

ESTUDIO COMPUTACIONAL DE LA INHIBICIÓN DE COMPUESTOS
NITROGENADOS EN LA ADSORCIÓN DE COMPUESTOS POLIAROMÁTICOS
SOBRE UNA ZEOLITA

MONICA MILENA GARNICA MANTILLA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2016

ESTUDIO COMPUTACIONAL DE LA INHIBICIÓN DE COMPUESTOS
NITROGENADOS EN LA ADSORCIÓN DE COMPUESTOS POLIAROMÁTICOS
SOBRE UNA ZEOLITA

MONICA MILENA GARNICA MANTILLA

**Trabajo de grado para optar al título de
Ingeniero Químico**

Director

PhD. Gustavo Emilio Ramírez Caballero

Codirector

Ing. Carlos Mauricio Celis Cornejo

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2016

Dedicatoria

A menudo no entendemos el porqué de las cosas, ignoramos que cada vivencia trae consigo enseñanzas y nuevas oportunidades. Sacarles provecho en el momento justo es el verdadero reto.

A Dios, por todas las bendiciones recibidas y los guardianes que puso en mi camino.

A mi madre, por su guía y apoyo incondicional

A mi abuela Pabla, quien partió cuando inicié mi formación profesional. Su alegría y coraje siempre estará presente en nuestros corazones.

Mónica M. Garnica M.

AGRADECIMIENTOS

A los profesores de mi alma mater, por la formación integral recibida durante mi estadía.

A los miembros del Centro de Investigaciones en Catálisis y Grupo de Investigación en Polímeros de la Universidad Industrial de Santander, por acogerme en su familia y estar prestos a brindar una mano. En especial a Saúl y José, por su asesoría constante en todo lo concerniente a simulación molecular.

Al profesor Gustavo y al Ingeniero Carlos, por la confianza depositada, la orientación en la realización de este proyecto y sus valiosos consejos.

A los ingenieros de Soporte Técnico, Sergio y Alejandro, del Laboratorio de Supercomputación y Cálculo Científico de la Universidad Industrial de Santander (SC3-UIS), por el acompañamiento permanente.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN.....	14
OBJETIVOS	18
3. METODOLOGÍA.....	19
3.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	19
3.2 CAPACITACIÓN EN EL USO DEL SOFTWARE	19
3.3 OPTIMIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA BULK DE UN CATALIZADOR DE HIDROCRAQUEO	20
3.4 CONSTRUCCIÓN DE UN SITIO ÁCIDO EN LA SUPERFICIE DEL CATALIZADOR ESCOGIDO	22
3.5 ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE LA SUPERFICIE ..	22
3.6 ESCOGENCIA Y OPTIMIZACION DE LOS ADSORBATOS A SIMULAR.....	23
3.7 ADSORCIÓN DE LOS COMPUESTOS ESTUDIADOS	24
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	25
4.1 ESTRUCTURA BULK DE LA MORDENITA.....	25
4.2 SITIO ÁCIDO EN LA SUPERFICIE DE MORDENITA CONSTRUIDA	26
4.3 ADSORCIÓN DE LOS COMPUESTOS DE INTERÉS.....	27
5. CONCLUSIONES	30
REFERENCIAS.....	31

BIBLIOGRAFÍA.....33

ANEXOS35

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Tendencia global de la gravedad API en los crudos y relación con azufre.....	14
Figura 2. Ruta de hidroconversión de fenantreno hacia naftaleno.....	15
Figura 3. Isomerización de tolueno catalizada por una zeolita ácida: Cluster (izquierda), estructura periódica (derecha)	16
Figura 4. Etapas del modelamiento molecular.....	19
Figura 5. Vista superior de la Mordenita (estructura bulk).....	20
Figura 6. Sitio ácido tipo Brønsted en la super jaula (Canal principal, anillo de 12 átomos de Si)	21
Figura 7. Archivos de entrada y salida de VASP	22
Figura 8. Convergencia del <i>cut off</i> de la energía (ENCUT) para la estructura bulk de la Mordenita	25
Figura 9. Vista superior de los sistemas optimizados: a) Estructura bulk de la Mordenita b) Superficie de la Mordenita con un sitio ácido en su super jaula	26
Figura 10. Resultados análisis de Bader.....	27
Figura 11. 1,2,3,4-Tetrahidronaftaleno interactuando por un átomo de carbono del anillo hidrogenado con el protón del sitio ácido (coordenadas tomadas de una optimización previa)	28

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Grupo de moléculas escogidas, representativas de una fracción pesada.....	23
Tabla 2. Porcentaje de error de los parámetros de red encontrados.....	25
Tabla 3. Electrones presentes en el sistema para el análisis de Bader.....	27
Tabla 4. Resultados empleando la geometría optimizada de trabajos previos.	28

LISTA DE ANEXOS

	pág.
ANEXO A. TEORIA DEL FUNCIONAL DE DENSIDAD (DFT).....	35

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO COMPUTACIONAL DE LA INHIBICIÓN DE COMPUESTOS NITROGENADOS EN LA ADSORCIÓN DE COMPUESTOS POLIAROMÁTICOS SOBRE UNA ZEOLITA*

AUTOR: Mónica Milena Garnica Mantilla**

PALABRAS CLAVES: DFT, VASP, Mordenita, hidro craqueo, energía de adsorción, acidez Brønsted,

DESCRIPCIÓN:

Los gasóleos de vacío son materias primas comúnmente usadas en el Hidro craqueo. Estos son hidrotratados previamente para retirar la mayor cantidad de heteroátomos (S, N, O, Ni y V). No obstante, dichas impurezas no son removidas por completo. La presencia de compuestos nitrogenados durante el hidro craqueo afecta negativamente el rendimiento de los catalizadores comerciales, reduce su conversión y la selectividad hacia los productos de interés. Las simulaciones moleculares mencionadas se realizaron en el software computacional Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP), empleando la Teoría del Funcional de densidad (DFT) y el funcional de intercambio y correlación de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Para simular el sitio ácido tipo Brønsted se realizó una sustitución isomórfica de un átomo de silicio por uno de aluminio. Su carácter ácido se corroboró por medio del análisis de Bader de la carga del protón, y un cálculo de la frecuencia vibracional del grupo funcional OH. Para observar el efecto de dichos compuestos en la adsorción de los hidrocarburos parcialmente hidro genados, representativos de una fracción de crudo pesada, se simuló la interacción de cada adsorbato con el sitio ácido simulado. Al comparar la magnitud de las energías de adsorción y las distancias finales obtenidas se puede inferir que los compuestos nitrogenados básicos se adsorben con mayor fuerza en los sitios ácidos del catalizador, siendo esto una de las razones por las cuales inhiben en mayor medida las reacciones de hidro craqueo. También se observa que los compuestos nitrogenados no básicos posiblemente compiten por el sitio ácido con los hidrocarburos estudiados.

*Proyecto de Grado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química. Director PhD. Gustavo Emilio Ramírez Caballero; Codirector Ing. Carlos Mauricio Celis Cornejo.

ABSTRACT

TITLE: COMPUTATIONAL STUDY OF THE INHIBITION OF NITROGEN COMPOUNDS ON THE ADSORPTION OF POLYNUCLEAR AROMATIC COMPOUNDS OVER A ZEOLITE*

AUTHOR: Mónica Milena Garnica Mantilla**

KEYWORDS: DFT, VASP, Mordenite, hydrocracking, adsorption energy, Brønsted acidity.

DESCRIPTION:

Vacuum gasoil is a common feedstock in the hydrocracking stage in refineries. This feedstock is previously hydrotreated for removing the containing heteroatoms (S, N, O, Ni and V). Nonetheless those impurities are not efficiently removed at all. The presence of organic nitrogen-containing species negatively affects the catalyst performance, decreasing the conversion and the selectivity to desired products during the hydrocracking stage. Quantum chemical simulations using the density functional theory (DFT) were performed using the Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP), and the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange-correlation functional (PBE), to simulate a Brønsted acid site. For this purpose, an isomorphic substitution of one silicon atom for aluminum was made. The acidity of the active site was studied by means of the Bader charge analysis and a complementary vibrational frequency study of the OH functional group was performed for corroborating the acid trend. To observe the effect of the nitrogen containing species over the adsorption of partially hydrogenated polynuclear hydrocarbons (PAHs), representative of a heavy oil fraction, the interactions between the acid site and the adsorbates were simulated. Comparing the magnitude of the adsorption energies and the final distances, it is possible to infer that the basic organic nitrogen – containing species are adsorbed strongly in the acid active sites of the catalyst. This could be an explanation for the possible poisoning effect of those compounds that is widely reported in literature. In the other hand, results show that the non-basic nitrogen containing species possibly competes with the PAHs for the adsorption in the acid sites.

*Work Degree

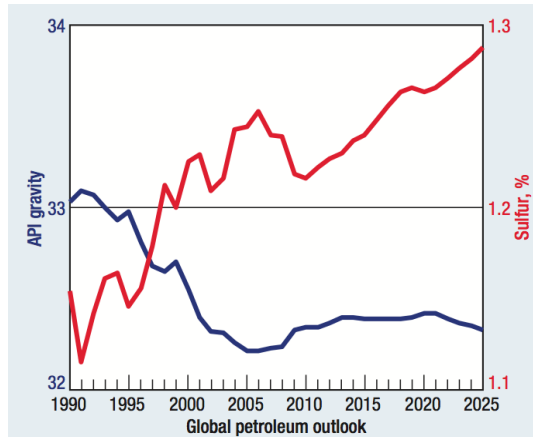
**Physical-Chemistry Engineering Faculty, Chemical Engineering School. Director PhD. Gustavo Emilio Ramírez Caballero; Co-director Ing. Carlos Mauricio Celis Cornejo.

INTRODUCCIÓN

Frente a los altos índices de contaminación, han surgido políticas para regular la calidad de los combustibles fósiles aplicando normas más estrictas que mitiguen el daño ambiental. La ley 1205 del 2008 dicta la disminución progresiva del nivel de azufre presente en el biodiesel hasta alcanzar los estándares internacionales, cuyo valor debe ser inferior a 50 ppm.

En Colombia existen abundantes reservas de crudos pesados y extrapesados, se espera en los próximos años un aumento en la producción de estos crudos. Dichos crudos poseen propiedades fisicoquímicas muy distintas que dificultan su procesamiento. Actualmente el hidrocrackeo se ha implementado en las refinerías modernas como una alternativa viable para efectuar la hidroconversión de fracciones pesadas a productos líquidos de interés, mediante el aumento de la relación Hidrógeno/Carbono [1]. La figura 1 muestra la relación entre la gravedad API de un crudo y el contenido de heteroátomos (S, N, O, Ni y V), en donde claramente se observa que entre más pesado es un crudo, mayor es su contenido de azufre [2].

Figura 1. Tendencia global gravedad API en los crudos y relación con azufre [2].



Se ha evidenciado que la presencia de heteroátomos en las fracciones pesadas afecta considerablemente la actividad catalítica en los hidros procesos. Baldovino *et al.* estudiaron el efecto del dibenzotiofeno en reacciones de hidrosdesaromatización (HDA) de naftaleno. Se encontró que la actividad de los catalizadores de Pt(0,5)Mo(2)-B(z) se ve afectada negativamente por la presencia de estos compuestos azufrados [3]. Dufresne *et al.* investigaron el efecto del amoniaco durante la hidroconversión del n-heptano con catalizadores NiMo/USY comerciales. Debido a que el amoniaco se comporta como una base de Brønsted

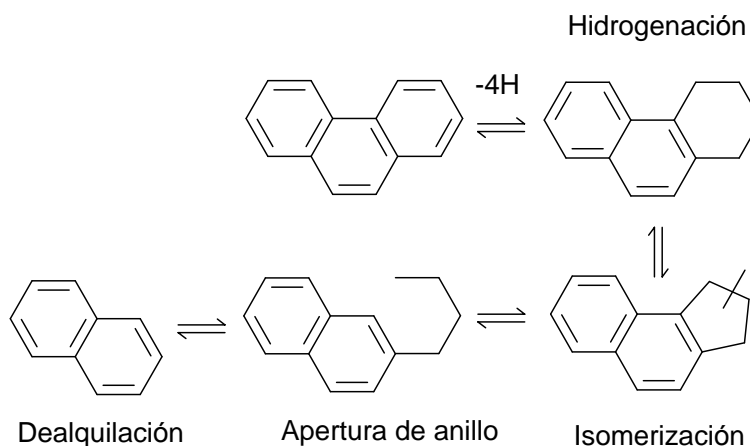
fuerte, este compuesto se adsorbe con fuerza en los sitios más ácidos de la zeolita, siendo necesario incrementar considerablemente la temperatura de operación para recuperar la conversión [4].

Las zeolitas son materiales ácidos, mayormente microporosos, que se emplean como catalizadores y soportes de catalizadores heterogéneos. Dependiendo de la aplicación varía la fase activa, la matriz del soporte y el promotor del catalizador. En el caso del hidrocrqueo los catalizadores bimetálicos tipo níquel-molibdeno soportados en zeolita Y (NiMo/HY) son los más comunes.

Moléculas poliaromáticas como el fenantreno, el naftaleno y el criseno son representativos de una fracción pesada [5]; cinéticamente se ha observado que las moléculas poliaromáticas se hidrogenan parcial o totalmente antes de que ocurra el rompimiento [6]. A las condiciones de hidrocrqueo los hidrocarburos reaccionan en los sitios ácidos de las zeolitas; allí el poliaromático parcialmente hidrogenado se isomeriza, el anillo afectado se rompe y finalmente ocurre la deaquilación [7]. La figura 2 ejemplifica las etapas que intervienen en el hidrocrqueo de fenantreno.

Entender los fenómenos de adsorción de los compuestos representativos de una fracción pesada en los sitios ácidos de los materiales empleados como catalizadores heterogéneos, puede facilitar la comprensión del fenómeno observado experimentalmente en términos de la actividad y la selectividad de dichas reacciones.

Figura 2. Ruta de hidroconversión de fenantreno hacia naftaleno.

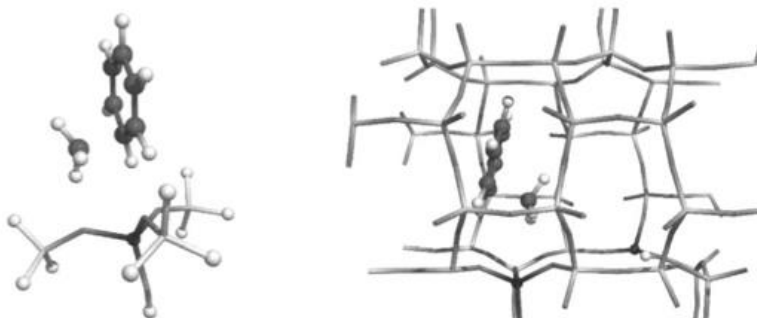


La sinergia entre lo experimental y lo teórico permite un mayor grado de entendimiento de los fenómenos fisicoquímicos. Por ejemplo, el modelamiento molecular basado en los principios de la mecánica cuántica para simular los mecanismos de adsorción, aporta parámetros termoquímicos que se pueden correlacionar con las observaciones empíricas. Por ende, implementar estudios computacionales durante la investigación propicia la comprensión de dichos fenómenos.

Los estudios computacionales con estructuras zeolíticas, en su mayoría, emplean la Teoría del Funcional de Densidad (DFT), ver anexo A. Benco *et al.*, determinaron el sitio ácido más estable del anillo principal de una superficie gmelinita comparando la energía de adsorción de algunos hidrocarburos lineales en los cuatro tipos de oxígeno que presenta el anillo [8]. Graca *et al.*, estudiaron la influencia del fenol durante el craqueo de n-heptano sobre una mezcla mecánica de zeolitas tipo HY y HZM-5; junto a las experimentaciones propuestas realizaron cálculos DFT para estimar la energía de adsorción del fenol sobre las zeolitas por separado, -80 kJ mol^{-1} y -60 kJ mol^{-1} respectivamente. Con estos datos demostraron que la interacción del fenol con el sitio ácido de la zeolita tipo HY es mayor [9].

Con el fin de determinar cuál tipo de enfoque de simulación es el más apropiado para la obtención de valores energéticos más cercanos a los experimentales, Rozanska *et al.*, compararon los resultados de energía de adsorción calculados con el enfoque tipo clúster o por condiciones periódicas de frontera (ver Figura 3); encontrando que con el enfoque periódico se obtiene un valor de energía más cercano al reportado [10], lo anterior debido a que dicho enfoque multiplica la celda unitaria en todas las direcciones para considerar las interacciones a largo alcance y las restricciones estéricas que pueden experimentar las especies más voluminosas al adsorberse.

Figura 3. Isomerización de tolueno catalizada por una zeolita ácida: Clúster (izquierda), Estructura periódica (derecha) [10]



En este orden de ideas, para este trabajo, se llevaron a cabo simulaciones moleculares empleando el software computacional Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) aplicando DFT con un enfoque periódico. Para este fin se escogió un grupo de moléculas representativas de una fracción pesada. Para reducir el costo computacional se seleccionó una estructura zeolítica modificada del tipo Mordenita, y se evaluó la interacción de los compuestos nitrogenados y poliaromáticos parcialmente hidrogenados, con el protón del sitio ácido de la superficie construida. Y finalmente, se analizaron las propiedades electrónicas de los sistemas simulados con un software de post procesamiento.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Predecir parámetros termoquímicos de la adsorción de moléculas representativas de un gasóleo de vacío en un sitio ácido de una zeolita.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Optimizar la geometría de la estructura molecular representativa de un catalizador de hidrocrqueo.
- ✓ Determinar por medio de las propiedades electrónicas del material catalítico el carácter ácido del sitio activo a simular.
- ✓ Emplear la Teoría del Funcional de densidad (DFT) para la predicción de energías de adsorción de varios compuestos representativos de una fracción de crudo pesado.

3. METODOLOGÍA

A continuación, se describen las actividades propuestas para cada etapa del modelamiento molecular, con sus respectivas consideraciones.

Figura 4. Etapas del modelamiento molecular



3.1 REVISION BIBLIOGRÁFICA

Se realizó una revisión de los trabajos teóricos en la literatura, que emplean la Teoría Funcional de Densidad (DFT) para estimar los parámetros termoquímicos de zeolitas y materiales catalíticos similares, con el fin de definir el tipo de estructura a simular, tener parámetros de referencia y adoptar metodologías afines para efectuar este estudio.

3.2 CAPACITACIÓN EN EL USO DEL SOFTWARE

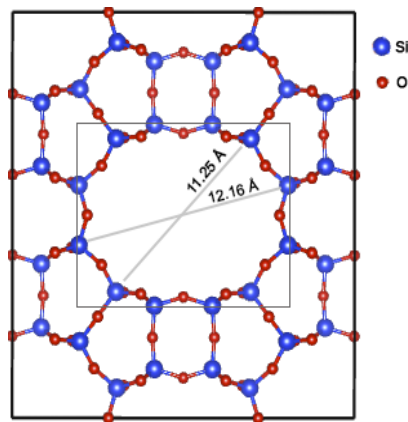
Las simulaciones moleculares se llevaron a cabo en el software Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) versión 5.4.1, que se encuentra instalado en la plataforma GUANE del Laboratorio de Supercomputación y Cálculo Científico de la Universidad Industrial de Santander (SC3-UIS). Adicionalmente se utilizó el

paquete de post procesamiento de datos para el Análisis Topológico de Bader, desarrollado por Henkelman y colaboradores [11]. Para visualizar las estructuras se emplearon los softwares de visualización gratuitos VESTA 3.0 y VMD 1.9.2. Todas estas herramientas computacionales requieren de un adiestramiento acompañado por los ingenieros de soporte técnico del SC3 y los manuales disponibles.

3.3 OPTIMIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA BULK DE UN CATALIZADOR DE HIDROCRaqueo

Los catalizadores del tipo NiMo/HY, NiMo/HZSM-5, NiMo/ASA y mezclas mecánicas de estos, son los más usados en el hidrocraqueo. Inicialmente se evaluó la estructura zeolita tipo Y (FAU) y la ZSM-5 (MFI), como modelo de catalizadores ácidos, éstas contienen 600 y 280 átomos en su celda unitaria respectivamente. Trabajar con un número elevado de átomos incrementa la complejidad de los cálculos por la dificultad que representa resolver los términos de los operadores de intercambio y correlación para cada uno de los electrones en el sistema molecular. Partir de las estructuras zeolíticas mencionadas implica un uso excesivo de recursos computacionales, ante esto finalmente se escogió como estructura zeolítica, la celda unitaria de Mordenita con 144 átomos, y parámetros de red $a=18,094 \text{ \AA}$, $b=20,516 \text{ \AA}$ y $c=7,524 \text{ \AA}$, como se observa en la figura 5.

Figura 5. Vista superior de la Mordenita (estructura bulk).

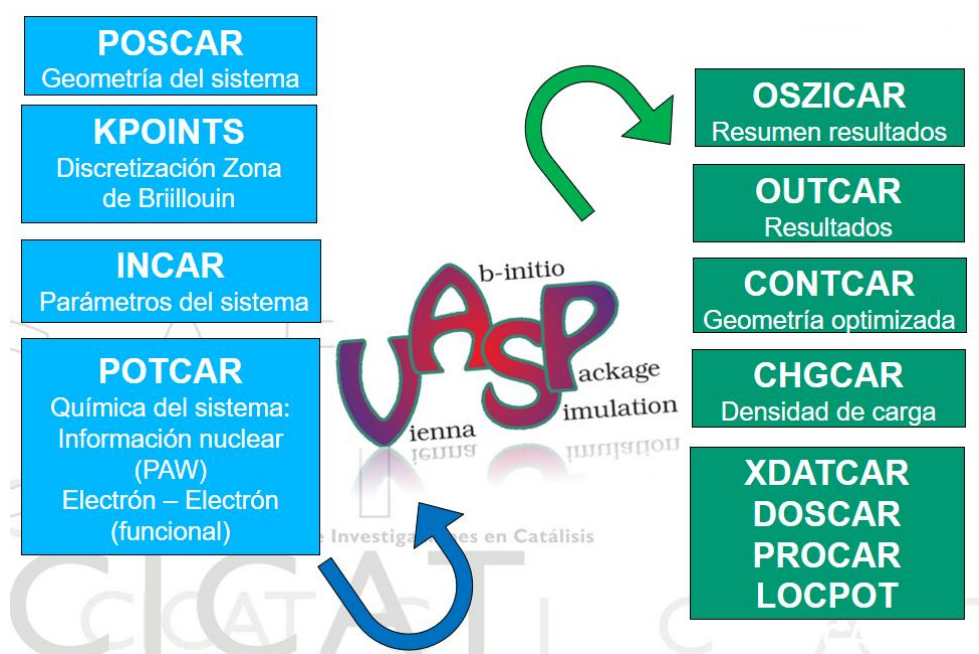


El archivo que contiene las coordenadas atómicas de dicha estructura zeolítica se tomó de la base de datos Baerlocher C and McCusker L B (2007). Las simulaciones propuestas tienen enfoque periódico, para tal fin se aplican

pseudopotenciales con funciones de onda planas, y el funcional de intercambio y correlación de Perdew–Burke–Ernzerhof disponibles en VASP.

Antes de ejecutar una simulación molecular, es primordial especificar las características del sistema a estudiar, qué datos se requiere conocer del mismo y el método computacional a seguir para calcularlos, para esto, VASP emplea cuatro archivos de entrada: INCAR, POSCAR, POTCAR y KPOINTS. En la figura 6, se especifica que información contiene cada archivo.

Figura 6. Archivos de entrada y salida de VASP



Para este estudio se utilizó un *Smearing* de 0 combinado con un SIGMA=0.05 por tratarse de un material aislante con una celda unitaria bastante grande. La energía total del sistema depende de ciertos parámetros de la simulación, como: el *cut off* de la energía (ENCUT), el volumen y forma de celda, la posición de los átomos, y un conjunto Gama de kpoints. Para garantizar que el valor que se obtiene de energía total del sistema tras optimizar la estructura sea el correspondiente a un mínimo global en la superficie de energía potencial, es necesario llevar a cabo un estudio de convergencia de los parámetros mencionados.

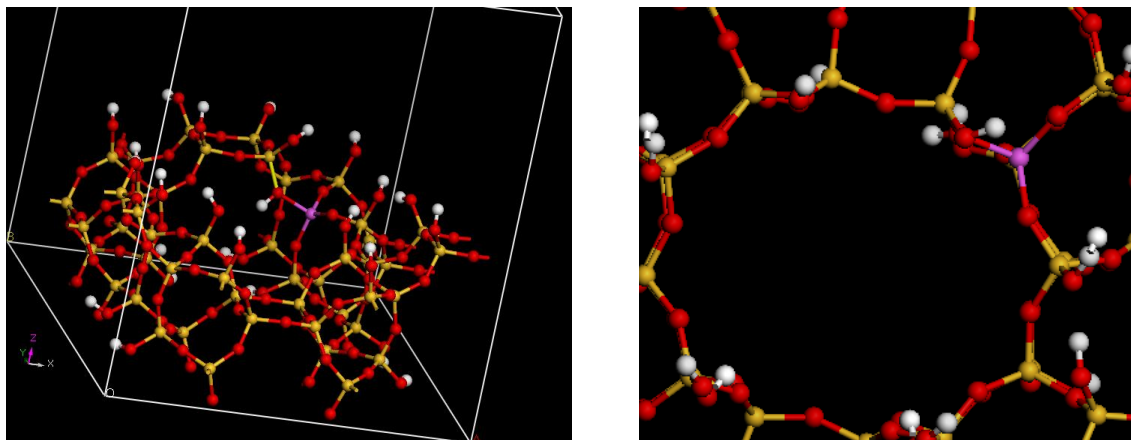
El software por defecto asigna a la etiqueta ENCUT el mayor valor del ENMAX que se encuentra en el archivo de pseudopotenciales (POTCAR), no obstante, se

recomienda un valor aproximado de 1.3 veces el valor del ENMAX escogido [12]. Para optimizar el *cut off* de la energía de la Mordenita se simuló la estructura *bulk* variando este parámetro de 415 a 520 eV con un paso de 15 eV. Una vez hallado el valor óptimo para el ENCUT, se optimizaron los parámetros geométricos de la configuración obtenida fijando los grados de libertad en cada cálculo. Para esto, se llevó a cabo optimizaciones de geometría consecutivas [12]., donde primero se relajó el volumen de la celda indicando en el archivo INCAR un valor para ISIF=3, después se cambió la forma de la celda con ISIF=4 y finalmente se varió únicamente las posiciones atómicas con ISIF=2. El costo computacional es proporcional al número de kpoints usado, estos cálculos emplearon un conjunto Gama de K-points, debido al tamaño de la celda unitaria.

3.4 CONSTRUCCIÓN DE UN SITIO ÁCIDO EN LA SUPERFICIE DEL CATALIZADOR ESCOGIDO

Para construir la superficie, se duplicó la celda unitaria de la estructura bulk de la Mordenita optimizada previamente y se realizó un corte [001] con el fin de exponer el canal principal, paso a seguir, se adicionó un vacío de 10 Å. Con respecto al sitio ácido de Brønsted, se efectuó una sustitución isomórfica de un átomo de Si por un átomo de Al ubicado en la super jaula (ver figura 7) y se adicionó un átomo de hidrógeno en un oxígeno adyacente al aluminio, para completar las valencias. Finalmente se optimizó la geometría del sistema.

Figura 7. Sitio ácido tipo Brønsted en la super jaula (Canal principal, anillo de 12 átomos de Si)



La estructura bulk optimizada presenta tres tipos de cavidades. Garcia – Serrano *et al.* encontraron que el protón ácido se ubica preferentemente en el anillo de 12

miembros de la Mordenita [13]. Con la adición de un sitio ácido de Brønsted en la superficie construida, la relación Si/Al es igual a 37. El sistema tiene una acidez intermedia cercana a la reportada para los soportes ácidos que se emplean en el hidrocrackeo. Bajo estas consideraciones, es correcto simular un solo sitio ácido para representar este tipo de acidez.

3.5 ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE LA SUPERFICIE

Para efectuar el estudio de las propiedades electrónicas de la superficie, y en particular del sitio ácido se realizó un análisis de distribución de carga aplicando la Teoría Topológica de Bader implementada en el algoritmo desarrollado por Henkelman y colaboradores de la Universidad de Texas en Austin y se realizó un estudio complementario mediante un análisis de frecuencia vibracional en VASP.

3.6 ESCOGENCIA Y OPTIMIZACION DE LOS ADSORBATOS A SIMULAR

Se realizó la escogencia, con base en la literatura, de las moléculas nitrogenadas representativas de las especies más abundantes durante el hidrocrackeo. Kobayashi *et al.*, con ESI-FT-ICR-MS, detectaron la presencia, en mayor abundancia, de especies no básicas nitrogenadas del tipo pirrónicas como el Carbazol y los benzocarbazoles [14]. La quinoleína es una molécula representativa de los compuestos nitrogenados básicos del tipo piridínico y su efecto inhibitorio en reacciones de hidrotratamiento e hidrocrackeo ha sido ampliamente estudiado [15]. En cuanto a las moléculas poliaromáticos características de una fracción pesada, de acuerdo a la cinética de las reacciones de hidrocrackeo, estas se hidrogenan parcialmente antes del rompimiento del anillo. Debido a la complejidad que implica simular la fracción pesada, se escogió un grupo de adsorbatos representativos. En la tabla 1 se listan dichos compuestos.

Tabla 1. Grupo de moléculas escogidas, representativas de una fracción pesada.

Compuestos	Familia
Carbazol	Especie Órgano-Nitrogenado no básico
1,2,3,4 - Tetrahydrocarbazol	Especie Órgano-Nitrogenado no básico
Quinoleína	Especie Órgano-Nitrogenado básico
Amoniaco	Especie Inorgánico- Nitrogenado básico
1,2,3,4 - Tetrahidronaftaleno	Hidrocarburo Poliaromático
1,2,3,4 - Tetrahydrofenantreno	Hidrocarburo Poliaromático
1,2,3,4 - Tetrahydrocriseno	Hidrocarburo Poliaromático

Una vez definidos los adsorbatos que intervienen en este estudio computacional se optimiza cada uno independientemente en una celda cúbica de 25Å.

3.7 ADSORCIÓN DE LOS COMPUESTOS ESTUDIADOS

El paso a seguir es evaluar la interacción de cada adsorbato con el sitio ácido tipo Brønsted de la superficie construida. Para tal fin, dicha estructura optimizada se ubica dentro de la super jaula, garantizando que el átomo por el cual se adsorbe cada molécula esté aproximadamente a la misma distancia del protón; para los compuestos poliaromáticos parcialmente hidrogenados se evaluó la interacción de con un átomo de carbono y en el caso de los compuestos nitrogenados con su átomo de nitrógeno. Según como se ubiquen los adsorbatos en la super cavidad, se pueden presentar fuerzas débiles entre los átomos lejanos al sitio ácido y la superficie. Con el fin de reducir estos efectos los adsorbatos se inclinaron levemente apuntado hacia el vacío.

Los sistemas a simular constituidos por la superficie de la Mordenita con su sitio ácido tipo Brønsted y el adsorbato estudiado, inicialmente se relajan empleando una precisión baja durante 50 pasos iónicos. Terminado dichos cálculos, el archivo de salida que contiene la nueva geometría (CONTCAR) se optimiza con una precisión mayor durante 5 pasos iónicos.

Los cálculos de calores de adsorción se determinaron según la ecuación 1.

$$\Delta H_{ads} = E_{m-zeo} - (E_m + E_{zeo}) \quad (1)$$

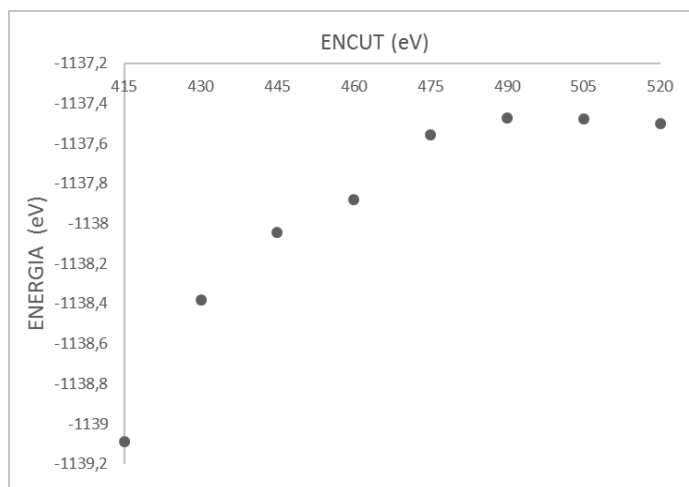
Donde E_{m-zeo} es la energía total de la molécula adsorbida en la superficie de la zeolita, E_{zeo} y E_m son respectivamente la energía total de la superficie zeolítica con su sitio ácido y el adsorbato a estudiar.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 ESTRUCTURA BULK DE LA MORDENITA

Se optimizó la celda unitaria de la estructura zeolítica escogida. Al variar el *cut off* de la energía (ENCUT) se observó que para valores mayores a 490 eV la energía del sistema no cambia considerablemente con el incremento de este valor (ver figura 8), Según lo observado, es correcto asignar a esta etiqueta el valor correspondiente a 1,3 veces el mayor ENMAX reportado en el archivo POTCAR, *cut off* de la energía de 520 eV.

Figura 8. Convergencia del *cut off* de la energía (ENCUT) para la estructura bulk de la Mordenita



Kitchin. J *et al.* propusieron un algoritmo para optimizar estructuras complejas con grados internos de libertad (volumen de la celda, forma de la celda y posiciones atómicas). En la tabla 2, se comparan los parámetros de red obtenidos al aplicar las optimizaciones geométricas consecutivas con los teóricos [16], los valores son cercanos.

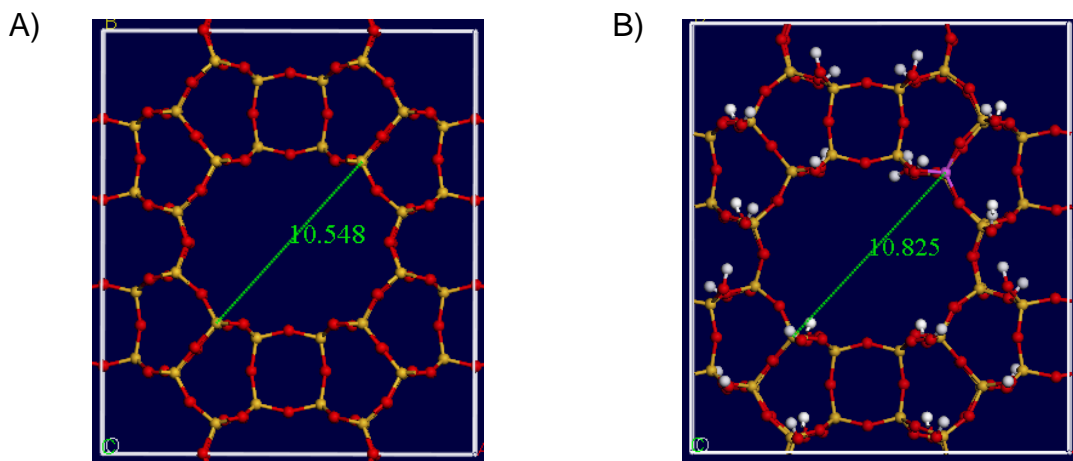
Tabla 2. Porcentaje de error de los parámetros de red encontrados

E (eV)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Parámetros finales	18.094	20.516	7.524
Parámetros teóricos	18.256	20.534	7.542
% Error	0,887	0,087	0,239

4.2 SITIO ÁCIDO EN LA SUPERFICIE DE MORDENITA CONSTRUIDA

La energía de sistema compuesto por la superficie de la Mordenita con un sitio ácido en su anillo de 12 miembros (E_{zeo}) tras las optimizaciones fue -1368,6752 eV. Al visualizar los archivos que contienen la geometría de salida (CONTCAR) de la estructura de partida con la superficie que interactúa con los adsorbatos, ver figura 9, se observa que la construcción del sitio ácido en la super jaula provocó un ensanchamiento del canal principal de 0.277 Å. Sin embargo, la forma de las cavidades se conserva.

Figura 9. Vista superior de los sistemas optimizados: a) Estructura bulk de la Mordenita, b) Superficie de la Mordenita con un sitio ácido en su super jaula.

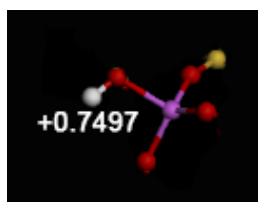


El análisis topológico de Bader permite obtener la carga de los átomos sumando la densidad de distribución electrónica calculada mediante DFT, atrapada en un volumen. Debido a que se empleó un pseudopotencial del tipo Perdew-Burke-Ernzerhof, que considera únicamente los electrones de valencia y al resto los toma como un potencial efectivo de núcleo, para el análisis de cargas, solo se consideraron electrones externos, por lo que se obtuvo un total de 896 electrones en el sistema, ver tabla 3. Se encontró que la carga del protón del sitio ácido es de aproximadamente +0.7497, este valor indica que el electrón del hidrógeno se encuentra más desplazado hacia el oxígeno. Esta carga es más positiva que la reportan los grupos terminales silanol (aproximadamente +0.64), confirmando el carácter ácido del sitio. Adicionalmente el análisis permitió observar el número de carga de los demás átomos, confirmando que el Si y el Al ceden un poco de su carga hacia los oxígenos adyacentes, ver figura 10.

Tabla 3. Electrones presentes en el sistema para el análisis de Bader.

Especie	No. átomos	e- externos	Total
Si	47	4	188
O	112	6	672
H	33	1	33
Al	1	3	1
			896

Figura 10. Resultados análisis de Bader.



Carga Bader:

< Si > = +3.2

< O > = -1.6

< Al > = +2.4

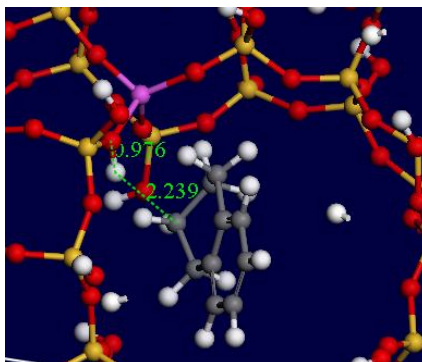
Finalmente, del análisis de frecuencias vibracionales se encontró que la frecuencia vibracional del enlace O-H adyacente al Al es de 3603.9 cm⁻¹ cuyo valor es bastante cercano al reportado empíricamente por análisis IR para el O-H de un sitio ácido tipo Brønsted en este tipo de zeolitas (3608 cm⁻¹ [17,18]). Los resultados obtenidos confirman el carácter ácido del sitio.

4.3 ADSORCIÓN DE LOS COMPUESTOS DE INTERÉS

Como se describió en la metodología, cada adsorbato se simuló independientemente en una celda cúbica de 25 Å con un *cut off* de energía de 280 eV y kpoints 1,1,1. Las estructuras optimizadas interactuaron, por separado, con el protón ácido de la superficie construida. En el caso de los hidrocarburos con un átomo de carbono del anillo hidrogenado y para las especies nitrogenadas por su átomo de nitrógeno; a la distancia de equilibrio encontrada en optimizaciones previas.

Una vez definidas las coordenadas del adsorbato en la superficie, se registraron las distancias entre los átomos vecinos al protón ácido; antes y después de cada simulación. En la figura 11, se ejemplifica la ubicación de los poliaromáticos parcialmente hidrogenados cerca al sitio ácido y las distancias iniciales. Se observa que el adsorbato se orienta hacia el vacío con una leve inclinación para reducir las contribuciones energéticas ajenas a los átomos que interactúan directamente con el sitio ácido. Aunque la distancia entre estos átomos y la súper jaula no es cercana a la de un enlace, la energía calculada podría verse afectada.

Figura 11. 1,2,3,4-Tetrahidronaftaleno interactuando por un átomo de carbono del anillo hidrogenado con el protón del sitio ácido (coordenadas tomadas de una optimización previa)



En la tabla 4, se listan las energías de adsorción calculadas y las distancias de equilibrio entre los adsorbatos y el protón del sitio ácido al finalizar las optimizaciones. Se observa, que la energía de adsorción del carbazol es más alta que la de su producto parcialmente hidrogenado; resultados que concuerdan con los reportes experimentales [6] y teóricos [19]. A su vez, la energía de adsorción de estos compuestos nitrogenados no básicos, es mayor que la obtenida para los hidrocarburos parcialmente hidrogenados. Adicionalmente se aprecia que el 1,2,3,4-tetrahidrocriseno presenta la mayor energía de adsorción de los compuestos poliaromáticos parcialmente hidrogenados; este compuesto podría verse menos inhibido por la presencia de especies nitrogenadas no básicas.

Tabla 4. Resultados empleando la geometría optimizada de trabajos previos.

ADSORBATO	ΔH_{ads} (kJ/mol)	INTERACCIÓN	DISTANCIA (Å)
Carbazol	-486.77	N'---H+	1.13
		H+---O	1.46
1,2,3,4-Tetrahydrocarbazol	-481.53	N'---H+	1.12
		H+---O	1.45
Quinoleína	-570.63	N'---H+	1.06
		H+---O	1.51
Amoniac	-1731.74	N'---H+	1.18
		H+---O	1.36
1,2,3,4-Tetrahidronaftaleno	-445.45	C'---H+	2.24
		H+---O	0.99
1,2,3,4-Tetrahidrofenantreno	-414.93	C'---H+	2.14
		H+---O	0.99
1,2,3,4-Tetrahidrocriseno	-457,29	C'---H+	2.09
		H+---O	0.99

Con respecto a las especies nitrogenadas básicas, quinoleína y amoníaco, presentan las energías de adsorción más altas de los compuestos representativos de una fracción pesada. Al finalizar los cálculos el heteroátomo de nitrógeno básico se posiciona a 1.06 Å y 1.18 Å del protón del sitio ácido de Brønsted modelo, respectivamente. Estos resultados son similares a las observaciones experimentales; los compuestos nitrogenados básicos inhiben fuertemente las reacciones hidrocrqueo. Esta tendencia al visualizar la animación que genera el software VMD con el archivo XDATCAR generado por VASP. En esta animación se observa el corrimiento del protón ácido hacia el átomo de nitrógeno, hasta alcanzar una distancia cercana a la reportada para el enlace N-H.

García-Serrano *et al* encontraron que el rango de interacción óptimo entre un átomo de carbón y el protón del sitio ácido es de 2.16 a 2.20 Å [13] empleando el gradiente de aproximación general (GGA). Las distancias de equilibrio encontradas para los compuestos poliaromáticos parcialmente hidrogenados son cercanas al rango de interacción óptimo reportado: 2.24, 2.14 y 2.09 Å para 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno, 1,2,3,4-tetrahidrofenantreno, y 1,2,3,4-tetrahidrocriseno, respectivamente.

5. CONCLUSIONES

Se simuló la estructura periódica (bulk) de una zeolita tipo Mordenita empleando la teoría del funcional de densidad (DFT) y el funcional de intercambio y correlación de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), con parámetros de red bastante similares a los obtenidos experimentalmente por cristalografía. El sitio ácido de Brønsted se modeló realizando una sustitución isomórfica de un átomo silicio por uno de aluminio en la super jaula, cuyo carácter ácido se corroboró mediante un análisis de cargas de Bader, y un estudio de la frecuencia vibracional del enlace O – H. Se determinaron las energías de adsorción del carbazol, el 1,2,3,4-tetrahidrocarbazol, la quinoleína, el amoníaco, y los hidrocarburos poliaromáticos parcialmente hidrogenados de 2, 3 y 4 anillos. Al comparar las magnitudes calculadas y las distancias de equilibrio, se evidenció el fuerte efecto inhibitorio de la quinoleína y el amoníaco en las reacciones de hidrocrackeo, observándose, de hecho, un corrimiento del protón del sitio ácido hacia el átomo de nitrógeno del adsorbato, a una distancia similar a la del enlace químico N-H. La tendencia de las energías calculadas es que, a mayor número de anillos aromáticos, mayor es el valor de la energía de adsorción. Respecto al efecto de los compuestos nitrogenados no básicos, se observó que sus energías de adsorción son muy similares en ambos, y ligeramente superiores a las calculadas para los hidrocarburos poliaromáticos parcialmente hidrogenados, de esto se puede inferir que el carbazol y el 1,2,3,4-tetrahidrocarbazol posiblemente inhiben por competencia la adsorción de los hidrocarburos poliaromáticos. Se observó también una afinidad del protón por el nitrógeno del compuesto órgano-nitrogenado no básico, sin embargo, la distancia no es tan corta como la observada en el caso de la quinoleína y el amoníaco, lo que además permite inferir que estas moléculas no inhiben tan fuertemente el catalizador, como es el caso de las básicas.

REFERENCIAS

1. CHANG, S. PAUL, R. Practical Advances in Petroleum Processing, Vol. 1. (7) 177 – 200 (2006)
2. MOTAGHI, M. SUBRAMANIAN, A. ULRICH, B, Slurry-phase hydrocracking—possible solution to refining margins. (2011).
3. BALDOVINO, V. GIRALDO, S. CENTENO, A. Comportamiento de Catalizadores PtMo/ γ -Al₂O₃-B₂O₃ en Reacciones de Hidrodesaromatización de Naftaleno e Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno. Información Tecnológica Vol. 20(6), 3-10 (2009).
4. DUFRESNE, P. QUESADA, A. MIGNARD S. Influence of nitrogen feed content on the performances of zeolite hydrocracking catalyst. Catalysts in Petroleum Refining (1989)
5. BENAZZI E, LEITE L, MARCHAL-GEORGE N, TOULHOAT H, RAYBAUD P. New insights into parameters controlling the selectivity in hydrocracking reactions. Journal of Catalysis.;217(2):376-387. (2003)
6. KORRE SC, KLEIN MT, QUANN RJ. Hydrocracking of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. Development of Rate Laws through Inhibition Studies. Industrial & Engineering Chemistry Research.36(6):2041-2050. (1997)
7. LEMBERTON, J. GUISET, M. Phenanthrene hydroconversion as a potential test reaction for the hydrogenating and cracking properties of coal hydroliquefaction catalysts. Applied Catalysis, 13, 181-192 (1984).
8. BENCO, L. DEMUTH, T. HUTSCHKA, F. Catalytic conversión of hydrocarbons over zeolites from first principles. Computational Materials Science 27, 87-95 (2003)
9. GRAÇA, I. LOPES, J.M. RIBEIRO, M.F. BADAWI, M. LAFORGE, S. MAGNOUX, P. RAMÔA RIBEIRO F. N-Heptane cracking over mixtures of HY and HZSM-5 zeolites: Influence of the presence of phenol. Fuel 94, 571-577, (2012)
10. ROZANSKA, X. VAN SANTEN, R.A. Computer Modeling of Microporous Materials. Chap 6: Reaction mechanisms in protonic zeolites. Elsevier, (2004).

11. Henkelman Research Group – University of Texas at Austin. Bader Charge Analysis [consultado el 20 de agosto de 2015, 10:10]. Disponible en: <http://theory.cm.utexas.edu/vtsttools/bader/>
12. KITCHIN, J. Modeling materials using density functional theory [consultado el 25 de junio de 2015, 08:30]. Disponible en: <http://kitchingroup.cheme.cmu.edu/dft-book/dft.html>
13. L.A. GARCIA-SERRANO et al. Theoretical study of the adsorption of isobutane over H-mordenite zeolite by ab initio and DFT methods *J. Mol. Cat. A* 200.205-212. (2003)
14. KOBAYASHI, M. TOGAWA, S. ISHIDA, K. Effects of Small Amounts of Nitrogen Compounds in Feedstock on Performance of Hydrocracking Catalyst *J. Jpn. Pet. Inst.*, 50 44-52 (2007)
15. SAU M, BASAK K, MANNA U, SANTRA M, VERMA RP. Effects of organic nitrogen compounds on hydrotreating and hydrocracking reactions. *Catalysis Today*. Vol. 109. 112-119 (2005)
16. *Structure Commission of the International Zeolite Association (IZA-SC)*, Actualizado: Enero 2007 [consultado el 12 de mayo de 2015, 10:10]. Disponible en: http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_fw.xsl?-db=Atlas_main&-lay=fw&-max=25&STC=MOR&-find
17. BUCKO T., BENCO L., DEMUTH TH., HAFNER J. Ab initio density functional investigation of the (001) surface of mordenite. *J. Chem. Phys.*, 117, 15, 15 (2002)
18. TH. DEMUTH et al. Ab initio investigation of the adsorption of benzene in mordenite. *J. Chem. Phys.*, Vol. 114, No. 8, 22 February (2001)
19. SONG T, ZHANG Z, CHEN J, RING Z, YANG H AND ZHENG Y. Effect of aromatics on deep hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4, 6-dimethyldibenzothiophene over NiMo/Al₂O₃ catalyst. *Energy & Fuel* 20 (6) 2344-2349 (2006)

BIBLIOGRAFÍA

BALDOVINO, V. GIRALDO, S. CENTENO, A. Comportamiento de Catalizadores PtMo/ γ -Al₂O₃-B₂O₃ en Reacciones de Hidrodesaromatización de Naftaleno e Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno. Información Tecnológica Vol. 20(6), 3-10 (2009)

BENAZZI E, LEITE L, MARCHAL-GEORGE N, TOULHOAT H, RAYBAUD P. New insights into parameters controlling the selectivity in hydrocracking reactions. Journal of Catalysis.;217(2):376-387. (2003)

BENCO, L. DEMUTH, T. HUTSCHKA, F. Catalytic conversión of hydrocarbons over zeolites from first principles. Computational Materials Science 27, 87-95 (2003)

BUCKO T., BENCO L., DEMUTH TH., HAFNER J. Ab initio density functional investigation of the (001) surface of mordenite. J. Chem. Phys.,117, 15, 15 (2002)
CHANG, S. PAUL, R. Practical Advances in Petroleum Processing, Vol. 1. (7) 177 – 200 (2006)

DUFRESNE, P. QUESADA, A. MIGNARD S. Influence of nitrogen feed content on the performances of zeolite hydrocracking catalyst. Catalysts in Petroleum Refining (1989)

GRAÇA, I. LOPES, J.M. RIBEIRO, M.F. BADAWI, M. LAFORGE, S. MAGNOUX, P. RAMÔA RIBEIRO F. N-Heptane cracking over mixtures of HY and HZSM-5 zeolites: Influence of the presence of phenol. Fuel 94, 571-577, (2012)

Henkelman Research Group – University of Texas at Austin. Bader Charge Analysis [consultado el 20 de agosto de 2015, 10:10]. Disponible en: <http://theory.cm.utexas.edu/vtsttools/bader/>

KITCHIN, J. Modeling materials using density functional theory [consultado el 25 de junio de 2015, 08:30]. Disponible en: <http://kitchingroup.cheme.cmu.edu/dft-book/dft.html>

KOBAYASHI, M. TOGAWA, S. ISHIDA, K. Effects of Small Amounts of Nitrogen Compounds in Feedstock on Performance of Hydrocracking Catalyst. *J. Jpn. Pet. Inst.*, 50 44-52 (2007)

KORRE SC, KLEIN MT, QUANN RJ. Hydrocracking of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. Development of Rate Laws through Inhibition Studies. Industrial & Engineering Chemistry Research.36(6):2041-2050. (1997)

L.A. GARCIA-SERRANO et al. Theoretical study of the adsorption of isobutane over H-mordenite zeolite by ab initio and DFT methods J. Mol. Cat. A 200.205-212. (2003)

LEMBERTON, J. GUISET, M. Phenanthrene hydroconversion as a potential test reaction for the hydrogenating and cracking properties of coal hydroliquefaction catalysts. Applied Catalysis, 13, 181-192 (1984).

MOTAGHI, M. SUBRAMANIAN, A. ULRICH, B, Slurry-phase hydrocracking—possible solution to refining margins. (2011).

ROZANSKA, X. VAN SANTEN, R.A. Computer Modeling of Microporous Materials. Chap 6: Reaction mechanisms in protonic zeolites. Elsevier, (2004).

SAU M, BASAK K, MANNA U, SANTRA M, VERMA RP. Effects of organic nitrogen compounds on hydrotreating and hydrocracking reactions. Catalysis Today. Vol. 109. 112-119 (2005)

SONG T, ZHANG Z, CHEN J, RING Z, YANG H AND ZHENG Y. Effect of aromatics on deep hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4, 6-dimethyldibenzothiophene over NiMo/Al₂O₃ catalyst. Energy & Fuel 20 (6) 2344-2349 (2006)

Structure Commission of the International Zeolite Association (IZA-SC), Actualizado: Enero 2007 [consultado el 12 de mayo de 2015, 10:10]. Disponible en: http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_fw.xsl?-db=Atlas_main&-lay=fw&-max=25&STC=MOR&-find

TH. DEMUTH et al. Ab initio investigation of the adsorption of benzene in mordenite. J. Chem. Phys., Vol. 114, No. 8, 22 February (2001)

ANEXO A. TEORIA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

En este anexo se exponen brevemente los fundamentos de la teoría del funcional de densidad (DFT).

La DFT es considerada por algunos como una metodología *ab initio*, el objetivo es determinar la energía total de un sistema y otras propiedades moleculares del estado fundamental en términos de un funcional de densidad electrónica y no propiamente de la función de onda. La función de onda es un objeto muy complejo de manipular, pues para N partículas es una función de N variables, mientras que la densidad es más fácil de manejar pues es siempre una función de 3 variables, independientemente del número de partículas.

Aproximación de Thomas y Fermi (TF)

Se basa en el supuesto que la densidad electrónica total contiene la información fundamental del sistema, sin embargo, esta aproximación no incluye el intercambio y la correlación. Dividieron el espacio en pequeñas celdas independientes que contienen una cantidad fija de electrones y sumando sus contribuciones obtuvieron que el funcional de energía cinética local corresponde a un gas homogéneo de electrones es:

$$T_{FF}[\rho] = C_F \int \rho^{\frac{5}{3}}(r) dr \quad \text{donde } C_F = \frac{3}{10} (3\pi)^{\frac{2}{3}} = 2.871 \quad \rho = \frac{\Delta n}{\Delta v} = \frac{\Delta n}{l^3}$$

Teorema de Hohenberg-Kohn

Se basa en dos supuestos:

1. El potencial electrónico externo $\vartheta(r_i)$ de un sistema con N electrones está determinado unívocamente por su densidad electrónica más una constante.

$$\begin{aligned} E_{\vartheta}[\rho] &= T[\rho] - V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + T[\rho] + V_{ee}[\rho] \\ &= \int \rho(r)v(r)dr + E_{HK}[\rho] \end{aligned}$$

2. Para cualquier entero positivo N electrones y el potencial $\vartheta(\vec{r})$ existe un funcional de densidad $F[\rho]$, tal que $E_{(v,N)}[\rho] = F[\rho] + \int \vartheta(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r$. Demostraron que la densidad electrónica del estado basal es aquella que minimiza al funcional de energía. Se cumple análogo al principio varacional para la función de onda:

$$E_0 \leq E_0[\tilde{\rho}(r)],$$

Modelo de Kohn y Sham

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \int [V_{\text{ext}}(r) + U_{\text{el}}(r)]\rho(r)dr + E_{xc}[\rho]$$

A pesar de las ventajas que ofrecen los hallazgos del anterior inciso, no se conoce la forma exacta del funcional de densidad $F[\rho]$, Kohn y Sham presentaron una forma de aproximarlos, recurrieron a un sistema ficticio constituido por electrones no interactuantes, éste puede estar representado por un determinante (Slater) cuyos elementos son funciones que representan a cada uno de los electrones del sistema (orbitales). Por tanto, la energía cinética corresponde a una suma de energías cinéticas individuales y la densidad electrónica a la suma de densidades orbitales. También propusieron una aproximación para la interacción electrón-electrón como parte principal de ésta a la interacción coulombica.

El último término E_{xc} denota el funcional de energía de intercambio y correlación, contiene todas las contribuciones energéticas despreciadas en los otros cálculos, como el intercambio electrónico, la correlación electrónica, la porción de la energía cinética que es necesario corregir la energía cinética del sistema ficticio y una corrección por las interacciones entre los electrones, introducida por el potencial coulombico.

La clasificación a las aproximaciones usadas para calcular el **funcional de correlación de intercambio** se encuentra en la escalera de Jacob definida por John. P. Perdew, entre éstos tenemos la aproximación de Densidad Local (LDA); supone que la energía de intercambio y correlación depende sólo de la densidad del punto que se calcula, predice buenas propiedades para los sistemas metálicos *bulk*. La aproximación de Gradiente Generalizado; son semilocales consideran en cada punto el valor de la densidad y sus gradientes, un ejemplo representativo de esta aproximación es el funcional reportado por Perdew, Burke y Ernzerhof y sus mejoras (PBE, revPBE, RPBE). Entre los funcionales híbridos tenemos: B3LYP, B3PW91, MPW1PW91 y PBE0.

Aunque las ecuaciones de Kohn-Sham se resuelven iterativamente y son muy similares al método de Hartree- Fock, el significado físico de ambos métodos es diferente ya que tienen asociados potenciales efectivos diferentes. La teoría del funcional de la densidad ha sido generalizada para tratar sistemas más complejos. Una de las generalizaciones más importantes es la teoría del funcional de densidad tiempo dependiente (TDDFT por sus siglas en inglés) que permite ampliar la teoría para el estudio de sistemas bajo excitaciones.