

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

Simulación Computacional de la Catálisis de Oxidación de Hollín



Prof. Patrocinante: Dr. Ljubisa Radovic.

Dr. Romel Jiménez.

Prof. Comisión: Dr. Diógenes Melo.

Germán Ariel Retamal Soto

Informe de Memoria de Título para optar al Título de

Ingeniero Civil Químico

Concepción, Abril de 2010

Sumario

La generación de hollín, contaminante de alta preocupación actual, es producto de la combustión incompleta de compuestos orgánicos, tales como derivados del petróleo, madera o carbón mineral. Lo anterior incentiva un estudio más profundo de las reacciones químicas que se llevan a cabo durante este proceso, para lograr evitar su acumulación en la atmósfera. Tanto a nivel teórico como experimental interesa comprender con mucho mayor detalle cómo ocurre la generación y destrucción de este material, cuyas características son bien conocidas. Se analizan moléculas representativas de hollín, a partir de moléculas poliaromáticas, con el objetivo de estudiar los mecanismos de las reacciones fundamentales de su oxidación: adsorción del reactivo (O_2) en los sitios activos y desorción de productos (CO_2 y/o CO).

El análisis de las reacciones es realizado sobre grafeno que se supone representa la 'molécula' típica del producto implicado en la combustión del hollín. Radovic y Bockrath [1] proponen dos tipos de sitios activos para los bordes de grafeno: tipo carbeno en terminaciones 'zigzag' y tipo carbino en terminaciones 'armchair'. En el presente trabajo se analizan sólo sitios de tipo zigzag.

Se utilizó el software Gaussian® (Apéndice C) para realizar la optimización de geometría de las moléculas prototípicas y calcular sus propiedades termoquímicas y cinéticas. Se ha analizado el efecto de adición de un elemento alcalino a estas moléculas, simulando así su actividad catalítica. El objetivo principal ha sido estudiar el efecto catalítico de cada uno de los elementos alcalinos de tipo C-O-M (donde M representa H, Li, Na o K), además de efectuar la comparación con el grafeno no catalizado. Los resultados indican que el efecto de K es modificar la energía de activación para la generación de CO_2 , propia de este tipo de sitios (zigzag). A su vez Na y Li presentan afinidades termodinámicas similares (comparando la energía libre de Gibbs de la reacción de oxidación entre los grafenos no catalizados y los que poseen álcalis en su estructura molecular). La presencia de grupos funcionales en la superficie del hollín modifica de manera importante la reactividad de los sitios activos, así por ejemplo, la energía de activación para $C_{27}H_{11}OH$ es de 47.5 (kcal/mol) frente a $C_{27}H_{11}OK$ que es de 30.7 (kcal/mol). Con respecto a la energía libre de Gibbs para $C_{27}H_{12}$ es de -69.7 (kcal/mol) y para $C_{27}H_{11}OLi$ es de -91.0 (kcal/mol), observándose que la adsorción de O_2 es más espontánea y rápida en presencia de alcalinos sobre la superficie de grafenos. Se comparó este estudio con el realizado por Chen y Yang [2] encontrándose diferencias en resultados obtenidos y métodos trabajados, principalmente referidos a la influencia de potasio en la superficie del carbón y a los valores de la constante cinética para los distintos grafenos propuesto (ver Sección 4.1). A su vez se hicieron comparaciones con

estudios de fenolatos utilizando el mismo método que Kremer y Schleyer [3], encontrando una gran diferencia energética en el estado fundamental que presentan estos autores para el fenolato de potasio, dando a entender que el valor encontrado fue erróneo, además de presentar un solo estado fundamental, a diferencia de los 2 encontrados en este informe. Estos se muestran en el Apéndice A, junto con valores comparativos de longitudes de enlace y valores energéticos.

