

RESUMEN

En esta tesis doctoral se ha estudiado mediante la técnica espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) una serie de diferentes catalizadores metal-zeolita. Los estudios se han centrado en los procesos de activación de los materiales *in situ*, complementándolos con otras técnicas disponibles en el laboratorio, tales como microscopia electrónica (SEM y TEM) o espectroscopía UV-Vis entre otras. La técnica XAS ha permitido identificar la naturaleza de los centros catalíticos activos en las reacciones de interés, y principalmente las geometrías locales en torno a los metales activos incluyendo números de coordinación y distancias interatómicas, además de los estados de oxidación de los elementos de interés. Este conocimiento es un factor indispensable para entender cualquiera de los fenómenos catalíticos.

En concreto se han estudiado zeolitas Co y Cu-TNU-9 que muestran excelentes comportamientos catalíticos en la reducción catalítica selectiva de NO con propano (SCR-NO), permitiendo alcanzar altas conversiones de NO y selectividades a N₂, así como la posibilidad de trabajar en un amplio rango de concentraciones de O₂. El resultado más relevante, es que estos catalizadores basados en la zeolita TNU-9 presentan una estabilidad hidrotermal muy superior a otros catalizadores con los que se ha comparado, especialmente aquella que ha sido intercambiada con iones Co. La espectroscopía XAS ha demostrado que es absolutamente necesaria la presencia de centros metálicos con diferentes valencias, estableciéndose que los centros activos están formados por pares redox metal reducido/metal oxidado. La formación de estos pares redox activos en la reacción de SCR de NO requiere un agente oxidante como el O₂ en la mezcla reactiva, cuya misión principal es regenerar las especies oxidadas de Co y Cu.

También se han estudiado catalizadores de Pd y Pt soportados sobre zeolita Sn-Beta que son muy activos y selectivos en las reacciones de hidrogenación selectiva de cinamaldehído y la aminación reductiva de ciclohexanona en comparación con los mismos catalizadores de Pd y Pt soportados sobre Al-Beta y Si-Beta. La técnica XAS ha permitido comprobar la formación de nanopartículas metálicas de Pd o Pt que se alean con Sn proveniente de la zeolita durante el proceso de activación de los catalizadores Pt/Sn-Beta y Pd/Sn-Beta, así como la composición de la misma, realizándose todo este estudio en condiciones reales de activación.

Además, se ha estudiado mediante XAS la formación de nanopartículas metálicas de Ag durante la activación de zeolitas LTA de diferentes relaciones en Si/Al (1, 2 y 5) e intercambiadas con cationes de Ag⁺. La naturaleza de las especies de plata generadas durante el proceso de activación térmica varía en función de la relación Si/Al de la estructura; así, las muestras de relación Si/Al: 2 y 5 presentan partículas metálicas de tamaño nanométrico, mientras que en la zeolita LTA de relación Si/Al: 1 se forman clústers catiónicos (Ag_n)^{m+} de tamaño subnanométrico. Este tipo de materiales han demostrado excelentes propiedades biocidas.

Esta tesis se completa con un *anexo* correspondiente al estudio de la influencia del soporte en la naturaleza de las especies metálicas de Co activas en la formación de nanotubos de carbono monocapa (SWNT) sobre catalizadores de Co-Mo soportados mediante espectroscopía de absorción de rayos X.