

Nanomateriales reactivos (nanocatalizadores)

Tomás García Martínez

Instituto de Carboquímica - Consejo Superior de Investigaciones Científicas - 50018 Zaragoza (España)

Resumen

En este artículo de divulgación se da una visión general sobre distintas cuestiones importantes de los nanomateriales reactivos en su aplicación como catalizadores en reacciones de interés. En concreto, se busca dar respuesta a diferentes preguntas fundamentales tales como: ¿qué son?, ¿cuáles son?, ¿cómo se hacen?, ¿para qué se utilizan actualmente? y, finalmente, ¿hasta donde se puede llegar con su desarrollo? Finalmente, se muestra, brevemente, como la incorporación de nuevos nanomateriales reactivos en convertidores catalíticos de coches con motores de combustión interna puede permitirnos reducir en mayor medida la emisión de compuestos contaminantes a la atmósfera.

Abstract

This dissemination paper gives an overview of various important issues of reactive nanomaterials in their application as catalysts in reactions of interest. Specifically, this manuscript seeks to answer different fundamental questions such as: what are reactive nanomaterials? which are reactive nanomaterials? how are they made? what are they currently used for? and finally, how far can you go with their development? Finally, I show briefly how the incorporation of novel reactive nanomaterials in catalytic converters of cars with internal combustion engines can allow us to considerably reduce the emission of polluting compounds into the atmosphere.

Introducción

Antes de comenzar a hablar sobre el apasionante tema que constituye la utilización de “nanomateriales reactivos”, me gustaría agradecer al ayuntamiento de Málaga y al Grupo Español del Carbón la invitación personal que recibí para participar en el ciclo de conferencias de 10 a la menos 9 que se realizó en la Ciudad de Málaga a lo largo del mes de mayo de 2019. Cuando se me invitó a este ciclo de conferencias y se me sugirió hablar sobre nanomateriales reactivos, me pareció un tema muy interesante, debido a la gran diversidad de nuevas aplicaciones en distintos campos de investigación que se están descubriendo para estos materiales cada día. Sin embargo, mi gozo se quedó en un pozo cuando al ver el programa de este ciclo, muchas de las aplicaciones que presentan los nanomateriales reactivos iban a tener, como por otra parte se merecían, una charla especialmente dedicada a ellas, como podían ser sus aplicaciones médicas, fotocatalíticas o energéticas. Ante esta situación, me pregunté cual podía ser mi aportación más novedosa al ciclo. Pregunta a la que, tras darle numerosas vueltas, el tema que más me convenció y espero que finalmente sea de vuestro interés, fue el

de “nanocatalizadores”. Así, en los próximos minutos intentaré dar respuesta a varias preguntas sobre los nanocatalizadores como materiales reactivos. Estas preguntas llevadas a la mínima expresión son: ¿que son?, ¿cuáles son?, ¿cómo se hacen?, ¿para qué se utilizan actualmente? y, finalmente, ¿hasta donde se puede llegar con su desarrollo?

¿Qué son los nanocatalizadores?

Antes de empezar a hablar de nanocatalizadores, me gustaría volver a comentar algunos términos y conceptos que estoy seguro se habrán nombrado repetidas veces, por si alguno de vosotros es la primera vez que se dejar caer por aquí. El primer término que me gustaría introducir es el de nanociencia. La nanociencia se entiende por aquella rama de la Ciencia, especialmente de la física, la química y la biología que se dedica al estudio de las propiedades de los objetos (átomos y moléculas) y fenómenos a escala atómica, molecular y macromolecular (<100 nanómetros). Dentro de la nanociencia, encontramos la nanotecnología, que se conoce como el diseño, caracterización, producción y aplicación de estructuras, dispositivos y sistemas mediante el control de la forma y tamaño a escala nanométrica. Entonces. ¿a qué hacemos referencia con el término nano? Para situarnos en el tamaño real de este tipo de materiales, necesitamos de la ayuda de equipos sofisticados, como son los microscopios electrónicos, ya sean de barrido con los que podríamos observar los tan de tristemente de moda en estos días coronavirus, con unas decenas de nanómetros; o de transmisión, con los que se podrían observar estructuras del orden del nanómetro. Es decir, para que nos hagamos finalmente de la idea de la magnitud de esta escala. El ratio de tamaños entre una nanopartícula de oro con unos 10 nm de diámetro y una pelota de tenis, sería el mismo que entre dicha pelota y nuestro planeta.

Supongo que la mayoría de vosotros conoceréis que el padre de la nanotecnología es Richard Feynman quien postuló a finales de los años 60 la posibilidad de manipular las cosas átomo a átomo. Hecho que pudo comprobarse posteriormente una vez se desarrollaron tecnologías más avanzadas que así lo permitían. Feynman recibió por ello el premio nobel de física en 1965. Un ejemplo de como se pueden manipular los átomos para crear nuevas estructuras se puede ver en el sorprendente cortometraje desarrollado por investigadores de IBM en el año 2013 utilizando un microscopio de efecto túnel. Estos investigadores manipularon moléculas de monóxido de carbono sobre un sustrato de cobre a bajas temperaturas, de forma que se podía fijar estas moléculas en las posiciones deseadas, dando lugar

a una animación de un niño jugando con un átomo [1]. El siguiente concepto que me gustaría mencionar es el de nanomateriales, los cuales son todos aquellos materiales que al menos en una de sus dimensiones son inferiores a 100 nm, cuando se habla de dimensiones se hace referencia a materiales que pueden estar formados por estructuras desde 0D como son los “clusters” o “quantum dots”, hasta estructuras 3D como sería un nanocubo. Un ejemplo de estructura que podría tener solamente una dimensión inferior a los 100 nm podría ser una nanofibra o un “nanorod”. Por otro lado, entendemos como catalizadores aquellas sustancias capaces de favorecer o acelerar una reacción química sin intervenir directamente en ella, de forma que al final de la reacción este material permanece inalterado. Además, se cumple que un catalizador no modifica la constante de equilibrio de una reacción química, pero sí que tiene un efecto orientador hacia los productos deseados. Finalmente, es necesario recordar que un catalizador no puede hacer que se produzcan reacciones que sean termodinámicamente imposibles. Basado en lo anterior, es evidente que los nanocatalizadores serán aquellos materiales que con un tamaño nanométrico presenten las propiedades de un catalizador. Es importante destacar que, en un nanocatalizador, todas las propiedades que se buscan en catalizadores convencionales se ven mejoradas debido a los cambios estructurales y de la estructura electrónica que se producen al reducirse el tamaño de las partículas. De forma directa podemos intuir que la actividad se mejorará debido al aumento que se produce en la superficie específica de los materiales al reducirse su tamaño. Para explicar este concepto, podemos fácilmente relacionar que mientras un cubo con un cm de arista, tiene una superficie de 6 cm², en el caso de que este cubo se divida en 1000 cubos pequeños de 1 mm de arista, tendría una superficie de 60 cm² y finalmente, si se divide en cubos de 1 nm de arista, tendría una superficie de 60 millones de cm². Hecho que, traducido a un catalizador, incrementará sustancialmente la superficie de reacción o número de puntos activos y, por tanto, la actividad del catalizador.

¿Cuáles son los nanocatalizadores?

Una vez sabemos que son los nanocatalizadores, la siguiente pregunta que intentaré dar respuesta es: ¿cuáles son? En este sentido, me gustaría decir que el número y tipo de nanocatalizadores que se puede encontrar en la literatura es incontable, dado que, si bien el tamaño ha demostrado ser una variable de gran importancia, otros parámetros tales como composición, geometría, estructura cristalina, estado de oxidación o entorno físico/químico; han demostrado ser también variables importantes que determinan el comportamiento final de estos materiales como nanocatalizadores en distintas reacciones de interés. De forma resumida, me gustaría comentar que dentro de los distintos tipos de nanocatalizadores, podemos encontrar desde las estructuras más sencillas que

consistirían en nanopartículas basadas en metales u óxidos metálicos con estructuras cristalinas puras; hasta materiales mucho más sofisticados como aleaciones, estructuras “core-shell”, “nanorods”, “nanowires” o incluso “nanosheets”. Además, todas estas estructuras pueden combinarse con otros tipos de materiales o entre ellas mismas para dar lugar a nuevos tipos de nanocatalizadores, como son los casos de las nanocatalizadores soportados en caso de que, por ejemplo, nanopartículas sean impregnadas/depositadas/inmovilizadas sobre un soporte, o los materiales compuestos. En estos materiales se tiene que cumplir que estén formados por la combinación de dos o más materiales con distintas propiedades químicas o físicas; que permanezcan como entes propios dentro de la estructura final; que no estén unidos por enlaces químicos y, finalmente, que den lugar a unas propiedades distintas a las de los componentes por separado.

Si el número y tipo de nanocatalizadores es inmenso, no lo es menos la forma en la que estos se pueden obtener. De hecho, esto es como el dicho: “cada maestrillo tiene su librillo”; por lo que se pueden encontrar, de nuevo, incontables métodos de síntesis diferentes para preparar estos materiales. Si que me gustaría dar algunas pinceladas de como se producen algunos de estos materiales. En primer lugar, respecto a las nanopartículas, estas pueden ser tanto metálicas, frecuentemente, de metales nobles como Pt, Pd o Au; como de óxidos metálicos, tales como Co, Mn o Cu. La inmensidad de métodos de preparación los podemos agrupar en dos tipos de metodologías, la técnica “top-down” o de arriba hacia abajo y la técnica “bottom-up”, o de abajo hacia arriba. Respecto a la primera de ellas, es un proceso de fabricación de nanoestructuras, a partir de materiales grandes, que se van reduciendo hasta tamaños a escala nanométrica. Estos métodos ofrecen fiabilidad y complejidad en los dispositivos, aunque normalmente conllevan elevados costos energéticos, una mayor imperfección en la superficie de la estructura, así como problemas de contaminación. Un ejemplo de esta tipo de preparación consistiría en la síntesis de nanopartículas de oro a partir de un lingote de oro sumergido en una disolución acuosa mediante su irradiación con un laser [2]. En este caso, de una forma fácil y reproducible, se pueden obtener nanopartículas del orden de los 10 nm de una forma continua, las cuales quedan dispersadas en la disolución acuosa. Por otro lado, están los métodos de abajo hacia arriba que abarcan la construcción de estructuras, átomo a átomo, o molécula a molécula. El grado de miniaturización alcanzable mediante este enfoque, es superior al que se puede conseguir con el top-down, ya que gracias a la microscopía de alta resolución se dispone de una gran capacidad para situar átomos y moléculas individuales en un lugar determinado [1]. Sin embargo, dentro de estos métodos, son otros los que se utilizan de una forma más general por su facilidad de escalado a nivel industrial, como son los procesos de precipitación o sol-gel en fase líquida y los procesos de deposición

de vapores en fase gas. Pese a que se pueden sintetizar diferentes tipos de nanopartículas aisladas donde el acceso a los puntos activos de los reactivos sería máximo, el uso de nanopartículas, especialmente las metálicas, presentan un grave inconveniente para su aplicación en la mayoría de procesos industriales, dado que estos tienen que ser llevados a cabo a altas temperaturas, condiciones en las que estos nanocatalizadores tienden a sinterizar, es decir, a crecer en su tamaño, perdiendo parte de sus propiedades catalíticas iniciales. Para evitar este problema, la solución más habitual que se ha establecido es la de adsorber las nanopartículas sobre un material que actúa de soporte, siendo Al_2O_3 , SiO_2 o TiO_2 los más frecuentemente utilizados. Sin embargo, también se pueden emplear otros muchos materiales, incluidos los nanomateriales, siempre y cuando estos soportes sean capaces de evitar el sinterizado de las nanopartículas metálicas o de óxidos metálicos depositados sobre su superficie, presenten resistencia térmica y mecánica en las condiciones de operación y, además, proporcionen una estructura que facilite la accesibilidad de los reactivos a las nanopartículas, como puede ser la presencia de una estructura porosa. Adicionalmente, en algunos casos el soporte también proporciona puntos activos para la reacción tales como acidez superficial o defectos superficiales, que producen un efecto positivo sobre la actividad de los nanocatalizadores. Existen distintos métodos para la adsorción de las nanopartículas sobre los soportes, entre los que cabe destacar por su facilidad para el escalado industrial, la impregnación, ya sea seca o húmeda; la co-precipitación y el “spray-drying”. Finalmente, y directamente relacionado con los catalizadores soportados, me gustaría retomar brevemente el concepto anteriormente presentado de materiales nanoporosos, los cuales se caracterizan por ser aquellos materiales que presentan una red porosa con un tamaño de poro entre 1 y 100 nm. Podemos diferenciar entre materiales microporosos (con un tamaño menor de 2 nm), materiales mesoporosos (con un tamaño comprendido entre 2 y 50 nm) y materiales macroporosos (mayores de 50 nm). Si bien los métodos de preparación son diversos, en general, su síntesis se realiza mediante métodos hidrotermales, en los que se utiliza un agente director de la estructura junto a diversos reactivos inorgánicos. Estos reactivos son introducidos en un reactor autoclave a presión y temperatura, dando lugar a diferentes materiales nanoporosos, dependiendo del agente director de la estructura utilizado, el tipo de reactivos químicos usados como fuente de los componentes inorgánicos y las condiciones utilizadas. Frente a estos métodos en los que se utiliza una plantilla orgánica “blanda” también se pueden utilizar para producir los materiales nanoporosos los métodos de plantilla “dura” o “nanocasting”, en los que un material nanoporoso, como puede ser una sílice SBA-15 o KIT-6, una zeolita o un carbón activado, es impregnado con una sal inorgánica de un óxido metálico, para posteriormente eliminar dicha plantilla

mediante su disolución o combustión, lo que permite obtener un material nanoporoso del óxido metálico, replica de la plantilla de partida [3]. Este método permite obtener óxidos metálicos nanoporosos de estructura ordenada con una superficie elevada y estables hasta alta temperatura.

¿Para qué reacciones se utilizan los nanocatalizadores?

La siguiente pregunta a la que hay que dar respuesta es: ¿para qué procesos industriales se utilizan actualmente los nanocatalizadores? El objetivo que se ha perseguido con la incorporación de estos materiales es llegar a conseguir procesos con un 100% de selectividad, alta actividad, bajo consumo de energía, y una vida útil larga. Para conseguir este objetivo, se han desarrollado diferentes métodos de síntesis que permiten controlar con precisión el tamaño, forma, distribución espacial, composición de la superficie, estructura electrónica, estabilidad térmica y química de los nanocatalizadores. Pero, ¿que queremos decir exactamente con los términos actividad, selectividad y estabilidad que finalmente marcan la viabilidad industrial de un nanocatalizador? Por actividad entendemos lo rápido que se consume un reactivo durante la reacción química. Se mide a partir de la velocidad de reacción que viene determinada por el número de moles de reactivo convertidos, por unidad de masa de catalizador y por unidad de tiempo, debiéndose expresar por unidad de sitio activo en caso de que este dato sea conocido. Otro parámetro que se utiliza de forma común para expresar la actividad de un nanocatalizador es la conversión. Por otro lado, la selectividad es el parámetro utilizado para medir la capacidad de un nanocatalizador para llevar la reacción por el camino deseado, mientras que el rendimiento nos permite conocer que cantidad de nuestro reactivo se ha convertido en el producto deseado y que, por lo tanto, se puede considerar una medida de la actividad y selectividad de la reacción. Finalmente, el último de estos parámetros es la estabilidad del nanocatalizador, que viene determinada por la vida media del catalizador en condiciones de reacción. Los requerimientos industriales de estabilidad de un catalizador son muy elevados, del orden de años, y junto al coste, es un parámetro fundamental para determinar su viabilidad industrial. En los procesos industriales, junto a los fenómenos de sinterizado de las nanopartículas, que ya hemos visto anteriormente, se puede dar una desactivación del nanocatalizador por otros motivos, tales como el envenenamiento de las especies activas, la formación de coque superficial o la pérdida de fase activa, entre otros. Cuando la actividad, la selectividad, la estabilidad y el coste de su fabricación presentan unos valores satisfactorios, entonces se dispone de un nanomaterial que presenta viabilidad industrial. En la actualidad, la importancia de estos materiales en el mercado global crece año a año y se proyecta que para este año 2020 supere los 5 mil millones de euros [4], donde diferentes multinacionales tales como BASF,

Zeolyst International, Dow Chemical o Johnson Matthey son algunas de las principales compañías en el desarrollo y aplicación de los nanocatalizadores tiene más importancia. El principal mercado para su aplicación lo constituye la industria petroquímica, dada la demanda creciente que ha surgido en la utilización de aceites de altas prestaciones, donde los nanocatalizadores han encontrado un importante nicho de aplicación. No obstante, otros mercados importantes donde se están utilizando estos materiales son la industria química, la alimenticia, la farmacéutica y el medioambiente. Algunos ejemplos de nanocatalizadores que presentan una aplicación industrial son, por ejemplo, el uso de nanopartículas de Ni soportadas sobre diferentes óxidos metálicos, que se utilizan en procesos de reformado de gas natural para la obtención de hidrógeno; nanopartículas de Pt soportadas, que se utilizan en convertidores catalíticos de coches para la limpieza de los gases de escape y las nanopartículas de óxidos mixtos de Fe y Co, que se utilizan en procesos Fischer-Tropsch para la obtención de combustibles sintéticos a partir de gas síntesis [5]. En concreto, esta última aplicación industrial se trata de un proceso en tres etapas en el que se pueden utilizar como materia prima tanto combustibles fósiles, tales como el carbón o el gas natural, como combustibles no fósiles, tales como los residuos forestales, agrícolas, industriales o urbanos, lo que puede tener un gran interés de cara a un desarrollo sostenible. En este proceso, en una primera etapa se produce gas de síntesis a partir de la gasificación de los combustibles. Posteriormente, en una segunda etapa catalítica en la que se utiliza un catalizador nanoparticulado basado en Fe y Co, se produce el proceso de Fischer-Tropsch en el que se obtienen diferentes hidrocarburos alifáticos lineales de cadena larga. Finalmente, en un tercer paso, mediante un proceso catalítico de craqueo e isomerización utilizando un catalizador nanoporoso, se obtienen diferentes compuestos químicos que pueden ser utilizados no sólo como combustibles sintéticos de altas prestaciones, tales como el queroseno para aviones, sino también como aceites lubricantes de alta calidad, debido a su bajo contenido en impurezas.

¿Dónde se encuentra el techo de los nanocatalizadores?

La última pregunta a la que me he planteado dar respuesta es: ¿dónde está el límite de los nanomateriales como catalizadores? La respuesta a esta pregunta, es sencilla, donde nos lleve nuestra propia imaginación. Nosotros, los investigadores que trabajamos con nanocatalizadores, lo que nos planteamos son siempre tres preguntas, ¿cual es el problema que quiero resolver?, ¿qué materiales marcan el estado actual del arte? y finalmente, ¿qué puede hacer la nanotecnología para resolver este problema? Con esta filosofía, existe un interés creciente en el desarrollo de nuevos nanocatalizadores para diferentes aplicaciones de interés industrial, como demuestra el número

creciente de trabajos publicados en la literatura durante las últimas décadas sobre distintos tipos de nanomateriales, en los que no sólo se busca mejorar la eficiencia de procesos industriales ya existentes en la industria química, petroquímica o farmacéutica, sino también para la búsqueda de nuevos nichos tecnológicos como pueden ser la producción de bioplásticos o de biocombustibles de segunda generación.

Para terminar, me gustaría incidir en dos posibles aplicaciones futuras de los nanocatalizadores que están siendo desarrolladas por nuestro Grupo de Investigación. Ambas hacen referencia al desarrollo de nanocatalizadores que puedan incorporarse a los convertidores catalíticos de los coches con motores de combustión interna y nos permitan disponer de coches con el logotipo "ZeroEmissions". Como he mencionado anteriormente, la primera pregunta que nos hicimos fue, ¿cuál era el problema que queríamos resolver? La respuesta a esta pregunta fue que los coches actuales tanto con motores de gasolina, como con motores diésel, no disponían de ningún sistema que permitiera el control de las emisiones de CO e hidrocarburos durante el arranque en frío. Por ejemplo, la tecnología que se utiliza actualmente para la reducción de las emisiones de estos compuestos en coches con motores de gasolina se basa en los catalizadores de tres vías, los cuales permiten reducir casi en su totalidad las emisiones de CO, hidrocarburos y NOx, una vez el sistema ha alcanzado una temperatura de 200°C. Un convertidor catalítico se sitúa a la salida de los gases del motor, situándolo en una posición que permita que su calentamiento sea lo más rápido posible, para reducir el tiempo necesario para alcanzar los 200°C durante el arranque, y lo suficientemente separado para que no haya problemas de sinterización de las nanopartículas que forman parte del catalizador, por el hecho de alcanzar temperaturas demasiado altas durante el ciclo de conducción (pueden llegar hasta los 850°C). Dentro de un convertidor que pueda ser considerado el estado actual del arte de esta tecnología, se sitúan dos monolitos cerámicos o metálicos en los que se soportan diferentes fases activas. En el primer bloque, se disponen nanopartículas de Pt y Rh soportadas sobre Al_2O_3 modificada con diferentes promotores, lo que permite llevar a cabo la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno a nitrógeno molecular. Consecutivamente, en el segundo bloque, se sitúan normalmente nanopartículas de Pt y Pd igualmente soportadas sobre Al_2O_3 modificada con diferentes promotores, lo que permite realizar la oxidación total de CO e hidrocarburos a CO_2 y H_2O . Como ya he mencionado anteriormente, el problema que presentan estos sistemas es que no son activos a temperaturas inferiores a 200°C, por lo que durante alrededor de los primeros 2 minutos en el caso de un coche convencional, o incluso hasta los 10 minutos desde que se encendiera el motor en un coche híbrido, se producen emisiones de estos componentes, principalmente CO e hidrocarburos,

a la atmósfera. De hecho, pese al poco tiempo que representa este periodo de encendido respecto a un ciclo de conducción completo, se estima que las emisiones totales de CO o hidrocarburos durante el arranque en frío son alrededor del 75-80% de las emisiones totales. Las soluciones que se han propuesto para solucionar este problema son diversas, tales como la búsqueda de catalizadores

más activos a bajas temperaturas, el desarrollo de catalizadores más resistentes a la temperatura que puedan trabajar más cerca del motor y, por tanto, se calienten más rápidamente y la utilización de trampas hidrocarburos que permitan retener estos compuestos hasta que el catalizador de tres vías alcance los 200°C [6].

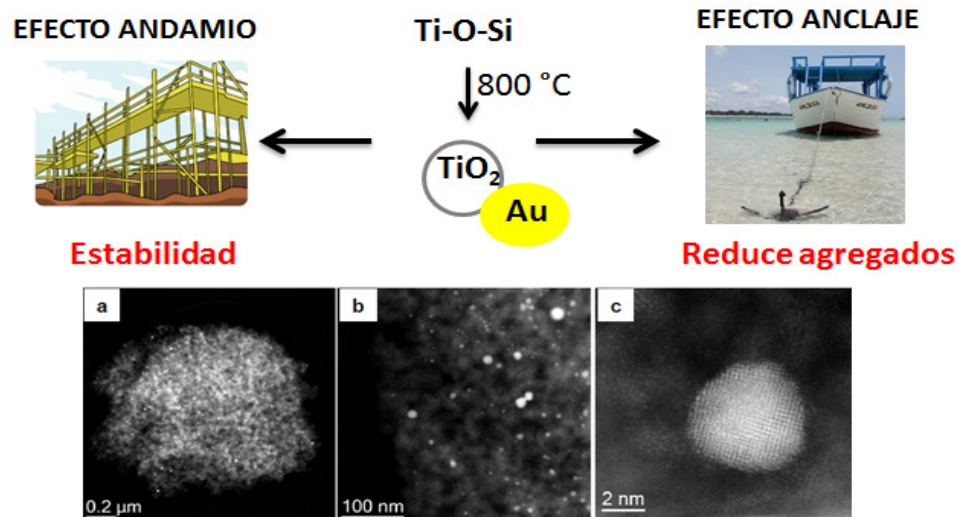


Figura 1: Parte superior: fundamentos propuestos para preparar un catalizador basado en nanopartículas de oro con estabilidad a altas temperaturas. Imágenes de microscopio electrónico de transmisión de un catalizador de Au/TiO₂/UVM-7.

En nuestro caso, hemos desarrollado una estrategia basada en una combinación de dos de estas aproximaciones, utilizando en ambos casos nanocatalizadores. Por un lado, para el control de las emisiones de CO durante el arranque en frío se planteó la posibilidad de desarrollar catalizadores que fueran más activos a bajas temperaturas pero que no sinterizaran a altas temperaturas, utilizando de forma novedosa nanopartículas de oro como fase activa. Tal y como había demostrado Haruta [7] en sus trabajos pioneros sobre nanocatalizadores basados en nanopartículas de oro adsorbidas sobre un óxido metálico adecuado, estos nanocatalizadores presentan actividad catalítica en la oxidación de CO a CO₂, incluso a temperatura sub-ambiente. Sin embargo, su aplicación en convertidores catalíticos estaba limitada debido al hecho de que estas nanopartículas se desactivaban rápidamente cuando eran sometidas incluso a temperaturas moderadas del orden de los 400°C. Ante este problema, la pregunta que nos hicimos de nuevo fue: ¿qué podía hacer la nanotecnología? En este caso, lo que nos planteamos fue intentar sintetizar una especie de andamio de tamaño nanométrico que permitiera reducir la movilidad de las nanopartículas de oro a altas temperaturas y, por tanto, evitar su sinterizado [8]. Para ello, en nuestro grupo de investigación nos planteamos utilizar una sílice nanoporosa bimodal en la que se dispusieran, en primer lugar, nanopartículas de TiO₂ sobre las paredes de los canales internos de la sílice y, en segundo lugar, nanopartículas de oro en el interior de dichos canales en fuerte interacción con las nanopartículas de TiO₂, de forma que se

podiera reducir la movilidad de las nanopartículas de oro a altas temperaturas, a la vez que se favorecía la difusión del CO hasta los puntos activos. Pudimos demostrar que esta tipo de nanoestructura tenía dos efectos positivos sobre las prestaciones del nanocatalizador. En primer lugar, tal y como se había planteado inicialmente, la presencia de TiO₂ actuó como una especie de andamio de la estructura porosa de la sílice, de forma que se evitaba el colapso de la estructura a altas temperaturas. En segundo lugar, esta configuración evitaba el sinterizado de las nanopartículas de Au, debido no solamente a la fuerte interacción entre las nanopartículas de Au y el TiO₂, sino también a que estaban parcialmente encapsuladas dentro de la mesoporosidad, ayudando ambos efectos a reducir la movilidad de las nanopartículas de oro a altas temperaturas. Este tipo de configuración se puede observar en la Figura 1 en lo que se puede apreciar para un nanocatalizador tratado a 800°C tanto el mantenimiento de la porosidad del soporte, como la presencia de nanopartículas de Au y TiO₂ con un tamaño de unos 3 nm. Este nanocatalizador presentó una de las mayores actividades observadas hasta la fecha para la conversión de CO a CO₂ a temperatura ambiente en muestras previamente tratadas a temperaturas adecuadas para convertidores catalíticos, exhibiendo una eficiencia del 100% en la eliminación de CO durante numerosos ciclos simulados de arranque en frío.

La segunda estrategia también basada en la preparación de un nanocatalizador consistió en el desarrollo de una trampa catalítica para la eliminación

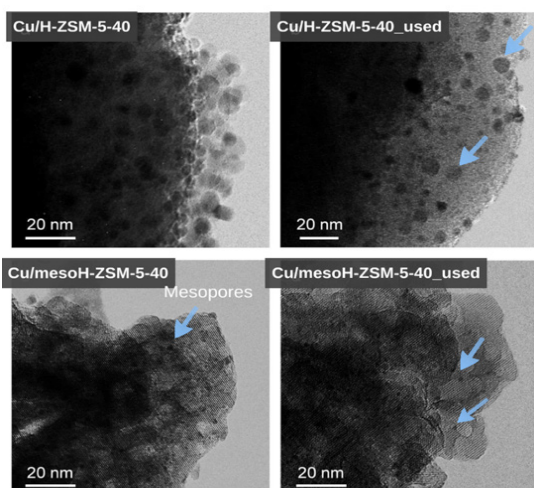


Figura 2: Imágenes de microscopio electrónico de transmisión de una trampa catalítica de hidrocarburos basada en zeolitas tipo ZSM-5 con nanopartículas de CuO soportadas antes (izquierda) y después de su uso en ciclos de arranque en frío (derecha). Parte superior: zeolitas comerciales; Parte inferior: zeolitas mesoporosas.

de hidrocarburos durante el arranque en frío. El estado actual del arte de estos materiales venía determinado por el uso de zeolitas microporosas tipo ZSM-5 [6], que actuaban como una trampa de hidrocarburos. Idealmente, en estos materiales los hidrocarburos eran adsorbidos a bajas temperaturas y no eran liberados hasta que el catalizador de tres vías se encontraba a una temperatura adecuada de trabajo (alrededor de los 200°C). Sin embargo, se había demostrado que estos materiales presentaban una serie de inconvenientes, tales como una muy baja capacidad de retención de hidrocarburos ligeros y una alta desactivación con el número de ciclos debido a la presencia de vapor de agua a altas temperaturas en los gases de escape. La solución que se propuso por parte de nuestro grupo de investigación a la pregunta de ¿qué podría hacer la tecnología?, fue sustituir las zeolitas microporosas, por unas zeolitas mesoporosas en las que además se disponían nanopartículas de CuO altamente dispersadas sobre su superficie externa, de forma que estos materiales pudieran actuar no solamente como adsorbentes de hidrocarburos a bajas temperaturas mediante su porosidad interna, sino también como catalizadores de oxidación total [9], cuanto los hidrocarburos liberados alcanzaban la superficie externa. Una ventaja adicional de este tipo de nanomateriales era que la trampa catalítica se podría situar en la parte final del convertidor catalítico, reduciendo su temperatura de trabajo y por tanto, minimizando el efecto del vapor de agua en su desactivación. La configuración óptima desarrollada se muestra en la Figura 3, donde se aprecian varias imágenes de microscopio electrónico de barrido de este nanomaterial antes y después de su uso. En esta figura se puede ver claramente la presencia de mesoporos, junto a nanopartículas de CuO finamente dispersadas. Además, se puede ver como no se observan cambios aparentes después de tratar la muestra en condiciones reales de trabajo. Me gustaría destacar que con estos materiales se obtuvo un 100% de eficiencia en la eliminación de

diferentes hidrocarburos durante numerosos ciclos simulados de arranque en frío, eficacia alcanzada tanto para el caso de hidrocarburos ligeros, como para hidrocarburos pesados y sus mezclas, mejorándose considerablemente los resultados reportados anteriormente en la literatura.

Conclusión

Los nanomateriales están cobrando en las últimas décadas un papel relevante en números campos de aplicación, siendo los procesos químicos uno de los nichos más importantes para su incorporación al mercado. Los nanomateriales han demostrado tener un gran potencial no sólo para mejorar la eficiencia de distintos procesos químicos ya implantados a nivel industrial, sino también para el desarrollo de nuevos procesos y productos que puedan ayudar a alcanzar el ambicioso objetivo de alcanzar un desarrollo sostenible. No cabe duda, que los nanomateriales reactivos van a ser cada vez más importantes en nuestras vidas y que con su ayuda podremos llegar a alcanzar los importantes retos que la sociedad se ha marcado para estas próximas décadas, tales como la lucha contra el cambio climático o la economía circular.

Referencias

- [1] <https://www.youtube.com/watch?v=hJBMqNseApg>
- [2] Xu X., Duan G., Li Y., Liu G., Wang J., Zhang H., Dai Z., Cai W. ACS Applied Materials Interfaces 2014, 6 (1) 65–71.
- [3] Lu A.-H., Schüth F. Nanocasting: a versatile strategy for creating nanostructured porous materials. Advanced Materials 2006;18 (14): 1793-1805.
- [4] <https://www.oilandgas360.com/nanocatalysts-in-2019-global-market-analysis-trends-and-forecasts-2016-2024-with-profiles-on-25-players-researchandmarkets-com/>
- [5] Mahmoudi H., Mahmoudi M., Doustdar O., Jahangiri H., Tsolakis A., Gu S., Wyszynski M.L. A review of Fischer Tropsch synthesis process, mechanism, surface chemistry and catalyst formulation, Biofuels Engineering 2017; 2 (1): 11-31.
- [6] Puértolas B., Navarro M. V., Lopez J. M., Murillo R., Mastral A. M., Garcia T. Recent solutions for the abatement of hydrocarbon emissions during the cold start of light vehicles. Recent patents on Chemical Engineering 2011; 4 (1): 36-52.
- [7] Haruta M., Yamada N., Kobayashi T., Iijima S. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. Journal of Catalysis 1989; 115 (2): 301-309.
- [8] Puértolas B., Mayoral A., Arenal R., Solsona B., Moragues A., Murcia-Mascaros S., Amorós P., Hungría A B., Taylor S. H., García T. High-temperature stable gold nanoparticle catalysts for application under severe conditions: the role of TiO₂ nanodomains in structure and activity. ACS Catalysis 2015; 5 (2): 1078–1086.
- [9] Puértolas B., García-Andújar L., García T., Navarro M.V., Mitchell S., Pérez-Ramírez J. Bifunctional Cu/H-ZSM-5 zeolite with hierarchical porosity for hydrocarbon abatement under cold-start conditions. Applied Catalysis B: Environmental 2014; 154–155: 161-170.