

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN A LA CATÁLISIS COMBINATORIA.....	1
1.1. Ciencia e Investigación	1
1.1.1. Catálisis y Estudios Catalíticos	2
1.1.2. Limitaciones y Dificultades en la Búsqueda de Nuevos Sistemas Catalíticos	3
1.2. Nuevas Estrategias en la Resolución de Problemas Científicos. Química y Catálisis Combinatoria.....	4
1.2.1. Diseño de Experimentos.....	7
1.2.2. Utilización de Tecnología High-Throughput en el Desarrollo de Procedimientos Experimentales	13
1.2.2.1. Síntesis de Materiales y Catalizadores Heterogéneos	14
1.2.2.2. Sistemas de Caracterización	16
1.2.2.3. Test Catalíticos.....	18
1.2.3. Tratamiento de Resultados: Técnicas de Data-Mining y Herramientas Computacionales	21
Referencias Bibliográficas.....	25
2. UTILIZACIÓN DE TÉCNICAS COMBINATORIAS EN EL DESCUBRIMIENTO DE PROMOTORES DE Pd PARA REACCIONES DE ACOPLAMIENTO C-C.....	29
2.1. Introducción	31
2.1.1. Reacciones de Acoplamiento C-C.....	31
2.1.2. La Química del Pd en Reacciones de Acoplamiento C-C	33
2.1.3. Catálisis Heterogénea en Reacciones de Acoplamiento C-C.....	36
2.1.4. Particularidades en la Cinética de Reacción de Acoplamientos C-C.....	37
2.2. Definición del Problema de Estudio y Objetivos.....	39
2.3. Diseño de Experimentos.....	41
2.4. Resultados y Análisis de Resultados	44
2.4.1. Evaluaciones Preliminares	44
2.4.2. Screening Primario de Promotores Metálicos en Catalizadores de Pd	48
2.4.3. Tratamiento Estadístico de los Resultados	52
2.4.4. Importancia de las Interacciones Metal-Metal y Metal/Soporte en Acoplamientos C-C	61
2.5. Conclusiones	66
Referencias Bibliográficas.....	68

3. UTILIZACIÓN DE TÉCNICAS COMBINATORIAS AVANZADAS EN LA OPTIMIZACIÓN DE CATALIZADORES PARA LA EPOXIDACIÓN DE OLEFINAS	71
.....	
3.1. Introducción	73
3.1.1. Reacciones de Epoxidación	73
3.1.2. Evolución Histórica de Catalizadores para Epoxidación	75
3.1.3. Catalizadores Heterogéneos Basados en Titanosilicatos	77
3.1.3.1. Metodologías Alternativas para la Selección de Tamices Moleculares como Catalizadores en Procesos de Epoxidación	77
3.1.3.2. Metodologías Alternativas para la Introducción y Activación de Centros de Ti en Tamices Moleculares	80
Referencias Bibliográficas	84
3.2. Optimización de Catalizadores Mesoporosos de SiO₂ Conteniendo Ti en su Red	87
3.2.1. Definición del Problema de Estudio y Objetivos	87
3.2.2. Definición de la Estrategia de Optimización y Diseño de Experimentos	90
3.2.3. Resultados y Análisis de Resultados	94
3.2.3.1. Proceso de Exploración y Optimización de los Catalizadores	94
3.2.3.2. Validación de los Mejores Catalizadores en la Epoxidación de Olefinas Lineales	99
3.2.3.3. Análisis de Resultados por Técnicas de Agrupamiento de Datos: Relaciones entre las Variables de Síntesis, Caracterización y los Reactividad	102
3.2.4. Conclusiones	116
Referencias Bibliográficas	117
3.3. Optimización de Materiales Mesoporosos y Zeolitas Deslaminadas con Ti Anclado Superficialmente para la Epoxidación de Olefinas de Cadena Larga	119
3.3.1. Definición del Problema de Estudio y Objetivo	119
3.3.2. Análisis de Alternativas y Selección de la Estrategia de Trabajo	124
3.3.3. Resultados y Análisis de Resultados	127
3.3.3.1. Optimización de Ti-ITQ-2 y Ti-MCM-41 modificados con Hexametildisilazano. Aproximación por Métodos Convencionales	127
3.3.3.2. Estrategias Avanzadas en la Predicción del Comportamiento de Nuevos Agentes Sililantes	136
3.3.3.2.1. Predicción de Resultados a Través de Redes Neuronales	136
3.3.3.2.2. Análisis e Interpretación de los Modelos Matemáticos Propuestos	147
3.3.3.3. Uso de Reacciones Test para la Predicción de Sustratos de Interés Industrial	150
3.3.4. Conclusiones	157
Referencias Bibliográficas	158

4. DESCUBRIMIENTO DE NUEVOS CATALIZADORES PARA HIDROGENACIONES QUIMIOSELECTIVAS DE GRUPOS NITRO	161
4.1. Conceptos Preliminares	163
4.1.1. Introducción a los Procesos de Hidrogenación de Nitroaromáticos	163
4.1.2. Limitaciones, Perspectivas y Objetivos.....	165
4.1.3. Toma de Decisiones.....	167
4.2. Catalizadores de Oro Heterogéneos para Procesos de Hidrogenación de Grupos Nitro con H₂.....	169
4.2.1. Aplicación de Catalizadores Au/TiO ₂ y Au/Fe ₂ O ₃ en la Hidrogenación de Grupos Nitro en Presencia de Diferentes Funcionalidades	169
4.2.1.1. Reducción de Compuestos Nitroaromáticos Sustituidos.....	169
4.2.1.2. Reducción de Grupos Nitro α,β -insaturados Sustituidos	179
4.2.1.3. Optimización y Escalabilidad de los Resultados Catalíticos.....	187
4.2.1.4. Estudios de Regenerabilidad del Catalizador Au/TiO ₂	189
4.2.2. Estudio del Ciclo de Reducción de Compuestos Nitroaromáticos sobre Catalizadores Au/TiO ₂	192
4.2.2.1. Reactividad de las Especies Intermedias en Experimentos Catalíticos.....	194
4.2.2.2. Estudios Microcinéticos del Ciclo de Reducción por Espectroscopía IR in situ.....	200
4.2.3. Interacción a Escala Molecular entre Compuestos Nitroaromáticos Sustituidos y Nanopartículas de Oro Soportado.....	207
4.2.3.1. Reactividad de Dobles Enlaces y Grupos Nitro sobre Distintos Catalizadores Metálicos	207
4.2.3.2. Espectroscopía IR in situ en Interacciones Estireno, Nitrobeneno, y Nitroestireno con Au/TiO ₂	210
4.2.3.3. Cálculos Teóricos en la Activación de Grupos Nitro sobre Catalizadores de Oro	214
4.2.3.4. Validación de Resultados y Conclusiones	225
Referencias Bibliográficas.....	227
4.2.4. Estrategias para Incrementar la Actividad de Catalizadores en la Hidrogenación Quimioselectiva de Compuestos Nitroaromáticos.....	231
4.2.4.1. Limitaciones del Sistema Au/TiO ₂ en Reacciones de Hidrogenación	231
4.2.4.2. Optimización de las Condiciones de Síntesis e Identificación de Especies Activas.....	235
4.2.4.3. Cinética de Hidrogenación de Nitrobeneno sobre Catalizadores Au/TiO ₂ . Determinación de la Etapa Controlante de Reacción	256
4.2.4.4. Conclusiones.....	269
Referencias Bibliográficas.....	271

4.3. Diseño de Nuevos Catalizadores Altamente y Selectivos Basados en Pt, Ru y Ni...	273
4.3.1. Importancia de la Morfología de Nanopartículas Metálicas en el Comportamiento Catalítico de Sistemas Pt/Al ₂ O ₃ y Pt/C.....	273
4.3.2. Importancia de entornos Metal-TiOx en el Comportamiento Catalítico de Sistemas Pt/TiO ₂ , Ru/TiO ₂ y Ni/TiO ₂	282
4.3.3. Interacción a Nivel Molecular de Nitroaromáticos sobre Catalizadores Pt/Al ₂ O ₃ y Pt/TiO ₂ . Diferencias y Semejanzas en el Mecanismo de Activación Superficial	293
4.3.4. Perspectivas Futuras en Procesos de Hidrogenación: Funcionamiento Cooperativo de Sistemas Au@Pt/TiO ₂	302
4.4. Conclusiones	306
Referencias Bibliográficas.....	308
5. SECCIÓN EXPERIMENTAL.....	309
5.1. Reactivos Utilizados	311
5.2. Procedimiento Experimental	311
5.2.1. Síntesis de Catalizadores.....	311
5.2.1.1. Preparación de Catalizadores de Pd con Diferentes Promotores Metálicos	311
5.2.1.2. Preparación de Tamices Moleculares Basados en Titano-Silicatos.....	312
5.2.1.2.1. Titano-Silicatos Mesoporosos con Ti incorporado en su Red.....	313
5.2.1.2.2. Materiales Tipo MCM-41 con Ti Anclado en Superficie.....	314
5.2.1.2.3. Materiales ITQ-2 con Ti Anclado en Superficie	315
5.2.1.2.4. Sililación de Materiales Titano-Silicatos.....	316
5.2.1.3. Preparación de Nanopartículas Metálicas Soportadas.....	317
5.2.1.3.1. Catalizadores Comerciales Utilizados.....	317
5.2.1.3.2. Catalizadores de Au Soportado.....	317
5.2.1.3.3. Catalizadores de Pt Soportado.....	319
5.2.1.3.4. Catalizadores de Ni Soportado.....	320
5.2.1.3.5. Catalizadores de Ru Soportado.....	320
5.2.2. Técnicas de Caracterización.....	321
5.2.2.1. Difracción de Rayos X.....	321
5.2.2.2. Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis	321
5.2.2.3. Análisis Químico.....	321
5.2.2.4. Análisis Elemental.....	322
5.2.2.5. Técnicas Microscópicas.....	322
5.2.2.6. Espectroscopía FTIR de adsorción de CO.....	323
5.2.3. Análisis de Reactividad.....	325
5.2.3.1. Test Catalíticos.....	325
5.2.3.1.1. Reacciones de Acoplamiento C-C.....	325
5.2.3.1.2. Reacciones de Epoxidación.....	326
5.2.3.1.3. Hidrogenación de Compuestos Conteniendo un Grupo Nitro.....	327
5.2.3.1.4. Experimentos de Escalabilidad.....	329
5.2.3.1.5. Experimentos de Regenerabilidad	329
5.2.3.2. Intercambios Isotópicos H/D con Catalizadores Au/TiO ₂	330
5.2.4. Cálculos Teóricos de Densidad Funcional en Catalizadores Au/TiO ₂	331

5.2.5. Análisis e Identificación de Productos.....	332
5.2.5.1. Cromatografía de Gases (GC).....	332
5.2.5.2. Espectrometría de Masas (MS).....	335
5.2.5.3. Espectroscopía de ¹ H y ¹³ C-RMN.....	335
5.3. Descripción de Equipos High-Throughput e Instrumentación Especializada.....	336
5.3.1. Preparación de Catalizadores.....	336
5.3.1.1. Estación de Síntesis Cro (ITQ).....	336
5.3.1.2. Estación de Síntesis Sophas (Zinsser Analytics).....	338
5.3.2. Reactividad Catalítica.....	341
5.3.2.1. Reactor MAR (ITQ).....	341
5.3.2.2. Reactor SPR16 (Amtec).....	344
5.3.2.3. Reactor ITQ-VP (ITQ).....	346
Referencias Bibliográficas.....	348
6. CONCLUSIONES GENERALES	351
Anexos	365

