

Resumen

En esta tesis doctoral se ha investigado sobre el empleo de catalizadores metálicos estructurados en diversas reacciones relacionadas con la Química Sostenible. En concreto, en la reacción de reducción catalítica selectiva de NO_x , en la reacción de oxidación catalítica de CO y en la hidrogenación catalítica de alquinos a alquenos.

En primer lugar, se ha estudiado la eliminación de los óxidos de nitrógeno mediante su reducción catalítica selectiva empleando amoníaco. Para ello, se han empleado catalizadores bimetálicos Mn-Fe soportados sobre zeolitas con distinta relación Si/Al y morfología (BEA, CHA, ITQ-2 y FAU), materiales mesoporosos (MCM-41 y SBA-15) y óxidos metálicos (MgO, TiO_2 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Las propiedades físicas, químicas y estructurales de los catalizadores se han determinado mediante el empleo de diversas técnicas de caracterización y se han relacionado con los resultados catalíticos obtenidos. Se ha comprobado que existe una fuerte influencia del tipo de soporte sobre la actividad catalítica, obteniéndose los mejores resultados con los catalizadores cuyos soportes presentaban propiedades ácidas y que tenían una elevada área superficial. El análisis particular de cada grupo de catalizadores ha mostrado que, para el caso de las zeolitas, su morfología no influye tanto en la actividad catalítica como la relación Si/Al, obteniéndose los mejores resultados con los catalizadores soportados sobre zeolitas con alta relación Si/Al. Estos materiales microporosos dieron mejores resultados que los catalizadores soportados en materiales mesoporosos. Los catalizadores soportados sobre óxidos metálicos han mostrado una gran influencia del área superficial y de las propiedades ácido/base del soporte en su actividad catalítica, obteniéndose los mejores resultados con aquellos catalizadores soportados en óxidos que presentan alta área superficial y propiedades ácidas. Todos los catalizadores presentaron una selectividad a N_2 superior al 90%. Los resultados más prometedores, sobre todo por su elevada estabilidad hidrotérmica, se obtuvieron con el catalizador preparado con la zeolita CHA (Si/Al = 10), que mantiene toda su actividad catalítica después de ser sometido a un tratamiento de envejecimiento.

En segundo lugar, se ha estudiado la reacción de oxidación de CO utilizando catalizadores basados en Ag y Ag-Au, soportados en la zeolita ITQ-2. Los catalizadores de plata se han empleado para estudiar la influencia de la naturaleza de las especies de Ag en la actividad catalítica. Para ello, los catalizadores se han preparado mediante tres métodos diferentes que conducen a la formación de distintas especies de plata. Estos métodos son: i) impregnación a volumen de poro, ii) intercambio iónico, y iii) con nanoclusters de $\text{Ag}_{25}(\text{SR})_{18}$ soportados. El análisis de los resultados catalíticos obtenidos con los diferentes materiales, junto con los resultados de caracterización han permitido determinar que la especie activa en esta reacción es la plata metálica, logrando los mejores resultados con los catalizadores que presentaban una mayor cantidad de esta especie en su superficie, lo cual viene determinado por el método de adición de la plata y por la evolución de las especies durante su activación y durante los ciclos de reacción. Por otra parte, los catalizadores bimetálicos Ag-Au fueron preparados mediante la impregnación de nanoclusters $\text{Ag}_x\text{Au}_{25-x}(\text{SR})_{18}$ sobre la zeolita ITQ-2. Los resultados mostraron que la mejor actividad era obtenida cuando se producía la formación de nanopartículas aleadas de Ag-Au, que favorecían la adsorción del CO y del O_2 . Estas partículas se formaban tras la destrucción parcial de los ligandos tiolatos que protegen a los nanoclusters, lo que ocurría en mayor medida tras un pretratamiento con hidrógeno. Sin embargo, se ha comprobado que, durante

la reacción, los nanoclusters evolucionaban hacia la formación de nanopartículas Ag-Au independientemente del pretratamiento aplicado. Estos resultados, han permitido mostrar que la reacción de oxidación de CO es una herramienta muy útil para seguir la evolución de los nanoclusters metálicos durante los procesos de activación, y durante la propia reacción sin necesidad de recurrir a complejas técnicas de caracterización.

Por último, se ha estudiado la actividad en la semihidrogenación del fenilacetileno a estireno de los catalizadores basados en nanoclusters de oro con distinto número de átomos, Au₂₅ y Au₁₁, y con diferentes ligandos (tipo tiolato para Au₂₅ y tipo fosfina para Au₁₁). Estos catalizadores fueron soportados sobre óxidos metálicos con distintas propiedades ácido/base (MgO, γ -Al₂O₃ e hidrotalcita Mg/Al = 4), observándose que la actividad depende tanto de la composición de los nanoclusters, como del soporte y del pretratamiento empleado. Se ha determinado que la activación parcial del H₂ es un factor clave para conseguir una actividad y selectividad elevadas, estando esto directamente relacionado con las propiedades ácido/base del soporte. Los mejores resultados se obtuvieron con los catalizadores preparados con nanoclusters Au₂₅ sobre la hidrotalcita Mg/Al, la cual presenta una basicidad intermedia entre el MgO y la alúmina, lo que favorece la activación del hidrógeno, pero evita la sobrehidrogenación de los alquinos a los alcanos.

Los resultados obtenidos en las distintas reacciones con los diferentes catalizadores han mostrado que la interacción soporte-metal es fundamental a la hora de diseñar catalizadores activos para una reacción concreta. Esta interacción depende en gran medida de las propiedades ácido/base del soporte y de los pretratamientos aplicados a los catalizadores, y estos deben ser seleccionados para cualquier reacción en particular. Se ha comprobado, además, que los centros metálicos evolucionan a lo largo de la reacción pudiendo llevar a la formación de nuevas especies que serán a veces más activas, y otras veces, serán menos activas en la reacción estudiada.