad. (azul: silicio, rojo: oxígeno, gris: aluminio)

La Figura 2 muestra el comportamiento del volumen y los parámetros de la celda en el rango de presiones estudiado, observándose un decrecimiento como tendencia.

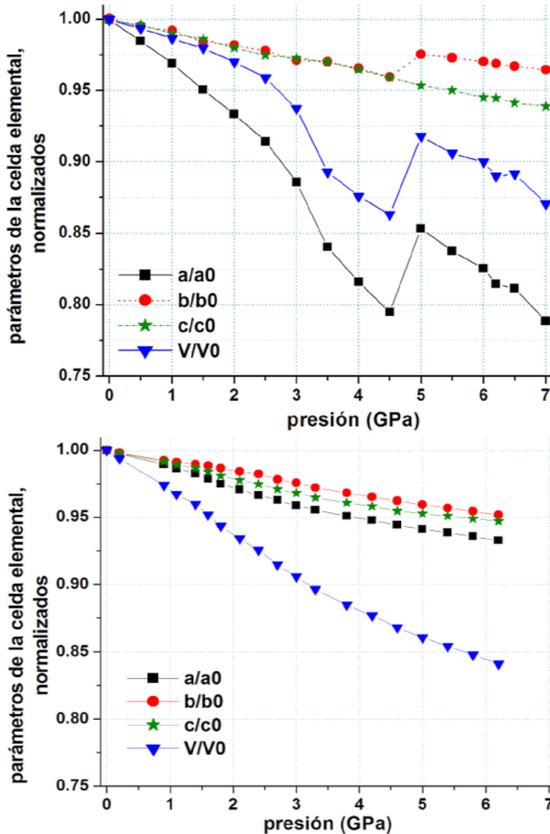


Figura 2. Parámetros de la celda de la ZSM-5 normalizados vs. presión. Este estudio (superior) y Ref. [12].

El volumen experimenta una disminución del 18.8% a la máxima presión y de 16.1% a la presión de 6.2 GPa que coincide con la experimental [12]. Se observa un aumento de volumen a 5.0 GPa. Este comportamiento difiere del observado previamente en la silicalita [5]. Resultados

similares se reportaron en estudios experimentales [1, 13, 14], vinculándose con la coexistencia de fases cristalinas y amorfas con diferentes densidades.

El aumento de volumen es resultado del incremento del parámetro  $a$  (figura 2). En la Ref. [12] el efecto no se observa pero estos resultados fueron obtenidos en muestras hidratadas; así que las moléculas de agua contribuyen a aminorar el efecto de la presión sobre la estructura. No obstante, para presiones por encima de 5.0 GPa los valores obtenidos para el norma del gradiente son cercanos al máximo aceptado ( $5 \times 10^{-3}$  eV/Å), lo que significa que en estas condiciones los resultados hay que interpretarlos con cuidado y que el conjunto de potenciales propuesto no es igualmente efectivo para estos valores de presión.

El ángulo  $\alpha$  se mantiene casi constante con el incremento de la presión, mientras que, como tendencia,  $\beta$  se incrementa hasta  $90.17^\circ$  y  $\gamma$  decrece aproximadamente en la misma proporción ( $89.86^\circ$ ), a la máxima presión aplicada.

Un parámetro importante, por su impacto en la difusión molecular es la elipticidad del canal [15], ver figura 3. Esta se define como la relación entre los diámetros mayor y menor del poro a la entrada del canal, constituido en este caso por el anillo de 10 miembros. Aquí se calculó mediante:  $d(O_{13}-O_{25})/d(O_2-O_{17})$  para el canal recto (dirección [010]), y  $d(O_{23}-O_{26})/d(O_3-O_8)$  para el sinusoidal superior izquierdo (SI) y  $d(O_{18}-O_{21})/d(O_{11}-O_{15})$  para el inferior derecho (ID), en la dirección [100]. La notación es la mostrada en la figura 1.

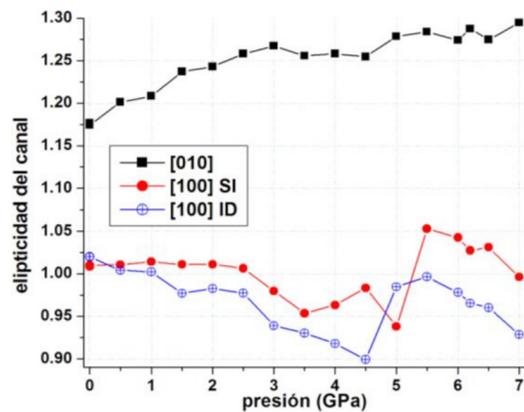


Figura 3. Elipticidad de los canales vs presión aplicada.

Obsérvese que el sinusoidal superior izquierdo, casi circular a 0 GPa se mantiene así hasta 2.5 GPa, luego tiene un comportamiento irregular invirtiendo las longitudes de los ejes de la elipse. El ID es elíptico hasta 4.5 GPa, siendo casi circular a 5.0 GPa y luego aumenta su elipticidad. El canal recto es elíptico en mayor medida que el sinusoidal. Finalmente, el cambio de elipticidad observado en los canales sinusoidales coincide con el aumento del parámetro  $a$  y del volumen a 5 GPa.

En cuanto a las propiedades elásticas, se ajustó la ecuación de estado de Birch-Murnaghan [16] y se obtuvo el módulo de

deformación volumétrica  $K=(20.68\pm 1.59)$  GP, este valor está en correspondencia con lo reportado en estas zeolitas (Ref. [17], Tabla 1).

Zeolita	P (GPa)	$\Delta V(\%)$	Al/Si	No.H <sub>2</sub> O	K
Mutinaite	6.0	13.2	7.6	60.0	n.r
ZSM-5 <sup>b</sup>	6.2	16.1	11.0	0	20.7
H-ZSM-5 <sup>c</sup>	6.2	16.6	11.4	36.0	23.7
Na-ZSM-5 <sup>d</sup>	6.2	18.5	18.3	28.4	18.2
Silicalite A <sup>a</sup>	6.0	21.2	$\infty$	2.5	18.2
Silicalite B <sup>a</sup>	6.2	25.4	$\infty$	3.0	14.2
Silicalite-1 <sup>e</sup>	6.0	21.5	$\infty$	0	18.4
Silicalite-1 <sup>e</sup>	6.2	22.2	$\infty$	0	17.3

a) Referencia [17], b) este trabajo, c) [12], d) [18], e) [5]. n.r: no reportado.

Experimentalmente se ha observado un incremento de este parámetro con el aumento del porcentaje de Al en el enrejado, tal y como se reporta en esta misma tabla.

La presencia del aluminio introduce importantes efectos en la estructura:

(i) Aparece un desbalance de carga eléctrica. Este desbalance se suple con la presencia de un protón que se enlaza a uno de los oxígenos del tetraedro en el que se encuentra el aluminio.

(ii) Se modifica el campo eléctrico local, las distancias de enlace T(Al, Si)-O, la rotación de los ángulos O-T-O, etc. a altas presiones.

En la tabla 1 aparecen resultados experimentales [12, 17, 18] y simulados [5], en zeolitas con topología MFI. El decrecimiento del volumen en las simulaciones es del orden de los reportados (alrededor del 20%). Este valor es menor que el obtenido en la silicalita.

Las variaciones del volumen y de la elipticidad muestran las grandes deformaciones de la estructura cristalina con la presión y el impacto que pueden tener en las propiedades.

Las bandas principales (figura 4) del espectro simulado reproducen correctamente los experimentos de espectroscopias Raman e infrarroja [2, 19, 21]. La banda correspondiente a 385 cm<sup>-1</sup> es asociada a las vibraciones de bending de los enlaces T-O-T en anillos de 5 miembros. La intensidad de esta banda disminuye con la presión y para P>3.0 GPa, se ensancha y desdobra en dos picos, con corrimiento hacia mayores números de onda. Este comportamiento, observado en Ref. [2] a partir de 1.5 GPa y A. Pasquarello [23], se asocia con la fase LDA. Un resultado similar se reportó en otras zeolitas [23, 24].

Los cambios en la banda de 385 cm<sup>-1</sup> demuestran la fuerte deformación que sufren los anillos de 5 miembros, una estructura secundaria crítica en la estabilidad del sistema de canales. Se enfatiza que estas deformaciones se observaron en

trabajos experimentales y se corresponden con la fase LDA [2].

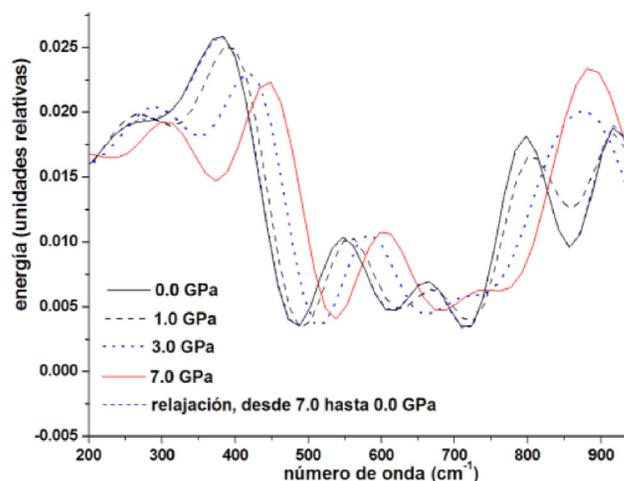


Figura 4. Espectros vibracionales simulados de la ZSM-5.

El espectro de la estructura relajada a 0 GPa recupera su forma original, lo que indica el carácter reversible del proceso [1, 22-23].

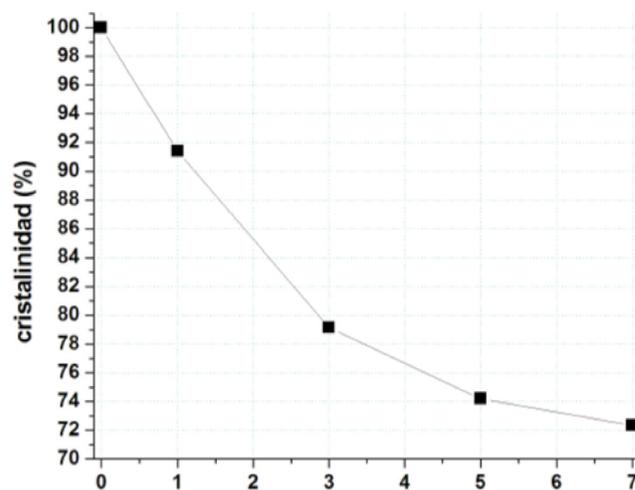


Figura 5. Porcentaje de Cristalinidad obtenido de las simulaciones.

A partir del comportamiento de las bandas del espectro y utilizando el criterio de S. Mintova et al. [25] se realizó un estimado del porcentaje de cristalinidad de las estructuras (figura 5). Este parámetro disminuye progresivamente con la presión hasta un 70% del valor inicial para 7.0 GPa, lo que también evidencia el grado de desorden del sistema a alta presión.

[1] G.N. Greaves, F. Meneau, et al, Nature Materials 2, 622 (2003).

[2] Y. Fu, Y. Song, Y. Huang, J Phys Chem C 116, 2080(2012).

[3] A. Sartbaeva, J. Haines, et al, Phys Rev B 85, 064109 (2012).

[4] S. M. Auerbach, et al, Handbook of zeolite science and technology. Ed. Marcel Dekker, Inc. ISBN: 0-8247-4020-3. New York. (2003).

[5] C. Torres et al, Struct Chem, 24, 909 (2013).

- [6] Ch. Baerlocher, L.B. McCusker, Database of Zeolite Structures. (2014) (<http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/cif/MFI.cif>).
- [7] R. Grau, A.G. Peralta, et al, J. Phys. Chem. 2, 5716 (2000).
- [8] J. D. Gale, J Chem Soc, Faraday Trans, 93(4), 629 (1997).
- [9] J. Gulín-González, J. de la Cruz Alcaz, et al. Journal of Materials Chemistry, 10, 2597 (2000).
- [10] R. A. Jackson, C.R.A. Catlow, Molecular Simulation 1, 207 (1988).
- [11] G. Sastre, D.W. Lewis, C.R.A. Catlow, J Phys Chem 100, 6722 (1992).
- [12] S. Quartieri, et al, Journal of Solid State Chemistry, 184, 1505 (2011).
- [13] A. Isambert, et al, J. Mater. Chem. 18, 5746 (2008).
- [14] J. Haines, O. Cambon, et al, J. Am. Chem. Soc. 132, 8860 (2010).
- [15] H. van Koningsveld, J.C. Jansen, Micropor. Mesopor. Mater. 6, 159 (1996).
- [16] F. Birch, Phys. Rev. 71, 809 (1947).
- [17] S. Quartieri, R. Arletti, et al, Journal of Solid State Chemistry 191, 201 (2012).
- [18] R. Arletti, et al, Microporous Mesoporous Mater. 142, 696 (2011).
- [19] A. Miecznikowski, J. Hanuza, Zeolites 7, 249 (1987).
- [20] P.K. Dutta, M. Puri, J. Phys. Chem. 91, 4329 (1987).
- [21] M.M. Mohamed Mokhtar, et al. Ceramics International 39, 683(2013).
- [22] A. Pasquarello, R. Car, Phys. Rev. Lett. 80, 5145 (1998).
- [23] J. Gulín-González, GB. Suffritti, Micropor. Mesopor. Mater. 69, 127 (2004).
- [24] J. Gulín-González, P. Demontis, E. Navas-Conyedo, GB. Suffritti, J. Phys. Chem. Solids 73, 797 (2012).
- [25] S. Mintova, et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 15, 1791 (1994).