

Resumen

En este trabajo estudiamos dos reacciones catalíticas relevantes para la industria y la localización del anión fluoruro en la zeolita RTH, sintetizada en medio fluoruro. Debido a que los tres temas de esta tesis no están directamente relacionados entre sí, cada tema es introducido de manera independiente en su capítulo correspondiente. A continuación se explica la estructura de esta tesis.

El capítulo 1 sirve como introducción general a los conceptos básicos de catálisis heterogénea que aparecen en la discusión de los resultados. También se ha incluido una descripción de los dos tipos de catalizadores estudiados, a saber, superficies de metales y zeolitas. Este capítulo termina con algunos comentarios acerca de la motivación de este trabajo.

La química computacional ha sido la herramienta fundamental usada en la presente tesis. La primera parte del capítulo 2 describe brevemente los modelos usados para las superficies de metales y para las zeolitas. La segunda sección presenta los fundamentos de la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés), la cual constituye la base de los métodos aplicados. Además, se incluyen algunos aspectos del cálculo de frecuencias infrarrojas (IR) y algunos comentarios sobre la teoría de resonancia magnética nuclear (RMN) y su descripción con DFT en materiales cristalinos.

El capítulo 3 es el primer capítulo de resultados, donde se estudia la reducción quimioselectiva del nitroestireno en las superficies Ni(111), Co(111), Cu(111) y Pd(111). El mecanismo generalmente aceptado de esta reacción está basado en el esquema propuesto por Haber en 1898, en el que la reacción puede transcurrir por dos rutas, la directa y la de condensación. En este capítulo exploramos ambas rutas, y observamos que la ruptura de los enlaces N-O y la consecuente formación de enlaces metal-O está más favorecida que la formación de enlaces N-H en las superficies Ni(111) y Co(111), debido al carácter oxofílico de ambos metales. Las etapas más

Resumen

lentas involucran la formación de enlaces N-H. En las superficies de metales nobles como Pt(111) y Pd(111) se observa el comportamiento contrario. La superficie Cu(111) es un caso intermedio comparado con los metales nobles y no nobles. Además, el nitroestireno interactúa con los átomos de Cu de la superficie solo a través de grupo nitro, con lo cual es un candidato ideal para alcanzar selectividades cerca del 100%. Sin embargo, la superficie Cu(111) no es capaz de activar la molécula de H₂. En este sentido, proponemos un catalizador bimetálico basado en Cu, dopado con otro metal capaz de activar al H₂, tales como el Pd o el Ni.

En los capítulos 4 y 5 se ha estudiado la reducción catalítica selectiva de los óxidos de nitrógeno (SCR, en inglés) con amoníaco. Usando métodos de DFT, hemos encontrado rutas para la oxidación de NO a NO₂, nitritos y nitratos con energías de activación relativamente bajas. También, hemos encontrado que la reducción de Cu²⁺ a Cu⁺ requiere la participación simultánea de NO y NH₃. Posteriormente, hemos estudiado la influencia del NH₃ en este sistema con métodos de dinámica molecular. El NH₃ interacciona fuertemente con el Cu⁺ de forma que dos moléculas de este gas son suficientes para romper la coordinación del catión Cu⁺ con los oxígenos del anillo *6r*, y formar el complejo lineal [Cu(NH₃)₂]⁺. Además, los cationes Cu²⁺ pueden ser estabilizados fuera de la red mediante la formación del complejo tetraamincobre(II). Debido a la presencia de los cationes Cu⁺ y Cu²⁺ coordinados a la red de la zeolita, aparecen bandas en la región entre 800-1000 cm⁻¹ del espectro infrarrojo. El análisis de las frecuencias IR de varios modelos con Cu⁺ y Cu²⁺ coordinados al anillo *6r*, o formando complejos con amoníaco indica que cuando los cationes Cu⁺ y Cu²⁺ están coordinados a los oxígenos del anillo *6r* aparecen vibraciones entre 830 y 960 cm⁻¹. Frecuencias en esta zona también se obtienen en los casos en que NO, NO₂, O₂ y combinaciones de dos de ellos están adsorbidos en Cu⁺ y Cu²⁺. Sin embargo, cuando los cationes Cu⁺ y Cu²⁺ están fuera del anillo (no hay enlaces entre los cationes de cobre y los oxígenos del anillo *6r*) no se obtienen vibraciones de IR en esta región del espectro. Estos resultados indican que con el seguimiento del espectro IR durante la reacción SCR es posible determinar si los cationes Cu⁺ y Cu²⁺ están coordinados o no al anillo de *6r* en las etapas de oxidación y reducción.

Por último, hemos simulado el desplazamiento químico de ¹⁹F, δ_{iso}, en la zeolita sintetizada RTH. El análisis del δ_{iso} de los distintos modelos

Resumen

utilizados nos ha permitido reconocer la simetría del material sintetizado, el cual pertenece al grupo espacial P1 y la nueva celda unidad ha sido confirmada experimentalmente por difracción de rayos X. Finalmente, hemos asignado la señal experimental que aparece en el espectro de ^{19}F a -67.2 ppm, al F^- localizado en un sitio T2, el cual es a su vez la posición más estable. Además, la señal a -71.8 ppm se ha asignado al anión F^- localizado en un sitio T4.