

Índice

Capítulo 1: Introducción	1
1.1 Sostenibilidad y catálisis.....	3
1.2 Nanocatálisis.....	7
1.3 Factores que afectan a la actividad catalítica	11
1.3.1 Tamaño del centro metálico	11
1.3.2 Morfología del centro metálico.....	16
1.3.3 Efecto del soporte	21
1.3.3.1 Óxidos metálicos	22
1.3.3.2 Materiales de carbono	28
1.4 Nanopartículas, clústeres y átomos aislados	35
1.4.1 Átomos aislados	35
1.4.2 Clústeres metálicos	37
1.5 Referencias	42
Capítulo 2: Objetivos.....	59
Capítulo 3: Homoacoplamiento oxidativo de benzoato de metilo catalizada por clústeres de baja atomicidad	65
3.1 Introducción	67
3.2 Discusión de resultados.....	72
3.2.1 Resultados catalíticos	80
3.2.2 Identificación del centro activo	83
3.2.3 Determinación de la especie activa en la reacción de homoacoplamiento oxidativo de BM	98
3.2.4 Optimización del catalizador	105
3.2.5 Optimización de las condiciones de reacción	115
3.2.6 Reusabilidad del catalizador.....	118
3.3 Conclusiones.....	121
3.4 Procedimiento Experimental.....	123

3.4.1 Preparación de catalizadores	123
3.4.1.1 Preparación de los catalizadores de Pd(OH) ₂ (x%)/MO _x	123
3.4.1.2 Preparación de Pd(0,5%)-WO _x (x%)/ZrO ₂	124
3.4.1.2.1 Pd(0,5%)-WO _x (19%)/ZrO ₂ Co-precipitado con PVA.	124
3.4.1.2.2 Pd(0,5%)-WO _x (13%)/ZrO ₂	125
3.4.1.3 Preparación de los catalizadores de Au soportado.....	126
3.4.2 Procedimiento de reacción	128
3.5 Referencias.....	128

Capítulo 4: Hidroformilación de 1-hexeno catalizada por clústeres de Ru soportados sobre quitosán-sílica 139

4.1 Introducción	141
4.2 Discusión de los resultados	147
4.2.1 Catálisis homogénea usando sales de Ru	149
4.2.2 Síntesis, caracterización y actividad catalítica del RuCl ₃ /Ch@SiO ₂ empleando RuCl ₃ ·3H ₂ O como precursor	151
4.2.3 Síntesis, caracterización y actividad catalítica de Ru/Ch@SiO ₂ empleando Ru ₃ (CO) ₁₂ como precursor	168
4.2.4 Estudio del efecto sinérgico entre Ru y el soporte Ch@SiO ₂	173
4.3 Conclusiones	193
4.4 Procedimiento experimental	195
4.4.1 Preparación de catalizadores	195
4.4.1.1 Preparación del material híbrido de quitosán sílica	195
4.4.1.2 Preparación del catalizador x%RuCl ₃ /Ch@SiO ₂	196
4.4.1.3 Preparación del catalizador 0,5%Ru ₃ CO ₁₂ /Ch@SiO ₂	196
4.4.2 Procedimientos de reacción.....	197
4.4.2.1 Reacción de hidroformilación de 1-hexeno	197
4.4.2.2 Filtración en caliente	197
4.4.2.3 Operación continua.....	198
4.5 Referencias.....	198

Capítulo 5: Hidroformilación de 1-hexeno catalizada por clústeres de Ru soportados sobre quitosán-sílica	209
5.1 Introducción	211
Parte I: Efecto del tratamiento pirolítico y el ligando orgánico en la reusabilidad del catalizador	212
5.2 Discusión de resultados – Parte I	212
5.2.1 Efecto del tratamiento de pirólisis en el soporte Ch-SiO ₂	212
5.2.2 Estudio del efecto del ligando orgánico en la actividad.....	219
5.2.3 Catalizadores basados en ácido algínico: XA-SiO ₂	225
Parte II: Catalizadores basados en Ru-Alginato amónico depositado sobre carbón	240
5.3 Discusión de resultados – Parte II	240
5.3.1 Estudio catalítico	240
5.3.2 Caracterización mediante técnicas espectroscópicas.....	256
5.3.3 Análisis de la actividad intrínseca del centro metálico empleando HAADF-STEM de alta resolución.....	270
5.4 Conclusiones.....	287
5.5 Procedimiento experimental.....	289
5.5.1 Preparación de catalizadores	289
5.5.1.1 Preparación de Ch-SiO ₂	289
5.5.1.2 Preparación de los catalizadores x%Ru@Ch/SiO ₂ -800.....	290
5.5.1.3 Preparación del catalizador: 0,2%Ru@Fen/SiO ₂ -800.....	291
5.5.1.4 Preparación del catalizador: 0,2%Ru@TartA-SiO ₂ -800	291
5.5.1.5 Preparación de los catalizadores dopados con fosfinas: 0,2%Ru@Fosf-SiO ₂ -800 y 0,2%Ru@FosfN-SiO ₂ -800.....	292
5.5.1.6 Preparación del soporte de ácido algínico-sílica: XA-SiO ₂ .	293
5.5.1.7 Preparación de los catalizadores 0,2%Ru@XA/SiO ₂ -800 ..	294
5.5.1.8 Preparación de los catalizadores x%Ru@yNC-T.....	295
5.5.2 Procedimientos de reacción	296

5.5.2.1 Reacción de hidroformilación	296
5.5.2.2 Filtración en caliente y re-usos	298
5.5.2.3 Operación continua	299
5.5.3 Modelado de imágenes HAADF-STEM	299
5.6 Referencias.....	303
Capítulo 6: Sección Experimental	311
6.1 Introducción	313
6.2 Caracterización del centro metálico	314
6.2.1 Espectroscopia de absorción de rayos-X.....	314
6.2.2 Microscopia electrónica	321
6.2.3 Espectroscopia de emisión atómica.....	322
6.2.4 Fluorescencia de rayos-X por energía dispersiva	324
6.2.5 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X.....	325
6.2.6 Espectroscopia Raman	328
6.2.7 Espectroscopia infrarroja	329
6.2.8 Espectroscopia de emisión fluorescente	330
6.2.9 Espectroscopia UV-VIS	333
6.3 Caracterización del soporte	335
6.3.1 Difracción de rayos-X	335
6.3.2 Análisis textural	337
6.3.3 Análisis termogravimétrico	340
6.3.4 Análisis elemental	341
6.3.5 Resonancia magnética nuclear de sólidos	341
6.4 Determinación de los reactivos y productos de la reacción	342
6.4.1 Cromatografía de gases.....	342
6.4.2. Cromatografía de gases-masas	344
6.5 Cálculos de la actividad catalítica.....	345
6.6 Referencias.....	347
Capítulo 7: Conclusiones generales	351

Glosario de abreviaturas	357
Resumen-Abstract-Resum	365

