

## RESUMEN

La presente tesis doctoral se centra en la investigación y desarrollo de catalizadores avanzados con aplicaciones en la industria química. Desde la síntesis de nanopartículas de  $Rh_2P$  hasta la exploración de catalizadores de cobalto dopados con heteroátomos, se ha buscado no sólo la eficiencia catalítica, sino también minimizar el impacto de estos procesos, permitiendo la producción de productos químicos esenciales con un menor consumo de recursos. En un momento donde la transición hacia fuentes de energía limpias y procesos respetuosos con el medio ambiente es de suma importancia, los avances en la catálisis y la síntesis de materiales desempeñan un papel crucial en la búsqueda de soluciones más sostenibles para la industria química, y este trabajo va en esta línea.

Se ha investigado el proceso de síntesis de nanopartículas de  $Rh_2P$  soportadas por impregnación húmeda seguida de pirólisis para su uso en reacciones de hidroformilación. Para ello, se han descrito y comparado dos métodos que se diferencian en los precursores empleados: uno a partir de un único precursor de fósforo y rodio y el otro a partir de dos precursores separados. Posteriormente, se ha realizado una caracterización de los materiales para cada uno que ha permitido relacionar la forma de incorporar el fósforo con la composición de las partículas, determinando que el contenido de óxido de rodio es mayor cuando se emplean dos precursores.

Para analizar la contribución del fósforo en el sistema se han preparado nanopartículas de rodio metálico soportadas para estudiar su influencia, por ejemplo en el tamaño de partícula. Se han analizado otros aspectos como la carga metálica, la temperatura de pirólisis y el uso de diferentes soportes empleando la microscopía electrónica; y se ha estudiado su capacidad de disociación de hidrógeno mediante ensayos de intercambio isotópico.

Tras la caracterización de los materiales, éstos se han empleado como electrocatalizadores en la reacción de evolución del hidrógeno, en la que se ha estudiado su aplicabilidad a pH ácido, básico y neutro con bajas cargas de metal. Se ha demostrado que las especies de Rh<sub>2</sub>P son más activas que las de Rh metálico en la producción de hidrógeno y que el método de síntesis influye en la actividad catalítica. Para completar los ensayos experimentales, se han realizado cálculos DFT que han permitido comprobar por un lado la influencia de los defectos en la red de Rh<sub>2</sub>P y por otro, si las capas de carbono son efectivas en la protección de las nanopartículas.

Se han aplicado los materiales de Rh y Rh<sub>2</sub>P en la hidroformilación de olefinas donde se ha estudiado la actividad catalítica, la influencia del fósforo y la estabilidad de los catalizadores. Se ha demostrado que el material Rh<sub>2</sub>P-1@C, obtenido a partir de un solo precursor de rodio y fósforo, es un sustituto viable del catalizador homogéneo RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ya que las energías de activación calculadas son muy cercanas entre sí. Se ha estudiado la influencia de algunos parámetros en la estabilidad del catalizador, como la temperatura de pirólisis a la que se sintetiza el material, demostrando que existe una relación inversa entre la temperatura de pirólisis y la cantidad de metal lixiviado durante la reacción. Otro factor estudiado es el del soporte, donde además del carbón se han empleado óxidos inorgánicos (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO), poniendo de manifiesto la superioridad del carbón como soporte no sólo en términos de actividad catalítica, sino de estabilidad del material.

El catalizador Rh<sub>2</sub>P-1@C ha sido satisfactoriamente probado en reacciones de hidroformilación de etileno en un reactor de lecho fijo y en la reacción de hidroaminometilación.

Como alternativa a los materiales de rodio, se han desarrollado catalizadores de cobalto dopados con heteroátomos (fósforo y nitrógeno). Éstos se han empleado en la hidroformilación de olefinas, donde se ha evaluado la influencia del dopaje en la actividad catalítica y en su

estabilidad. Se ha comprobado la efectividad del recubrimiento del carbón dopado con nitrógeno al aumentar su estabilidad en comparación con las nanopartículas de cobalto sin recubrir y se ha demostrado que las nanopartículas de  $\text{Co}_2\text{P}$ , al contrario que las  $\text{Rh}_2\text{P}$ , no son más activas que las de Co metálico.