

Resumen

Las zeolitas son catalizadores ampliamente utilizados en una gran variedad de procesos químicos, por lo que la optimización de sus propiedades físico-químicas es fundamental para mejorar su aplicación en procesos de interés industrial y medioambiental. En la presente tesis doctoral se proponen diversas metodologías de síntesis directa y post-sintéticas con el fin de controlar aspectos importantes de estos materiales desde la escala microscópica hasta la molecular y atómica, así como su implicación directa en su aplicación como catalizadores y/o materiales conductores.

En un primer objetivo, se estudia la influencia del tamaño de cristal y la estructura zeolítica en la transformación selectiva de CO₂ hacia productos de interés como olefinas y aromáticos cuando se combina con un catalizador de hierro dopado con potasio. Por un lado, la estructura zeolítica tipo MFI (poro medio) permite maximizar la formación de productos aromáticos, mientras que las zeolitas tipo CHA (poro pequeño) y beta (poro grande) favorecen la formación de olefinas ligeras en distinta proporción. La utilización de las zeolitas ácidas nanocristalinas permite incrementar la formación de olefinas ligeras y aumentar el tiempo de vida de los catalizadores bifuncionales. Asimismo, se estudia el efecto del confinamiento a nivel molecular de diferentes estructuras zeolíticas de poro pequeño con distinto tipo de cavidad para la reacción de metanol a olefinas (MTO), pudiéndose correlacionar la selectividad hacia distintas olefinas ligeras con un parámetro teórico que depende de las dimensiones y la forma de las cavidades de los materiales microporosos.

En segundo lugar, se estudia la estabilización de distintas especies metálicas en posiciones extra-red de los materiales zeolíticos, controlando su formación desde átomos individuales a clústeres y/o nanopartículas. La estructura de la zeolita CHA permite encapsular nanopartículas de Pt en el

interior de sus cavidades, que son activas y estables para la reacción de oxidación de CO incluso tras tratamientos de envejecimiento a elevadas temperaturas. Por otro lado, se racionaliza la formación de nanopartículas de germanio dispersas en distintas matrices zeolíticas híbridas aprovechando la labilidad del germanio en la red cristalina de las mismas para su aplicación como materiales conductores. Se realiza una optimización de dichos materiales híbridos orgánicos-inorgánicos basados en nanopartículas de Ge mediante diversos tratamientos post-sintéticos, maximizando la dispersión de las nanopartículas y la formación de especies carbonosas para, finalmente, evaluar sus propiedades como materiales conductores.

En último lugar, se utiliza esa labilidad del Ge en posiciones cristalinas de las zeolitas como estrategia para controlar a escala atómica la incorporación selectiva de distintos heteroátomos (Si y Sn). La síntesis de la estructura ITT con poros extra-grandes está limitada a bajas relaciones de Si/Ge, presentando por tanto una limitada estabilidad hidrotérmica. Por ello, se lleva a cabo una sustitución isomórfica de átomos de Ge por átomos de Si, mejorando la estabilidad hidrotérmica de dicho material para su aplicación en la reacción de craqueo catalítico de un gasoil de vacío, posibilitando su regeneración, y obteniendo similar selectividad a diésel y más propileno que con la muestra de origen. Por otro lado, se incorpora selectivamente Sn en la estructura BEC (polimorfo C de la zeolita beta) mediante tratamientos post-sintéticos en los defectos estructurales generados tras la eliminación de átomos de Ge, favoreciéndose la formación de sitios “abiertos” de Sn, que han demostrado ser más activos para reacciones de moléculas oxigenadas en comparación a los sitios “cerrados” de Sn. Las ventajas catalíticas del material Sn-BEC sintetizado se demuestran en la reacción Meerwein-Ponndorf-Verley-Oppenauer (MPVO), obteniéndose mayores velocidades de reacción por sitio de Sn “abierto” que con la zeolita Sn-beta(F) convencional. Esta nueva metodología para situar selectivamente los sitios activos catalíticos a través de heteroátomos de sacrificio, como el Ge, puede generalizarse para el diseño de muchas otras zeolitas con metales coordinados tetraédricamente.