

Simulación de Adsorción de Moléculas de Glicerol en Zeolitas H-Zsm-5 por Medio de Vasp

Henry Julián Arrieta Ortiz y Juan Ricardo Rangel Cabanzo

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniero Químico

Director

Víctor Gabriel Baldovino Medrano

Ingeniero Químico, PhD

Co-directores

Iván Darío Mora Vergara

Ingeniero Químico, MSc

Edgar Mauricio Morales Valencia

Ingeniero Químico, PhD

Tutor

Rodrigo Valderrama Zapata

Ingeniero Químico

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2021

Dedicatoria

En primer lugar, doy gracias a Dios, quien me cuida y guía siempre.

A mis padres Claudia y Henry, ¡Mil gracias! por ayudarme en los buenos y malos momentos, me siento bendecido y muy orgulloso de los dos. A mis hermanas María Claudia y Silvana, las consentidas de la casa y futuras profesionales de la familia. ¡Gracias por todos los buenos momentos que hemos vivido juntos! Las quiero muchísimo.

Gracias a mis primos y tíos por enseñarme, ayudarme y quererme tal y como soy. ¡Estoy muy orgulloso de pertenecer a esta GRAN FAMILIA!

Por último, quiero dedicar mi tesis a las personas que creo que son las que más me han enseñado e incluso querido en esta vida. Porque la sabiduría es la hija de la experiencia. A ustedes abuelos, Bernarda y Eduardo, Petrona y Carmelo esto va dedicado a ustedes.

Este título de ingeniero quiero dedicárselo a mis padres, Patricia y Raul, por su amor, trabajo y sacrificio en estos años, gracias a ustedes he podido llegar hasta estas instancias. Fueron un apoyo incondicional y el motor para culminar mi carrera profesional.

Agradecimientos

Queremos dar agradecimiento por la colaboración y compromiso en el presente trabajo al director, codirectores y tutor, especialmente a Ivan Mora por la ayuda prestada en los laboratorios del CICAT y a Rodrigo Valderrama por ser un guía en todo el aspecto computacional.

Los resultados de los experimentos presentados en esta publicación fueron obtenidos usando la plataforma GridUIS-2, desarrollada por el Centro de Supercomputación y Cálculo Científico de la Universidad Industrial de Santander (SC3UIS). Esta acción es soportada por la Vicerrectoría de Investigación y Extensión de la UIS (VIE-UIS) y diferentes grupos de investigación de la universidad. (<http://www.sc3.uis.edu.co>)

Por último, un reconocimiento a la Robin Hood del conocimiento científico, Alexandra Elbakyan, por brindar el acceso libre de artículos bibliográficos. Es invaluable el sacrificio realizado por ella para la comunidad estudiantil y científica.

Tabla de Contenido

Introducción 11

1. Marco Teórico..... 14

1.1. Glicerol..... 14

1.2. Zeolitas 14

1.2.1 Zeolita H-ZSM-5 15

1.2.2 Relación Si/Al en las zeolitas 17

1.3. Adsorción..... 17

2. Estado del Arte..... 18

3. Objetivos..... 21

3.1. Objetivo General 21

3.2. Objetivos Específicos..... 21

4. Metodología 22

4.1 Procedimiento Experimental..... 22

4.1.1 Material Estudiado 22

4.1.2. Estudio FTIR de los experimentos de glicerol sobre la zeolita 22

4.2 Procedimiento computacional..... 23

4.2.1 Detalles de los cálculos 23

4.2.2 Modelado DFT de un sitio ácido Brønsted en H-ZSM-5 23

4.2.3 Adsorción de la molécula de glicerol en el modelo del sitio ácido de Brønsted. 26

5. Resultados y Discusión..... 27

5.1 Estudio FT-IR de la adsorción de glicerol 27

5.2 Estudio DFT sobre H-ZSM-5 y adsorción de glicerol.....	30
6. Conclusiones.....	38
Referencias.....	39
Apéndices.....	47

Lista de Figuras

Figura 1. Estructura 3D del glicerol..... 14

Figura 2. Configuración del canal recto (parte superior izquierda) en el perfil [010], canal en zigzag (parte superior derecha) en el perfil [100] y en la parte inferior los poros que se evidencian en el perfil [010] del marco de la H-ZSM-5..... 16

Figura 3. Sustitución isomórfica de un catión de Si⁴⁺ por un catión de Al³⁺ 24

Figura 4. Perfil (010) de la zeolita H-ZSM-5 con la ubicación de los doce sitios tetraédricos. Negro: Silicios en el frente; Rojo: Silicios detrás de los negros 25

Figura 5. Modos de adsorción del glicerol en el sitio T4O12..... 27

Figura 6. Espectros FT-IR de adsorción de glicerol en zeolita H-ZSM-5..... 28

Figura 7. Espectros FT-IR obtenidos después de la desorción de glicerol a diferentes temperaturas: 25 °C, 150°C, 290°C, 320°C. 29

Figura 8. Geometría optimizada para la sustitución en T4 32

Figura 9. Distribución zonal de los puntos resaltados sobre la adsorción de glicerol dentro de la zeolita 37

Lista de Tablas

Tabla 1. Comparación entre las energías de sustitución isomórfica de la zeolita H-ZSM-5 calculadas mediante simulación y las reportadas en literatura.	31
Tabla 2. Ubicación de los doce sitios T más estables.	33
Tabla 3. Información sobre la ubicación, energías de adsorción, longitud del puente de hidrogeno formado y ángulo O-H-O.....	36

Lista de Apéndices

Apéndice A. FT-IR de las desorciones que se realizaron a distintas temperaturas 47

Apéndice B. Tabla de las energías de sustitución con su respectiva ubicación dentro de la zeolita H-ZSM-5..... 48

Apéndice C. Resumen de las cantidades geométricas calculadas para los 48 sitios T de la H-ZSM-5..... 49

Apéndice D. Información sobre los enlaces O-H de la zeolita antes y después de la adsorción; puentes de hidrogeno formados por el glicerol y el sitio Brønsted; ángulos formados mediante la adsorción del glicerol, respectivamente 50

Apéndice E. Energías de adsorción del glicerol 51

Apéndice F. Figuras de las 48 sustituciones para cada sitio T de la zeolita H-ZSM-5. 52

Apéndice G. Figuras de las 24 adsorciones del glicerol sobre una zeolita H-ZSM-5 52

Resumen

Título: Simulación de Adsorción de Moléculas de Glicerol en Zeolitas H-Zsm-5 por Medio de Vasp*

Autor: Henry Julián Arrieta Ortiz, Juan Ricardo Rangel Cabanzo**

Palabras Clave: H-ZSM-5, FT-IR, Sitios T, Sitio Ácido Brønsted y Lewis.

Descripción:

Se han realizado cálculos químicos cuánticos utilizando modelos de sólidos de la zeolita H-ZSM-5 y espectros FT-IR de la adsorción de glicerol sobre H-ZSM-5. Los efectos de la relajación de red y de la protonación del oxígeno en los sitios T se han tratado utilizando un sólido que contiene unos 289 átomos para representar los distintos 12 sitios T y para la parte experimental se realizó una serie de desorciones a diferentes temperaturas para observar el comportamiento de los sitios activos con el glicerol adsorbido. De esta manera, se estudió teóricamente la geometría, estabilidad protónica y fuerza ácida de la zeolita, también se logró determinar las interacciones del glicerol con los sitios activos de la zeolita. Los resultados teóricos indican que la geometría de la zeolita está directamente relacionada tanto para la estabilidad protónica como para la fuerza de acidez de los sitios activos, lo que incita a un trabajo computacional de la adsorción de molécula sonda sobre diferentes tipos de zeolitas para estudiar a fondo la relación entre la geometría y las demás propiedades zeolíticas. Los resultados mostraron que no hubo interacción con los sitios ácidos tipo Lewis, debido a la ausencia de picos en las bandas entre 2300 y 2200 cm^{-1} . En este mismo sentido, los espectros infrarrojos indicaron picos en 3385 , 2888 y 1740 cm^{-1} , demostrando la interacción de los grupos OH del glicerol con los sitios ácidos tipo Brønsted. Por todo lo anterior, las pruebas experimentales y simulaciones computacionales indican una fuerte relación entre este tipo de sitios ácidos sobre la zeolita H-ZSM-5 con el glicerol.

* Trabajo de Grado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Víctor Gabriel Baldovino Medrano - Ingeniero Químico, PhD. Codirectores: Iván Darío Mora Vergara - Ingeniero Químico, MSc; Edgar Mauricio Morales Valencia - Ingeniero Químico, PhD. Tutor: Rodrigo Valderrama Zapata - Ingeniero Químico.

Abstract

Title: Simulation of Adsorption of Glycerol Molecules on H-Zsm-5 Zeolites by Vasp*

Author: Henry Julián Arrieta Ortiz, Juan Ricardo Rangel Cabanzo**

Key Words: H-Zsm-5, Ft-Ir, Sites T, Site Acid Brønsted and Lewis.

Description:

Quantum chemical calculations have been performed using solid models of the H-ZSM-5 zeolite and FT-IR spectra of glycerol adsorption on H-ZSM-5. The effects of lattice relaxation and oxygen protonation on the T-sites have been treated using a solid containing about 289 atoms to represent the different 12 T-sites and for the experimental part a series of desorptions at different temperatures were performed to observe the behavior of the active sites with the adsorbed glycerol. In this way, the geometry, proton stability and acidic strength of the zeolite were studied theoretically, and the interactions of glycerol with the zeolite active sites were also determined. The theoretical results indicate that the geometry of the zeolite is directly related to both proton stability and acid strength of the active sites, which prompts a computational work of probe molecule adsorption on different types of zeolites to study in depth the relationship between geometry and the other zeolitic properties. The results showed that there was no interaction with Lewis-type acid sites, due to the absence of peaks in the bands between 2300 and 2200 cm^{-1} . In the same sense, the infrared spectra indicated peaks at 3385, 2888 and 1740 cm^{-1} , demonstrating the interaction of the OH groups of glycerol with the Brønsted type acid sites. Therefore, the experimental tests and computational simulations indicate a strong relationship between this type of acid sites on zeolite H-ZSM-5 with glycerol.

* Degree Work

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Víctor Gabriel Baldovino Medrano - Ingeniero Químico, PhD. Codirectores: Iván Darío Mora Vergara - Ingeniero Químico, MSc; Edgar Mauricio Morales Valencia - Ingeniero Químico, PhD. Tutor: Rodrigo Valderrama Zapata - Ingeniero Químico.

Introducción

La industria química y sus múltiples procesos involucran una gran cantidad de sustancias que no están siendo aprovechadas debido a que son consideradas subproductos de bajo valor. Un ejemplo es la enorme generación de glicerol que se forma en la producción de biodiésel a partir de reacciones de transesterificación de aceite (Kaur et al., 2020). En este proceso, la proporción de glicerol crudo a biodiésel es de 1:10, es decir, por cada 10 kg de biodiésel se produce 1 kg de glicerol (Vivek et al., 2017). En 2016 la producción a nivel mundial de biodiésel fue de aproximadamente de 35 millones de toneladas anuales y se estima que para el 2026 la producción mundial de biodiésel llegará a 40.5 millones de toneladas (Perspectivas Agrícolas 2020-2029, s.f.). Debido a esto, surge la necesidad de encontrar un valor económico positivo para el glicerol. Su comercialización después de que haya pasado por un proceso de refinación puede llegar a cubrir costos operativos de las plantas productoras convirtiéndolo en un subproducto muy valioso.

Actualmente se conocen varias alternativas que le proporcionan un valor agregado al glicerol. Algunos de estos procesos son por medio de la oxidación (Armendáriz et al., 2014), hidrogenólisis (Durán Martín, 2011), pirolisis (Yang et al., 2012), esterificación (Molinero Merino, 2013), polimerización (Herreño et al., 2018) y también la conversión catalítica del glicerol en acroleína por doble deshidratación (Yoda y Ootawa, 2009). Este último es uno de los procesos más interesantes debido a que ofrece una ruta hacia la producción sostenible de acroleína, producto que tiene gran variedad de aplicaciones industriales agrícolas (Nordone et al., 1996). En varias investigaciones se han encontrado distintos catalizadores ácidos homogéneos y heterogéneos para la deshidratación de glicerol en fase líquida y en fase gaseosa (Bühler et al., 2002; Ramayya et al., 1987). Sin embargo, a menudo es preferible un catalizador heterogéneo por su fácil separación al final del proceso (Cabello et al., 2017). También, otros estudios experimentales se han enfocado

en tratar de entender a nivel molecular cómo estos catalizadores, conocidos como zeolitas, pueden alternar diferentes rutas catalíticas para convertir glicerol en acroleína o acetol usando pruebas de caracterización como la espectroscopia infrarroja (Yoda y Ootawa, 2009). Estas investigaciones teóricas sobre la deshidratación del glicerol están centradas en su mayoría en el uso de los ya hablados catalizadores homogéneos (Nimlos et al., 2006). Sin embargo, los estudios sistemáticos que emplean catalizadores heterogéneos para la deshidratación del glicerol encontrados en la literatura son limitados, especialmente los estudios reportados acerca de la deshidratación de glicerol sobre un catalizador sólido en la fase gaseosa.

Por otro lado, la alta capacidad de adsorción de las zeolitas es debida a la elevada superficie específica como resultado de la presencia de canales y cavidades en su interior, limitando la participación de compuestos con dimensiones mayores que los canales de la zeolita (Machado et al., 2000). Dentro de las diferentes estructuras, se destacan las de canal pequeño por su distribución formada por anillos de 8 a 9 átomos (Tavolaro y Drioli, 1999). Algunos ejemplos de estas zeolitas son: LTA, MFI y AEL (identificación de tres letras utilizadas por la Asociación Internacional de Zeolitas) (B.Nagy et al., 1998). De manera que, la MFI tiene un tipo de topología distinta que incluye especies sintéticas con diferente composición química entre ellas la ZSM-5. Así mismo, otra característica muy relevante es su acidez, generalmente sucede cuando se sustituye un átomo de Silicio (Si^{+4}) por un átomo de Aluminio (Al^{+3}) generando un defecto en la red cristalina debido a que la carga no queda compensada, dando resultado al desarrollo de sitios ácidos Brønsted, que posteriormente son compensados con algunos protones (Palčić y Valtchev, 2020). Por lo mencionado anteriormente, la nomenclatura de la zeolita ácida es llamada H-ZSM-5 (Jacobs y Von Ballmoos, 1982).

Este trabajo presenta un estudio de la adsorción de glicerol en la zeolita H-ZSM-5 por medio de la técnica de espectroscopia IR, que se emplea para distinguir los estados de los grupos hidroxilos e identificar los tipos de sitios ácidos de la zeolita reconociendo los enlaces de adsorción formados entre el sitio de la zeolita y el glicerol (Armaroli et al., 2006). Igualmente, como complemento de los experimentos de espectroscopia IR, los cálculos teóricos proporcionan conocimientos más profundos sobre los sitios activos de la zeolita, que son el primer paso del mecanismo de reacción hacia la producción selectiva de las diferentes rutas catalíticas de este proceso de adsorción. A partir de cálculos de conglomerados, utilizando la teoría funcional de la densidad (DFT), haciendo uso del simulador VASP (Vienna Ab initio Simulation Package), se calcularon las distintas fuerzas de acidez por medio de las energías de adsorción. Y a su vez con estos cálculos se evaluaron las distintas propiedades de la zeolita, como lo son su geometría, fuerza de acidez, y naturaleza (Brønsted o Lewis).

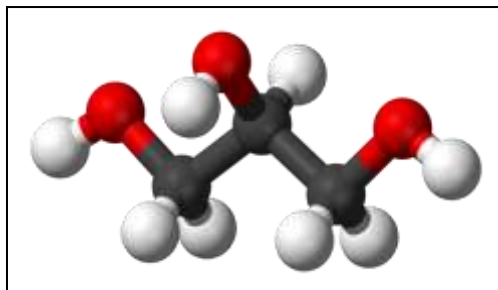
1. Marco Teórico

1.1. Glicerol

El glicerol ($C_3H_8O_3$), denominado también 1, 2, 3- propanotriol, es un alcohol que posee tres grupos hidroxilo (OH) unidos cada uno a un carbono individualmente. El carbono central se denomina secundario (C2) y los carbonos laterales se denominan primarios (C1). Se trata de un compuesto líquido a temperatura ambiente, viscoso, incoloro, inodoro y ligeramente dulce. La presencia de los tres grupos hidroxilo le hace ser higroscópico, fácilmente soluble en agua y alcoholes e insoluble en hidrocarburos. En estado anhidro y puro, el glicerol tiene una densidad de $1.261 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, un punto de fusión de $18.2 \text{ }^\circ\text{C}$ y un punto de ebullición de $290 \text{ }^\circ\text{C}$. El glicerol es una molécula altamente flexible, capaz de formar enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares (Lafuente Aranda, 2017).

Figura 1.

Estructura 3D del glicerol



1.2. Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos formados por redes estructurales tetraédricas TO_4 ($T=Si, Al$), conectadas una a la otra por átomos de oxígeno (Jiri Cejka et al., 2007). Las redes estructurales de las zeolitas poseen una gran cantidad de huecos y espacios vacíos de dimensiones moleculares (con diámetros que oscilan entre 2 y 10 \AA) que impiden el paso de moléculas

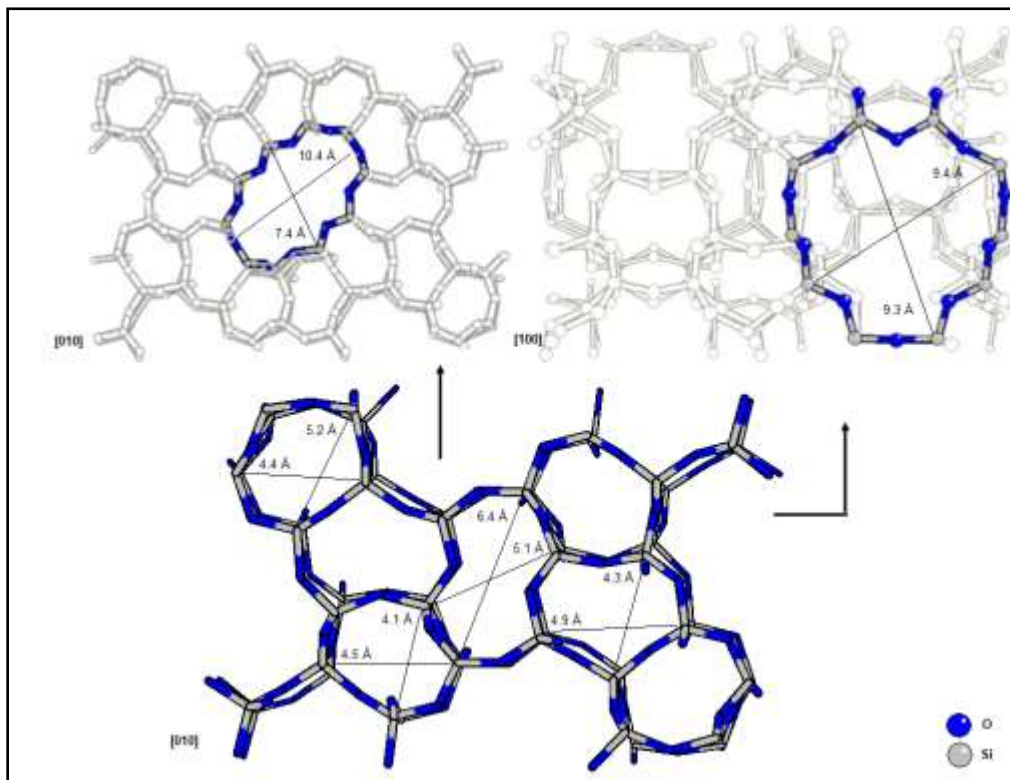
voluminosas a través de ellas. Es por esta razón que se consideran tamices moleculares. Los huecos de las zeolitas están ocupados por iones y/ moléculas de agua, los cuales poseen una libertad de movimiento considerable dentro de la estructura de las zeolitas. Esta movilidad permite el intercambio de los iones y/o moléculas de agua de las zeolitas, así como la deshidratación reversible. (Auerbach et al., s.f.)

1.2.1 Zeolita H-ZSM-5

La topología de esta zeolita se reconoce por la International Zeolite Association (IZA) con el código MFI y pertenece a la familia de las “pentasil” que contienen unidades estructurales de 8 anillos de 5 átomos de oxígeno (unidad pentasil). La celda unidad es ortorrómbica y la estructura contiene canales formados por anillos de 10 átomos de oxígeno con un diámetro cercano a 6.0 Å. Estos canales están interconectados bidireccionalmente y constan de unos en zigzag cruzados por otros rectos, en los cruces de dichos canales se crean espacios suficientemente grandes para alojar moléculas de gran volumen.

Figura 2.

Configuración del canal recto (parte superior izquierda) en el perfil [010], canal en zigzag (parte superior derecha) en el perfil [100] y en la parte inferior los poros que se evidencian en el perfil [10] del marco de la H-ZSM-5.



Como se muestra en la Figura 2, estructuralmente la zeolita H-ZSM-5 presenta cuatro tipos de espacios: Los poros, que son los más pequeños, tienen un tamaño entre los 4 y 6 Å. Los canales rectos son de forma ligeramente elíptica y tienen una sección transversal de 10.4 x 7.4 Å, en la dirección [010], pudiendo acomodar moléculas pequeñas, como NH₃ o H₂O. El canal en zigzag tiene una sección transversal de 9.4 x 9.3 Å, en la dirección [100]. Y el cruce de estos dos canales, especialmente este espacio puede acomodar moléculas grandes en reacciones de craqueo catalítico, como los aromáticos (Xing et al., 2017).

1.2.2 Relación Si/Al en las zeolitas

Es la proporción de átomos de aluminio que sustituyen isomórficamente a los átomos de silicio. Este aspecto es muy importante debido a que cada átomo que se sustituye proporciona una carga negativa, lo que se traduce en una neutralización de las cargas positivas por parte de los cationes (Schifter y Bosch, 1988). De forma general, la proporción de átomos de aluminio puede variar en un amplio rango. Se consideran zeolitas de baja relación Si/Al, cuando $1 < \text{Si/Al} < 5$ y de alta relación para relaciones Si/Al superiores a 5 (Barrer, 1982)

1.3. Adsorción

Separación de acuerdo con el tamaño o tipo de moléculas, haciendo uso de los diferentes grados de adhesión a materiales sólidos porosos (sistemas gas/sólido y líquido/ sólido) (Elsa Nadia Aguilera-González et al., 2013). Esencialmente, se produce como consecuencia de la asimetría de las fuerzas que existen en toda interfase, y por la falta de coordinación de los átomos superficiales que genera una descompensación de carga. La naturaleza de las fuerzas involucradas en el proceso de adsorción puede ser muy diversa; convencionalmente, se habla de fisisorción y quimisorción, según aquéllas sean más débiles (fuerzas de Van del Waals) o impliquen enlaces químicos (fuerzas de enlace). La diferencia fundamental entre ambas es que, en el caso de la fisisorción, tanto la especie adsorbida (fisisorbida) como el adsorbente conservan su naturaleza química, mientras que, durante la quimisorción, la especie adsorbida (quimisorbida) sufre una transformación, generalmente acompañada de cambio químico del adsorbente, más o menos intensa, para dar lugar a especies distintas (Díaz Peña y Muntaner, 1989).

2. Estado del Arte

Es importante realizar una búsqueda exhaustiva de información que ayude al desarrollo del trabajo actual. Empezando con los espectros FT-IR, Farneth y Gorte (Farneth y Gorte, 1995) estudiaron los métodos para caracterizar la acidez de la zeolita, en particular aquellos relacionados con la cuantificación de la acidez por FTIR. Establecieron que, en el caso de la zeolita H-ZSM-5, ésta contiene al menos tres tipos diferentes de hidroxilos. El denominado hidroxilo ácido (Al-(OH)-Si), el cual se observa a 3605 cm^{-1} . La intensidad de esta banda aumenta con el contenido de Al y el pico desaparece al intercambiarse para obtener la forma de amonio de la zeolita NH₄-ZSM-5. Un segundo hidroxilo a 3740 cm^{-1} , presente también en casi todas las sílices, está asociado con el Si-OH aislado en el exterior de los cristalitos de la ZSM-5. La tercera banda está centrada en 3500 cm^{-1} y se considera estar relacionada con defectos en la estructura cristalina, posiblemente silanoles anidados que se necesitarían para la compensación de la carga en una vacante catiónica.

Puesto que los grupos hidroxilo son actores principales en reacción (sitios activos), es necesario un estudio de la reactividad del glicerol sobre zeolitas, Yoda et al. (Yoda y Ootawa, 2009) se centraron en estudiar las vías de reacción iniciales para la deshidratación catalizada de glicerol en H-ZSM-5 a través de la obtención de FTIR. Los autores observaron la deshidratación del glicerol mediante la liberación de los grupos OH (en torno a las bandas 2900 cm^{-1} y 2478 cm^{-1}) a 79.85 °C y encontraron dos vías de reacción. En la vía 1, los grupos OH sobre C1 del glicerol se deshidratan dando como producto acetol (una frecuencia de estiramiento del enlace C=O en 1657 cm^{-1} y otra banda en 1380 cm^{-1}), y en la vía 2, los grupos OH sobre el carbono C2 del glicerol se deshidratan formando acroleína (dos bandas a 1656 cm^{-1} y 1615 cm^{-1} corresponden a los enlaces C=O y C=C, y otras dos bandas en 1427 cm^{-1} y 1366 cm^{-1}). Los autores concluyeron que la vía 2 procedía selectivamente sobre la zeolita H-ZSM-5.

La parte teórica del trabajo es capaz de identificar aquellos fenómenos donde en las limitadas prácticas de laboratorio son imposibles de ver, por ejemplo, la distribución de los sitios activos dentro de la zeolita. Redondo y Hay (Redondo y Hay, 1993) realizaron cálculos químicos cuánticos semi-empíricos utilizando modelos de clúster para los sitios ácidos de la zeolita H-ZSM-5. Los cálculos mostraron que existe una correlación directa entre la energía de sustitución aluminio-protón y la afinidad protónica de un sitio determinado: los sitios de mayor afinidad protónica son aquellos para los que el aluminio es más estable. También concluyeron que los sitios más estables se encuentran en sitios donde los poros de la zeolita son más grandes y los sitios menos estables corresponden a regiones más pequeñas del marco de la zeolita. Ghorbanpour et al (Ghorbanpour et al., 2014) modelaron doce sitios de sustitución Al sobre H-ZSM-5 mediante cálculos DFT y simularon la adsorción de moléculas sonda tanto pequeñas (CH_4 , NH_3 , CO) como grandes ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ y CH_3OH). La comparación de los valores de energía de adsorción con y sin correcciones de van der Waals demostraron la importancia de la inclusión de las interacciones de dispersión.

La esencia de este trabajo es la adsorción del glicerol sobre H-ZSM-5, por lo que un estudio previo de adsorción tanto teórico como experimental puede aportar de manera significativa. Kongpatpanich et al (Kongpatpanich et al., 2011) investigaron la etapa inicial de la conversión de glicerol sobre la zeolita HZSM-5 utilizando cálculos DFT sobre un modelo de clúster incrustado que consta de 128 átomos coordinados tetraédricamente. Determinaron que la primera deshidratación se considera el paso dominante para la formación de acroleína y acetol con energías de activación intrínsecas de 42.5 y 42.3 (kcal/mol) respectivamente, y concluyeron que la formación de acroleína es más favorecida cinéticamente que la formación de acetol. D. Yun et al (Yun et al., 2016), investigaron el mecanismo de deshidratación del glicerol preferido en los sitios

Si-(OH)-Al de una superficie de sílice-alúmina amorfa mediante el cálculos DFT, y lo compararon con los resultados experimentales. Encontraron que cuando el grupo OH primario del glicerol se adsorbe en el protón de Brønsted (sitios Si-(OH)-Al), la fuerza de adsorción es demasiado fuerte para convertirse en acetol. Por otro lado, el grupo OH secundario del glicerol se adsorbe con una fuerza relativamente moderada en el sitio ácido, lo que conduce a la producción favorable de 3-hidroxiopropionaldehído (3-HPA) y posteriormente se deshidrata fácilmente en acroleína y agua debido a sus propiedades reactivas. Combinando las observaciones teóricas y experimentales, llegaron a la conclusión de que el glicerol fuertemente adsorbido da lugar no sólo a un menor nivel de conversión, sino también a la deposición de coque en la superficie del aluminosilicato amorfo.

3. Objetivos

3.1. Objetivo General

Analizar teórica y experimentalmente la adsorción de glicerol sobre una zeolita H-ZSM-5.

3.2. Objetivos Específicos

- Estudiar teóricamente la fuerza de acidez, la estabilidad protónica y la geometría de la zeolita mediante el proceso de adsorción del glicerol en la zeolita.
- Identificar las diferentes interacciones de las moléculas del glicerol con la zeolita mediante espectroscopia FT-IR.

4. Metodología

4.1 Procedimiento Experimental

4.1.1 Material Estudiado

Se estudió una zeolita H-ZSM-5 con relación Si/Al=40 suministrada por el Centro de Investigaciones en catálisis (CICAT).

4.1.2. Estudio FTIR de los experimentos de glicerol sobre la zeolita

La evaluación de la acidez de la zeolita H-ZSM-5 se realizó mediante adsorción de glicerol en fase gaseosa, seguida de una espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). Las muestras se comprimieron en tres pastillas de aproximadamente 0.10 g, con un diámetro de 1.3 cm y bajo una presión de 4 Ton utilizando una prensa Specac. Estas pastillas se pretrataron in situ bajo vacío de 3×10^{-7} hPa, temperaturas desde 25 °C hasta 300 °C y se mantuvieron bajo esta última temperatura durante 6 h. Un espectro FT-IR se registró después de someter las pastillas a este último tratamiento. El glicerol en forma líquida se introdujo mediante un pequeño cilindro metálico junto a las pastillas. Se dosificó una muestra líquida de 0.25 ml de glicerol y también se estableció una presión de equilibrio 4×10^{-7} hPa en la celda de IR durante 30 min y a una temperatura de 300°C. Las desorciones se llevaron a cabo con vacío de 3×10^{-6} hPa a diferentes pasos de temperatura hasta 320°C durante 20 min en cada paso. Los espectros FT-IR se registraron con un instrumento Nicolet iS50 Analytical FTIR Spectrometer. Se tomaron 64 barridos para cada medición con una resolución de 4 cm^{-1} . La cantidad de sitios ácidos se calculó integrando las bandas relacionadas con las interacciones OH del glicerol con la zeolita (sitios Brønsted) después de las diferentes desorciones.

4.2 Procedimiento computacional

4.2.1 Detalles de los cálculos

Para la realización de los cálculos DFT, se utilizó el programa informático VASP. En cada archivo INCAR (Vaspwiki, s.f.) se consideró la función de correlación de intercambio de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) puesto que ha demostrado ser muy precisa y eficiente desde el punto de vista informático (Lee, 2012). Se modeló un sólido con una convergencia de ondas planas en un corte de energía de 400 eV y un parámetro sigma (ancho del smearing) de 0.05 eV. Para la precisión, se usó la opción “normal”, la cual proporciona suficiente precisión en la mayoría de los cálculos. El EDIFF es un criterio de convergencia para la relajación electrónica, normalmente se deja en 1.00×10^{-4} pero se estableció en 1.00×10^{-5} para mayor precisión, y para la relajación iónica se usó un EDIFFG de -0.02; este parámetro se ajusta más a conveniencia, dado el tamaño del sistema. El número máximo de pasos iónicos en todas las ejecuciones se estableció en el parámetro NSW=300. Para el número de pasos electrónicos se usó por defecto NELM=60. Se utilizó un parámetro IVDW de 12 ya que se tuvieron en cuenta las fuerzas dispersivas y de van der Waals (DFT-D3(BJ)) (Grimme et al., 2010); una corrección que es importante para los cálculos de energías, de lo contrario, estos serían netamente electrónicos y dado que los microporos de la zeolita estabilizan las especies huéspedes mediante interacciones dispersivas y de van der Waals (Gounder e Iglesia, 2013), es necesario tener presente este tipo de fuerzas interactivas.

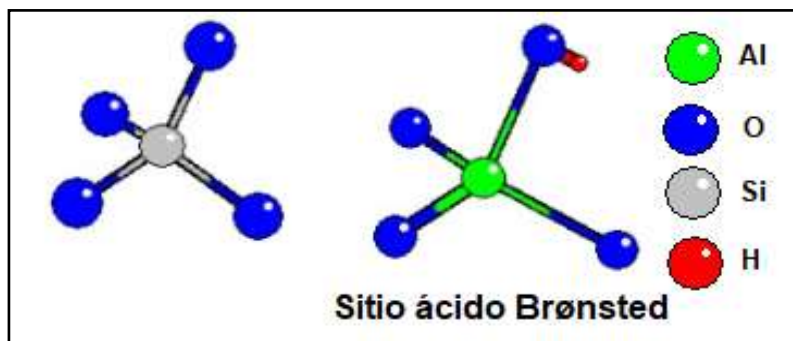
4.2.2 Modelado DFT de un sitio ácido Brønsted en H-ZSM-5

Para los cálculos, se utilizó un archivo CIF(Crystallographic Information Format) de la estructura de la zeolita H-ZSM-5 tomado de Database of Zeolite Structure, (2007). Los parámetros iniciales de la celda de unidad de la H-ZSM-5 fueron: $a = 20.090 \text{ \AA}$, $b = 19.738 \text{ \AA}$, y $c = 13.142 \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$. Se modificaron las posiciones de los átomos, forma y volumen de la

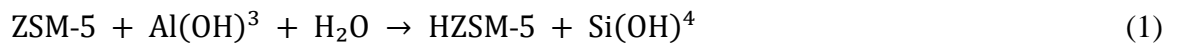
celda, con el fin de optimizar la celda unidad de la zeolita mediante el parámetro ISIF=3. Después de tener la zeolita optimizada, se modeló un sitio ácido Brønsted en la estructura misma. Para ello, se realizó una sustitución isomórfica de un catión de Al^{3+} por un catión de Si^{4+} . Al hacer esto, una carga positiva se requiere para mantener la neutralidad de la carga del material. Si la carga se compensa con un protón (H^+) en uno de los cuatro oxígenos adyacentes, se genera un centro ácido Brønsted en el material (Al-OH-Si, Figura 3). La estructura 3D y la acidez de la H-ZSM-5 se pueden utilizar para reacciones catalizadas con sólidos ácidos en fase heterogénea (Weitkamp, 1989).

Figura 3.

Sustitución isomórfica de un catión de Si^{4+} por un catión de Al^{3+} .



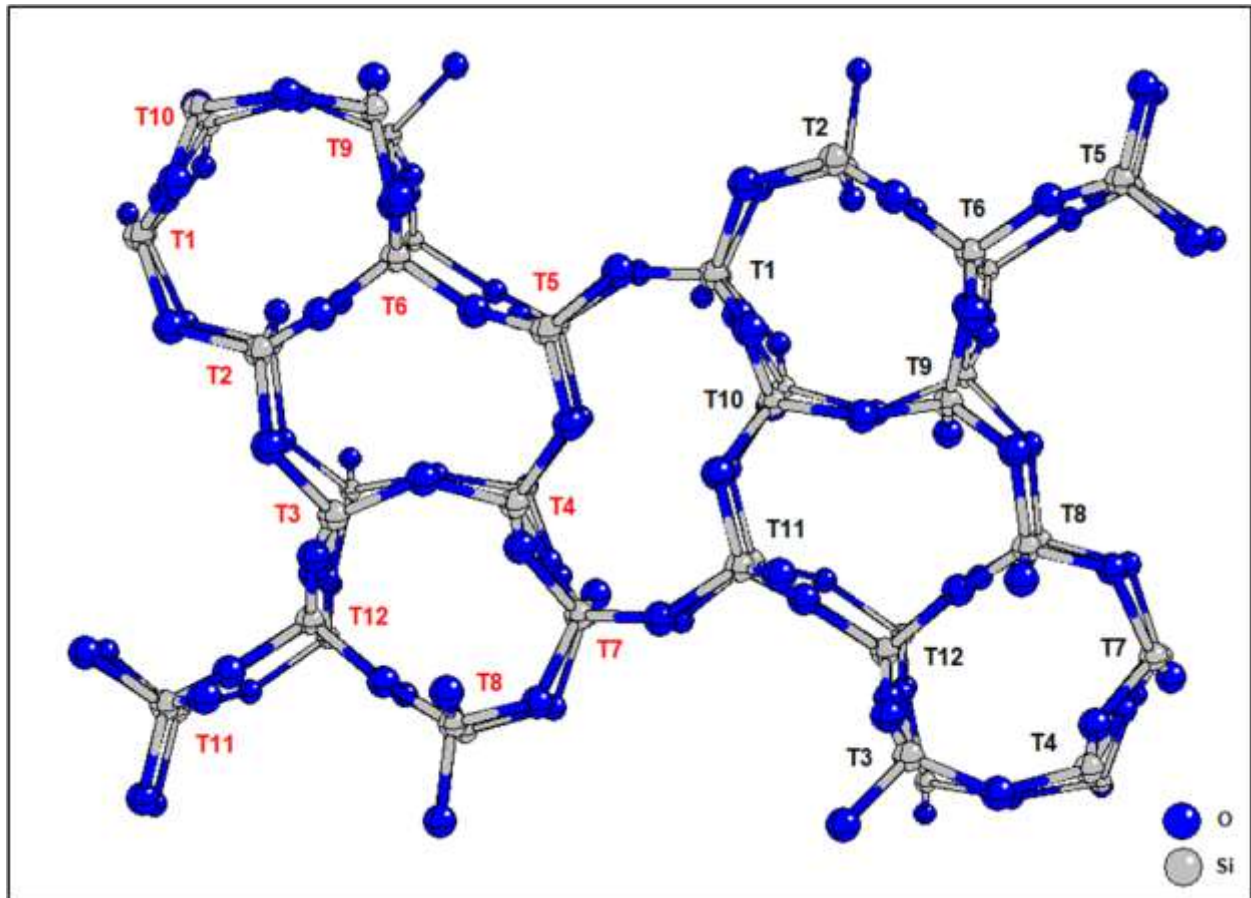
En la zeolita H-ZSM-5, hay doce sitios tetraédricos únicos (denominados sitios T, T1-T12) por unidad celda (van Koningsveld et al., 1990) como se muestra en la Figura 4. Con el fin de identificar en cuáles sitios es más probable que ocurra la sustitución isomórfica (Ecuación 1), en total se calculó la energía de sustitución para los 48 sitios T de la estructura de la zeolita mediante la Ecuación 2. Donde EZSM5 es la energía de la zeolita después de la relajación electrónica y EHZSM5 es la energía de la zeolita con la sustitución incluida. $ESi(OH)_4$, $EAl(OH)_3$ y EH_2O son las energías después de la relajación electrónica de una molécula de ácido ortosilícico, hidróxido de aluminio y agua respectivamente.



$$E_{\text{sus}} = (E_{\text{HZSM-5}} + E_{\text{Si}(\text{OH})^4}) - (E_{\text{ZSM-5}} + E_{\text{Al}(\text{OH})^3} + E_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (2)$$

Figura 4.

Perfil (010) de la zeolita H-ZSM-5 con la ubicación de los doce sitios tetraédricos. Negro: Silicios en el frente; Rojo: Silicios detrás de los negros.



4.2.3 Adsorción de la molécula de glicerol en el modelo del sitio ácido de Brønsted.

La molécula de glicerol en fase gaseosa fue optimizada antes de la adsorción usando los mismos parámetros de la unidad de celda de la zeolita optimizada para evitar interacciones entre las imágenes periódicas. Este cálculo de la molécula aislada se realizó utilizando los mismos parámetros de entrada que se describen en la sección 4.2.1. La energía libre del glicerol se definió como la energía en fase gaseosa (E_m). La Ecuación 3 corresponde a la expresión general utilizada para el cálculo de la energía de adsorción (E_{ads}) de la molécula modelo:

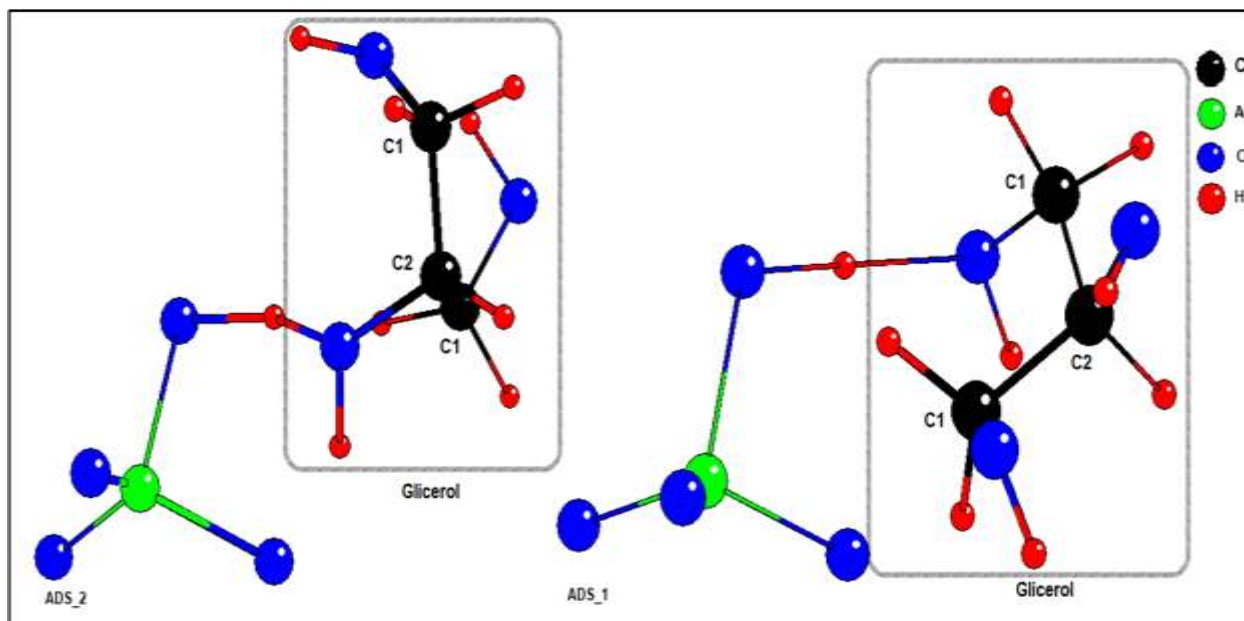
$$E_{ads} = (E_{HZSM5-m}) - (E_{HZSM5} + E_m) \quad (3)$$

Donde, $E_{HZSM5-m}$ es la energía de la zeolita con el glicerol adsorbido y E_{HZSM5} es la energía de la zeolita con el sitio ácido de Brønsted.

La adsorción de glicerol en el sitio del ácido de la zeolita probablemente puede tener lugar a través de sus grupos OH primarios o secundarios. La Figura 5 muestra las geometrías optimizadas, estructuras con la relajación electrónica, de la adsorción de glicerol a través de los grupos OH primario (ads_1) y secundario (ads_2), respectivamente. Por lo que se decidió modelar ambos modos de adsorción para las sustituciones más favorables de cada uno de los doce sitios T. En los sólidos enlazados con H, el intervalo de enlace de hidrógeno entre 1.2 y 1.5 Å significa que la fuerza de enlace es bastante fuerte (Steiner, 2002), por lo tanto, se consideró una distancia inicial de 1.3 Å entre el adsorbato y el sitio ácido.

Figura 5.

Modos de adsorción del glicerol en el sitio T4O12.



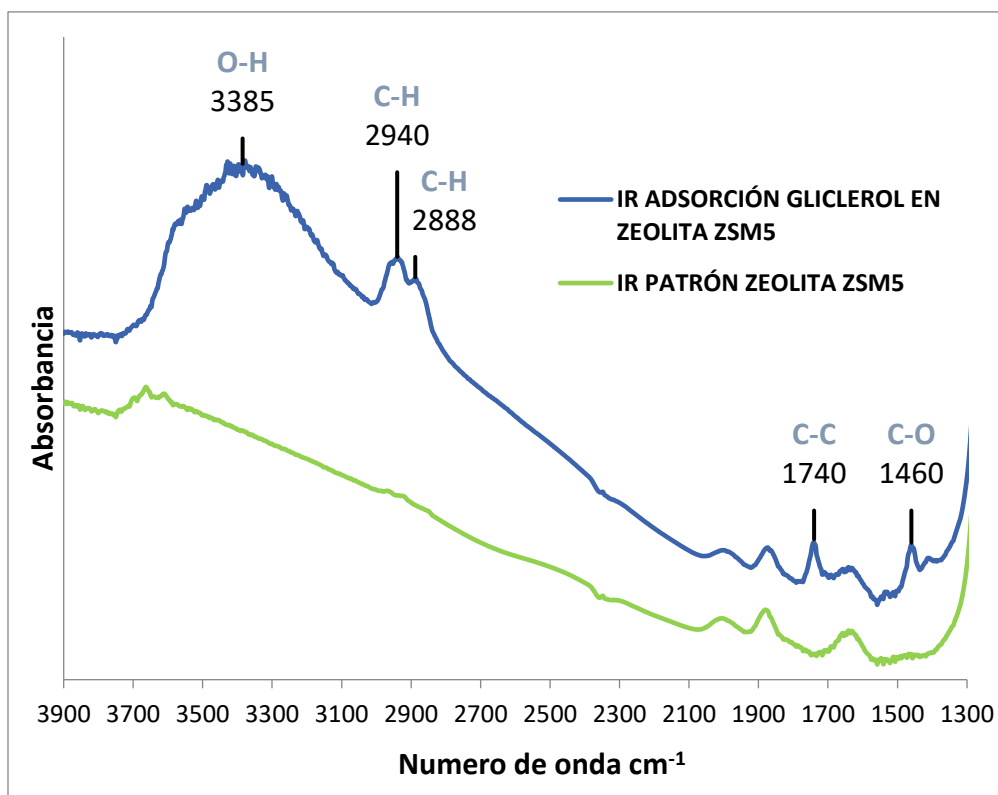
5. Resultados y Discusión

5.1 Estudio FT-IR de la adsorción de glicerol

El espectro FT-IR de la adsorción del glicerol en la zeolita, Figura 6, muestra bandas de distintos grupos funcionales.

Figura 6.

Espectros FT-IR de adsorción de glicerol en zeolita H-ZSM-5.

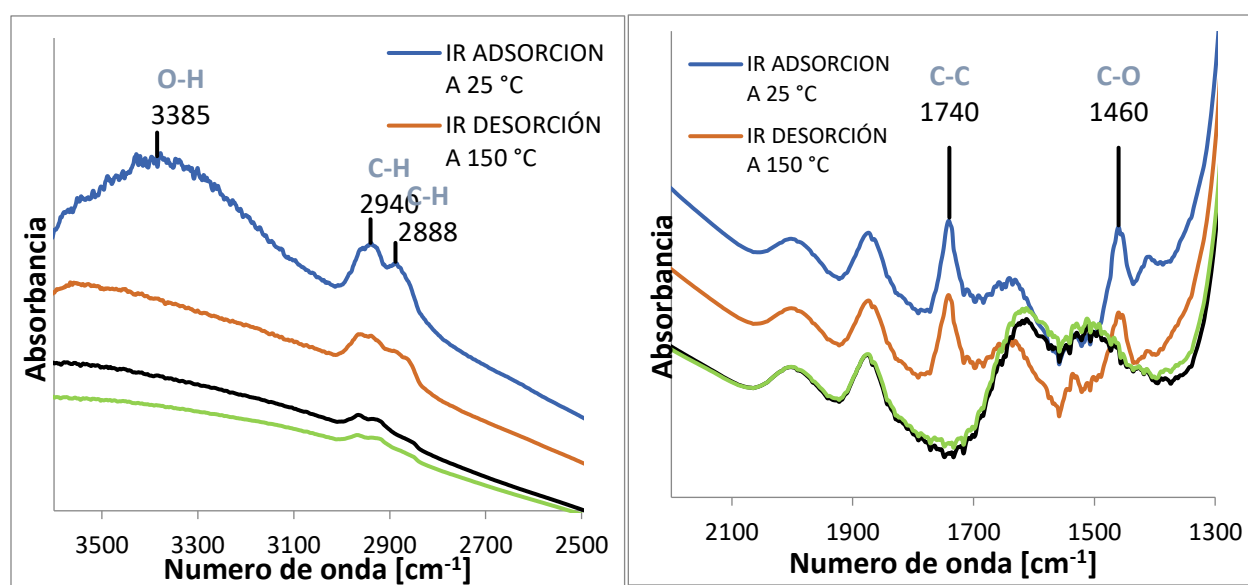


Según la literatura, las bandas están asignadas a diferentes vibraciones moleculares (Ahmed et al., 2010; Danish et al., 2015; Jin y Li, 2009; Pelmenchikov et al., 1993; Yoda y Ootawa, 2009). El espectro FT-IR de la adsorción del glicerol en la zeolita se observó la frecuencia estiramiento de los grupos O-H en el pico de 3385 cm⁻¹ atribuidas a la interacción del glicerol con los grupos OH de la zeolita, mientras que el estiramiento C-H fue revelado por los picos en la región de 2880-2950 cm⁻¹. Estos picos del triplete ABC (Pelmenschikov et al., 1993) aparecen cuando los alcoholes interactúan con los grupos OH de las zeolitas hablados anteriormente, se observan alrededor de 3385 cm⁻¹ y 2880 cm⁻¹.

También se observó un pico entre 1700 cm^{-1} y 1800 cm^{-1} , lo cual se considera la banda C del triplete ABC, y se asocian a las interacciones C-O y C-C de los productos de la deshidratación del glicerol.

Figura 7.

Espectros FT-IR obtenidos después de la desorción de glicerol a diferentes temperaturas: 25 °C, 150°C, 290°C, 320°C.



La Figura 7 presenta el efecto del incremento de la temperatura gradual que se utilizaron para las desorciones del glicerol. La Figura 7 muestra como la intensidad de la banda de los picos de 3400 cm^{-1} y 2950 cm^{-1} disminuye bastante rápido y monótonamente con el aumento de temperatura de 25 °C a 320 °C. También muestra como el glicerol es adsorbido al sustrato según lo confirmado por el pico en 1460 cm^{-1} y se relaciona a la interacción de los enlaces C-O de la zeolita. Por otro lado, en el caso del pico de 1740 cm^{-1} se considera que corresponde a los enlaces C-O y C-C de glicerol, que hacen referencia a los sitios tipo Brønsted en la zeolita. En este mismo sentido se puede apreciar como a medida que aumenta la temperatura entre 30 °C y 150 °C la

intensidad de la banda de los picos 1460 y 1740 cm^{-1} es gradual, pero cuando sobrepasa este umbral de temperatura, se eliminan los picos indicando la pérdida de los sitios ácidos Brønsted en la zeolita. En el Anexo A se pueden apreciar de manera general FT-IR de las diferentes desorciones que se realizaron a distintas temperaturas.

En la literatura, la banda entre 2300 a 2200 cm^{-1} indica la interacción del adsorbato con sitios ácidos Lewis (Pelmenschikov et al., 1993). De acuerdo con el FT-IR obtenido, el glicerol no interactuó con los sitios Lewis, por lo que se concluye que el glicerol tiene más afinidad por los sitios de naturaleza Brønsted.

6.2 Estudio DFT sobre H-ZSM-5 y adsorción de glicerol

Luego de la minimización electrónica del sólido, los parámetros de celda unidad de la zeolita se ajustaron en: $a = 19.467\text{ \AA}$, $b = 18.866\text{ \AA}$, y $c = 12.723\text{ \AA}$. Bajo los mismos parámetros anteriores, se calcularon las energías de sustitución. Con respecto a la estabilidad termodinámica, un sistema es estable cuando se encuentra en su estado de energía más baja o en equilibrio químico con su entorno (Qaz.Wiki, s.f.), por lo que la energía de sustitución más baja de los 48 sitios T se tomó como el cero de energía y todas las demás energías se reportan en relación con este valor. Dado que cada sitio es potencial para la adsorción y las reacciones catalíticas, se escogió el sitio más estable de cada sitio T. La sustitución más estable fue en el sitio T4 seguido por T10 y la sustitución más inestable fue para el sitio T12.

La Tabla 1 contiene los valores energéticos calculados y encontrados en la literatura ordenados por estabilidad. En ese orden, se fijaron las investigaciones de Zhang et al (Zhang et al., 2019), Redondo et al (Redondo y Hay, 1993) y por último, Ghorbanpour et al (2014) quienes realizaron por primera vez un estudio DFT periódico corregido con van der Waals del efecto de la localización del Al en el H-ZSM-5. Una pequeña diferencia energética permite todas las

posibilidades ajustables para las localizaciones y distribuciones de la sustitución de Al en condiciones adecuadas. Esto podría explicar el hecho de que diferentes métodos y procedimientos sintéticos pueden tener diferentes localizaciones y distribución de la sustitución de Al (Zhang et al., 2019). Por consiguiente, se esperaba que los datos fueran poco cercanos. Sin embargo, se reportó una diferencia energética (entre los sitios más y menos estables) de 40.96 (kJ/mol), seguido de 39.73 (kJ/mol) para Ghorbanpour et al., 15.2 (kJ/mol) para Zhang et al y 27.07 (kJ/mol) para Redondo et al. En el Anexo B, están las energías relativas de todos los sitios T.

Tabla 1.

Comparación entre las energías de sustitución isomórfica de la zeolita H-ZSM-5 calculadas mediante simulación y las reportadas en literatura.

Simulación (PBE)		Ghorbanpour et al (PBE)		Zhang et al (PBE)		Redondo et al (GTO)	
Sitio T	E _{sus} [kJ/mol]	Sitio T	E _{sus} [kJ/mol]	Sitio T	E _{sus} [kJ/mol]	Sitio T	E _{sus} [kJ/mol]
T4	0.00	T7	0.00	T8	0.0	T9	0.00
T10	18.76	T4	9.67	T12	3.4	T1	3.87
T11	23.39	T10	16.43	T9	3.7	T5	5.80
T5	29.33	T12	19.33	T2	4.9	T12	8.70
T7	29.99	T8	20.30	T4	5.4	T6	9.67
T3	31.49	T1	25.13	T3	5.6	T3	14.50
T6	32.35	T11	25.13	T7	8.9	T10	15.47
T2	34.13	T3	25.13	T1	10.0	T4	18.37
T8	34.62	T2	27.07	T6	10.3	T2	21.27
T9	34.96	T5	30.93	T10	10.6	T9	21.27
T1	38.60	T6	33.83	T11	10.9	T7	25.13
T12	40.96	T9	36.73	T5	15.2	T8	27.07

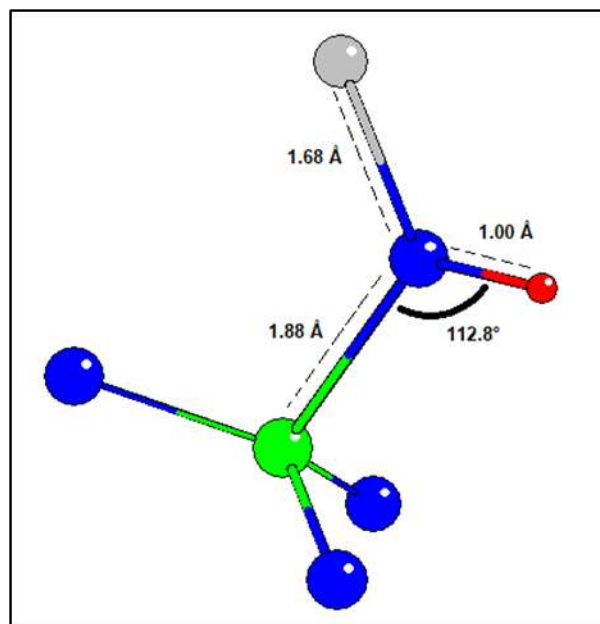
Nota. Función de intercambio-correlación

Las distancias obtenidas para los enlaces O-H, Al-O, Si-O y los ángulos H-O-Al son comparables con los obtenidos por Redondo et al (Redondo y Hay, 1993). En la Figura 8 se identificó la geometría de un sitio ácido Brønsted con sus respectivos valores geométricos. En el Anexo C se presenta toda la información sobre los enlaces y ángulos mencionados anteriormente.

En resumen, el enlace O-H varía entre 0.02 hasta 0.1 Å, el enlace Al-O varía entre 0.01 hasta 0.14 Å, el enlace Si-O varía entre 0 hasta 0.03 Å, y el ángulo H-O-Al varía entre 0.1 hasta 19.5°. Por todo lo anterior, se consideró que los resultados energéticos y geométricos obtenidos fueron congruentes con los reportados en literatura.

Figura 8.

Geometría optimizada para la sustitución en T4.



Además de la estabilidad, es necesario discutir la ubicación del protón dentro de la zeolita. En el Anexo F se puede apreciar las ubicaciones de todos los sitios T. La Tabla 2 presenta una tendencia donde los primeros cuatro sitios T más estables están ubicados en el canal en zigzag. De modo que, la geometría de la zeolita juega un papel importante en la manera cómo se sustituyen los cationes para la formación de los sitios ácidos de Brønsted. De manera similar, para Redondo y Hay (Redondo y Hay, 1993) los sitios calculados más estables se encuentran en sitios donde los poros de la zeolita son más grandes y los sitios menos estables corresponden a regiones más pequeñas del marco de la zeolita.

Tabla 2.

Ubicación de los doce sitios T más estables.

Ubicación	Sitio T	E _{sus} [kJ/mol]
Z	T4	0.00
Z	T10	18.76
Z	T11	23.39
Z	T5	29.33
I	T7	29.99
P	T3	31.49
Z	T6	32.35
R	T2	34.13
P	T8	34.62
Z	T9	34.96
I	T1	38.60
P	T12	40.96

Nota. Z: canal en zigzag; R: canal recto; P: poros; I: intersección entre los dos canales.

Se realizó una minimización electrónica del glicerol bajo los mismos parámetros de la unidad celda de la zeolita optimizada. Con respecto a la adsorción del glicerol sobre los sitios Brønsted más estables de cada sitio T, hubo concordancia con previos estudios. Según Kongpatpanich et al (Kongpatpanich et al., 2011), una fuerte adsorción está representada por un ángulo casi lineal Oze – Hze – Oglicerol, del mismo modo un fuerte enlace de hidrógeno entre el glicerol y la zeolita sugiere un aumento en la capacidad de transferencia de protones. El estrecho contacto de un grupo OH de glicerol con el sitio ácido de Brønsted conlleva a un debilitamiento significativo en las uniones Oze – Hze y un alargamiento en el glicerol de su correspondiente enlace C-O con respecto a las distancias de los otros enlaces C-O.

Los Anexos D y E contienen información sobre los enlaces y ángulos mencionados anteriormente y las energías de adsorción calculadas mediante la Ecuación 4, respectivamente. El análisis se enfocó sobre los dos modos de adsorción del glicerol ya que es el punto donde se define

la vía de reacción, por lo que se elaboró una tabla comparativa de ambos modos de adsorción para una mejor interpretación de los datos, Tabla 3. En el Anexo G se puede apreciar las simulaciones de los dos modos de adsorción del glicerol. Se definió un criterio comparativo donde los sitios con mejor adsorción en ambos modos son de color verde y los sitios con peor adsorción en ambos modos son de color rojo. Las denominaciones de los dos modos se definieron en el apartado 4.2.3.

En la mayoría de los sitios hubo un debilitamiento del enlace Oze – Hze, siendo mayores longitudes por parte de ads_1. Así mismo, hubo una tendencia donde la mayoría de ads_1 presentó ángulos más cercanos a 180° que ads_2. Por ende, los grupos OH primarios se adsorben con mayor fuerza que los ads_2. Sin embargo, las energías de adsorción indican lo contrario.

La energía de adsorción para ads_1 es mayor que para ads_2 en la etapa inicial de la deshidratación del glicerol sobre una superficie de aluminosilicato (Yun et al., 2016). Estos resultados son diferentes a los calculados en esta investigación, aunque el sitio ácido (Si-(OH)-Al) es similar en ambos catalizadores; cabe recordar que se simuló un sólido y no una superficie, como se señaló en el apartado 4.2.1, por lo que la presencia de grupos silanoles en la superficie puede alterar la fuerza de adsorción. Por esta razón, se puede decir que los grupos OH enlazados al carbono primario se adsorben con mayor intensidad que los grupos OH enlazados al carbono secundario. aunque las energías de adsorción calculadas fueron menores. En referencia a la literatura, el glicerol se ha hallado que el glicerol adsorbido es difícil de convertir y promueve el bloqueo de sitios activos de las zeolitas causando simultáneamente deposición de coque y; por otro lado, cuando el glicerol es adsorbido mediante el grupo OH secundario, la fuerza de adsorción es moderada y favorece la vía de reacción hacia acroleína (Yun et al., 2016).

Con respecto a la ubicación de la adsorción del glicerol, se determinó que los sitios donde los canales de la H-ZSM-5 se interceptan promueven la adsorción del glicerol: Eads_1= -193.07 y

Eads_2= -157.96 (kJ/mol) para T1 y Eads_1= -121.24 y Eads_2= -94.98 (kJ/mol) para T7. Los sitios donde hubo peor adsorción de glicerol fueron los poros debido al pequeño tamaño para acomodar moléculas: Eads_1= -32.21 y Eads_2= -17.76 (kJ/mol) para T12. Para una mejor interpretación de la ubicación del glicerol adsorbido, se elaboró una figura, Figura 9, donde se señalan los puntos resaltados en la Tabla 3. Se pudo apreciar que mejor adsorción de glicerol, puntos verdes en la figura, están a lo largo del canal en zigzag y en la intersección de ambos canales de la zeolita. Mientras tanto, la peor adsorción de glicerol, los puntos rojos de la figura, fue en los poros de la zeolita.

Tabla 3.

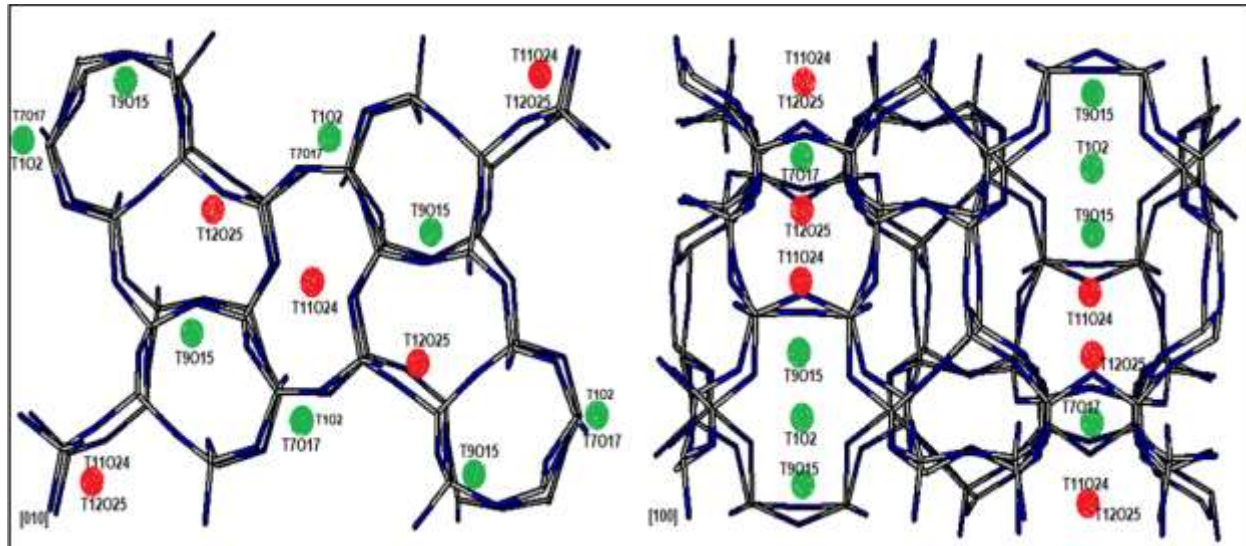
Información sobre la ubicación, energías de adsorción, longitud del puente de hidrogeno formado y ángulo O-H-O.

Ubicación	Modo de adsorción C2	E _{ads} [kJ/mol]	r H(Ze)-O(Gli) [Å]	Θ O(Ze)-H(Ze)-O(Gli) [°]
I	T1	-193.07	1.239	171.2
P	T3	-129.85	1.376	173.9
Z	T9	-127.67	1.395	164.5
R	T2	-124.6	1.387	169.8
I	T7	-121.24	1.241	166.2
P	T8	-95.48	3.830	109.1
Z	T6	-87.14	3.312	97.2
Z	T5	-80.08	1.440	156.3
Z	T10	-78.88	2.395	102.6
Z	T11	-61.44	2.266	112.3
Z	T4	-33.95	1.073	162.6
P	T12	-32.21	1.138	171.1
Ubicación	Modo de adsorción C1	E _{ads} [kJ/mol]	r H(Ze)-O(Gli) [Å]	Θ O(Ze)-H(Ze)-O(Gli) [°]
I	T1	-157.96	1.261	171.0
Z	T9	-131.97	1.473	173.9
I	T7	-94.98	1.336	172.5
Z	T4	-78.47	1.416	177.4
Z	T5	-73.97	1.321	171.6
Z	T10	-73.24	1.327	166.7
R	T2	-72.36	1.741	165.7
P	T8	-67.30	3.596	107.8
Z	T6	-51.72	2.558	73.3
P	T3	-43.04	1.305	174.5
Z	T11	-28.80	1.351	171.4
P	T12	-17.76	1.337	172.8

Nota. r: longitud; Θ: ángulo; Verde: Sitios T donde hay mejor adsorción de glicerol en ambos modos; Rojo: Sitios T donde hay peor adsorción de glicerol en ambos modos. Z: canal en zigzag; R: canal recto; P: poros; I: intersección entre los dos canales.

Figura 9.

Distribución zonal de los puntos resaltados sobre la adsorción de glicerol dentro de la zeolita.



6. Conclusiones

La adsorción de glicerol sobre la zeolita H-ZSM-5 fue estudiada mediante cálculos DFT y espectros FT-IR. Los cálculos DFT ofrecen la ventaja de simular el proceso a nivel molecular para analizar las propiedades de la zeolita y los espectros FT-IR permiten identificar los sitios ácidos presentes en la zeolita mediante una molécula sonda como lo es el glicerol.

En esta investigación, los espectros FT-IR indicaron picos en 3385, 2888 y 1740 cm^{-1} respectivamente, demostrando la interacción de los grupos OH del glicerol con los sitios ácidos Brønsted. Sin embargo, no se presentaron picos en la banda 2300 a 2200 cm^{-1} característicos de los sitios ácidos Lewis, lo que se señala una fuerte afinidad que tiene el glicerol con los sitios de naturaleza Brønsted. Así mismo, en los cálculos DFT se determinó que los sitios ácidos Brønsted ubicados en la intersección de los canales de la zeolita tienen una fuerza de acidez de hasta -193.1 kJ/mol y los sitios ácidos Brønsted ubicados en los poros de la zeolita tienen una baja fuerza de acidez de hasta -17.8 kJ/mol. Por tanto, la geometría está directamente relacionada con la fuerza de acidez de la zeolita.

Referencias

- Aguilera, E. y Sánchez, M., y Ortíz, J. (2013). Adsorbentes para la Deshidratación de Gas Húmedo Dulce: Avances y Tendencias. *Tecnología Química*, 33(1), 59-78. Disponible en: http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2224-61852013000100007
- Ahmed, M., McLeod, M., Nézivar, J., y Giuliani, A. (2010). Fourier transform infrared and near-infrared spectroscopic methods for the detection of toxic Diethylene Glycol (DEG) contaminant in glycerin-based cough syrup. *Journal of Spectroscopy*, 24(6), 601–608. Disponible en: <https://doi.org/10.3233/SPE-2010-0482>
- Armaroli, T., Simon, L., Digne, M., Montanari, T., Bevilacqua, M., Valtchev, V., Patarin, J., y Busca, G. (2006). Effects of Crystal Size and Si/Al Ratio on the Surface Properties of H-ZSM-5 zeolites. *Applied Catalysis A: General*, 306, 78–84. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.03.030>
- Armendáriz, R. R., Fernández, P., y Martins, M. E. (2014). Estudio de la Reacción de Electro-oxidación del Glicerol. *Inv. Jov*, 1(2). Disponible en: <http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/44631>
- Auerbach, S., Carrado, K., y Dutta, P. (s.f.). *Handbook of Zeolite Science and Technology*. Disponible en: https://books.google.com.co/books?hl=es&lr=&id=iIi08k1iF4gC&oi=fnd&pg=PR3&dq=P.Payra,+P.K.+Dutta.+In:+S.M.+Auerbach,+K.A.+Carrado,+P.K.+Dutta,+,+eds,+Handbook+of+Zeolite+Science+and+Technology:+Marcel+Dekker.+New+York,+2003.+Págs.+119&ots=H2oVA_Wji5&sig=CRCW6Gr67Msvjc3W6OudbVXCFtA&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false

Barrer, M. (2009). *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*. Academic Press. Disponible en:

[https://books.google.com.co/books?id=53YSAQAIAAJ&q=Barrer,+R.M.+\(1982\)+Hydrothermal+Chemistry+of+Zeolites.+Academic+Press,+London&dq=Barrer,+R.M.+\(1982\)+Hydrothermal+Chemistry+of+Zeolites.+Academic+Press,+London&hl=es&sa=X&ved=2ahUKEwj6dyG7PnvAhVMEFkFHW](https://books.google.com.co/books?id=53YSAQAIAAJ&q=Barrer,+R.M.+(1982)+Hydrothermal+Chemistry+of+Zeolites.+Academic+Press,+London&dq=Barrer,+R.M.+(1982)+Hydrothermal+Chemistry+of+Zeolites.+Academic+Press,+London&hl=es&sa=X&ved=2ahUKEwj6dyG7PnvAhVMEFkFHW)

Bühler, W., Dinjus, E., Ederer, H., Kruse, A., y Mas, C. (2002). Ionic Reactions and Pyrolysis of Glycerol as Competing Reaction Pathways in Near- and Supercritical Water. *Journal of Supercritical Fluids*, 22(1), 37–53. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(01\)00105-X](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(01)00105-X)

Cabello, C., Rincón, S., y Zepeda, A. (2017). Catalizadores Heterogéneos Utilizados para la Obtención de Biodiesel. *In Afinidad*, 74(577), 51 – 59. Disponible en: <https://www.raco.cat/index.php/afinidad/article/view/320756>

Category:INCAR - Vaspwiki. (s.f.). Disponible en:

<https://www.vasp.at/wiki/index.php/Category:INCAR>

Danish, M., Waseem, M., Fakhar, M., y Rashid, U. (2015). Response Surface Methodology: An Imperative Tool for the Optimized Purification of the Residual Glycerol from Biodiesel Production Process. *Chiang Mai Journal of Science*, 43(X), 1–13. Disponible en : https://www.researchgate.net/publication/299942260_Response_Surface_Methodology_An_Imperative_Tool_for_the_Optimized_Purification_of_the_Residual_Glycerol_from_Biodiesel_Production_Process

Database of Zeolite Structures. (2007). Framework Type MFI. Disponible en: <https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=MFI>

Díaz, M., y Muntaner, A. (1989). *Química Física*. Alhambra S.A. Disponible en:

<https://books.google.com.cu/books?id=pdJRHwbnnndAC&printsec=copyright#v=onepage&q&f=false>

Durán, D. (2011). *Hidrogenolisis de Glicerol a 1,2-Propanodiol con Catalizadores Binarios de Cobre*. Universidad Autónoma de Madrid. Disponible en:

<https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=27923&info=resumen&idioma=SPA>

Estabilidad Química - Chemical Stability - Qaz.Wiki. (s.f.). Recuperado enero 5, 2021.

Disponible en: https://es.qaz.wiki/wiki/Chemical_stability

Farneth, W., y Gorte, R. (1995). Methods for Characterizing Zeolite Acidity. *Chemical Reviews*, 95(3), 615–635. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/cr00035a007>

Fonseca, L., Valdés, D., y Kafarov, V. (2018). *Polimerización de Glicerol: Un Estudio de la Temperatura y Presión de Vacío*. EISI. Disponible en:

http://service.udes.edu.co/eisi_2018/memorias/ponencias/P4.pdf

Ghorbanpour, A., Jeffrey, D., y Grabow, L. (2014). Periodic, vdW-Corrected Density Functional Theory Investigation of the Effect of Al Siting in H-ZSM-5 on Chemisorption Properties and Site-Specific Acidity. *Catalysis Communications*, 52, 98–102. Disponible en :

<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.04.005>

Gounder, R., y Iglesia, E. (2013). The Catalytic Diversity of Zeolites: Confinement and Solvation Effects Within Voids of Molecular Dimensions. *Chemical Communications*, 49(34), 3491–3509. Disponible en : <https://doi.org/10.1039/c3cc40731d>

Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., y Krieg, H. (2010). A Consistent and Accurate ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94

- Elements H-Pu. *Journal of Chemical Physics*, 132(15). Disponible en:
<https://doi.org/10.1063/1.3382344>
<http://e-spacio.uned.es/fez/view/bibliuned:master-Ciencias-CyTQ-Glafuente>
- Jacobs, P., y Von Ballmoos, R. (1982). Framework hydroxyl groups of H-ZSM-5 zeolites. *Journal of Physical Chemistry*, 86(15), 3050–3052. Disponible en:
<https://doi.org/10.1021/j100212a046>
- Janos, N., Pierre, B., Hannus, I., y Imre, K. (1998). *Synthesis, Characterization and Use of Zeolitic Microporous Materials*. DecaGen Ltd. Disponible en:
<https://researchportal.unamur.be/en/publications/synthesis-characterization-and-use-of-zeolitic-microporous-materi>
- Jin, F., y Li, Y. (2009). A FTIR and TPD examination of the distributive properties of acid sites on ZSM-5 zeolite with pyridine as a probe molecule. *Catalysis Today*, 145(1–2), 101–107. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.06.007>
- Jiri, C., Van Bekkum, H., Corma, A., y Schueth, F. (2007). Introduction to Zeolite Molecular Sieves, 168(3). Disponible en: <https://www.elsevier.com/books/introduction-to-zeolite-molecular-sieves/cejka/978-0-444-53063-9>
- Kaur, J., Sarma, A. K., Jha, M., y Gera, P. (2020). Valorisation of Crude Glycerol to Value-Added Products: Perspectives of Process Technology, Economics and Environmental Issues. In *Biotechnology Reports*, 27. *Biotechnology Reports*. Disponible en:
<https://doi.org/10.1016/j.btre.2020.e00487>
- Kongpatpanich, K., Nanok, T., Boekfa, B., Probst, M., y Limtrakul, J. (2011). Structures and Reaction Mechanisms of Glycerol Dehydration Over H-ZSM-5 Zeolite: A Density

- Functional Theory Study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(14), 6462–6470.
Disponible en: <https://doi.org/10.1039/c0cp01720e>
- Lafuente, G. (2017). *Glicerol: Síntesis y Aplicaciones*. [Tesis de Maestría]. Universidad Nacional de Educación a Distancia. Disponible en:
- Lee, J. G. (2012). *Computational Materials Science* (p. 137). CRC Press. Disponible en:
<http://library1.nida.ac.th/termpaper6/sd/2554/19755.pdf>
- Machado, M., Pérez, J., Sastre, E., Cardoso, D., y De Guereño, A. (2000). Selective Synthesis of Glycerol Monolaurate with Zeolitic Molecular Sieves. *Applied Catalysis A: General*, 203(2), 321–328. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00493-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00493-2)
- Molinero, L. (2013). *Producción de Monoglicéridos por Esterificación de Glicerina con Ácidos Cinámico y P-Metoxicinámico*. [Tesis Doctoral] Universidad Complutense de Madrid.
Disponible en: <https://eprints.ucm.es/id/eprint/18041/1/T34217.pdf>
- Nimlos, M., Blanksby, S., Qian, X., Himmel, M., y Johnson, D. (2006). Mechanisms of Glycerol Dehydration. *Journal of Physical Chemistry A*, 110(18), 6145–6156. Disponible en:
<https://doi.org/10.1021/jp060597q>
- Nordone, A., Matherly, R., Bonnivier, B., Doane, R., Caravello, H., Paakonon, S., y Parent, R. (1996). The Mobility and Degradation of Acrolein in Agricultural Canals Treated with Magnacide H Herbicide. *Chemosphere*, 32(5), 807–814. Disponible en:
[https://doi.org/10.1016/0045-6535\(95\)00371-1](https://doi.org/10.1016/0045-6535(95)00371-1)
- Palčić, A., y Valtchev, V. (2020). Analysis and Control of Acid Sites in Zeolites. *Applied Catalysis A: General*, 606. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117795>

- Pelmenschikov, A., Van Santen, R., Jänchen, J., y Meijer, E. (1993). CD3CN as a Probe of Lewis and Bronsted Acidity of Zeolites. *Journal of Physical Chemistry*, 97(42), 11071–11074. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/j100144a028>
- Perspectivas Agrícolas 2020 – 2029. (s.f.) Latest Edition. Disponible en : <https://doi.org/10.1787/a0848ac0-es>
- Ramayya, S., Brittain, A., DeAlmeida, C., Mok, W., y Antal, M. (1987). Acid-Catalysed Dehydration of Alcohols in Supercritical Water. *Fuel*, 66(10), 1364–1371. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(87\)90183-9](https://doi.org/10.1016/0016-2361(87)90183-9)
- Redondo, A., y Hay, P. J. (1993). Quantum Chemical Studies of Acid Sites in Zeolite ZSM-5. *Journal of Physical Chemistry*, 97(45), 11754–11761. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/j100147a031>
- Schifter, I., y Bosch, P. (1988). La zeolita: Una Piedra que Hierve. Disponible en: [https://books.google.com.co/books?hl=es&lr=&id=kSRkCgAAQBAJ&oi=fnd&pg=PT3&dq=Bosch,+P.+y+Schifter,+I.+\(1997\).+La+zeolita+una+piedra+que+hierve.+Fondo+de+Cultura+Económica+de+México.+73+p.&ots=fIZXvy17fN&sig=PHDjenGsyAJQ7yPSkKntBPB2F3I#v=onepage&q&f=false](https://books.google.com.co/books?hl=es&lr=&id=kSRkCgAAQBAJ&oi=fnd&pg=PT3&dq=Bosch,+P.+y+Schifter,+I.+(1997).+La+zeolita+una+piedra+que+hierve.+Fondo+de+Cultura+Económica+de+México.+73+p.&ots=fIZXvy17fN&sig=PHDjenGsyAJQ7yPSkKntBPB2F3I#v=onepage&q&f=false)
- Steiner, T. (2002). The hydrogen bond in the solid state. In *Angewandte Chemie - International Edition*. 41(1), 48–76. Disponible en : [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020104\)41:1<48:AID-ANIE48>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020104)41:1<48:AID-ANIE48>3.0.CO;2-U)
- Tavolaro, A., y Drioli, E. (1999). Zeolite Membranes. *Advanced Materials*, 11(12), 975–996. Disponible en : [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199908\)11:12<975:AID-ADMA975>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199908)11:12<975:AID-ADMA975>3.0.CO;2-0)

- Van Koningsveld, H., Jansen, J., y Van Bekkum, H. (1990). The Monoclinic Framework Structure of Zeolite H-ZSM-5. Comparison with the Orthorhombic Framework of As-Synthesized ZSM-5. *Zeolites*, 10(4), 235–242. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(94\)90134-1](https://doi.org/10.1016/0144-2449(94)90134-1)
- Vivek, N., Sindhu, R., Madhavan, A., Anju, A., Castro, E., Faraco, V., Pandey, A., y Binod, P. (2017). Recent Advances in the Production of Value-Added Chemicals and Lipids Utilizing Biodiesel Industry Generated Crude Glycerol as a Substrate – Metabolic Aspects, Challenges and Possibilities: An overview. In *Bioresource Technology*. 239, 507–517. Elsevier Ltd. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.05.056>
- Weitkamp, J. (1989). An Introduction to Zeolite Molecular Sieves. *Applied Catalysis*, 52(2), 29 – 50. Disponible en : [https://doi.org/10.1016/s0166-9834\(00\)80817-9](https://doi.org/10.1016/s0166-9834(00)80817-9)
- Xing, B., Ma, J., Li, R., y Jiao, H. (2017). Location, Distribution and Acidity of Al Substitution in ZSM-5 with Different Si/Al Ratios-a Periodic DFT Computation. *Catalysis Science and Technology*, 7(23), 5694–5708. Disponible en: <https://doi.org/10.1039/c7cy01639e>
- Yang, F., Hanna, M. A., y Sun, R. (2012). Value-Added uses for Crude Glycerol--a Byproduct of Biodiesel Production. *Biotechnology for Biofuels*, 5(1), 1 - 10. Disponible en: <https://doi.org/10.1186/1754-6834-5-13>
- Yoda, E., y Ootawa, A. (2009). Dehydration of glycerol on H-MFI zeolite investigated by FT-IR. *Applied Catalysis A: General*, 360(1), 66–70. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.03.009>
- Yun, D., Yun, Y., Kim, T., Park, H., Lee, J., Han, J., y Yi, J. (2016). Mechanistic Study of Glycerol Dehydration on Brønsted Acidic Amorphous Aluminosilicate. *Journal of*

Catalysis A : General, 341, 33–43. Disponible en :

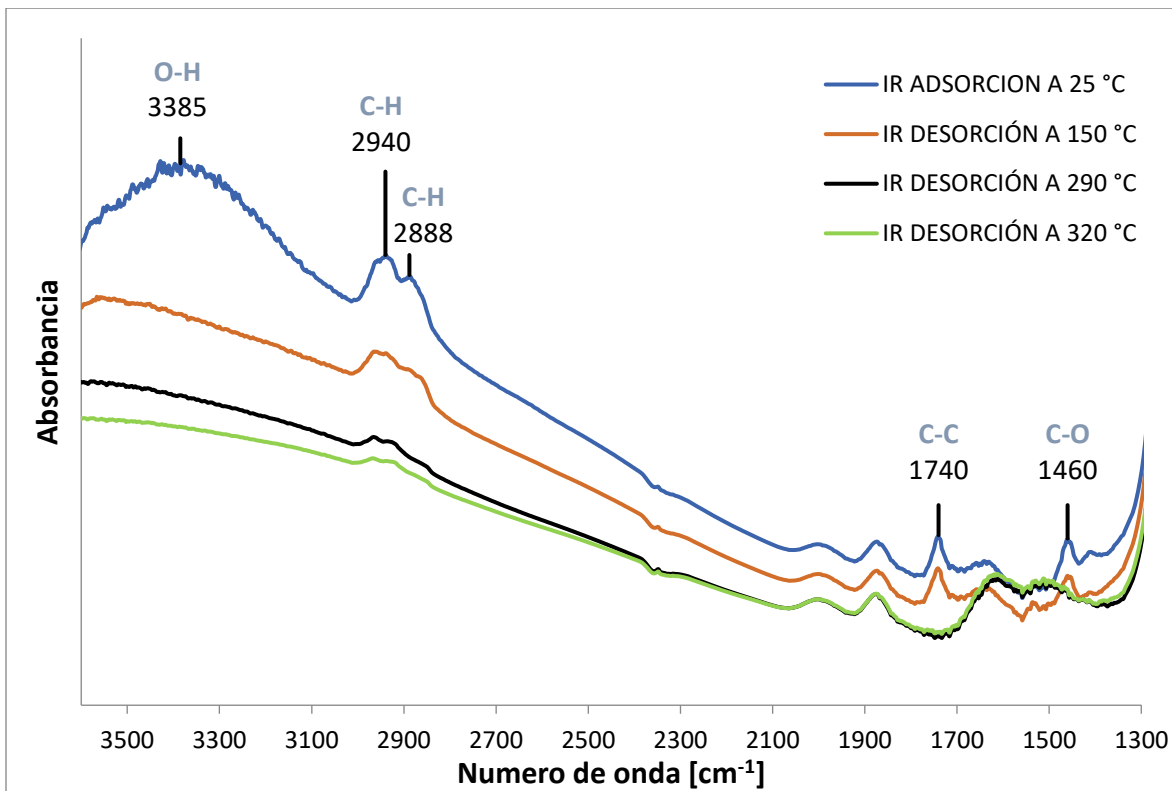
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.06.010>

Zhang, N., Liu, C., Ma, J., Li, R., y Jiao, H. (2019). Determining the Structures, Acidity and Adsorption Properties of Al Substituted HZSM-5. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(34), 18758–18768. Disponible en: <https://doi.org/10.1039/c9cp04050a>

Apéndices

Apéndice A.

FT-IR de las desorciones que se realizaron a distintas temperaturas.



Apéndice B.

Tabla de las energías de sustitución con su respectiva ubicación dentro de la zeolita H-ZSM-5.

Ubicación	Sitio T	Esus [kJ/mol]
Z	T4O12	0.00
Z	T10O24	18.76
Z	T11O24	23.39
Z	T5O12	29.33
I	T7O17	29.99
R	T11O25	30.00
P	T3O8	31.49
Z	T4O9	31.98
Z	T7O11	32.26
Z	T6O15	32.35
R	T2O5	34.13
P	T8O20	34.62
Z	T4O11	34.77
Z	T9O15	34.96
Z	T10O3	36.65
I	T3O5	36.92
P	T3O9	37.31
P	T10O22	38.18
I	T1O2	38.60
Z	T1O3	38.63
P	T4O4	38.78
Z	T2O7	40.66
P	T12O25	40.96
R	T8O19	41.30
R	T3O10	41.58
R	T7O16	46.68
Z	T5O13	48.72
P	T9O21	49.52
I	T2O2	49.70
P	T1O4	50.75
I	T1O1	51.37
P	T2O6	52.37
R	T9O19	52.66
P	T9O22	54.16
R	T8O17	54.93
Z	T12O26	56.14
R	T5O14	58.09
I	T6O13	60.17
Z	T6O7	60.25
P	T11O14	60.90
R	T11O16	61.10
R	T6O10	62.61
I	T5O1	62.90
P	T8O6	63.42
P	T7O18	67.02
P	T10O23	69.66
P	T12O20	74.50
I	T12O8	79.73

Nota. Z: canal en zigzag; R: canal recto; P: poros; I: intersección entre los dos canales.

Apéndice C.

Resumen de las cantidades geométricas calculadas para los 48 sitios T de la H-ZSM-5.

Sitio T	r(O-H)cal	r(O-H)lit	r(Al-O)cal	r(Al-O)lit	r(Si-O)cal	r(Si-O)lit	Θ(H-O-Al)cal	Θ(H-O-Al)lit
T1O4	1.04	0.94	1.92	1.89	1.68	1.71	100.2	104.4
T1O3	0.98	0.95	1.90	1.79	1.70	1.69	117.6	112.4
T1O2	0.97	0.94	1.89	1.8	1.70	1.69	118.8	116.2
T1O1	0.98	0.94	1.87	1.77	1.70	1.68	113.3	116.9
T2O6	1.02	0.94	1.89	1.84	1.68	1.71	100.1	108.7
T2O7	1.00	0.95	1.90	1.81	1.69	1.71	106.0	112.7
T2O2	0.97	0.95	1.88	1.78	1.70	1.67	121.5	114.8
T2O5	1.03	0.94	1.86	1.78	1.68	1.67	105.5	116.6
T3O9	1.01	0.94	1.91	1.84	1.71	1.7	105.6	109.2
T3O10	1.02	0.95	1.87	1.81	1.69	1.7	103.1	110
T3O5	0.99	0.94	1.91	1.77	1.68	1.67	96.4	115.9
T3O8	1.01	0.94	1.87	1.78	1.67	1.68	114.3	116.6
T4O9	1.00	0.94	1.91	1.82	1.70	1.71	104.3	107.8
T4O4	1.02	0.94	1.90	1.84	1.69	1.72	101.4	107.4
T4O12	1.01	0.95	1.89	1.78	1.68	1.69	112.8	113.6
T4O11	0.98	0.95	1.91	1.8	1.72	1.69	114.9	114
T5O12	1.01	0.95	1.87	1.82	1.69	1.69	120.7	112
T5O14	1.00	0.94	1.90	1.84	1.69	1.71	105.7	110.8
T5O13	1.01	0.94	1.86	1.77	1.67	1.68	103.4	117.3
T5O1	0.98	0.95	1.89	1.78	1.68	1.67	108.6	116.4
T6O10	1.01	0.95	1.93	1.83	1.69	1.7	103.7	105.7
T6O7	0.99	0.95	1.88	1.84	1.71	1.7	108.2	108.4
T6O13	0.98	0.94	1.86	1.77	1.69	1.68	104.2	116.2
T6O15	0.99	0.94	1.87	1.78	1.69	1.68	126.9	118
T7O17	0.99	0.95	1.90	1.8	1.70	1.68	109.7	112.4
T7O18	0.98	0.95	1.91	1.78	1.71	1.68	106.4	120.2
T7O11	0.98	0.95	1.94	1.8	1.70	1.68	110.7	114.6
T7O16	0.99	0.94	1.90	1.8	1.69	1.68	104.5	116.7
T8O6	1.01	0.95	1.86	1.79	1.69	1.68	111.9	107.9
T8O20	1.00	0.94	1.87	1.83	1.69	1.71	111.9	107.8
T8O17	0.99	0.95	1.89	1.79	1.70	1.68	112.4	111.9
T8O19	1.00	0.95	1.87	1.79	1.68	1.68	107.9	118.2
T9O19	1.00	0.95	1.86	1.81	1.69	1.68	116.5	111.4
T9O22	1.00	0.94	1.90	1.87	1.71	1.72	115.4	112.4
T9O15	0.98	0.94	1.87	1.77	1.69	1.68	118.1	116.8
T9O21	1.00	0.95	1.86	1.78	1.67	1.68	107.6	113.8
T10O24	1.01	0.95	1.87	1.82	1.69	1.7	117.4	107.8
T10O3	0.98	0.95	1.89	1.79	1.70	1.68	111.6	114.4
T10O22	1.00	0.94	1.92	1.85	1.70	1.72	114.6	110.7
T10O23	0.98	0.94	1.88	1.8	1.69	1.68	107.7	115.3
T11O14	0.99	0.94	1.90	1.82	1.71	1.71	105.9	109.7
T11O24	1.01	0.95	1.89	1.83	1.69	1.69	117.4	109.4
T11O25	1.00	0.95	1.85	1.79	1.69	1.69	118.5	114.9
T11O16	0.98	0.95	1.88	1.79	1.70	1.69	112.9	119.5
T12O20	1.01	0.94	1.88	1.87	1.69	1.7	103.7	104.4
T12O25	1.01	0.95	1.88	1.8	1.68	1.69	108.0	111.6
T12O26	0.97	0.94	1.86	1.77	1.68	1.68	116.6	116.5
T12O8	0.98	0.95	1.85	1.78	1.70	1.68	108.6	114.3

Nota. cal: calculadas; lit: literatura; r: longitud [Å]; Θ: ángulo [°].

Apéndice D.

Información sobre los enlaces O-H de la zeolita antes y después de la adsorción; puentes de hidrogeno formados por el glicerol y el sitio Brønsted; ángulos formados mediante la adsorción del glicerol, respectivamente.

Sitios T	r O-H(Ze) Å	r O-H(ZeAds) Å	r H(Ze)-O(Gli) Å	Θ O(Ze)-H(Ze)-O(Gli)
T4O12_2	1.01	1.47	1.07	162.6
T4O12_1	1.01	1.09	1.42	177.4
T10O24_2	1.01	1.01	2.39	102.6
T10O24_1	1.01	1.10	1.33	166.7
T11O24_2	1.01	1.00	2.27	112.3
T11O24_1	1.01	1.10	1.35	171.4
T5O12_2	1.01	1.08	1.44	156.3
T5O12_1	1.01	1.11	1.32	171.6
T7O17_2	0.99	1.17	1.24	166.2
T7O17_1	0.99	1.11	1.34	172.5
T3O8_2	1.01	1.09	1.38	173.9
T3O8_1	1.01	1.15	1.30	174.5
T6O15_2	0.99	0.99	3.31	97.2
T6O15_1	0.99	1.01	2.56	73.3
T2O5_2	1.03	1.10	1.39	169.8
T2O5_1	1.03	1.03	1.74	165.7
T8O20_2	1.00	1.01	3.83	109.1
T8O20_1	1.00	1.01	3.60	107.8
T9O15_2	0.98	1.09	1.40	164.5
T9O15_1	0.98	1.07	1.47	173.9
T1O2_2	0.97	1.19	1.24	171.2
T1O2_1	0.97	1.15	1.26	171.0
T12O25_2	1.01	1.29	1.14	171.1
T12O25_1	1.01	1.12	1.34	172.8

Nota. r: longitud. Θ: ángulo.

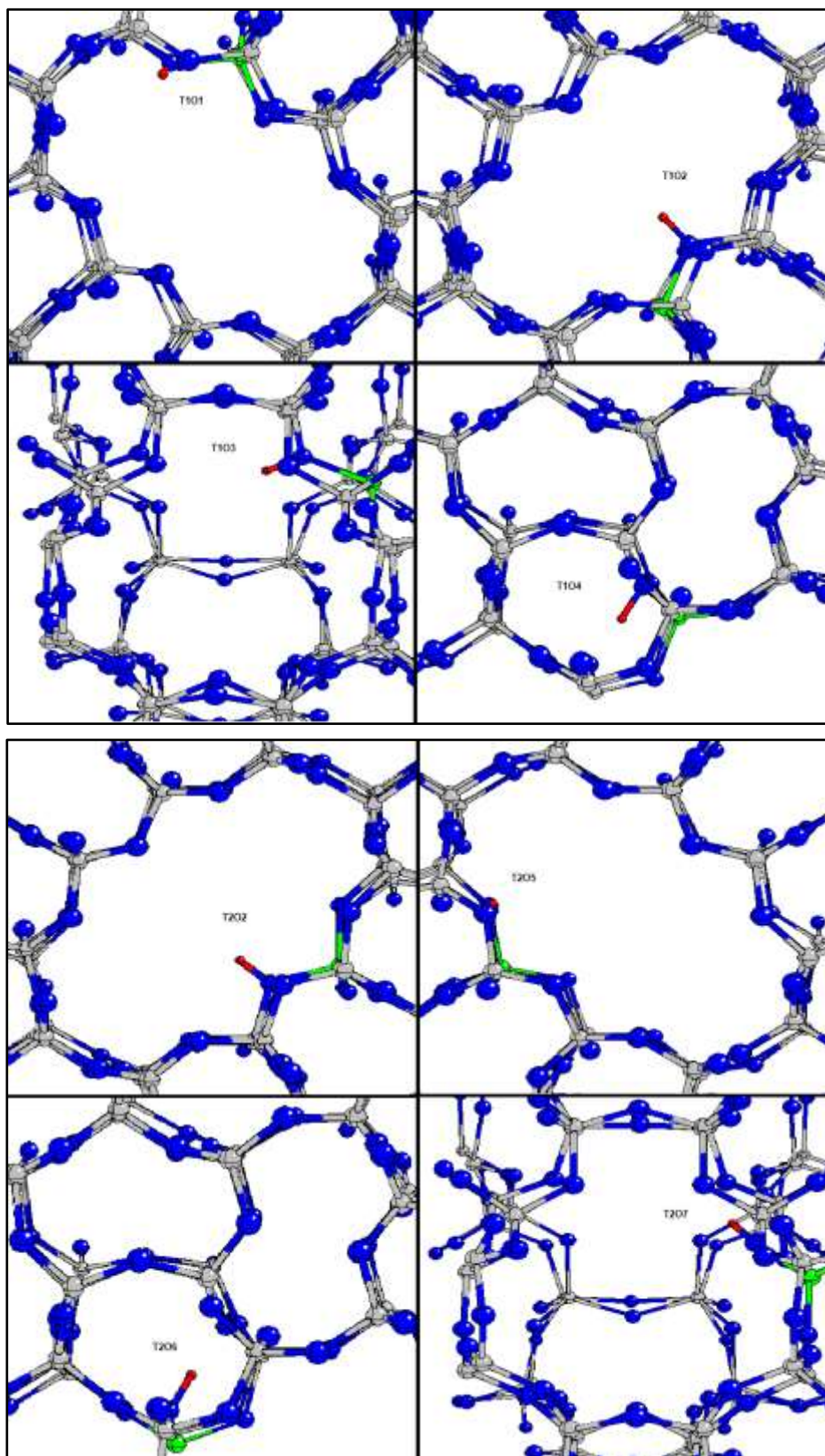
Apéndice E.

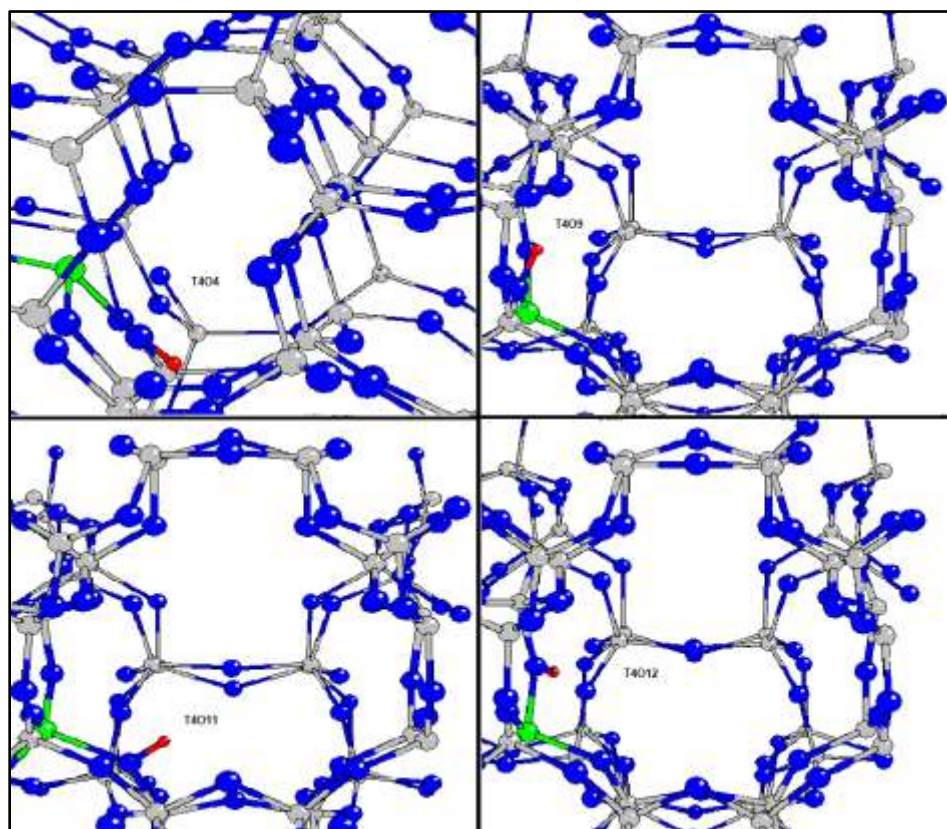
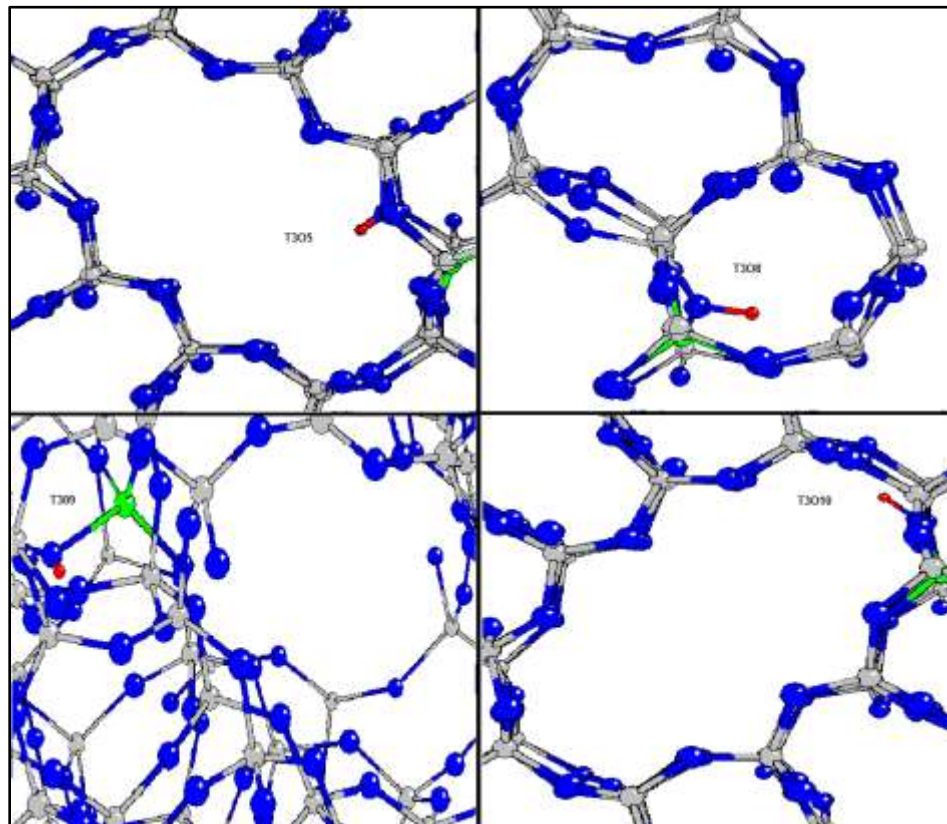
Energías de adsorción del glicerol.

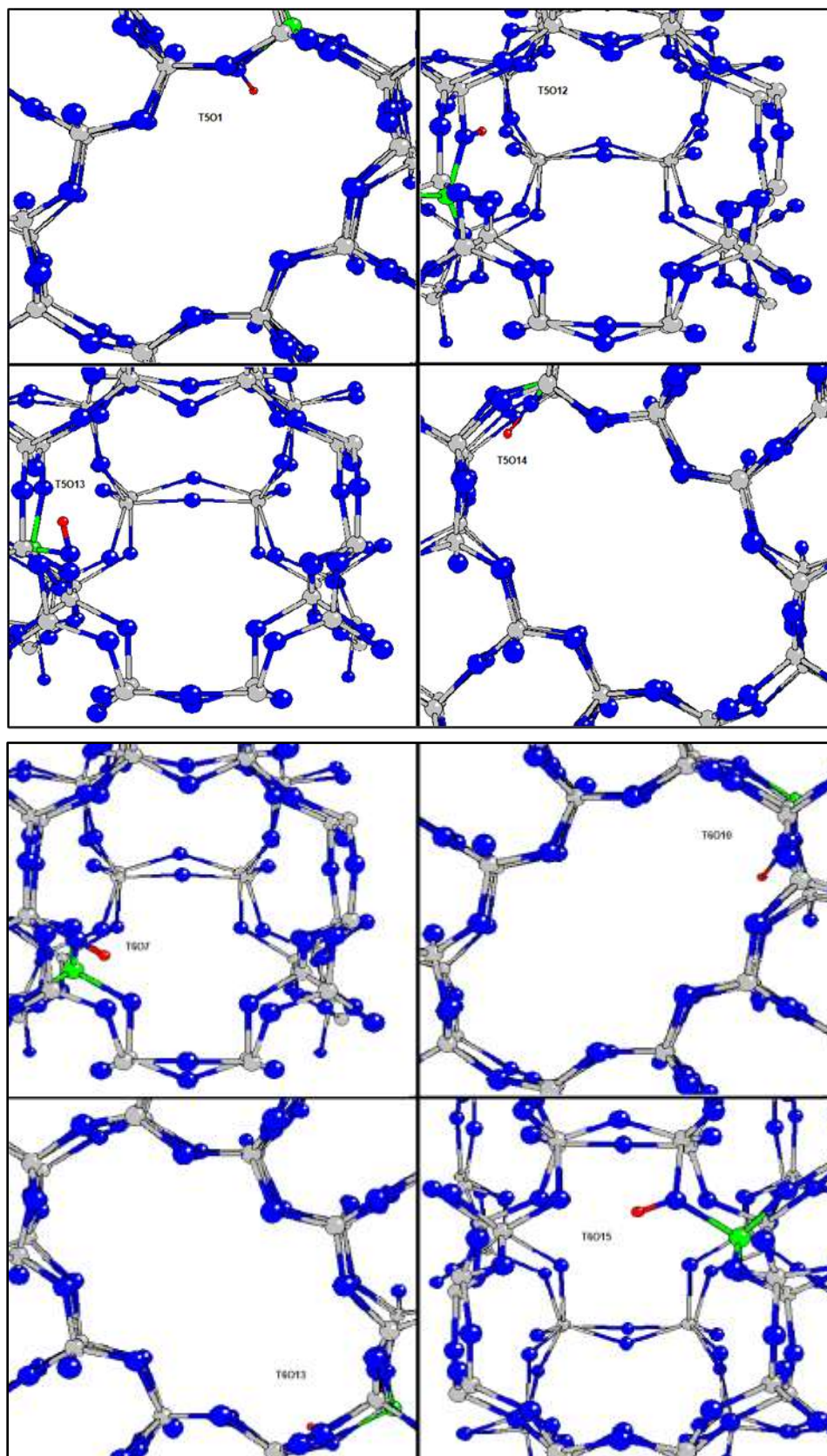
Sitio T	Energía de adsorción [kJ/mol]
T4O12_2	-33.95
T4O12_1	-78.47
T10O24_2	-78.88
T10O24_1	-73.24
T11O24_2	-61.44
T11O24_1	-28.80
T5O12_2	-80.08
T5O12_1	-73.97
T7O17_2	-121.24
T7O17_1	-94.98
T3O8_2	-129.85
T3O8_1	-43.04
T6O15_2	-87.14
T6O15_1	-51.72
T2O5_2	-124.60
T2O5_1	-72.36
T8O20_2	-95.48
T8O20_1	-67.30
T9O15_2	-127.67
T9O15_1	-131.97
T1O2_2	-193.07
T1O2_1	-157.96
T12O25_2	-32.21
T12O25_1	-17.76

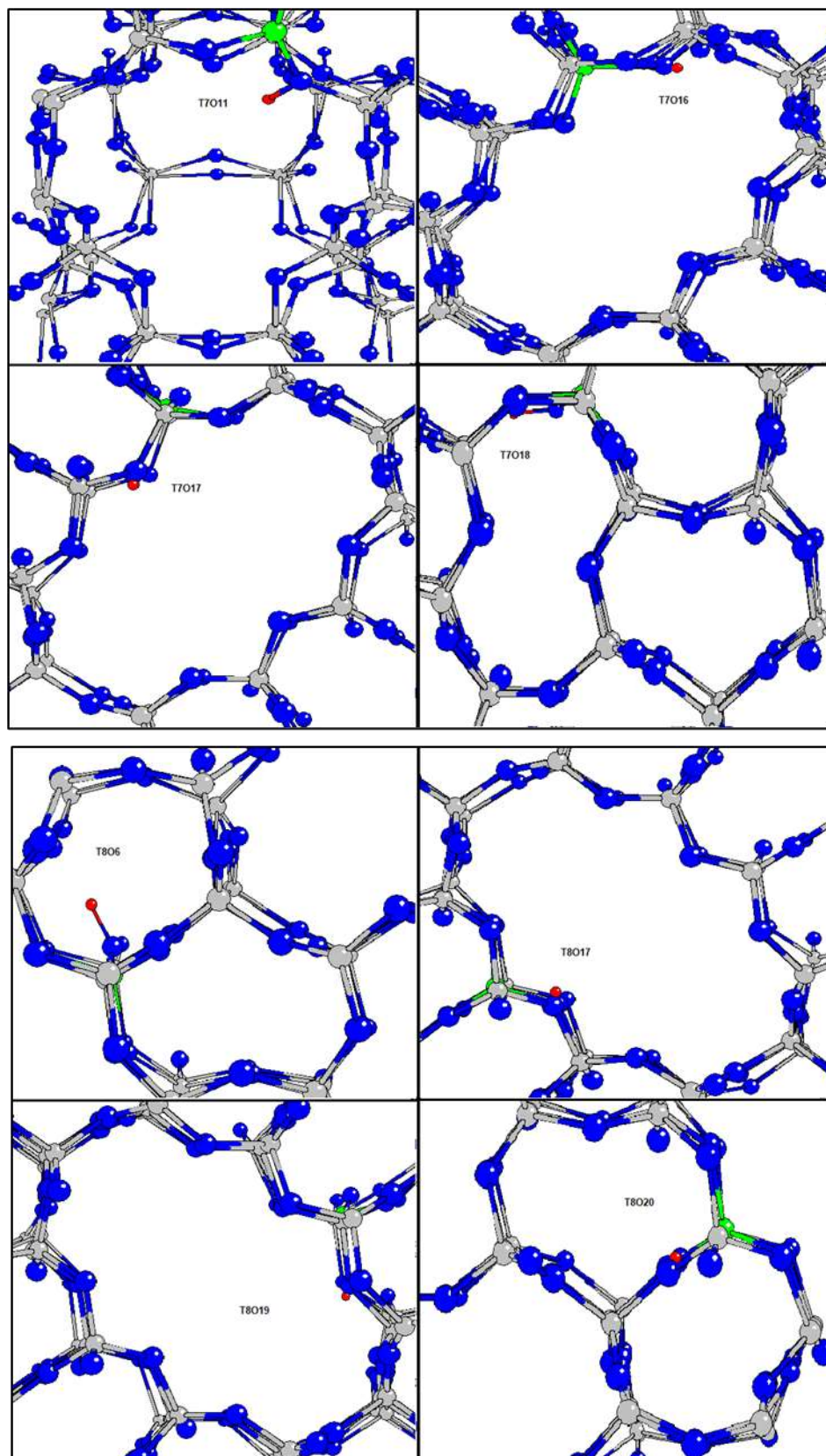
Apéndice F.

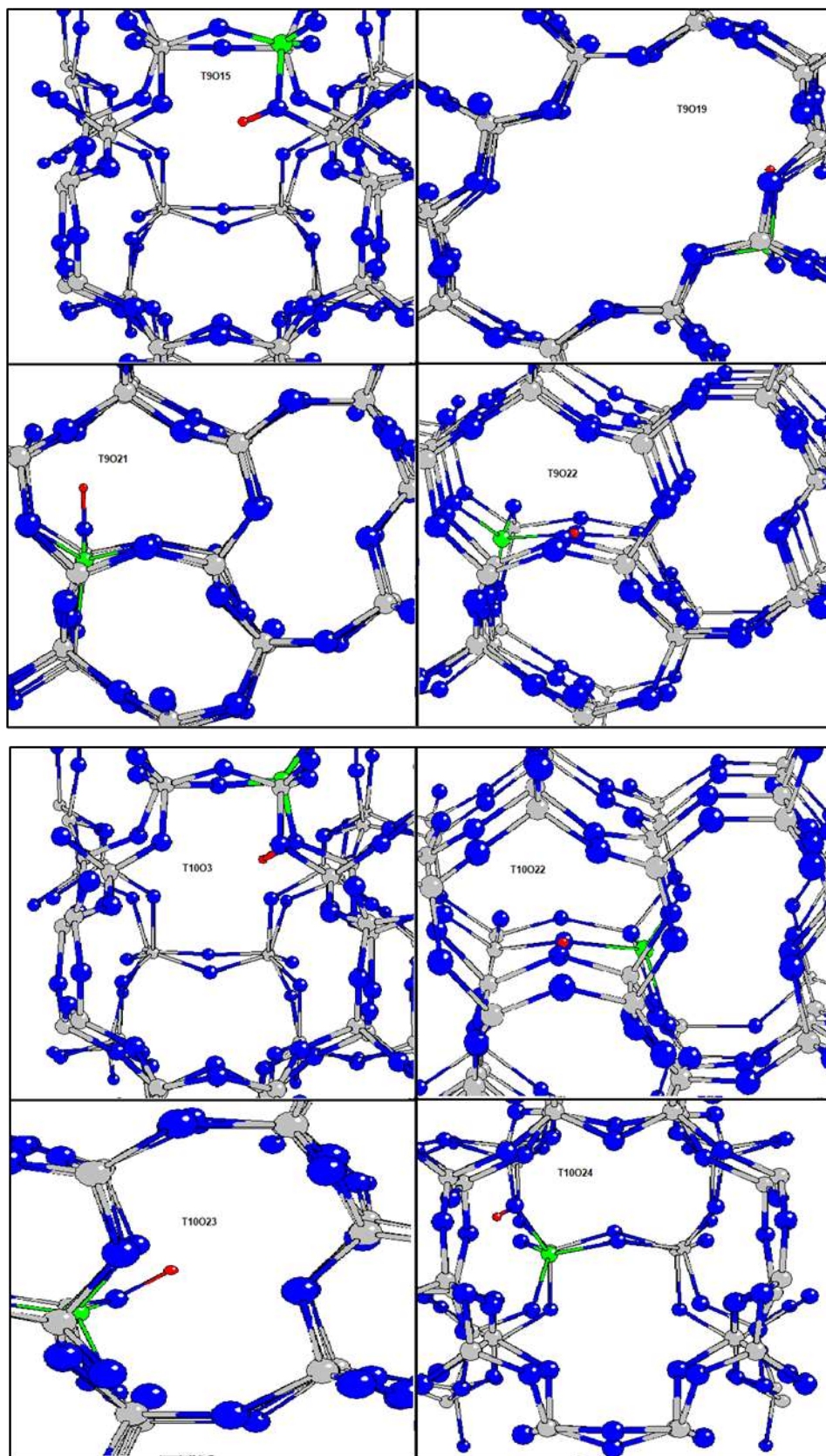
Figuras de las 48 sustituciones para cada sitio T de la zeolita H-ZSM-5.

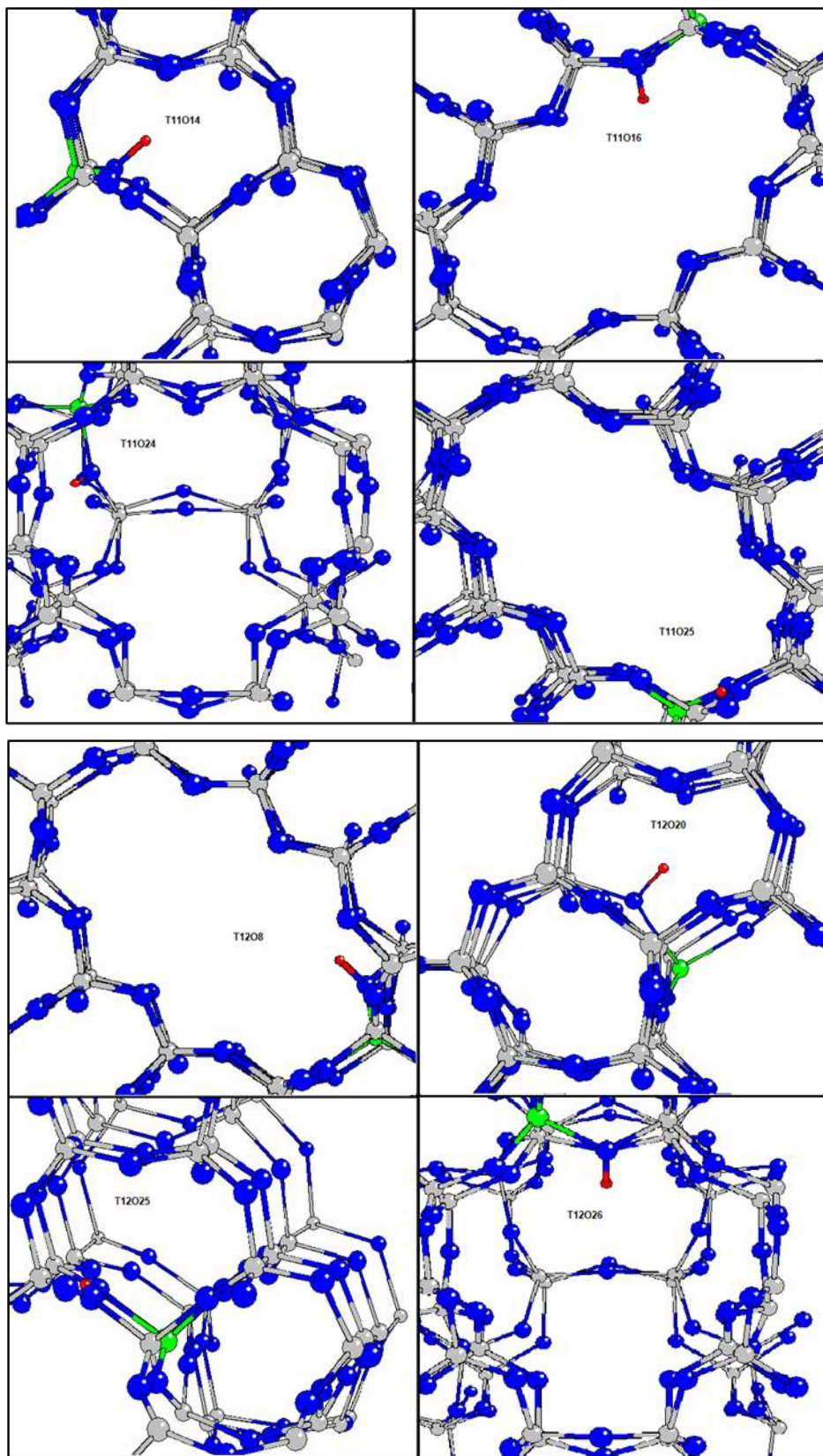












Apéndice G.

Figuras de las 24 adsorciones del glicerol sobre una zeolita H-ZSM-5.

