

Simulaci3n molecular de la adsorci3n de hidrocarburos en zeolitas con cationes de intercambio

Resumen: Hemos utilizado técnicas avanzadas de simulaci3n molecular para analizar la influencia de los cationes de intercambio sobre la adsorci3n de hidrocarburos en zeolitas. Para ello ha sido necesario desarrollar técnicas de simulaci3n eficaces, modelos realistas para zeolitas e hidrocarburos y nuevos campos de fuerza que proporcionan las interacciones entre los distintos átomos. La combinaci3n de estos factores ha permitido reproducir con precisi3n los datos experimentales existentes, predecir la adsorci3n de hidrocarburos en nuevos sistemas y finalmente analizar la influencia que el tipo de estructura y la densidad, distribuci3n y tipo de cati3n de intercambio ejerce sobre la adsorci3n en zeolitas.

Se han utilizado técnicas avanzadas de simulaci3n molecular para analizar la influencia que tienen los cationes de intercambio sobre la adsorci3n de hidrocarburos en distintas estructuras zeolíticas. Para poder realizar este estudio ha sido necesario desarrollar técnicas de simulaci3n eficaces, modelos *realistas* para zeolitas e hidrocarburos y nuevos campos de fuerza que proporcionan las interacciones entre los distintos átomos. La combinaci3n adecuada de estos tres factores nos ha permitido reproducir con exactitud los datos experimentales existentes, predecir la adsorci3n de hidrocarburos en nuevos sistemas y finalmente analizar la influencia que el tipo de estructura y la densidad, distribuci3n y tipo de cati3n de intercambio ejerce sobre la adsorci3n en zeolitas.



Sofía Calero

Departamento de Ciencias Ambientales. Universidad Pablo Olavide - Sevilla
scaldia@upo.es

Existen más de cien estructuras zeolíticas entre naturales y sintéticas. Estas estructuras se pueden clasificar, por ejemplo, en funci3n del tamaño de poro o en funci3n de la orientaci3n y el tipo de canales y cavidades que presenten. Tres de las estructuras que más se utilizan a nivel industrial son las faujasitas (FAU), mordenitas (MOR) y las de tipo MFI. Las zeolitas tipo FAU son de poro grande formando cavi-

dades casi esféricas de unos 12   de diámetro interconectadas por *ventanas* de 7.2  . Su estructura se muestra en la Figura 1a. Las faujasitas reciben el nombre de tipo X o Y según el contenido de aluminio de la celda unidad. Las faujasitas con densidad de aluminio entre 96 y 77 Al/celda unidad serán de tipo X y aquellas con densidades menores de Al son tipo Y. Los cationes de intercambio se introducen para compensar el defecto de carga generado por las sustituciones de átomos de Si por átomos de Al. En consecuencia, el número de cationes de intercambio es superior en las faujasitas tipo X. Las zeolitas MOR están formadas fundamentalmente por canales paralelos como se muestra en la Figura 1b. Estos canales presentan además aberturas con poros pequeños fáciles de bloquear por materiales ajenos a la estructura -como los cationes de intercambio. Estas aberturas laterales influirán por tanto en la adsorci3n de moléculas pequeñas tales como metano, etano o propano. Las zeolitas tipo MFI presentan un tamaño de poro intermedio. Están formadas por dos sistemas de canales perpendiculares -rectos y en zig-zag- que se cortan como muestra la Figura 1c. Las zeolitas tipo MOR y las tipo MFI contienen entre 0 y 8 átomos de aluminio por celda unidad.

1. Introducci3n

Las zeolitas son materiales cristalinos microporosos muy utilizados a nivel industrial en procesos de adsorci3n, separaci3n de gases, catálisis e intercambio de iones¹⁻⁴. Su estructura se basa en tetraedros covalentes TO_4 en los que el átomo T suele ser Si o Al. Los tetraedros se unen por los átomos de oxígeno formando una red tridimensional con canales y cavidades lo suficientemente grandes como para albergar cationes y moléculas de pequeño tamaño tales como agua o hidrocarburos⁵. La sustituci3n isom3rfica de átomos de silicio por átomos de aluminio genera un exceso de carga negativa que le confiere a la zeolita una elevada capacidad de intercambio cati3nico. La regla de L wenstein establece que en una estructura zeolítica no pueden haber uniones Al-O-Al (es decir, dos tetraedros $[AlO_4]$ vecinos). Por tanto, el valor mínimo de la relaci3n Si/Al es 1. Una relaci3n Si/Al baja implica un elevado número de cationes (o protones) en los poros de la zeolita que originan fuertes campos electrostáticos locales e interaccionan fuertemente con los adsorbatos más polares. El intercambio i3nico en las zeolitas depende de la naturaleza del cati3n (tipo, tamaño y carga), de la temperatura, de la concentraci3n de especies cati3nicas en disoluci3n, del tipo de ani3n asociado a la disoluci3n cati3nica, del disolvente y de las características estructurales de la zeolita.

FIGURA 1

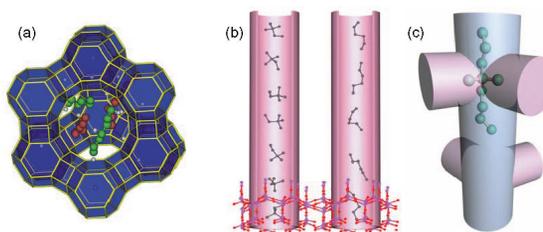


Figura 1. Estructura cristalina de las zeolitas: (a) tipo FAU, (b) tipo MOR y (c) tipo MFI.

La presencia de cationes en la zeolita viene acompañada de alteraciones en su estabilidad y en sus propiedades. Afecta por ejemplo a la adsorción, la selectividad, la actividad catalítica y en algunos casos incluso al tamaño de poro y a una mayor o menor apertura del mismo. En este artículo se analiza el efecto de los cationes en la adsorción de hidrocarburos utilizando técnicas avanzadas de simulación molecular. La simulación molecular nos permite entender cada vez mejor las relaciones entre las propiedades macroscópicas y microscópicas de fluidos moleculares confinados en sistemas zeol ticos⁶. En particular las simulaciones Monte Carlo pueden predecir con asombrosa precisión isotermas de adsorción de hidrocarburos lineales y ramificados^{7,8} y mezclas de alcanos^{9,10} en zeolitas. Si podemos entender la adsorción y difusión molecular en estos materiales podremos identificar todos los mecanismos que tienen lugar por ejemplo en procesos catalíticos de craqueo o en la hidroisomerizaci on de hidrocarburos y también podremos encontrar nuevas y más efectivas estructuras con aplicaciones catalíticas y adsorbentes.

2. Simulación molecular en zeolitas

La capacidad de adsorción de las zeolitas va a variar con el tipo de estructura y también con el tipo, densidad y distribución de los cationes de intercambio. Para estudiar el efecto que estos factores tienen sobre la adopción de alcanos ha sido previamente necesario 1) modelar las estructuras, cationes y moléculas implicadas¹¹⁻¹³, 2) optimizar parámetros moleculares^{14,15} y 3) desarrollar nuevos campos de fuerza y nuevas y más efectivas técnicas para la simulación molecular en sistemas confinados¹⁶⁻¹⁹.

Las zeolitas tienen la propiedad de *atrapar* las moléculas que acceden a sus poros por lo que una de las características más importantes de las zeolitas es la isoterma de adsorción para un sorbato dado². Así, si queremos estudiar el efecto de la estructura y de los cationes de intercambio en la adsorción de hidrocarburos necesitamos conocer la cantidad de alcano adsorbido en función de la presión a una temperatura dada. Para ello hemos realizado simulaciones en el colectivo gran canónico. Este colectivo mantiene fijo el volumen, la temperatura y el potencial químico. La relación ente el potencial químico y la presión se obtiene a partir de la ecuación de estado del adsorbato (Peng-Robinson). A bajas presiones la cantidad de moléculas adsorbidas tiene un comportamiento lineal con la presión, siendo la constante de proporcionalidad la constante de Henry. Si las presiones externas son lo suficientemente bajas, la constante de Henry proporciona también una buena aproximación de la isoterma de adsorción en ese rango de presión. Para calcular las constantes de Henry y los calores de adsorción hemos utilizado simulaciones en le colectivo NVT, manteniendo fijos el número de moléculas de hidrocarburo, el volumen del sistema y la temperatura.

La interacción entre los alcanos, los cationes de intercambio y la zeolita se ha modelado mediante potenciales tipo Lennard-Jones e interacciones coulómbicas por sumas de Ewald. Para los alcanos utilizamos un modelo de * tomos unidos* en el que los grupos CH_x se tratan como centros de interacción independientes. La estructura zeolítica se mantiene rígida pero los cationes de intercambio se pueden mover libremente. Todos los detalles y tablas sobre nuestros modelos, cargas y parámetros de interacción utilizados se pueden encontrar en las referencias^{14,15,17,20}.

Durante la simulación molecular en el colectivo gran canónico el número de hidrocarburos en el interior de la zeolita no es constante. Un método eficaz que permite insertar o eliminar moléculas del sistema en un intervalo de tiempo razonable es el configurational-bias Monte Carlo (CBMC)²¹. Con este método la cadena de hidrocarburo se va generando *cuenta a cuenta* reduciendo así la posibilidad de solapamiento. Las simulaciones se realizan en ciclos y en cada uno de los ciclos elegimos y movemos de forma aleatoria uno de los hidrocarburos. Definimos varios tipos de movimiento imponiendo para cada uno de ellos una probabilidad prefijada: traslación, rotación alrededor del centro de masas, inserción, eliminación y crecimiento parcial o total del hidrocarburo²². En simulaciones de mezclas consideramos un movimiento adicional al que llamamos "cambio de identidad". Una molécula de hidrocarburo de la mezcla (elegida de forma aleatoria) se convierte en otro tipo de hidrocarburo de la mezcla (también elegido de forma aleatoria)^{10,23}.

3. Factores que influyen en la adsorción de los alcanos en la zeolita

Hemos estudiado la adsorción de hidrocarburos en zeolitas en todo el rango de presiones por medio de isotermas de adsorción. Además, a bajas presiones (adsorciones muy bajas) hemos obtenido para cada uno de los sistemas las constantes de Henry y los calores de adsorción. En el rango de presiones intermedio nos interesa fundamentalmente la selectividad de adsorción, es decir cual de los componentes de una mezcla de hidrocarburos se adsorbe preferentemente en la estructura zeolítica. A altas presiones hemos determinado el grado de saturación que definimos como cantidad máxima de hidrocarburo que se puede adsorber en la zeolita. La adsorción de hidrocarburos en zeolitas depende fundamentalmente del tipo de estructura cristalina utilizada, de la densidad y distribución de cationes de intercambio (y por tanto de la cantidad y localización de los átomos de aluminio en la estructura) y del tipo de catión de intercambio.

3.1. Estructura de la zeolita

La separación de mezclas de alcanos es una actividad importante en la industria petroquímica. Tras una isomerización catalítica en un reactor se obtiene una mez-

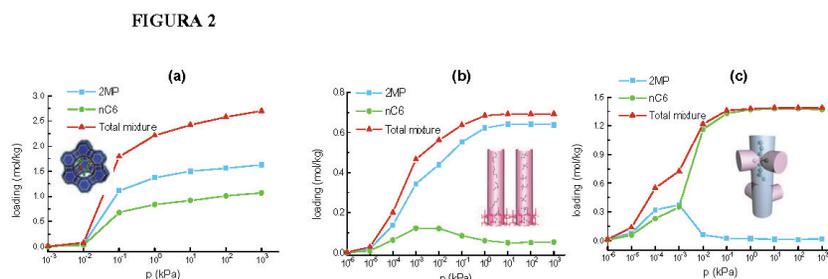


Figura 2. Isotermas de adsorci3n de una mezcla equimolar 50/50 2 metil pentano (2MP) hexano (nC6) en zeolitas: (a) tipo FAU, (b) tipo MOR y (c) tipo MFI. Las isotermas representan los moles de hidrocarburo adsorbidos por kg de zeolita frente a la presi3n a una temperatura de 300 K.

cla de alcanos lineales y ramificados que interesa separar. Los lineales se utilizan por ejemplo en detergentes y los ramificados se utilizan como combustibles por su mayor octanaje. Las zeolitas de poro pequeño (como las tipo LTA) se usan para separar los alcanos lineales ya que los ramificados no pueden entrar en el poro. Las zeolitas de poro medio y grande pueden albergar en sus poros todos los componentes de la mezcla pero nuestras simulaciones muestran comportamientos radicalmente distintos dependiendo del tipo de estructura que se utiliza como adsorbente. Este comportamiento se puede observar en la Figura 2 gracias a las isotermas que hemos obtenido mediante simulaciones CBMC a una temperatura de 300K. Partiendo de una misma mezcla equimolar con 2 metil pentano y hexano, las estructuras tipo FAU no pueden separar la mezcla de componentes Figura 2a, las tipo MOR adsorben de forma selectiva el componente ramificado Figura 2b y las tipo MFI se quedan con el componente lineal Figura 2c. Podemos explicar este comportamiento basándonos en efectos entr3picos. En canales rectos y cilíndricos como los de MOR el efecto entr3pico debido al tamaño de los alcanos favorece la adsorci3n de las moléculas más cortas, que se *empaquetan* mejor. En zeolitas con canales que intersecan, como es el caso de las estructuras tipo MFI el efecto entr3pico más importante es el configuracional, que favorece la adsorci3n de los isómeros lineales. Las zeolitas tipo FAU presentan grandes cavidades casi esféricas donde se va a adsorber la mezcla de hidrocarburos por lo que en estos sistemas los efectos entr3picos no desarrollan un papel importante en la separaci3n selectiva.

3.2. Distribuci3n de cationes de intercambio

La posici3n y la estabilidad de los cationes de intercambio est n fuertemente relacionadas con la distribuci3n de los átomos de aluminio. Utilizando simulaciones Monte Carlo hemos podido reproducir posiciones cristalográficas de estos cationes en la estructura "vacía" (sin hidrocarburos adsorbidos) y posteriormente predecir la redistribuci3n de los cationes por efecto de la adsorci3n¹⁷. Una forma *sencilla* para estudiar el efecto de la distribuci3n de cationes sobre la adsorci3n de alcanos

fue la de calcular a una temperatura fija (350 K) y para cada uno de los tres tipos de zeolita, las constantes de Henry de alcanos lineales - que requieren menos tiempo de cálculo que las isotermas y los calores de adsorci3n - manteniendo la densidad de átomos de aluminio en la estructura pero variando su posici3n de forma aleatoria con la restricci3n de L wenstein-. Se diseñaron diez estructuras distintas con cada tipo sustituyendo en cada celda unidad 4 átomos de Si por Al en las estructuras tipo MOR, 52 átomos de Si por Al en las estructuras tipo FAU y 4 átomos de Si por Al en las estructuras tipo MFI. La carga neta negativa generada se compens3 con todos los casos con cationes Na⁺. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3. Las constantes de Henry calculadas para las zeolitas tipo MFI y FAU (Figuras 3a y 3b respectivamente) muestran una adsorci3n de hidrocarburos independiente de la posici3n de los átomos de Al en la estructura, o lo que es lo mismo, independiente de la distribuci3n de los cationes de intercambio. Sin embargo la Figura 3c muestra que las constantes de Henry en zeolitas tipo MOR pueden variar en algunos casos hasta un orden de magnitud en funci3n de la distribuci3n de los átomos de Al.

Para analizar con más detalle el efecto de la distribuci3n aleatoria de Al en zeolitas tipo MOR hemos calculado en estas diez estructuras la isoterma de adsorci3n del etano a 296K con una densidad de 4 átomos de Al por celda unidad. Los resultados de nuestras simulaciones, Figura 4, muestran una adsorci3n de etano similar en todas las estructuras a presiones mayores de 100 kPa. Sin embargo a presiones más bajas la estructura condiciona claramente la adsorci3n. En la parte superior de la Figura 4 hemos representado el interior "accesible" de una zeolita tipo MOR. Estas zeolitas están formadas por canales longitudinales con pequeños poros laterales que se pueden bloquear fácilmente agentes ajenos a la estructura. Las estructuras que tienen una mayor concentraci3n de aluminio cerca de los pequeños poros laterales presentan una menor capacidad de adsorci3n a presiones bajas ya que los cationes de intercambio (siempre pr3ximos a los  oxigenos que unen un átomo de Si con un átomo de Al) bloquean el acceso a estos poros.

FIGURA 3

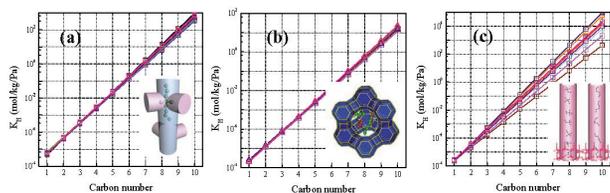


Figura 3. Coeficientes de Henry para alcanos lineales (de metano a decano) en diez estructuras variando la distribución de átomos de aluminio. (a) Estructuras tipo MFI con 4 cationes Na^+ por celda unidad. (b) Estructuras tipo FAU con 52 cationes Na^+ por celda unidad. (c) Estructuras tipo MOR con 4 cationes Na^+ por celda unidad.

FIGURA 4

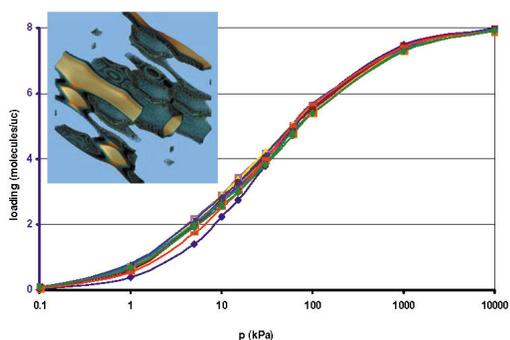


Figura 4. Isoterma de adsorción del metano (a 296 K) en diez estructuras tipo MOR con 4 átomos de Al (y cuatro cationes Na^+). Las estructuras se han obtenido variando las posiciones de los átomos de Al. El vértice superior de la gráfica muestra el interior de una zeolita tipo MOR que es accesible a las moléculas de etano. Esta estructura está formada por canales rectos longitudinales y pequeños poros laterales que pueden ser bloqueados los cationes de intercambio.

3.3. Densidad de cationes de intercambio

El efecto de la densidad de cationes de intercambio en la adsorción de hidrocarburos se ha estudiado a partir de las constantes de Henry, los calores y las isothermas de adsorción a varias temperaturas en los tres tipos de estructura, variando la cantidad de sustituciones de Si por Al en cada una de ellas. Al calcular las isothermas de adsorción de butano en la estructura tipo FAU sin y con cationes de intercambio observamos que la adsorción a una presión fija llega a ser en el segundo caso incluso tres veces superior. La Figura 5 muestra como a 10 kPa en 1kg de zeolita se adsorben alrededor de 0.4 moles de butano en la estructura sin cationes y aproximadamente 1.2 moles de butano en la estructura que contiene 52 Na^+ por celda unidad. Tal y como se ilustra en la Figura 5, a esta presión los cationes actúan como superficies adicionales de adsorción para los hidrocarburos. En las estructuras tipo MOR se observa un comportamiento similar. El aumento de aluminio en la estructura (y por tanto una mayor densidad de cationes de intercambio) favorece la adsorción de alcanos, Figura 6a. Por el contrario la estructuras tipo MFI siguen el comportamiento contrario. Cuanto mayor es la densidad de cationes en la estructura menor es la adsorción de alcanos en ella, Figura 6b. El esquema de la Figura 7 reproduce la adsorción de propano en ambas zeolitas. El diámetro de los canales de MOR (6.8 Å) permite que

FIGURA 5

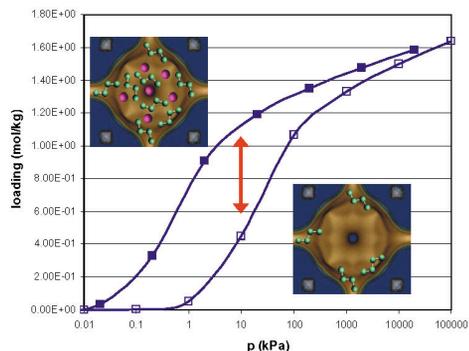


Figura 5. Isothermas de adsorción de butano (en mol de butano por kg de zeolita) en zeolitas tipo FAU a 503 K. □ Estructura sin cationes de intercambio. ■ Estructura con 58 cationes Na^+ por celda unidad. A una misma presión la cantidad de butano adsorbida es mayor en la estructura con cationes de intercambio ya que estos actúan como pared adicional favoreciendo la adsorción.

FIGURA 6

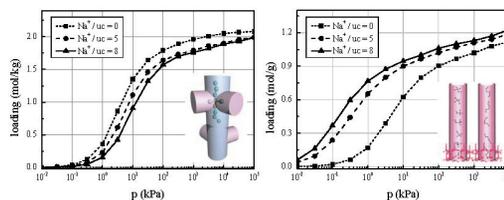


Figura 6. Isothermas de adsorción de propano (en mol de propano por kg de zeolita) en zeolitas tipo MFI y MOR a 296 K. Se han utilizado estructuras con 0, 5 y 8 cationes Na^+ por celda unidad.

los cationes de intercambio se encuentren próximos a los hidrocarburos favoreciendo las interacciones de van der Waals entre ellos, o lo que es lo mismo, actuando como superficie adicional para la adsorción. Por el contrario los canales de MFI son más estrechos (5.4 Å) y por lo tanto los cationes y los hidrocarburos no pueden estar tan próximos dentro del poro.

3.4. Tipo de cationes de intercambio

Hemos estudiado el efecto que tiene el tipo de catión de intercambio sobre la adsorción de hidrocarburos utilizando Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ca^{2+} y Ba^{2+} . Las propiedades de adsorción se han calculado en zeolitas tipo MFI con cero, dos, cuatro, cinco y ocho átomos de Al por celda unidad¹⁵. La forma de la zeolita MFI favorece la adsorción en las estructuras con menor número de cationes de intercambio y también con la introducción de cationes divalentes ya que cada uno de ellos compensa la carga negativa neta generada por dos átomos de aluminio. La Figura 8 muestra isothermas de dos isómeros de butano en una estructura MFI con ocho átomos de aluminio por celda unidad. En el rango de presiones que va de 10^{-3} hasta 10^2 kPa la adsorción de butano en las estructuras con cuatro cationes divalentes (Ca^{2+} y Ba^{2+}) es más alta que en las estructuras con Cs^+ y K^+ . La adsorción de isobutano muestra un

Simulación molecular de la adsorción de hidrocarburos

FIGURA 7

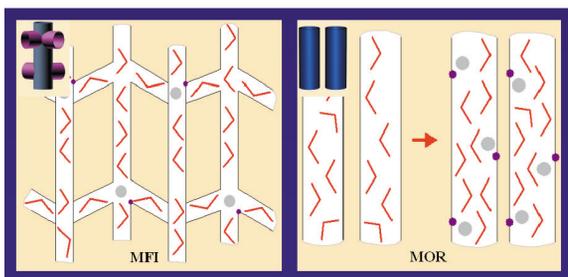


Figura 7. Representación esquemática de la adsorción de propano en zeolitas tipo MFI y MOR. Los puntos morados indican la posición de los átomos de aluminio y los grises la posición de los cationes de intercambio.

FIGURA 8

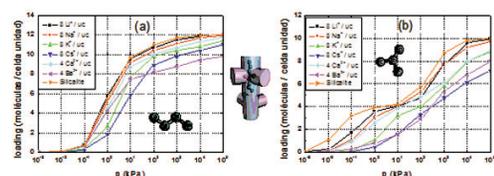


Figura 8. Isotermas de butano en zeolitas tipo MFI variando la densidad y el tipo de cationes de intercambio. (a) butano, (b) isobutano.

FIGURA 9

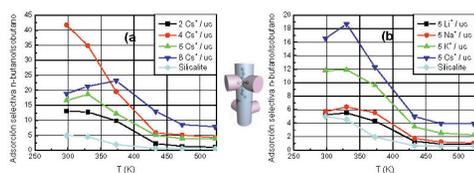


Figura 9. Adsorción selectiva de isómeros del butano en zeolitas tipo MFI variando la densidad y el tipo de cationes de intercambio. (a) Comportamiento en función de la densidad de iones Cs^+ , (b) Comportamiento en función del tipo de catión de intercambio.

comportamiento similar aunque en un rango de presiones más bajas (10^{-2} - 1 kPa). A medida que la presión aumenta el papel que desempeña el tamaño del catión de intercambio en la adsorción se hace más importante que la densidad de cationes de intercambio y se adsorbe más butano en la estructura con 8 cationes Cs^+ , que en la que tiene 4 cationes Ba^{4+} . En resumen, podemos decir que la densidad y el tamaño de los cationes de intercambio son los factores fundamentales que determinan la cantidad de butano que se adsorbe a bajas presiones mientras que es la carga del catión lo que determina esta adsorción a altas presiones. Dado que las zonas preferentes de adsorción del isómero ramificado son las intersecciones de la zeolita tipo MFI²⁴, la influencia de la densidad y naturaleza del catión de intercambio en las propiedades del isobutano a bajas presiones es mayor que en el caso del butano. Por el contrario a altas presiones, cuando algunas moléculas de isobutano se pueden adsorber también en los canales, la influencia de los cationes de intercambio es muy pequeña en comparación la que ejercen en la adsorción del butano.

La separación de alcanos en zeolitas se basa en diferencias entre cocientes de difusión, adsorción y tamaño molecular. Para comprobar la influencia de los cationes de intercambio (tipo y densidad) en la separación de una mezcla de isómeros hicimos simulaciones adicionales de una mezcla equimolar 50/50 de butano e isobutano. Para cada sistema binario se utilizaron cinco tipos de cationes de intercambio con cinco densidades de aluminio. La Figura 9 muestra la selectividad de adsorción butano/isobutano en función de la temperatura para estructuras MFI con cero, dos, cuatro, cinco y ocho cationes de intercambio por celda unidad. Podemos observar que las selectividades disminuyen al aumentar la temperatura y que independientemente del tipo de catión de intercambio la adsorción es selectiva a favor del isómero lineal. La adsorción selectiva en estructuras con cationes Cs^+ se muestra en la Figura 9a. En el rango de temperaturas (298K-330K) la selectividad a favor del butano aumenta con el número de cationes hasta 4 por celda unidad. Sin embargo la selectividad decrece de forma sorprendente en la estructura con ocho cationes y aún más con la de cinco cationes por celda unidad. Este comportamiento se debe fundamentalmente a la distribución que tienen dichos cationes en la estructura. En el rango de temperaturas que va de 330 K a 525 K, la adsorción del butano disminuye con el aumento de temperatura con independencia de la densidad de cationes de intercambio. Sin embargo, la adsorción del isobutano en ese rango de temperaturas sí depende de la densidad de cationes. Para cuatro y cinco Cs^+ por celda unidad la adsorción de isobutano es más o menos la misma y disminuye en la estructura que contiene ocho cationes Cs^+ . Como la adsorción de alcanos lineales es mayor en la estructura con cuatro cationes que en la de cinco, la selectividad butano/isobutano será más alta en el primer caso que en el segundo. Aunque la adsorción de los alcanos lineales es más baja en la estructura con ocho cationes de intercambio, es para esta estructura para la que se alcanzan selectividades mayores a favor del butano. Esto se debe a que la adsorción de isobutano es prácticamente nula.

La Figura 9b muestra la selectividad butano/isobutano frente a la temperatura en estructuras con distintos tipos de catión de intercambio. En el rango de temperaturas estudiado la adsorción a favor del alcano lineal es mayor en las estructuras con cationes más grandes. Así la estructura que contiene Cs^+ proporciona las selectividades más altas para el alcano lineal seguida de las estructuras que contienen potasio, sodio y litio. Finalmente queremos resaltar que en las estructuras con cationes la selectividad disminuye a la temperatura más alta y a la más baja, alcanzando un máximo alrededor de 325 K. Esto se debe a la disminución de adsorción en estructuras con cationes a la temperatura más alta y a factores entrópicos de tamaño en el caso de las temperaturas más bajas.

4. Comentarios finales

Hemos estudiado la influencia que ejercen los cationes de intercambio en la adsorción de hidrocarburos en varios tipos de zeolitas. En estas estructuras, la densidad, distribución y naturaleza (tamaño y carga) del catión determinan las propiedades de adsorción. Nuestro objetivo ahora es desarrollar nuevos campos de fuerza para otro tipo de cationes de intercambio y también para protones y extender el estudio a la adsorción y difusión de moléculas como el agua, óxido nitroso, dióxido de carbono, oxígeno etc. El conocimiento detallado del comportamiento de estos sistemas nos permitiría en el futuro diseñar mejores y más efectivas estructuras zeolitas para utilizar industrialmente en adsorción, separación y catálisis.

Agradecimientos

Este trabajo no hubiera sido posible sin D. Dubbeldam, B. Smit, R. Krishna, T. L. M. Maesen, T. J. H. Vlugt, E. Beerdsen, M. Schenk y E. García-Pérez. Los estudios que hemos llevado a cabo sobre simulación molecular en sistemas confinados han sido financiados por el Ministerio de Ciencia y Tecnología (Programa Ramón y Cajal), la NWO, Chevron Texaco y la Unión Europea.

Referencias:

- (1) van Bekkum, H.; Flanigen, E. M.; C, J. J. *Studies in Surface Science and Catalysis*; Elsevier Science B. V: Amsterdam, 1991; Vol. 58.
- (2) Denayer, J. F. M.; De Meyer, K.; Martens, J. A.; Baron, G. V. *Angewandte Chemie, International Edition* **2003**, *42*, 2774-2777.
- (3) van Santen, R. A.; Kramer, D. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 637.
- (4) Zecchina, A.; Otero Are n, C. *Chem. Soc. Rev.* **1996**, *25*, 187.
- (5) Meier, W. M.; Olson, D. H.; Baerlocher, C. *Zeolites* **1996**, *17*, 1-229.
- (6) Auerbach, S. M.; K rger, J.; Vasenkov, S. "Diffusion in zeolites" in *Handbook of Zeolite Science and Technology*; Marcel Dekker Inc.: New York, 2003.
- (7) Krishna, R.; Smit, B.; Vlugt, T. J. H. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7727-7730.
- (8) Mellot, C. F.; Cheetham, A. K.; Harms, S.; Savitz, S.; Gorte, R. J.; Myers, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5788-5792.
- (9) Macedonia, M. D.; Maginn, E. J. *Fluid Phase Equil.* **1999**, *160*, 19-27.
- (10) Calero, S.; Smit, B.; Krishna, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 4390-4398.
- (11) Vlugt, R. J. H.; Krishna, R.; Smit, B. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 1102-1118.
- (12) Calero, S.; Smit, B.; Krishna, R. *Journal of Catalysis* **2001**, *202*, 395-401.
- (13) Beerdsen, E.; Smit, B.; Calero, S. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 10659-10667.
- (14) Dubbeldam, D.; Calero, S.; Vlugt, T. J. H.; Krishna, R.; Maesen, T. L. M.; Beerdsen, E.; Smit, B. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*.
- (15) Beerdsen, E.; Dubbeldam, D.; Smit, B.; Vlugt, T. J. H.; Calero, S. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 12088-12096.
- (16) Vlugt, R. J. H.; Martin, M.; Smit, B.; Siepmann, J.; Krishna, R. *Mol. Phys.* **1998**, *94*, 727-733.
- (17) Calero, S.; Dubbeldam, D.; Krishna, R.; Smit, B.; Vlugt, T. J. H.; Denayer, J. F. M.; Martens, J. A.; Maesen, T. L. M. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 11377-11386.
- (18) Dubbeldam, D.; Calero, S.; Maesen, T. L. M.; Smit, B. *Phys.Rev.Lett.* **2003**, *90*, art. no.-245901.
- (19) Krishna, R.; Smit, B.; Calero, S. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 185-194.
- (20) Dubbeldam, D.; Calero, S.; Vlugt, T. J. H.; Krishna, R.; Maesen, T. L. M.; Smit, B. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 12301-12313.
- (21) Smit, B.; Maesen, T. *Nat.* **1995**, *374*, 42-44.
- (22) Vlugt, T. J. H.; Krishna, R.; Smit, B. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 1102-1118.
- (23) Schenk, M.; Vidal, S. L.; Vlugt, T. J. H.; Smit, B.; Krishna, R. *Langmuir* **2001**, *17*, 1558-1570.
- (24) Vlugt, R. J. H.; Zhu, W.; Moulijn, J.; Smit, B.; Krishna, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5599-5600.