

Índice

Capítulo 1. Introducción general

1.1	Origen de la química sostenible y situación actual	5
1.2	Principios de la Química Verde	6
1.3	La catálisis.....	13
1.3.1	Procesos catalíticos mediados por hidrógeno.....	15
1.3.1.1	Hidrógeno y producción de hidrógeno	15
1.3.1.2	Hidroformilación de olefinas	16
1.3.2	Catálisis heterogénea.....	19
1.3.2.1	Catalizadores metálicos soportados	21
1.3.2.1.1	Tamaño de las partículas.....	21
1.3.2.1.2	Soporte y estabilidad de las nanopartículas	25
1.4	Referencias	32

Capítulo 2. Objetivos.....43

Capítulo 3. Materiales y métodos

3.1	General.....	51
3.2	Procedimientos experimentales	51
3.2.1	Síntesis de catalizadores de rodio.....	51
3.2.1.1	Síntesis de catalizadores Rh ₂ P-1@C.....	51
3.2.1.2	Síntesis de 1%Rh ₂ P-1@Al ₂ O ₃ , 1%Rh ₂ P-1@CeO ₂ , 1%Rh ₂ P-1@La ₂ O ₃ , 1%Rh ₂ P-1@ZnO y 1%Rh ₂ P-1@SiO ₂	52
3.2.1.3	Síntesis de Rh ₂ P-2@C	52
3.2.1.4	Síntesis de Rh@C	52
3.2.1.5	Síntesis de Rh-N@C	53

3.2.2	Síntesis de catalizadores de cobalto	53
3.2.2.1	Síntesis de 1%CoN _x @NC.....	53
3.2.2.2	Síntesis 1%Co ₂ P@C	54
3.2.2.3	Síntesis 1%Co ₂ PN _x @NC	54
3.2.2.4	Síntesis de 1%Co@C	54
3.2.3	Estudios catalíticos.....	54
3.2.3.1	Preparación del electrodo y medidas electroquímicas de la reacción de evolución del hidrógeno.....	54
3.2.3.2	Estudio catalítico y de reusabilidad de los materiales de rodio en la hidroformilación en fase líquida	58
3.2.3.3	Estudio catalítico y de reusabilidad de los materiales de cobalto en la hidroformilación en fase líquida	59
3.2.3.4	Estudio catalítico de la hidroformilación en fase gas	59
3.2.3.5	Estudio catalítico de la hidroaminometilación en fase líquida.....	59
3.3	Técnicas instrumentales.....	60
3.3.1	Análisis químico por Espectroscopía de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES)	60
3.3.2	Quimisorción de CO.....	60
3.3.3	Intercambio isotópico.....	61
3.3.4	Raman.....	61
3.3.4	Desorción de amoniaco a temperatura programada	62
3.3.4	Fisorción de nitrógeno	62
3.3.5	Análisis termogravimétrico (TGA)	63
3.3.6	Cromatografía de gases	63
3.3.7	Microscopía electrónica	63
3.3.8	Espectroscopia de absorción de rayos X (XAS)	64

3.3.9	Fluorescencia de rayos X	68
3.3.10	Difracción de rayos X de polvo.....	69
3.3.11	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X...	69
3.4	Referencias	71

Capítulo 4. Síntesis y caracterización de nanopartículas de Rh y Rh₂P soportadas

4.1	Introducción.....	77
4.2	Objetivos.....	83
4.3	Resultados y discusión.....	84
4.3.1	Síntesis de catalizadores.....	84
4.3.2	Caracterización de los materiales soportados sobre carbón.....	85
4.3.2.1	Fluorescencia de rayos X.....	85
4.3.2.2	Microscopía electrónica y análisis EDX.....	86
4.3.2.3	Efecto del método de síntesis y el contenido metálico.....	86
4.3.2.4	Difracción de rayos X.....	93
4.3.2.5	Intercambio isotópico, espectroscopia Raman y quimisorción de CO	95
4.3.2.6	XPS	100
4.3.2.7	XAS.....	102
4.3.3	Estudio de la temperatura de pirólisis del material	108
4.3.3.1	Microscopía electrónica	108
4.3.3.2	Análisis termogravimétrico.....	111
4.3.3.3	XAS in-situ	112
4.3.4	Óxidos inorgánicos.....	114

4.3.4.1	Microscopía electrónica	114
4.3.4.2	Difracción de rayos X	116
4.4	Conclusiones.....	118
4.5	Referencias	119

Capítulo 5. Electrodo basado en Rh₂P para la reacción de evolución del hidrógeno

5.1.	Introducción.....	131
5.2.	Objetivos.....	134
5.3.	Resultados y discusión.....	135
5.3.1.	Caracterización estructural de Rh ₂ P-1@C dispersado sobre Nafion.....	135
5.3.2.	Medidas electroquímicas del catalizador Rh ₂ P-1@C	137
5.3.3.	Estabilidad del catalizador Rh ₂ P-1@C/Nafion	147
5.3.4.	Efecto de la introducción de fósforo: comparación de los catalizadores Rh ₂ P-1@C y Rh@C	150
5.3.5.	Efecto del método de síntesis del electrocatalizador basado en fosforo de rodio: comparación de los catalizadores Rh ₂ P-1@C y Rh ₂ P-2@C	151
5.4.5.	Investigación computacional	155
5.4.5.1.	Consideraciones previas.....	155
5.4.5.2.	Simulación atómica del HER en Rh ₂ P (100)	157
5.4.5.3.	Disociación del agua en Rh ₂ P (100)	161
5.4.5.4.	Mecanismo de Volmer-Heyrowsky.....	163
5.4.5.5.	Mecanismo de Volmer-Tafel	164
5.5.	Conclusiones.....	16
5.6.	Referencias	168

Capítulo 6. Hidroformilación de olefinas con catalizadores de Rh y Rh₂P

6.1	Introducción.....	179
6.2	Objetivos.....	185
6.3	Resultados y discusión.....	185
6.3.1	Estudio catalítico de la hidroformilación de olefinas en fase líquida: efecto del fósforo y del método de síntesis.....	185
6.3.2	Estudio del efecto de la carga metálica en la actividad catalítica.....	188
6.3.3	Generalidad de la reacción con el catalizador Rh ₂ P-1@C.....	190
6.3.4	Comparación de la actividad catalítica de Rh ₂ P-1@C y RhCl(PPh ₃) ₃	191
6.3.4.1	Cálculo de la energía de activación.....	197
6.3.5	Estabilidad del material Rh ₂ P-1@C y caracterización post-catálisis.....	198
6.3.5.1	Estudio de la sinterización y reúsos.....	199
6.3.5.2	Lixiviado.....	204
6.3.5.3	Caracterización XAS post-catálisis.....	207
6.3.6	Estudio del efecto del soporte sobre la actividad catalítica y la estabilidad del material.....	210
6.3.7	Estudio catalítico de la hidroformilación de etileno en lecho fijo.....	216
6.3.8	Estudio catalítico de la hidroaminometilación de olefinas en fase líquida.....	219
6.4	Conclusiones.....	224
6.5	Referencias.....	225

Capítulo 7. Catalizadores heterogéneos basados en Co y Co₂P aplicados en la hidroformilación de olefinas

7.1	Introducción.....	239
7.2	Objetivos.....	242
7.3	Resultados y discusión.....	243
7.3.1	Síntesis de los catalizadores	243
7.3.2	Caracterización de los catalizadores	243
7.3.2.1	Fluorescencia de rayos X.....	243
7.3.2.2	Microscopía electrónica	244
7.3.2.3	Difracción de rayos X	259
7.3.2.4	Espectroscopia de absorción de rayos X.....	250
7.3.2.5	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X.....	254
7.3.3	Actividad catalítica.....	257
7.3.3.1	Estudio cinético de CoN _x @NC y campo de aplicación del catalizador	260
7.3.3.2	Estabilidad de los catalizadores basados en cobalto	262
7.3.4	Modelado atómico de CoN _x @NC.....	265
7.4	Conclusiones.....	269
7.5	Referencias	270

Capítulo 8. Conclusiones.....277

Glosario de abreviaturas.....281

Resumen.....291

Resum.....293

Summary.....296