

**REAL ACADEMIA DE CIENCIAS
EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES**

**CATALIZADORES Y PROCESOS
CATALÍTICOS**

**DISCURSO LEÍDO EN EL ACTO DE SU
RECEPCIÓN COMO ACADÉMICO DE NÚMERO
POR EL
EXCMO. SR. D. ARTURO ROMERO SALVADOR**

**Y CONTESTACIÓN DEL
EXCMO. SR. D. LUIS GUTIÉRREZ JODRA
EL DÍA 24 DE NOVIEMBRE DE 2004**



MADRID
Domicilio de la Academia
Valverde, 22

Depósito legal: M. 47805-2004
Imprime: REALIGRAF, S. A.
Pedro Tezano, 26
28039 Madrid

ÍNDICE

	<u>Págs.</u>
AGRADECIMIENTOS.....	7
1. INTRODUCCIÓN.....	9
2. EL CATALIZADOR Y LAS VELOCIDADES DE LOS FENÓME- NOS IMPLICADOS EN LA TRANSFORMACIÓN	13
2.1. Comportamiento del catalizador: actividad, selectividad y vida ...	17
2.2. El ciclo catalítico en la superficie de sólidos.....	24
2.3. Transporte en el interior de los catalizadores sólidos.....	29
3. NECESIDAD DE CATALIZADORES PARA PROCESOS IN- DUSTRIALES	32
3.1. Fabricación de productos químicos	36
3.2. Protección ambiental.....	41
3.3. Producción y utilización de energía	44
4. LA ELECCIÓN DE LOS MATERIALES CATALÍTICOS Y DE LOS MODOS DE UTILIZACIÓN	47
4.1. Catalizadores biológicos	48
4.2. Catalizadores homogéneos	50
4.3. Catalizadores sólidos	56
5. LOS CAMINOS QUE CONDUCEN DESDE LOS CENTROS ACTIVOS HASTA LOS PROCESOS	66
5.1. Caracterización de catalizadores.....	67
5.2. Mecanismo y dinámica de las reacciones catalíticas	70
5.3. Modelos teóricos.....	72
5.4. Obtención de nuevos catalizadores.....	76

	<u>Págs.</u>
6. CONCLUSIÓN.....	79
7. BIBLIOGRAFÍA.....	80
8. CONTESTACIÓN DEL EXCMO. SR. D. LUIS GUTIÉRREZ JODRA.....	91

**DISCURSO
DEL
EXCMO. SR. D. ARTURO ROMERO SALVADOR**

Excmo. Sr. Presidente,
Excmos. Sres. Académicos,
Señoras y Señores:

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría que mis primeras palabras expresaran las emociones y sentimientos de gratitud que se han generado en mí ante el acto de lectura del Discurso de ingreso en la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.

En este momento, uno de los más importantes de mi vida académica, tengo muy presente que el estar aquí se lo debo a las personas que en un sentido o en otro lo han hecho posible. Por eso, quiero comenzar agradeciendo a los Sres. Académicos la confianza que me han concedido al admitirme en el seno de esta prestigiosa Institución. Este agradecimiento tiene un significado especial para mi maestro, Excmo. Sr. D. Luis Gutiérrez Jodra, quien promovió la candidatura y para los Excmos. Srs., D. Ramón Llamas Madurga, D. Miguel Ángel Alario y Franco y D. Antonio Hernando Grande, que la avalaron.

Al hacer un análisis retrospectivo, las huellas del pasado muestran que gran parte de lo que uno es se lo debe a todas las personas de las que ha aprendido. Mi agradecimiento es para todas ellas, mi familia, amigos, profesores, compañeros, colaboradores y alumnos.

Cuando inicié los estudios de selectivo en 1964, me correspondió el grupo en el que D. Enrique Costa Novella era el profesor de Química General y gracias a él, como en ciertas ocasiones me hacía repetir, surgió mi vocación por esta disciplina. En la especialidad de Química Industrial, tuve la oportunidad de seguir las asignaturas que

impartía D. Ángel Vian Ortuño y con sus enseñanzas, mi interés por los problemas que plantean las instalaciones en las que se realizan las transformaciones de unas especies químicas en otras. Mi orientación hacia la Ingeniería de la Reacción Química se la debo a D. Luis Gutiérrez Jodra. Seguí sus clases de «Fisicoquímica de los Procesos Industriales» y me integré en su equipo de investigación para realizar la tesis doctoral. Con sus enseñanzas y consejos fui dando los pasos de mi carrera universitaria en la Universidad Complutense y, después, en la Universidad de Bilbao.

No puedo olvidar a mis compañeros de trabajo en los departamentos universitarios a lo largo de todos estos años, compañeros que actualmente enseñan Ingeniería Química en la Complutense, País Vasco, Cantabria y Alcalá, ni tampoco a científicos y técnicos de centros de investigación y de empresas con los que he compartido las dificultades que se presentan cuando se pretenden materializar las ideas.

Tengo el honor de ocupar la vacante dejada por el Excmo. Sr. D. Enrique Costa Novella, destacado miembro de esta Academia, a quien debo y quiero dedicarle un respetuoso y afectuoso recuerdo.

La vida del Profesor Costa fue un ejemplo de vocación y de dedicación universitaria. Su fuerte personalidad, pasión por la docencia, capacidad de trabajo, amplios conocimientos y rigurosidad en el cumplimiento de sus obligaciones le permitieron crear una de las escuelas españolas de Ingeniería Química más importantes y numerosas, primero en la Universidad de Valencia y después en la Complutense de Madrid.

Costa fue un maestro dedicado a sus estudiantes y discípulos, un investigador preocupado por comprender los fundamentos físicos de operaciones y procesos, un químico interesado en resolver, desde el laboratorio, los problemas que plantea la industria y un profesional de espíritu inquieto, capaz de prever y seguir los cambios y orientaciones de diferentes campos de la Ingeniería Química.

Sus contribuciones científicas y técnicas corresponden al estudio de la transferencia de materia en procesos de absorción, adsorción o destilación, al desarrollo en lecho fluidizado de procesos químicos de interés para la industria petroquímica o, más recientemente, a la síntesis de materiales zeolíticos y procesos enzimáticos. Un somero análisis de sus publicaciones pone de manifiesto que D. Enrique Costa buscaba con sus líneas y proyectos de investigación generar conocimientos tecnológicos y formar buenos profesionales en esta actividad, dos componen-

tes esenciales para abordar la innovación que demanda la industria química. Tampoco se pueden olvidar sus contribuciones a la comprensión fenomenológica de operaciones y procesos o la realización de transferencia de conocimiento y resultados a la industria química de la que se beneficiaron importantes empresas.

Tras una extensa vida caracterizada por una vocación docente inusitada y por una profunda convicción de que el trabajo es el procedimiento imprescindible para conseguir una universidad de calidad, D. Enrique tuvo una gran influencia científica y humana sobre muchas generaciones de alumnos que luego han ejercido como profesores y técnicos en las principales instituciones del país.

Quiero finalizar el capítulo de agradecimientos recordando el apoyo, ánimo y cariño que siempre he encontrado, con su ejemplo y enseñanzas, en mi familia.

1. INTRODUCCIÓN

A comienzos del siglo pasado, con el redescubrimiento de lo que se consideraba la instancia última de toda materia, se iniciaba la era del átomo y el hombre se preparaba para el reto de comprenderla. Pronto se aceleró la lenta marcha que habían seguido las ciencias durante los siglos anteriores y el hombre se vio inmerso en un mundo nuevo y desconocido que le impulsaba hacia nuevas formas de pensar y, también, a buscar una perspectiva diferente en su relación con el mundo.

En 1898, el químico británico Sir William Crookes apelaba urgentemente a los científicos: «La fijación de nitrógeno atmosférico es uno de los grandes descubrimientos que espera a la genialidad de los químicos». Tuvieron que pasar más de diez años para que se encontrara la solución al problema planteado y otros cinco más para que la primera planta industrial produjera amoníaco con el nitrógeno del aire. Atrás había quedado la lucha de Haber y Bosch y de la empresa BASF (Appl, 1982) por resolver los problemas que planteaba, primero la propia reacción y, después, las elevadas presiones de trabajo. Cuando Haber investigaba en 1904 el equilibrio de la transformación química conseguía conversiones del 1 por mil operando con la relación estequiométrica a 1000°C y presión atmosférica y por extrapolación de las constantes de equilibrio medidas en estas condiciones, sabía que se podían alcanzar grados de transformación elevados siempre que se dispusiera de un catalizador eficiente y de unos equipos capaces de soportar las altas presiones que impone la necesidad de desplazar el equilibrio termodinámico.

El problema era muy difícil pero no imposible. Los procesos catalíticos son fenómenos que abundan en la propia naturaleza. Las enzimas y las superficies minerales muestran su capacidad para aumentar, incluso varios órdenes de magnitud, la velocidad de determinadas reacciones. La industria ya se había enfrentado con las dificultades que plantea la invención de catalizadores sólidos para transformar los reactivos que se encuentran en fase gaseosa. Gracias a los estudios sistemáticos del equilibrio de la reacción química y de su cinética, la forma de extraer el calor que se producía, el manejo de grandes volúmenes de gases y el modo de eliminar los componentes que envenenaban al catalizador, fue posible sintetizar, por el nuevo método de contacto, ácido sulfúrico.

Los investigadores de BASF aprendieron pronto que el osmio y el uranio permitían alcanzar excelentes conversiones pero los experimentos mostraban que no podían emplearlos como catalizadores industriales, entre otras razones porque eran excesivamente sensibles a las trazas de oxígeno y de agua que acompañaban al nitrógeno y amoníaco de partida. La complejidad del espectro de emisión del hierro hizo que Bosch, a pesar de los resultados poco alentadores que había ofrecido hasta entonces, lo considerara el material más prometedor y decidiera estudiarlo en profundidad. Después de un programa de trabajo, en el que Mittasch valoró el efecto promotor de un gran número de elementos químicos, se logró, en 1911, un catalizador (hierro-aluminio-potasio, y posteriormente calcio como tercer promotor) relativamente estable y, en 1922, después de 20.000 ensayos, se logró optimizar un catalizador cuya composición es muy parecida a la que tienen los catalizadores que se emplean en la actualidad. (Figura 1).

La síntesis de amoníaco no sólo resolvió un problema fundamental en la producción de alimentos, también abrió un camino nuevo a la Tecnología Química. (Figura 2). Al abrigo de su éxito fueron surgiendo nuevos procesos basados en reacciones que permitían incorporar o eliminar hidrógeno, oxígeno, agua, unir o romper enlaces carbono-carbono de los hidrocarburos o carbono-nitrógeno, entre otras muchas que sin la presencia de un catalizador apropiado hubieran sido inviables por su excesiva lentitud o por la imposibilidad física para dirigirla en la dirección apropiada. No es de extrañar el carácter mágico que durante mucho tiempo han tenido los catalizadores si se considera que para fabricar el amoníaco que se obtiene con un solo gramo del catalizador empleado por Haber, se necesitaría un reactor sin catalizador de un tamaño similar al de nuestro planeta.

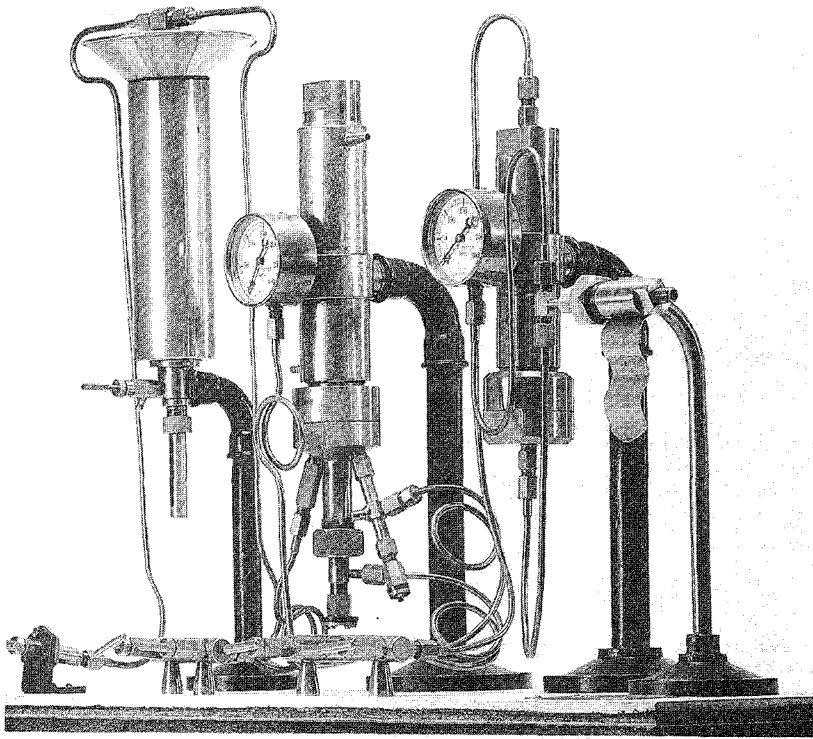


Figura 1. Equipo utilizado por Fritz Haber (1868-1934, profesor de química en Karlsruhe y Berlín) para estudiar la síntesis de amoníaco a partir de nitrógeno e hidrógeno: es posible fabricar amoníaco a escala industrial si se opera a elevadas temperaturas, presiones y catalizadores (Alwin Mittasch 1869-1953, químico, director del laboratorio de amoníaco de BASF). Tomado de: «La Química para el Futuro» BASF, Ludwigshafen, 1990.

Los procesos de obtención de combustibles y de productos químicos, simbolizados por las refinerías de petróleo y las industrias petroquímicas, son, sin duda, el principal soporte material de la moderna cultura y civilización. Casi todos los productos que proceden de estas instalaciones dependen de los catalizadores que se emplean en las diferentes etapas de su proceso de fabricación (Rase, 2000).

Durante el último cuarto del siglo XX se han puesto de manifiesto importantes problemas ambientales causados por tecnologías que generan muchos subproductos, que consumen grandes cantidades de energía o que obtienen productos inadecuados para el ambiente. La respuesta que puede dar la tecnología a los retos que tienen planteados los

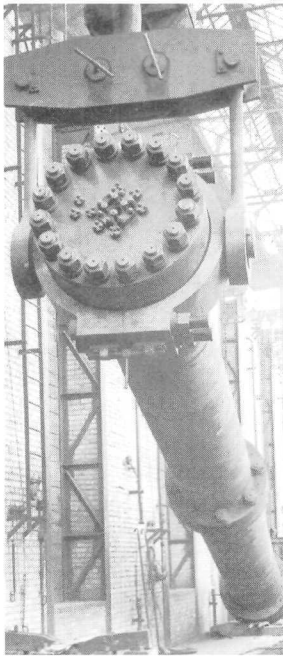


Figura 2. Reactor industrial de elevada presión para fabricar amoníaco, 1913. La realización técnica del procedimiento Haber-Bosch parecía destinada al fracaso por la imposibilidad de disponer de equipos que soportaran la presión de trabajo. El desarrollo del procedimiento requería la realización de trabajos pioneros para disponer de nuevos tipos de acero, nuevas construcciones de reactores y nuevos equipos para mover los gases (Carl Bosch, 1874-1940, químico, director de la investigación). Tomado de: «La Química para el Futuro» BASF, Ludwigshafen, 1990.

procedimientos de fabricación, por la necesidad de mantener la calidad ambiental, de evitar el excesivo consumo de recursos o de mejorar las prestaciones de los productos finales, depende en buena medida de la disponibilidad de catalizadores apropiados.

La conversión catalítica de materiales peligrosos ambientalmente en compuestos inocuos o menos nocivos se realiza empleando procedimientos que difieren considerablemente de las transformaciones que se realizan cuando el objetivo es la fabricación de productos. Aunque en ambos casos el sistema catalítico debe poseer elevados valores de actividad, selectividad y estabilidad con el tiempo de utilización, los catalizadores empleados en sistemas de depuración deben, además, evitar que se alteren las condiciones de operación del proceso productivo. Este nuevo requerimiento hace que la catálisis ambiental deba adaptarse a unas condiciones preestablecidas, ya que no se puede seleccionar la composición de la mezcla, ni operar a temperaturas que requieran excesivos aportes de energía y, a la vez, se debe conseguir que la pérdida de energía por fricción sea muy pequeña o que la velocidad de reacción sea muy superior a la de los procesos convencionales (Heck, 1995). Durante los años sesenta y setenta se concibieron las estructuras de panel de abeja —diferentes estructuras unitarias atravesadas longitudinalmente por una

multitud de pequeños canales— destinadas a lograr estos nuevos objetivos y cuyos desarrollos posteriores han encontrado importantes aplicaciones en procesos de producción (Cybulski, 1994).

La importancia comercial y la diversidad de problemas que presenta el fenómeno de la catálisis han sido estímulos muy poderosos para abordar su estudio desde muchos campos científicos: Física, Química, Biología, Ciencia de Materiales o Ingeniería Química, con una gran variedad de planteamientos. El desarrollo de la catálisis ha seguido cuatro direcciones principales —cinética de la transformación, caracterización de los catalizadores, síntesis de catalizadores y aplicación a procesos industriales— que, a su vez, se han interesado por la comprensión de los fenómenos a diferentes escalas de trabajo. Los estudios a escala microscópica se interesan por la síntesis de centros activos o de compuestos intermedios, por la elucidación de las etapas elementales de las reacciones en la superficie del catalizador o por los estudios teóricos de especies superficiales y centros activos. La preparación del catalizador, la determinación del comportamiento cinético, la caracterización química de la superficie o la determinación de la textura corresponde a niveles de estudio diferentes, meso y macroscópico, lo mismo que su empleo en instalaciones industriales para obtener una determinada transformación de los reactivos en los productos.

2. EL CATALIZADOR Y LAS VELOCIDADES DE LOS FENÓMENOS IMPLICADOS EN LA TRANSFORMACIÓN

La palabra catálisis se utiliza para describir fenómenos de muy diversa naturaleza pero con una característica común. En todos ellos se encuentra un agente, el catalizador, cuya influencia sobre el cambio que se produce es muy superior a la que se espera de cualquier otro agente que no reúna esta cualidad. El término se acuñó —Berzelius, 1836— para describir el aumento de velocidad que experimentaban las reacciones químicas en presencia de ciertas sustancias que aparentemente no sufrían ningún cambio. Poco a poco fue adquiriendo un aura de misterio inducida por la explicación metafísica del fenómeno: una fuerza desconocida provoca un aumento de la afinidad de las sustancias por la mera presencia del catalizador.

La transformación de los reactivos en los productos de reacción es el resultado de un conjunto de etapas, como la interacción de las moléculas con los centros donde reside la actividad catalítica, el transporte de fluidos hasta llegar a ellos o las reacciones que modifican la compo-

sición, la superficie o la estructura del catalizador. Cada una de estas etapas se produce a una determinada velocidad que es función de la naturaleza del proceso y de los valores de las variables de operación.

En catálisis homogénea por compuestos organometálicos, el centro activo está formado por el metal y por las moléculas orgánicas que le rodean, los ligandos. Para que los reactantes puedan interactuar con el metal es preciso que existan lugares vacíos, por lo que la catálisis comienza con su creación y continúa con la coordinación del sustrato. Al coexistir diferentes moléculas en la fase líquida, se produce una competición entre el sustrato y los potenciales ligandos para formar el complejo. El propio producto de la reacción puede coordinarse con el metal dando lugar a un descenso de la velocidad o inhibición del proceso catalítico (Van Koten, 1999).

En el caso de catalizadores sólidos, la superficie catalítica ofrece un camino para efectuar la reacción, camino que está formado por una serie de transformaciones parciales, cuyas energías de activación son todas significativamente más pequeñas que la energía de activación del proceso térmico. Por tanto, el catalizador, además de aumentar la velocidad de la transformación, puede cambiar la selectividad de una reacción si el nuevo camino es capaz de favorecer o de dificultar la formación de determinados productos finales (Averill, 1999).

Las enzimas son capaces de lograr que la reacción transcurra con actividades y selectividades muy superiores a las que muestran otros catalizadores porque sus centros activos presentan ciertas características específicas que los diferencian de los que operan en la catálisis homogénea mediante complejos de metales de transición y de los responsables de la catálisis por sólidos. Existen muchos puntos de contacto entre el catalizador y el sustrato, se producen cambios estructurales muy rápidos debido a la flexibilidad de la proteína para facilitar la catálisis de la reacción y, finalmente, disponen de una sorprendente habilidad para combinar efectos aparentemente incompatibles, como la simultaneidad de la catálisis ácida y básica y de las interacciones hidrofóbicas e hidrofílicas (Lilly, 1996).

En los tres casos, catalizador homogéneo, catalizador sólido y enzima, la función de los centros catalíticos es reunir y acomodar los reactantes de manera que disminuya la barrera energética que deben superar las moléculas y se transformen en productos a mayor velocidad.

Para que se produzca el evento catalítico es preciso que se establezca un ciclo de reacciones elementales en el que los centros activos se re-

generen. El lugar donde se ha producido la reacción debe quedar disponible para un nuevo evento una vez que se ha producido la liberación del producto, lo que permite que se complete el ciclo que realiza una determinada molécula. La autorregeneración del ciclo de etapas elementales es el procedimiento que permite la operación permanente del catalizador y, en consecuencia, representa la situación ideal del papel que debe tener en la transformación de los reactivos en los productos. Los procesos que tienen lugar en la superficie de los catalizadores sólidos, en la formación de complejos en catálisis homogénea con compuestos organometálicos y en biocatálisis con enzimas responden al mismo principio: el número total de centros activos permanece constante. (Figuras 3a y 3b).

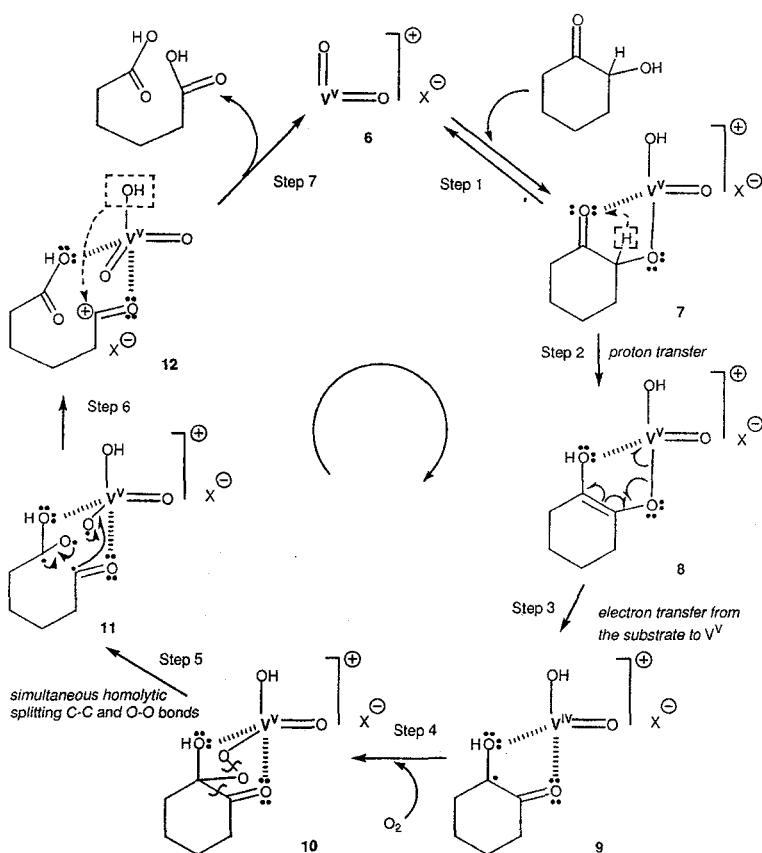


Figura 3a. Ciclo catalítico de la reacción de oxidación de un compuesto orgánico (2-hidroxiciclohexanona). Tomado de: (Shul'pin, 2003).

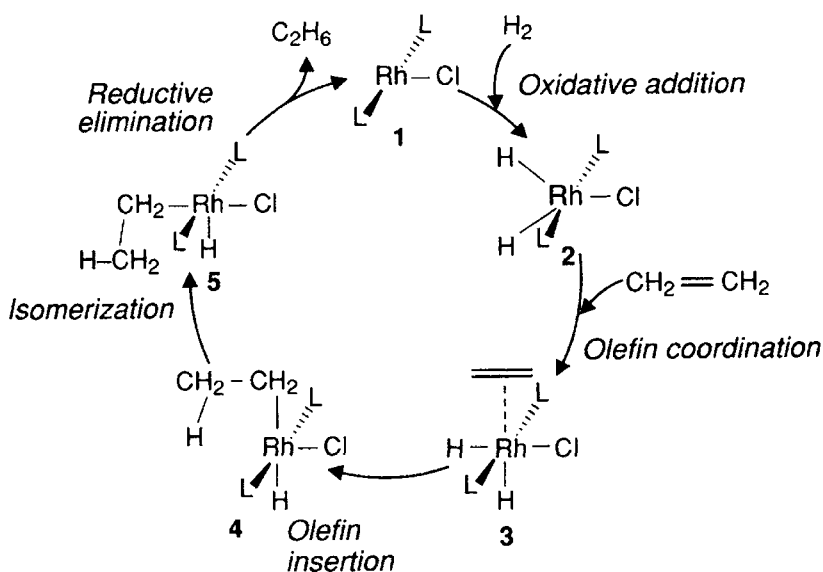


Figura 3b. Ciclo catalítico de la reacción de hidrogenación de etileno (modelo de Wilkinson). Tomado de: *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 109, 3455, 1987.

Sin embargo, la mayor parte de los catalizadores se desactivan gradualmente cuando están en presencia de las especies químicas a la presión y temperatura que requiere el proceso (Hughes, 1984). Existen determinados centros activos que, al no tener suficiente selectividad en la realización del ciclo, pueden producir residuos de moléculas que se van acumulando en la superficie del catalizador, como ocurre con la formación de «coque». Además, a la vez que tiene lugar la transformación de los productos de la fase fluida, los componentes de los catalizadores pueden reaccionar entre sí modificando la estructura y el comportamiento del catalizador. Por ejemplo, se producen estas alteraciones cuando las pequeñas y dispersas partículas que forman los componentes activos se sinterizan durante la reacción. También se puede modificar y bloquear el centro activo al reaccionar los componentes del catalizador con las impurezas de las materias primas para formar unos productos que son inactivos o tienen una actividad diferente. Incluso puede producirse una pérdida de átomos metálicos o de flexibilidad de la molécula.

Por tanto, la desactivación es un fenómeno que ocasiona un cambio en el comportamiento del catalizador que impide la regeneración de los centros activos que participan en el ciclo catalítico.

2.1. Comportamiento del catalizador: actividad, selectividad y vida

La selección de los componentes de los catalizadores y de los procedimientos de preparación se realiza con el fin de lograr, además de su adaptación al proceso en el que se pretenden emplear, una adecuada combinación de las tres propiedades que le caracterizan: actividad, selectividad y estabilidad. Materiales activos para la reacción, soportes, promotores o estabilizadores son componentes habituales de los catalizadores empleados para lograr el comportamiento exigido.

Cuando se conoce el número de centros activos que intervienen en el proceso, la actividad suele cuantificarse por el número de veces que tiene lugar la reacción catalítica global por centro catalítico y unidad de tiempo (*turnover*). Esta forma de cuantificar la velocidad de las transformaciones en los centros activos, se ha utilizado con frecuencia en procesos enzimáticos y en catálisis homogénea y va siendo cada vez más habitual en zeolitas y en algunos metales soportados para los que se ha logrado una caracterización suficientemente precisa. A pesar de las dificultades que ofrecen los catalizadores sólidos para determinar lo que ocurre en los centros que intervienen en el ciclo, el conocimiento de la transformación en monocitales, empleados como modelo, es una manera de aproximarse al comportamiento en los catalizadores utilizados en las plantas industriales. Con la información obtenida mediante estos métodos se sabe que, en muchas reacciones heterogéneas en las que intervienen moléculas pequeñas en el intervalo de temperatura 100-500 °C, los valores obtenidos varían entre centésimas y centenas. Estos valores son muy inferiores a los encontrados en los procesos enzimáticos que superan en varios órdenes de magnitud las decenas de millón, 10^{+7} - 10^{+39} .

Generalmente, la superficie de los catalizadores sólidos está formada por centros activos de diferente reactividad por lo que la suposición de uniformidad superficial debe sustituirse por una determinada distribución de actividad. Aceptando esta heterogeneidad de la superficie, determinados centros, los más reactivos, serán los que tengan una contribución mayor a la transformación química. Solamente cuando la mayor parte de la reacción se efectúe en estos centros, el comportamiento de la reacción será similar al de una superficie uniforme.

En catálisis heterogénea se produce un aumento de la concentración de las especies adsorbidas, pero este aumento no es suficiente para justificar los cambios en la velocidad de reacción con respecto a la reacción homogénea. Al ser las velocidades de las reacciones químicas funciones exponenciales de las barreras energéticas, el gran aumento que se pro-

duce se debe a la reducción significativa de estas barreras que logran el conjunto de reacciones elementales que intervienen en la transformación catalítica. Algunos catalizadores pueden provocar reducciones de la barrera energética que implican aumentos de la velocidad de la reacción no catalizada de órdenes de magnitud de 30 y hasta 50. Sin embargo, no se observan estos aumentos tan elevados porque existen factores restrictivos, como la orientación o la energía con que llegan las moléculas a la superficie, que también afectan a la velocidad de la transformación.

Las reacciones catalíticas son más rápidas cuando el calor de adsorción sobre la superficie del sólido es elevado porque aumenta la fracción superficial que está cubierta por estas especies reactantes adsorbidas. Sin embargo, cuando el calor de adsorción es demasiado grande, la velocidad del proceso global está limitada por la velocidad con que se transforma el reactivo en el producto debido a la pequeña reactividad de las especies adsorbidas. Estos dos fenómenos contrapuestos, aumento de concentración de especies adsorbidas y descenso de su reactividad, dan lugar a un valor óptimo de la fortaleza de la unión superficie catalítica-adsorbato para que la velocidad de reacción tenga un valor máximo (Principio de Sabatier). La consecuencia es que la velocidad de reacción alcanza un valor máximo para un determinado valor del calor de adsorción. Ambos valores se han determinado experimentalmente para un buen número de transformaciones.

Los diferentes modos que tienen las moléculas de adsorberse en la superficie y las numerosas posibilidades que se ofrecen a los fragmentos moleculares formados para reagruparse son las causas que originan las diferentes reacciones en paralelo que caracterizan muchos procesos catalíticos. Por ello, un catalizador puede tener una actividad apropiada pero al mismo tiempo una baja selectividad.

El cambio de velocidad que experimenta una determinada reacción catalizada puede ir acompañado por cambios en las velocidades de las reacciones secundarias que transcurren simultáneamente. La especificidad de un catalizador o la selectividad de la transformación se debe a su capacidad para que cada una de estas modificaciones siga la dirección apropiada, aumentando unas y disminuyendo otras. Por ello, conseguir elevadas selectividades requiere que los catalizadores, por cualquier tipo de actuación, aumenten más la velocidad de las reacciones deseadas que las velocidades correspondientes a las reacciones no deseadas.

En catálisis homogénea, los ligandos juegan un papel similar al que tienen los distintos centros superficiales en los sólidos para justificar la

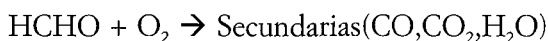
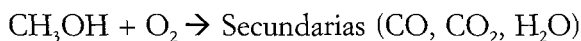
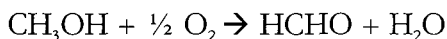
selectividad de la reacción. En una disolución pueden estar presentes varios complejos catalíticos con diferentes actividades. El tipo de ligando y su número determina en buena parte la estructura del complejo catalítico. En consecuencia, la actividad y la selectividad pueden controlarse seleccionando adecuadamente los ligandos y las condiciones de operación.

Los subproductos, formados generalmente en pequeñas cantidades, suelen corresponder a reacciones con barreras energéticas más elevadas que las de la reacción principal. Debe esperarse que al aumentar la temperatura se produzca un aumento de los subproductos por lo que es conveniente buscar catalizadores que operen a bajas temperaturas y, de este modo, se logra aumentar la selectividad.

La síntesis de metanol, $\text{CO}/\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$, con catalizadores que operan a alta y baja temperatura ofrecen un ejemplo del cambio de selectividad que se logra al variar la temperatura (Chinchen, 1988).

El catalizador ($\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, desarrollado por ICI) tiene mucha mayor actividad que el clásico catalizador de $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$, aunque las reacciones secundarias, $\text{CO}/\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Subproductos}(\text{CH}_4, \text{HCOOH}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{etc.})$, no resultan modificadas, ni se favorecen ni se dificultan. El aumento de selectividad que se logra con el nuevo catalizador se debe al descenso de la temperatura de operación que, para conseguir la misma velocidad de transformación de reactivos en productos, permite su mayor actividad aunque la reacción secundaria se comporte de modo similar en ambos catalizadores. Por ello, el aumento de actividad de la reacción deseada es un procedimiento para mejorar la selectividad.

En otras reacciones, los catalizadores que logran elevados valores de la actividad no permiten alcanzar grandes selectividades de las reacciones intermedias. Esta asociación entre alta actividad y baja selectividad se presenta en las reacciones de oxidación de compuestos orgánicos, como ocurre en el caso del metanol para obtener formaldehído:



El platino es un catalizador muy activo para llevar a cabo reacciones de oxidación, pero su acción es similar en la reacción principal y en

los dos tipos citados de reacciones secundarias (serie y paralelo); por tanto, su selectividad en este proceso es demasiado baja debido al gran descenso que provoca en las barreras energéticas de todas las reacciones, las que se deben favorecer y las que se deben evitar. En el proceso de obtención de formaldehído deben emplearse catalizadores menos activos (óxidos de Fe/Mo o plata) que aseguran diferencias en las barreras energéticas de las reacciones, para evitar que una parte importante del metanol se transforme en óxidos de carbono (Twigg, 1996).

El tiempo que un catalizador mantiene su comportamiento varía en un intervalo tan amplio como el incluido entre la unidad y las centenas de millón. El descenso de actividad catalítica puede deberse a los cambios físicos que ocurren en el catalizador o a las transformaciones que experimentan los centros activos al interactuar con sustancias ajenas a las del ciclo catalítico y que proceden de las impurezas o de los propios reactivos y productos (Bartholomew, 2001).

En los catalizadores se producen cambios microscópicos y macroscópicos que modifican su estructura y alteran su comportamiento frente a la reacción química. Cambios microscópicos se producen cuando se aglomeran las «cristalitas» de la fase activa dando lugar a una pérdida de superficie, que es la responsable del descenso de la actividad catalítica. La ruptura de las partículas es un cambio macroscópico que ocasiona problemas en la operación como el aumento de la pérdida de carga, arrastres, pérdidas y taponamientos, etc.

Minimizar la velocidad de sinterización es uno de los objetivos a alcanzar en el diseño de catalizadores industriales para lograr un comportamiento estable. El control de este proceso es una tarea difícil debido al efecto que ejercen factores como el tipo de metal y su distribución en el soporte, el tamaño inicial de las cristalitas, la naturaleza del soporte o las condiciones de operación. La agregación de cristalitas metálicas se produce porque existe un transporte en el catalizador que es preciso dificultar mediante la elección apropiada de los componentes del catalizador y del procedimiento de preparación. La efectividad del soporte para dificultar el movimiento del metal y su propio movimiento o la incorporación de compuestos con esta finalidad específica son factores que se manejan habitualmente en la formulación de catalizadores industriales.

El óxido de hierro III, que es el catalizador empleado en el proceso de gasificación a alta temperatura, se transforma en Fe_3O_4 en las condiciones de reacción. Este compuesto es bastante inestable y sufre una rápida aglomeración, que es la causante del descenso de la actividad; es

posible evitar este problema incorporando un compuesto más refractario, como el Cr_2O_3 , para que produzca un descenso de la velocidad de sinterización.

Las impurezas que acompañan a los reactivos o a las materias empleadas en la obtención del catalizador pueden interactuar con la superficie y modificar la estructura de los poros, que dan acceso a los centros activos, o la propia naturaleza de dichos centros donde ocurre la transformación química. Muchos venenos quedan fuertemente retenidos sobre los centros activos impidiendo que los reactantes se puedan adsorber y posteriormente transformar en los productos. Esta acción de bloqueo puede ir seguida por otras que modifican y reconstruyen los centros activos. Los venenos modifican el comportamiento del catalizador al producir un descenso de la actividad o de la selectividad. Unas veces, los centros activos pierden completamente su capacidad para realizar el ciclo catalítico y otras, sufren una modificación, pero mantienen parte de su actividad y alteran selectivamente las velocidades de las distintas reacciones (Chen, 1990).

Como la adsorción es la causa principal del envenenamiento, la fuerte interacción entre el veneno y el catalizador explica la gran efectividad del veneno aunque se encuentre en concentraciones muy bajas (Jones, 2003).

Así, en el proceso de reformado de hidrocarburos con vapor, basta que la alimentación contenga 1ppm de H_2S para envenenar un catalizador de níquel ó 0,001 ppm de HCl en el caso de un catalizador de cobre, a pesar de que el contenido de veneno en la partícula de catalizador desactivado es inferior al 0,1%.

Tanto la velocidad del proceso de envenenamiento como la movilidad del veneno sobre el catalizador determinan su distribución en la partícula y en los lechos catalíticos. Las bajas concentraciones de veneno en la alimentación y las elevadas velocidades de adsorción del veneno son las causas por las que la deposición del veneno se inicia en el exterior de las partículas y al principio del lecho, desde donde progresa, lentamente, hacia el interior de las partículas y hacia el final del lecho. Sin embargo, determinados catalizadores reaccionan con el veneno formando compuestos cuyos puntos de fusión son tan bajos que presentan una movilidad suficientemente elevada para ocasionar una distribución homogénea del veneno en la partícula de catalizador. Los catalizadores de cobre se envenenan con cloro (síntesis de metano, gasificación a baja temperatura) formando cloruros de cobre cuya migración superficial promueve la sinterización de «cristali-

tas» de cobre que es el principal responsable del descenso de su actividad catalítica.

La purificación de la alimentación para eliminar el veneno, especialmente si las técnicas de separación son excesivamente costosas, puede efectuarse mediante un proceso catalítico previo, como ocurre con la eliminación del azufre en los combustibles líquidos (Oyama, 2002), con la hidrodeshidrosulfuración para evitar que el azufre desactive el catalizador de níquel en el reformado con vapor, o con la transformación en metano de los óxidos de carbono que desactivarían los catalizadores en la síntesis de amoníaco.

También puede controlarse el efecto de los venenos incorporando más componentes al catalizador e incluso modificando completamente su composición. Así, H_2S y HCl , venenos de los catalizadores empleados en la gasificación a baja temperatura, pueden retenerse sobre ZnO . El platino se empleó en la oxidación de SO_2 a SO_3 , pero se envenenaba con el arsénico presente en los gases de combustión de los compuestos de azufre y se sustituyó por V_2O_5 , promovido por potasio, de gran resistencia al envenenamiento por arsénico.

En aquellos procesos catalíticos en los que intervienen sustancias orgánicas se suelen formar depósitos carbonosos en el catalizador cuya composición es muy compleja. Este tipo de desactivación es especialmente importante en los procesos de las refinerías cuyos reactivos son hidrocarburos que, mediante reacciones de deshidrogenación y de polimerización sobre la superficie catalítica, forman estos productos que impiden o dificultan la llegada de los reactantes a los centros activos (Menon, 1990). Para controlar este proceso es necesario formular los catalizadores de manera que estén ausentes los compuestos que directamente o por su evolución favorecen este tipo de reacciones, como ocurre con el hierro en la síntesis de metanol. En otros casos, la incorporación de determinados elementos permite prevenir el ensuciamiento del catalizador. Esta es la finalidad del potasio en el catalizador de níquel empleado en el reformado de naftas con vapor. Por un lado, el potasio neutraliza los centros ácidos del soporte evitando que actúen como catalizadores de olefinas, y, por otro, favorece la gasificación del coque formado, con lo que regenera los centros activos, $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$.

Estos tres tipos de fenómenos que producen la desactivación pueden aparecer simultáneamente en un catalizador, de forma independiente o acoplada, lo que muestra la gran complejidad de la diagnosis, cuantificación y aplicación de procedimientos para remediar el descenso de actividad en los catalizadores (Moulijn, 2001).

Un ejemplo sobre la interacción de los fenómenos de desactivación. Como se ha indicado anteriormente, los compuestos de arsénico y de azufre son venenos del catalizador de níquel empleado para reformar las naftas con vapor, debido a su fuerte interacción con los centros activos. Este efecto de los venenos sobre el catalizador produce un descenso de la velocidad de hidrogenación de los intermedios insaturados, aumentando su concentración y, en consecuencia, la velocidad de polimerización sobre el catalizador cuyo destino final es la formación de coque. A medida que aumenta la cantidad de este subproducto, se van llenando los poros del catalizador hasta que por saturación provocan el estallido y el desmoronamiento de su estructura física. Es cierto que el colapso del catalizador se ha producido por el coque pero debe atribuirse a los venenos la responsabilidad de este proceso de desactivación. (Figuras 4a y 4b).

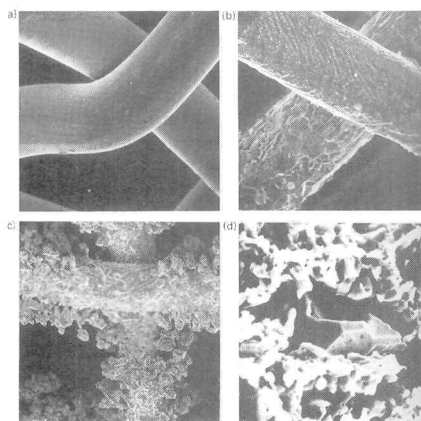
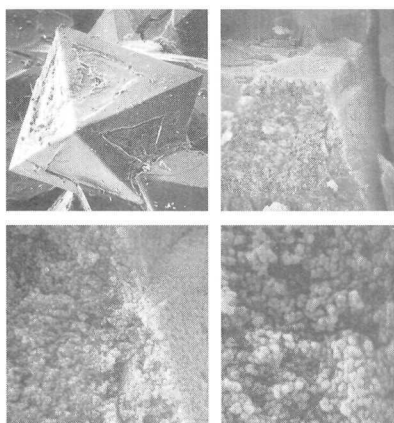


Figura 4 a. Evolución de los catalizadores sólidos en el proceso de activación y en la operación. Superior: Catalizador utilizado en la síntesis de amoníaco antes y después de la reducción. Inferior: Mallas con catalizador de Pt/Rh a distintos grados de activación. Tomado de: (Twig, 1996).

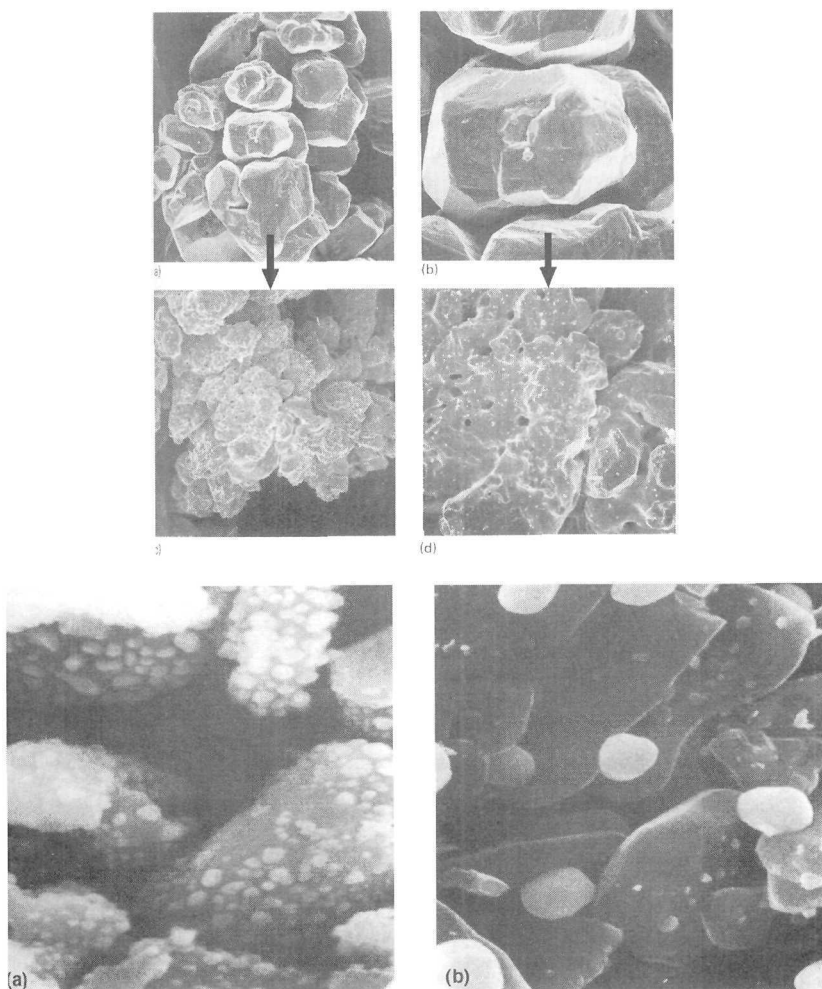


Figura 4 b. Evolución de los catalizadores sólidos durante la operación. Catalizadores de plata soportados en -Alúmina antes y después de su empleo en procesos de oxidación.

2.2. El ciclo catalítico en la superficie de sólidos

Cuando una molécula choca con una superficie puede quedar retenida en ella o volver a la fase gas. Si la atracción entre la superficie y la molécula es fuerte, se forma un enlace químico. La velocidad a la que se produce este tipo de interacción depende de la probabilidad de atrapar a la molécula que colisiona con la superficie y de la probabilidad de que se produzca la liberación de la molécula atrapada. Este proceso de

adsorción tiene lugar a través de una secuencia de etapas en las que intervienen especies químicas que se unen a la superficie. El coeficiente de cohesión, que describe la cinética de la adsorción, es el resultado de combinar las velocidades de todas las etapas elementales que intervienen en el proceso. En la primera etapa se produce la captura de una molécula para formar un estado intermedio, caracterizado por no estar asociado a sitios específicos de la superficie, por ser una especie móvil y por ser precursor del estado quimiadsorbido. Su velocidad se describe por el coeficiente de captura. Este primer estado intermedio puede liberarse en una segunda etapa o puede transformarse a un nuevo estado intermedio caracterizado por corresponder a una especie quimiadsorbida. La cinética de esta segunda etapa de adsorción se describe con dos constantes de velocidad, una para cada una de las dos posibilidades, la liberación y la transformación.

A medida que la superficie se va cubriendo de especies adsorbidas y, en consecuencia, va disminuyendo el número de sitios disponibles para la adsorción, se produce un descenso de la velocidad que es proporcional a la fracción de superficie ocupada. Sin embargo, se encuentra con frecuencia que la velocidad de adsorción disminuye menos de lo que prevé la relación proporcional, debido a la retención de las moléculas en un estado precursor móvil. Una molécula de la fase gaseosa que choca con la superficie catalítica puede acomodarse en sitios ocupados y difundirse sobre la superficie hasta que encuentra un sitio activo libre en el que puede formar un enlace de quimiadsorción.

En todas las superficies sólidas se producen colisiones con las moléculas de gas, pero sólo cuando una molécula permanece en la superficie durante un tiempo mayor que el requerido para una colisión se considera que la molécula ha sido adsorbida. Como consecuencia de este proceso, se modifica la estructura atómica de las superficies y se altera la reactividad de las moléculas retenidas y es el comportamiento de estas especies adsorbidas el que permite controlar la velocidad de la reacción superficial

La molécula se acerca a la superficie sin una orientación específica, pero la quimiadsorción requiere que lo haga desde una posición adecuada, siendo las moléculas que rotan en un plano paralelo a la superficie las que tienen preferencia para este proceso. La interacción entre una molécula y la superficie catalítica que conduce a la quimiadsorción da lugar a la formación de una «molécula superficial», metal-adsorbato, cuyos orbitales moleculares están compuestos por los orbitales metálicos y por los orbitales de las moléculas que se adsorben.

El tipo de uniones que se forman entre la superficie sólida y la molécula adsorbida determina el tipo de transformación catalítica que tendrá lugar (Smith, 1999). Al poner en contacto CO con α -alúmina no se forman enlaces entre ellos y la energía de adsorción es similar a la del CO en estado líquido, por lo que los intermedios formados por estas uniones no pueden transformarse en productos sino que sirven como precursores de otros intermedios capaces de evolucionar en el ciclo catalítico. Cuando el CO se expone a una superficie metálica de cobre se produce una interacción mucho más fuerte, que da lugar a diferentes estados de adsorción en los que aparece debilitado el enlace C-O, proceso de quimisorción asociativa; si la superficie es de níquel, la interacción es capaz de provocar la ruptura de la molécula de CO, proceso de quimiadsorción disociativa. El conocimiento de cuál es la interacción que se produce es una información de gran valor para seleccionar el catalizador del proceso deseado. Así, la hidrogenación de CO para obtener metanol, $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$, requiere el debilitamiento del enlace pero sin que se rompa la molécula de CO —quimiadsorción asociativa con hidrógeno mediante un catalizador de cobre— mientras que su hidrogenación a metano, $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, se ve favorecida con catalizadores de níquel en los que tiene lugar la quimiadsorción disociativa, ruptura de la molécula CO en carbono y oxígeno.

La fortaleza de la interacción entre el centro activo del catalizador y las especies reactantes intermedias es uno de los factores que determina el valor de la velocidad de reacción. Para que la velocidad de reacción alcance el valor máximo es preciso lograr que esta interacción sea la apropiada.

Los alquinos, con su triple enlace, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, se adsorben fuertemente en la superficie de los metales de transición, haciendo que la velocidad de hidrogenación sea baja. Los aromáticos, en el otro extremo, se adsorben débilmente, lo que también da lugar pequeños valores de la velocidad de hidrogenación. Como la hidrogenación de olefinas se encuentra próxima a la interacción óptima de energía, su velocidad de reacción es elevada.

El hierro promovido con potasio es el catalizador empleado en la síntesis de amoníaco porque es capaz de romper el enlace N-N y de liberar el amoníaco adsorbido. El hierro es el metal cuya interacción con el nitrógeno no es ni demasiado fuerte ni demasiado débil y el promotor alcalino facilita la disociación del nitrógeno y debilita la interacción de amoníaco con el centro activo del catalizador.

Para que se produzca la absorción de estas especies adsorbidas sobre el catalizador es necesario que la retención de las moléculas se realice en el seno del sólido en lugar de hacerlo sólo en la superficie. La difusión de las especies formadas en la superficie hacia el interior del material sólido y el proceso de reconstrucción superficial son fenómenos que afectan significativamente a la cinética de la transformación. Frecuentemente, la reconstrucción de la superficie se realiza de tal manera que la capa externa puede considerarse estable. Para que se mantenga constante la composición de esta capa es preciso que exista alguna movilidad, sobre la que existe evidencia experimental, de los átomos del catalizador que permita el intercambio entre diferentes capas. Por ejemplo, se ha observado que la densidad atómica de la superficie reconstruida es diferente de la que tiene la superficie no reconstruida. Este tipo de movilidad de los átomos del catalizador explica la inestabilidad que se presenta en los catalizadores heterogéneos hasta que no ha transcurrido un determinado tiempo de empleo o «periodo de iniciación» necesario para alcanzar la estabilidad. Mientras varíe la composición de las capas activas durante el proceso, la reactividad de la superficie no permanecerá constante. Por ello, sólo cuando la velocidad de este proceso de difusión entre la capa superficial y las capas adyacentes es mayor que la velocidad de la etapa del ciclo catalítico más lenta, la falta de homogeneidad superficial no modifica la cinética de la reacción catalítica y la capa de adsorbatos puede suponerse que responde a una mezcla ideal.

Normalmente, el espesor de la zona activa del catalizador es inferior a un nanómetro lo que indica que la influencia de la superficie catalítica en el proceso se limita a los átomos que están en contacto con el gas. A pesar de que en muchos catalizadores comerciales se confinan varios cientos de metros cuadrados en unos pocos gramos, el espacio donde se produce la reacción no supera el 5% del volumen que ocupa el catalizador.

La velocidad de reacción alcanza el máximo valor cuando las especies que intervienen están idealmente mezcladas en la zona donde se producen las diferentes etapas que se requieren para transformar los reactantes en los productos de reacción. Sin embargo, la superficie del catalizador no siempre contiene una concentración de compuestos intermedios proporcional a la presión parcial de los componentes en la mezcla gaseosa, en cuyo caso existe un intermedio reactivo mayoritario como consecuencia inevitable de la competencia de los reactantes por ocupar los sitios disponibles para la adsorción. A esta competencia por ocupar los centros activos se unen los complejos procesos reactivos y de transporte de las especies que ocupan la superficie reactiva para alterar el comportamiento esperado en la transformación catalítica.

La identificación de los átomos superficiales, centros activos y moléculas adsorbidas es un conocimiento necesario para comprender el ciclo catalítico que tropieza con la falta de homogeneidad en la composición y en la estructura de las superficies catalíticas (Yuranov, 2004). Los catalizadores con superficies bien definidas —monocristales, superficies laminares epitaxiales, complejos metálicos sobre superficies, etc.— se han empleado para estudiar los cambios moleculares que se producen durante la catálisis. A pesar de los éxitos alcanzados al reproducir resultados experimentales de algunos catalizadores utilizados en la industria, las diferencias entre la superficie de los modelos y la superficie real son demasiado grandes por lo que deben reducirse empleando sistemas más complejos con los que analizar simultáneamente todos aquellos fenómenos que las técnicas experimentales no permiten desacoplarlos.

Pero estas no son las únicas dificultades que se encuentran cuando se pretende describir el ciclo catalítico en sólidos.

Cuando el catalizador tiene diferentes tipos de centros activos, aquellos cuya interacción es cercana a la óptima son los que determinan la velocidad de la reacción en el catalizador. Sin embargo, los centros responsables del comportamiento cinético pueden ir cambiando a medida que cambian las condiciones de operación y con ellas la energía de interacción óptima. Además, el ciclo catalítico puede sufrir modificaciones por la incorporación de algún compuesto, diferente a los compuestos que participan en la secuencia de transformación, capaz de alterar alguna de las etapas elementales que lo componen. En determinadas superficies catalíticas se producen oscilaciones entre dos estados de la reacción. Para explicar este fenómeno se deben incluir procesos autocatalíticos entre las etapas que permiten transformar los reactantes en los productos. Se pueden proponer diferentes tipos de reacciones autocatalíticas en la superficie del catalizador, como la existencia de dos tipos de centros activos capaces de transformarse entre sí (reacción autocatalítica) al producirse la adsorción selectiva de los reactantes y su reacción superficial o la transformación de especies adsorbidas por un mecanismo más rápido cuando dispone de un centro activo libre (la liberación de centros es el proceso autocatalítico).

La observación del comportamiento catalítico de la superficie, trabajando en las mismas condiciones de reacción y en el mismo momento en que se produce la transformación, puede contribuir a la mejor comprensión de la catálisis heterogénea y al desarrollo de nuevas estrategias para seleccionar nuevos catalizadores. De este modo se pueden seguir los cambios morfológicos que tienen lugar en la superficie del ca-

talizador a medida que avanza la reacción y conocer no solo el detalle de los mecanismos de reestructuración de la superficie sino también la adecuada relación entre estructura superficial y comportamiento catalítico (Yan, 2004).

2.3. Transporte en el interior de los catalizadores sólidos

Los catalizadores industriales deben tener una estructura física determinada, tienen que soportar las condiciones en las que se realiza la operación, necesitan favorecer el intercambio de materia y de energía y no pueden ocupar mucho espacio. Normalmente los materiales catalíticamente activos no pueden cumplir estos requerimientos por lo que es preciso incorporar otros materiales de muy distintas propiedades físicas y químicas. Para que la superficie catalítica ocupe un espacio reducido es preciso depositarla sobre un material que tenga una elevada superficie interna, de modo que en unos pocos gramos se dispone una gran superficie, en la que se encuentran los centros activos, de varios cientos de metros cuadrados. La estructura porosa, porosidad y distribución de tamaño de poros, no solo guarda una estrecha relación con la superficie interna sino que tiene un papel fundamental en las dificultades que encuentran las moléculas para acceder a los centros activos. Mientras que los microporos (diámetro inferior a 2 nm) le confieren la elevada superficie, los mesoporos (diámetro comprendido entre 2-50 nm) y macroporos (diámetro mayor de 50 nm) sirven, principalmente, para la difusión de las moléculas desde el exterior hasta el interior.

El transporte de materia en el interior de la partícula del catalizador se realiza por diferentes mecanismos de difusión —ordinaria, Knudsen, superficial, etc.— y el de energía por conducción y convección a través de la matriz porosa. Como estos dos transportes se realizan simultáneamente con la reacción química, se establecen perfiles de concentración y de temperatura en la partícula que dependen de las respectivas velocidades. En los catalizadores muy activos constituidos por grandes partículas porosas, del orden de magnitud del centímetro, se establecen diferencias importantes de concentración y de temperatura entre la superficie y el centro y en consecuencia la velocidad de reacción varía con la posición que ocupan los centros activos (Keil, 1999). La cuantificación de estos fenómenos permite seleccionar la geometría y el tamaño que debe tener el catalizador para que la generación de estos perfiles no ocasione alteraciones significativas en su comportamiento. (Figura 5).

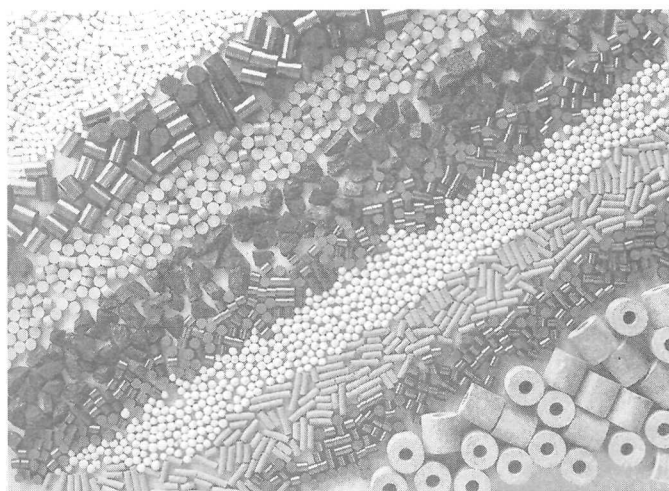
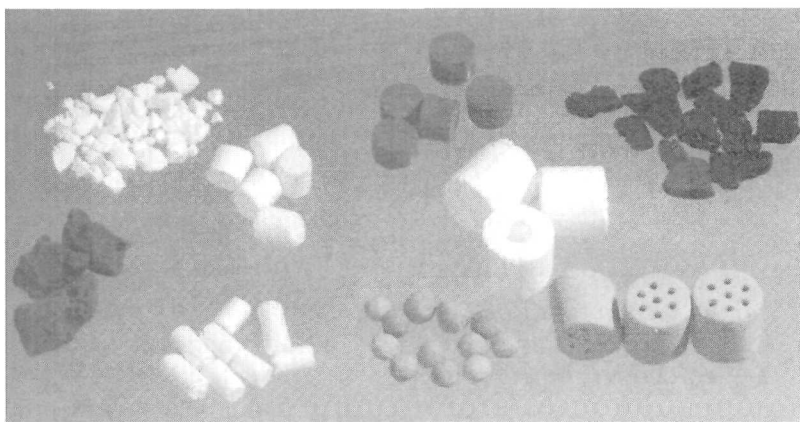


Figura 5. *Catalizadores industriales de diferentes formas y tamaños.*

Como el contacto entre los reactivos y el catalizador se logra mediante su transporte desde al seno del fluido hasta los centros activos del catalizador, es posible utilizar membranas para ofrecer una gran resistencia al paso de los gases, de modo que sólo algunos de los componentes de la mezcla de reacción puedan atravesarla o que al menos la atraviesen a mayor velocidad que otros componentes.

Las membranas son barreras que permiten la permeación selectiva de algunos componentes de una mezcla. Cuando en la membrana existe una

fuerza impulsora —gradiente de presión, de concentración o de potencial eléctrico—, se puede cambiar la composición de un fluido que circula a través de ella. El empleo de membranas para realizar simultáneamente una transformación química y una separación de componentes, para aumentar la conversión modificando la distribución de productos en reacciones de control termodinámico, fue sugerida hace bastantes años (Michaels, 1968). La permeación selectiva de al menos uno de los productos de reacción permite desplazar el equilibrio. El campo de aplicación de las membranas poliméricas se reduce a aquellos procesos que implican condiciones térmicas y químicas suaves, como ocurre con los reactores biológicos. Por ello, el empleo de reactores de membrana ha estado muy limitado al campo biotecnológico (Giorno, 2000).

La elevada tendencia a la adsorción selectiva de un reactante en un determinado catalizador provoca un descenso de la velocidad de reacción, debido a que su concentración superficial es muy elevada frente a la concentración que alcanzan los otros reactantes, cuyos potenciales de adsorción son muy inferiores pero que también son necesarios para la transformación. En estos casos, las membranas permiten evitar este inconveniente haciendo que el reactivo, cuya adsorción se pretende dificultar, se incorpore al catalizador a través de ella, como se ha puesto de manifiesto experimentalmente en procesos de hidrogenación con membranas de paladio (Nagamoto, 1986) y en procesos de oxidación con membranas de plata (Ggryaznov, 1986). El aumento de velocidad logrado debe compararse con la ralentización que provoca la permeación, inconveniente cinético que se añade a los que ya tienen las membranas, como el debido a la baja relación entre área superficial y volumen de metal noble o su gran sensibilidad al envenamiento y al taponamiento de los poros con muy pequeñas cantidades de impurezas en la alimentación.

En las membranas porosas aparecen varios mecanismos de transporte con diferentes selectividades de permeación, y cuya contribución varía con la dimensión del poro, temperatura, presión, naturaleza de la membrana y de las moléculas que permean. El flujo viscoso, difusión de Knudsen, difusión molecular, difusión en multicapa, condensación capilar y el cribado molecular son mecanismos con diferentes velocidades de permeación. Debido a la mayor complejidad del transporte, las membranas porosas, a diferencia de las membranas densas, que tienen limitadas sus aplicaciones al hidrógeno y oxígeno, pueden emplearse con un elevado número de compuestos.

A medida que aumenta el tamaño de los poros va perdiendo importancia el transporte por difusión de Knudsen, pero el aumento del flujo

de gas a través de la membrana va acompañado por un descenso de la superficie específica, y en consecuencia, de la actividad catalítica disponible en la membrana. Por ejemplo, la γ -alúmina empleada como soporte de partículas catalíticas tiene una superficie específica de unos 200 metros cuadrados por gramo y cuando tiene un tamaño de poro similar al empleado en microfiltración (0,2-10 μ m), la superficie solo alcanza unos pocos m^2/g . Es preciso seleccionar los parámetros estructurales de la membrana de modo que se optimice el aumento de la velocidad de reacción, asociados al crecimiento del tamaño de los poros, frente al descenso de la actividad por unidad de volumen que ocasiona esta modificación.

Como se ha puesto de manifiesto en estos párrafos, hay muchos factores que determinan el comportamiento de las membranas catalíticas — tipo de flujo, velocidades de aporte de reactantes, selectividad y permeabilidad de la membrana, actividad de la superficie catalítica por unidad de volumen, temperaturas y presiones de operación, naturaleza y posición del catalizador y algunas otras más— que es preciso armonizar para que se logre un determinado comportamiento frente a la reacción química.

3. NECESIDAD DE CATALIZADORES PARA PROCESOS INDUSTRIALES

La implantación industrial de la síntesis de amoníaco supuso un avance muy significativo, entre otros muchos campos, en catálisis heterogénea, y abrió la vía para abordar otros nuevos procesos, especialmente los que implican reacciones de hidrogenación.

En 1923, comenzó la producción de metanol por reacción entre monóxido de carbono e hidrógeno, materias primas disponibles mediante el reformado de hidrocarburos. Gran parte de los conocimientos adquiridos con el estudio de la síntesis de amoníaco se aplicaron en este nuevo proceso de hidrogenación, porque las condiciones de trabajo eran muy similares a las de su predecesor.

Con la hidrogenación de hidrocarburos insaturados, descubierta por Sabatier en 1905, se inicia la catálisis heterogénea orgánica que pronto aplica la industria alimentaria para hidrogenar aceites vegetales y fabricar margarinas. La síntesis de largas cadenas de hidrocarburos a partir del gas de síntesis fue posible con los catalizadores de hierro promovidos por álcalis que habían descubierto Franz Fischer y Hans Tropsch. La implantación de este proceso de obtención de hidrocarburos líquidos por hidrogenación directa de carbón planteó el problema de cómo

eliminar el azufre del producto obtenido y la respuesta vino de la mano de la catálisis, Fredrich Bergius (1936) desarrolló el proceso de hidrodesulfuración.

El acetileno, procedente del carbón, ha sido una de las materias primas en la que se ha basado la industria química para obtener moléculas más complejas gracias a la gran cantidad de reacciones químicas que se fueron desarrollando, muchas de ellas basadas en los catalizadores. Un ejemplo de la importancia que tiene la química que se desarrolla a partir del acetileno, Walter Reppe 1938-1945, es su reacción con monóxido de carbono y agua, catalizada por níquel tetracarbonilo, para obtener ácido acrílico ($\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$) que puede considerarse el inicio de la implantación de un nuevo campo de la catálisis, la catálisis homogénea.

A mediados de los años treinta del siglo XX, el petróleo comienza su carrera para desplazar gradualmente al carbón de la posición central que ocupaba como materia prima, entre otras industrias, de la industria química. Este desplazamiento de una fuente de carbono por otra diferente fue posible gracias a un nuevo proceso catalítico, el craqueo. Los primeros catalizadores— arcillas tipo montmorillonita tratadas con un ácido, Eugene J. Houdry 1936, fueron rápidamente desplazadas por sílices-alúminas amorfas, y finalmente por una gran variedad de zeolitas sintéticas. El interés que ha despertado el craqueo ha sido tan grande que ha hecho de él uno de los procesos catalíticos de mayor importancia.

El craqueo pone a disposición de la industria química unos productos muy reactivos con los que construir una amplia gama de productos, siempre que se logren las transformaciones apropiadas, para lo que, de nuevo, se recurre a los catalizadores. La catálisis homogénea permite que se desarrollen nuevos procesos de fabricación, como la hidroformilación, reacción de olefinas con monóxido de carbono e hidrógeno catalizada por carbonilos de cobalto para obtener aldehídos —Otto Roelen en 1936—, la oxidación de etileno a acetaldehído con cloruros de paladio —Jürgen Smidt, 1957-1959— o la carbonilación de metanol a ácido acético mediante complejos de rodio —Frank E. Paulik y James F. Roth a finales de la década de los sesenta—.

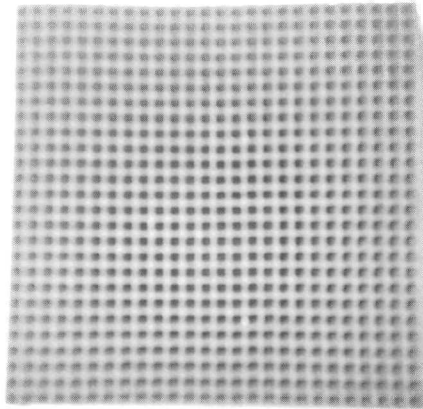
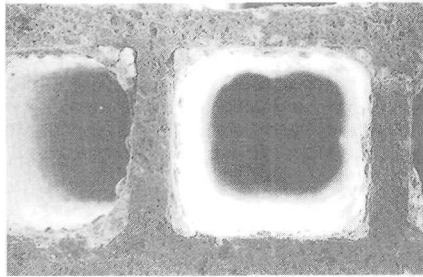
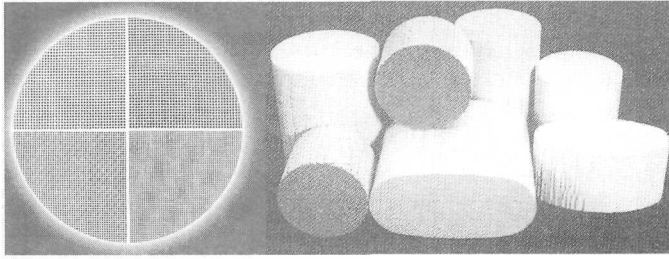
Con el petróleo como principal fuente de productos químicos adquieren gran importancia los diferentes tipos de reacciones de polimerización. La necesidad de sustituir las fibras naturales por productos de síntesis impulsó los procesos de fabricación de polímeros y fibras sintéticas en los años cuarenta. Las primeras tecnologías de polimerización de olefinas que, igual que el craqueo térmico, implican reacciones de radi-

cales libres, se realizan en condiciones severas, elevadas presiones y temperaturas. Gracias a los catalizadores desarrollados por Ziegler-Natta ($\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) a mediados de los cincuenta, se consigue polimerizar olefinas a bajas presiones y temperaturas, dando lugar a polímeros de mayor densidad y en consecuencia mayor punto de fusión y cristalinidad que el polímero obtenido vía radicales libres. La aceptación que tienen los productos fabricados con polímeros promueve el desarrollo de nuevas generaciones de estos materiales para lo que es preciso fabricar nuevos monómeros como acroleína o acrilonitrilo. Ambos productos se obtienen mediante procesos que emplean catalizadores formados por mezclas de óxidos de diferentes metales para oxidar o amonoxidar, dependiendo del producto a obtener, selectivamente propileno.

En la segunda mitad del siglo XX, el crecimiento del transporte estimula la investigación de procesos que transformen compuestos que se obtienen del petróleo en otros diferentes para disponer de combustibles apropiados a las nuevas exigencias del mercado. El reformado catalítico o la alquilación de olefinas son ejemplos de catálisis heterogénea de gran importancia en la formulación de gasolinas.

La crisis del petróleo de los años 70 puso de manifiesto la necesidad de disponer de fuentes de carbono alternativas al petróleo, siendo el carbón y el gas natural los que asumen este papel. El gas de síntesis, producido ahora a partir del gas natural, es una materia prima alternativa para la producción de hidrocarburos oxigenados. Con este fin, aparecen nuevos procesos catalíticos, como la obtención de anhídrido acético vía carbonilación de metilacetato mediante catalizadores basados en rodio.

La demanda de calidad ambiental, que se inician en el último cuarto del siglo XX, conduce al desarrollo de catalizadores para una finalidad muy diferente a la que habían tenido hasta entonces. Para reducir las emisiones de gases contaminantes en fuentes fijas y móviles es preciso retirarlos antes de que se liberen a la atmósfera. Algunos de estos compuestos, óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono y muchos compuestos orgánicos, pueden transformarse por medio de reacciones químicas en gases inocuos como nitrógeno, dióxido de carbono y agua. A las dificultades de la propia reacción química se unen tres peculiaridades nuevas: la concentración de los contaminantes es muy pequeña, el tratamiento de depuración debe aplicarse al final del proceso que los genera y, por último, el elevado número de compuestos en la mezcla a tratar. Estas restricciones dieron lugar a la aparición de numerosos catalizadores de oxidación-reducción muy activos y capaces de adaptarse a las situaciones particulares de la emisión, y a las estructuras monolíti-



2003/10/02

Figura 6. *Monolitos empleados en catálisis. El tamaño del canal determina la superficie de contacto entre el fluido y el sólido y el espesor de la pared, el número de centros activos.*

cas que ofrecen una elevada superficie de contacto junto a una pérdida de carga despreciable. La catálisis ambiental de fin de línea ha ido creciendo a lo largo de dos décadas hasta ocupar el primer segmento en el mercado de catalizadores. (Figura 6).

Estas tres direcciones —fabricación de productos químicos, protección ambiental y producción y utilización de energía— siguen siendo las que establecen actualmente el desarrollo de la catálisis. La producción eficiente de combustibles de alta calidad, la descomposición de óxido nitroso, la conversión directa de metano en metanol, la síntesis homquiral o enantiomérica de compuestos puros son unos pocos ejemplos de reacciones que tienen gran interés práctico y que esperan nuevos catalizadores o mejoras significativas, en conversión, selectividad o estabilidad, de los catalizadores existentes.

3.1. Fabricación de productos químicos

A medida que la tecnología empleada en la fabricación de productos químicos va madurando, se presentan mayores oportunidades para desarrollar procedimientos catalíticos capaces de provocar una discontinuidad técnica. En muchos de los procesos actuales se pueden identificar límites y proponer caminos alternativos para superarlos.

Un primer límite aparece al considerar los problemas que presentan las materias primas que se emplean en los procesos convencionales. El cambio de una materia prima por otra implica la necesidad de desarrollar un nuevo catalizador. La fabricación de ácido acético por carbonilación de metanol, proceso desarrollado por Monsanto, supone el desplazamiento de la tecnología que emplea la oxidación de etileno, proceso Wacker, para obtener el mismo producto pero utilizando materias primas más baratas.

La búsqueda de materias primas menos tóxicas y de menor coste impulsa los procesos que tratan de sustituir olefinas y aromáticos por alcanos. El anhídrido maleico es un monómero empleado en la fabricación de plásticos que se obtiene de benceno o buteno. El descubrimiento de un catalizador de fosfato de vanadilo permitió fabricarlo a partir de buteno, proceso Du Pont, desde mediados de los noventa.

Hace veinte años que se inició el trabajo en procesos capaces de incorporar metano a otros productos químicos con el fin de obtener combustibles líquidos o productos químicos intermedios. En estos trabajos se incluyen los estudios de metilación oxidativa de tolueno a etilbenceno y estireno, metilación oxidativa de propileno a olefinas C₄, entre otros.

La abundancia de gases licuados del petróleo (con gran cantidad de propano y de butano) ha impulsado el desarrollo de procesos catalíti-

cos que permiten su transformación en productos para los que existe demanda, (Marcilly, 2003). La empresa BP Chemical obtiene compuestos aromáticos utilizando una zeolita como catalizador. Otra vía de aprovechamiento es su transformación en acrilonitrilo mediante un proceso de amonoxidación del correspondiente hidrocarburo, en que el catalizador es el elemento clave.

Una de las muchas consecuencias de la crisis del petróleo fue el interés por encontrar materias primas alternativas, tanto para obtener productos químicos como combustibles. Los procesos químicos basados en moléculas de un átomo de carbono, química del C1, adquirieron un gran interés, especialmente en el desarrollo de catalizadores que permitieran su transformación. En los años noventa aparecieron catalizadores homogéneos, complejos organometálicos de rodio, para la carbonilación de metanol a acetaldehído con selectividades próximas al 90 % sin necesidad de operar a elevadas temperaturas. Trabajos posteriores consiguieron, empleando un cocatalizador de rutenio, transformar el acetaldehído formado en etanol. De este modo se dispone de un proceso que permite obtener etanol a partir de metanol.

Otro ejemplo de aprovechamiento de metanol como materia prima es la obtención de etilenglicol. Este producto se obtiene por oxidación de etileno con catalizadores heterogéneos de plata soportada. El cambio de materia prima es posible cuando se dispone de un catalizador capaz de unir dos moléculas de metanol por medio de sus carbonos y del oxígeno que permanece después de la pérdida de una molécula de agua. Además de estos ejemplos, transformación de metanol en acetaldehído, en etanol o en etilenglicol, hay otros muchos productos químicos de gran volumen que actualmente se obtienen a partir de etileno que pueden ser candidatos a ser fabricados con moléculas de un solo átomo de carbono, gracias al desarrollo de la química del C1.

En otras ocasiones, no se establece el límite tecnológico por utilización de una materia prima diferente sino por la conveniencia de buscar un catalizador mas apropiado. La fracción de olefinas con un número de carbonos comprendido entre 10 y 17 (fracción C10-C17) se emplea para obtener los alquilbencenos lineales (LAB), productos intermedios en la fabricación de los detergentes biodegradables. La alquilación de benceno con estas parafinas pesadas se realiza con los catalizadores convencionales de fluoruro y cloruro de aluminio que unen los problemas ambientales a los derivados del manejo de productos corrosivos. Su sustitución por catalizadores sólidos supone un importante avance en este proceso de alquilación.

También pueden encontrarse límites tecnológicos en procesos que se basan en transformaciones poco eficientes. Entre todas las reacciones catalíticas, probablemente la oxidación de hidrocarburos, tanto en fase homogénea como heterogénea, es la que presenta menor selectividad. Además del producto buscado, se obtiene una gran abundancia de productos de oxidación parcial y cantidades significativas de monóxido de carbono, dióxido de carbono y agua. La falta de eficiencia en los catalizadores empleados, para incorporar oxígeno a las moléculas de hidrocarburos, se traduce en complejas y costosas operaciones de separación que, a su vez, conducen a procesos que requieren importantes inversiones de capital y son generadores de residuos. La búsqueda de mejores catalizadores de oxidación o el descubrimiento de rutas alternativas a los procesos de oxidación es uno de los campos más fructíferos en la innovación de la catálisis industrial (Shul'pin, 2003). La fabricación de caprolactama, monómero empleado desde mediados del siglo XX para fabricar nylon-6, constituye un buen ejemplo de los problemas que genera la poca selectividad de los catalizadores empleados en la oxidación (Sheldon, 1995).

Los procesos de fabricación de caprolactama conocidos como procesos clásicos o convencionales, se caracterizan porque la ciclohexanona es siempre el producto intermedio necesario para formar la oxima que se somete a la transposición de Beckmann. Pertenecen a este tipo de procedimientos los que emplean ciclohexano, fenol o ciclohexeno como materia prima para obtener ciclohexanona, siendo comunes las restantes etapas del proceso. Solamente con el empleo de ciclohexeno se evitan las etapas de oxidación. El ciclohexano se oxida en fase líquida con un catalizador metálico pero la mezcla ciclohexanol/ciclohexanona va acompañada por una gran cantidad de subproductos que, a pesar de los complejos métodos de purificación que se utilizan en la industria y encarecen el procedimiento, son responsables del descenso de la calidad del monómero (Jodra, 1981). El ciclohexeno se transforma en ciclohexanol por hidratación y este en ciclohexanona por deshidrogenación, ambos procesos utilizan catalizadores sólidos. Este nuevo proceso evita gran parte de las impurezas que caracterizan los procesos de oxidación y consigue elevadas calidades de caprolactama sin recurrir a complejos procesos de purificación (Romero, 2004). La obtención del monómero para obtener el nylon-6, sin efectuar reacciones de oxidación, se ha conseguido gracias a un catalizador que permite hidrogenar parcialmente benceno y transformarlo en ciclohexeno (Figura 7).

La Industria Química no sólo busca innovaciones en catalizadores para mejorar los procesos empleados en la fabricación de los diferentes

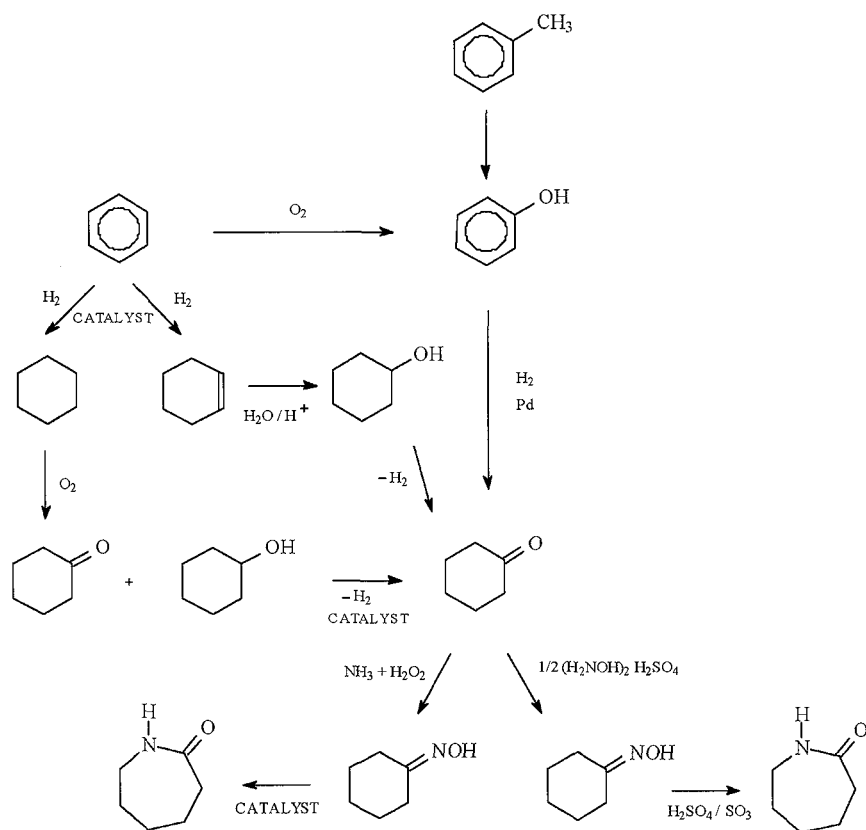


Figura 7. Esquema de la fabricación de caprolactama a partir de diferentes materias primas. Actualmente se pueden sustituir los procesos de oxidación porque se ha logrado un catalizador capaz de hidrogenar benceno a ciclohexeno, que por hidratación conduce a ciclohexanol. También se evitan los procesos convencionales de oximación y transposición por métodos catalíticos para evitar las grandes cantidades de sulfato amónico que se forman al realizarlos con hidroxilamina y ácido sulfúrico. Todavía no es posible utilizar butadieno en lugar de benceno como materia prima: es preciso desarrollar un sistema catalítico.

productos o para utilizar materias primas más ventajosas, busca también catalizadores para obtener nuevos productos (Ono, 2003).

Algunos sectores de esta industria necesitan la catálisis para conseguir nuevos productos como ocurre con polímeros y productos farmacéuticos partiendo de materias primas convencionales o renovables.

Si se consideran los cambios que se producen por los requisitos exigidos a los productos, por el comportamiento ambiental que deben tener a lo largo de su ciclo de vida y por las diferentes materias primas disponibles, cabe esperar que, en cada una de las familias de materiales poliméricos, se realicen avances, en los monómeros o polímeros, por la incorporación de nuevos catalizadores.

En la obtención de poliolefinas, se ha producido una permanente evolución de la catálisis empleada desde el descubrimiento de los primeros catalizadores de Ziegler-Natta en 1950. Los actuales sistemas catalíticos pueden mejorarse para conseguir distribuciones de pesos moleculares más estrechas o moderar la excesiva pérdida de actividad que experimentan los catalizadores, (Kashiwa, 1997). La incorporación de monómeros polares, como acrilonitrilo o ésteres vinílicos, a los actuales procesos de síntesis de poliolefinas puede dar lugar a una nueva familia de polímeros de interés comercial. Para sintetizar olefinas cíclicas, se dispone de pocos catalizadores efectivos y deben mejorarse para evitar las excesivas complicaciones que requiere su aplicación industrial.

Mayores pesos moleculares y condiciones de operación más suaves se pueden lograr en la polimerización catiónica, mejorando la catálisis por ácidos Lewis o Bronsted. La polimerización aniónica es de gran interés para copolimerizar en un sólo bloque.

El empleo de nuevos catalizadores permite obtener monómeros a menores costes, como ocurre con la zeolitas, gracias a la selectividad de forma, en la transformación de fenol en 4,4'-difenol. Monómeros que utilizan sustancias peligrosas en su proceso de síntesis, por ejemplo, fosgeno para diisocianatos, pueden encontrar métodos alternativos por diferentes rutas catalíticas (Hulshof, 1999).

Algunos procesos de polimerización han fracasado porque no se disponía del catalizador adecuado. La reacción del acetaldehído para producir polivinilalcohol es uno de estos ejemplos. Sin embargo, existen posibilidades de obtener nuevos polímeros a partir de monómeros disponibles como ocurre con la transformación de benceno en polifenileno.

Los problemas sanitarios que se han producido, por el empleo de productos racémicos, han llevado al convencimiento de que el enantiómero del principio activo puede producir efectos secundarios superiores a su valor terapéutico. Para evitar este contaminante médico se ha establecido que la administración de estas sustancias debe efectuarse en forma enantioméricamente pura. Entre las estrategias disponibles

para fabricar las sustancias que demanda la industria farmacéutica, la catálisis asimétrica ocupa un lugar preeminente, (Blazer, 2004). No se limita a procesos que emplean sustratos biológicos y evita el aporte de nutrientes que se requiere en un proceso de fermentación. Tampoco precisa laboriosas operaciones de resolución ni de destrucción o racemización de isómeros.

Existen una serie de características que hacen de las enzimas unos catalizadores para fabricar productos mediante procesos respetuosos con el ambiente. Tanto el catalizador como el material que sintetizan son, por regla general, biodegradables. Las reacciones son muy selectivas y por ello dan lugar a rendimientos elevados generando pocos subproductos. Pueden emplearse las enzimas para catalizar una secuencia completa de reacciones en un solo reactor con la consiguiente mejora del rendimiento global. Los sistemas biológicos operan en disoluciones acuosas (a veces en fase orgánica), y además, a temperatura, presión y pH moderados.

Como las enzimas de las células microbianas enteras fueron diseñadas por la naturaleza para trabajar en un sistema complejo de reacciones, unas de degradación y otras de síntesis, pueden emplearse como sistemas catalíticos que efectúan la síntesis de moléculas quirales por medio de una secuencia de reacciones. En aquellos casos en que la obtención de un producto necesite realizar una larga serie de transformaciones químicas, la eficiencia de los microorganismos supone una opción muy atractiva.

No es extraño que vayan aumentando los procesos industriales que utilizan enzimas aisladas para realizar transformaciones químicas, especialmente en el campo de la Química Fina. Por ejemplo, la conversión enzimática de acrilonitrilo a acrilamida se empezó a comercializar en la última década del siglo XX. La posibilidad de utilizar biomasa, carbón o transformaciones de C1 para obtener monómeros abre un camino de investigación en nuevos catalizadores. Así, el empleo de enzimas puede ser útil para obtener monómeros a partir de productos o residuos agrícolas. También es posible utilizar la estereoespecificidad de las enzimas para sintetizar polímeros como ocurre con el polifenileno y el poli(β -hidroxibutirato), este último biodegradable.

3.2. Protección ambiental

El interés de las sociedades actuales por proteger el medioambiente ha ido creciendo a medida que se han ido identificando problemas

ocasionados por los procedimientos empleados para resolver la demanda de calidad de vida que efectúa la propia sociedad. Esta preocupación ambiental se puede traducir de forma muy simple en un gran desafío: preservar los beneficios de la moderna tecnología sin contaminar seriamente el medio natural.

Pueden utilizarse diferentes estrategias para reducir el impacto que los compuestos químicos peligrosos ocasionan en el medio. Así, la minimización de los residuos que contienen sustancias contaminantes se consigue diseñando e implantando productos y procesos en los que no tengan que intervenir, a lo largo de todo el ciclo de vida, sustancias con estas características. Lograr que disminuyan las emisiones de contaminantes supone que deben desarrollarse medios capaces de atraparlos o de transformarlos en sustancias no peligrosas. Ante un incidente de contaminación, se necesitan procedimientos efectivos para restaurar el medio y devolverle su calidad ambiental. El descubrimiento e implantación de procedimientos catalíticos es imprescindible en cada una de estas estrategias (Courty, 1996).

Los compuestos clorofluorcarbonados, CFCs, tienen una contribución muy importante en el descenso estacional del ozono en la estratosfera del continente Antártico. El éxito de estos productos, en la mayoría de sus múltiples aplicaciones, se debe a sus excelentes propiedades, estabilidad y poca reactividad química. Precisamente, son estas propiedades las responsables de sus efectos negativos en el medio.

Se deben sustituir por otros que, cumpliendo la función a la que están destinados, no puedan alcanzar la estratosfera donde son transformados por la radiación solar en radicales libres. La estrategia que se ha utilizado consiste en buscar moléculas cuyo tiempo de vida en la atmósfera sea menor, de modo que, una vez liberados al medio, se destruyan en la troposfera. La incorporación de hidrógeno en los CFCs consigue este objetivo, para lo que se necesitan métodos de fabricación de estos nuevos compuestos, HCFCs, siendo fundamental encontrar catalizadores con la actividad y selectividad requerida para ir aproximando su coste al de los productos a sustituir.

Con el crecimiento de la preocupación por la calidad ambiental se ha producido un espectacular avance de la tecnología de catálisis destinada a controlar las emisiones (Eigenberger, 1994). Ya en 1990, el mercado de catalizadores para este fin era mayor que el de los destinados al refinado del petróleo. El impulso que recibió la catálisis ambiental como consecuencia de la necesidad de controlar las emisiones de los automó-

viles continúa con el procedente de instalaciones de combustión destinadas a la producción de energía, de las refinerías o de diferentes plantas de productos químicos (Dupont, 2004).

Actualmente, se dispone de abundante información científica y técnica para diseñar catalizadores con la actividad que se precisa para responder a las cada vez más exigentes limitaciones legales de las emisiones de hidrocarburos, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno.

Las elevadas temperaturas que se requieren en los procesos de combustión son responsables de la formación de óxidos de nitrógeno. Parte del problema que representan la lluvia ácida y el «smog fotoquímico» tiene su origen en las grandes cantidades que se emiten de estos contaminantes desde las instalaciones destinadas a la obtención de energía térmica. La tecnología catalítica permite su transformación en nitrógeno y agua por reacción con amoníaco, proceso SCR, y su descomposición en nitrógeno y oxígeno. En ambas tecnologías, especialmente la segunda, se presentan retos a la catálisis para que aporte catalizadores con mayor actividad y selectividad (Pérez-Ramírez, 2003).

Entre las reacciones que pueden ser catalizadas mediante enzimas se encuentran las de oxidación e hidrólisis de compuestos orgánicos no solo naturales sino también sintéticos. Algunas características de las enzimas —actividad en concentraciones muy bajas (mili-, micro-molar) en medio acuoso, obtención a partir de microorganismos, biodegradabilidad, etc.— se adaptan muy bien a las condiciones que se requieren para la destrucción de estos contaminantes en el suelo y en las aguas subterráneas. Por ejemplo, la anómala especificidad de la metano monooxigenasa permite tratar sustratos tan diferentes como alcanos, aromáticos, heterociclos o éteres. Es posible utilizar complejos enzimáticos para degradar muchos tipos de moléculas que aparecen en medios contaminados por crudos, gasolinas o disolventes (Ayala, 2004). También los compuestos orgánicos clorados que se emplean como conservantes y pesticidas pueden transformarse en productos inocuos por medio de enzimas procedentes de microorganismos.

Incluso los compuestos más refractarios como los bifenilos policlorados (PCBs), productos no inflamables ni explosivos, que se han empleado como aislantes en equipos eléctricos y como fluidos lubricantes en aplicaciones industriales, pueden degradarse mediante un sistema enzimático apropiado. En este caso, se realiza una primera etapa en la que se elimina cloro por una reacción de reducción y una segunda de oxidación del producto declorado. Parece que el único método aplicable,

por adaptación a las condiciones del escenario y coste, a la descontaminación de suelos y aguas contaminadas por estos peligrosos compuestos bioacumulables se basa en la catálisis por enzimas. La adaptación de microorganismos y la Ingeniería Genética son los procedimientos que ofrecen mayores posibilidades.

3.3. Producción y utilización de energía

Durante los últimos cuarenta años se han realizado grandes innovaciones en los catalizadores empleados en el craqueo catalítico para convertir los componentes pesados del crudo en los productos más demandados, principalmente gasolina y gasóleo, lo que ha supuesto una reducción del consumo de petróleo destinado a este fin (Usui, 2004).

La gasolina es un combustible formado por una gran cantidad de compuestos químicos que debe responder a las condiciones que exigen los motores en los que se emplea. Según se ha ido estudiando y comprendiendo el efecto de estos componentes en el medio se han identificado algunos que son peligrosos si se liberan a la atmósfera, por derrames, evaporación o combustión incompleta, en concentraciones elevadas. Entre ellos se incluyen los aromáticos, especialmente benceno, por sus efectos sobre la salud; los hidrocarburos de elevada presión de vapor, como el butano, los hidrocarburos muy reactivos, como las olefinas, o los compuestos de azufre que acaban formando parte de los contaminantes ácidos. La reducción de estos compuestos va acompañada de una modificación de las propiedades de la gasolina, por lo que deben ser sustituidos por otros «equivalentes» para que no cambie su comportamiento. Este proceso de reformulación se puede acometer si se dispone de catalizadores capaces de transformar las materias primas, directamente o a través de un conjunto de etapas, en los compuestos «equivalentes».

Para reducir el contenido de aromáticos en las gasolinas, y a la vez lograr que aumente el índice de octano de los componentes parafínicos, es preciso que los catalizadores de craqueo produzcan más olefinas que, debido a su elevada reactividad, se pueden isomerizar, oligomerizar, hacer reaccionar con parafinas o con metanol para obtener el carburante adecuado. No es extraño que en los últimos años el catalizador de craqueo haya sido el principal objetivo de los trabajos en las refinerías. Con el empleo de tamices moleculares se ha logrado aumentar el rendimiento en olefinas y sus continuas mejoras permiten transformar las fracciones más pesadas, que deben soportar mayores temperaturas, en la dirección que marca la protección ambiental para los combustibles líquidos.

Con la adición de compuestos oxigenados del tipo metil-terc-butil-eter se puede compensar la pérdida de octanaje que provoca la reducción de aromáticos. La demanda de estos productos se puede satisfacer con el diseño de procedimientos catalíticos que permitan sintetizarlos a partir de diferentes materias primas: carbón, gas natural, materiales renovables o residuos.

La creciente demanda de energía y el previsible agotamiento de fuentes convencionales obliga a buscar nuevos combustibles para satisfacer las necesidades y procedimientos más eficientes de transformación (Jansen, 1999).

El metanol es un combustible para vehículos que puede emplearse más eficientemente si se alimenta al motor previamente transformado en monóxido de carbono e hidrógeno. El calor que se necesita para esta disociación endotérmica puede ser aportado por los gases de escape del propio motor. Junto al aprovechamiento de un calor residual se logra una combustión a menor temperatura y mayor exceso de aire con lo que disminuyen las emisiones de monóxido de carbono, de hidrocarburos y de óxidos de nitrógeno. Combustible y procedimiento son igualmente válidos para una turbina de gas.

Las posibilidades que ofrece el metanol como combustible han despertado el interés por estudiar su disociación catalítica. Es necesario seguir aumentando la actividad catalítica y, a la vez, evitar la desactivación que presentan los grupos de catalizadores desarrollados para ese fin —basados en cobre, en cromo-zinc y en metales preciosos—, pero considerando todas las restricciones que impone cada una de sus aplicaciones.

La estrecha relación que existe entre el CO y el CO₂ y entre estas sustancias y otras como el metanol y el formaldehído supone un reto en la exploración de la catálisis de los carbonilos metálicos y en el desarrollo de fuentes de energía alternativas a las convencionales. La diversidad estructural de los carbonilos metálicos que varían desde geometrías simples, la tetraédrica de Ni(CO)₄, la bipirámide trigonal del Fe(CO)₅ o la octaédrica del Cr(CO)₆ hasta las muy complejas, propias de los «clusters de alta nuclearidad», ha permitido insertar monóxido de carbono en diferentes moléculas orgánicas.

Una reacción, descubierta hace unos ochenta años, que permite obtener combustibles líquidos para automoción es la síntesis de Fischer-Tropsch. La gasificación de carbón o de residuos de petróleo per-

mite obtener la materia prima de este proceso, el gas de síntesis, CO/H_2 . Es evidente que en la síntesis de Fischer-Tropsch se producen muchas reacciones para llegar a la diversidad de productos finales, entre los que se encuentran parafinas, olefinas y compuestos oxigenados. El catalizador empleado es el encargado de favorecer unas y dificultar otras de modo que se logre el combustible deseado. Cuando el objetivo es la fabricación de diesel, se diseñan catalizadores de cobalto que sean capaces de polimerizar las olefinas y eviten las reacciones de hidrogenación e isomerización del doble enlace (Vada, 1995). Por el contrario, con catalizadores de hierro, caracterizados porque en las condiciones de reacción forman carburos de hierro, aunque una fracción permanece en forma de óxido e incluso como metal, se producen olefinas de bajo peso molecular en cuyo caso se debe minimizar el crecimiento de la cadena y evitar la formación de hidrocarburos líquidos. Los catalizadores de rutenio son los más activos en el proceso, por lo que pueden operar a temperaturas bajas produciendo hidrocarburos de elevado peso molecular.

En las reacciones que intervienen en el proceso de conversión de la mezcla de CO e H_2 en parafinas de diferente número de átomos de carbono aparecen muchas especies intermedias. El proceso de crecimiento de cadena implica la formación de un grupo $-\text{CH}_2-$ por medio de una secuencia de etapas para que el hidrógeno se una al CO , se rompa el enlace $\text{C}=\text{O}$ y se forme un nuevo enlace $\text{C}-\text{C}$. La posibilidad de efectuar el proceso Fischer-Tropsch utilizando CO_2 como fuente de carbono depende de la capacidad de los catalizadores para transformar este compuesto a velocidades elevadas y evitar la pérdida de actividad que pueden causar las especies químicas que intervienen en el proceso.

La reacción entre monóxido de carbono y agua, $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$, mediante catalizadores heterogéneos, es una etapa para obtener hidrógeno a partir de combustibles, una forma de enriquecer el gas de síntesis en H_2 para su posterior empleo en Fischer-Tropsch o una técnica para eliminar el CO del hidrógeno destinado a la fabricación de amoníaco. En este proceso es fundamental disponer de catalizadores que tengan elevada actividad y gran estabilidad en las condiciones de operación. Para conseguir suficiente actividad a baja temperatura, es preciso utilizar metales del grupo del platino, plata o cobre, en cantidades comprendidas entre 1 y 10 % en peso. El inconveniente económico, debido al alto precio del platino, debe superarse para que pueda emplearse en celdas de combustible (Zalc, 2002).

4. LA ELECCIÓN DE LOS MATERIALES CATALÍTICOS Y DE LOS MODOS DE UTILIZACIÓN

El conocimiento aportado por los estudios científicos constituye una base sólida para concebir nuevos catalizadores y reacciones catalíticas, así como para interpretar los resultados de observaciones experimentales. Además, el empleo de las diferentes técnicas desarrolladas en el estudio de la catálisis es muy útil para elucidar estructuras y descubrir relaciones de causa-efecto con las que acelerar el proceso de desarrollo de catalizadores. Sin embargo, el amplio intervalo de las variables que es preciso considerar y las oscuras relaciones entre los cambios en estas variables y el comportamiento de los catalizadores hacen que esta actividad requiera todavía mucho esfuerzo experimental.

Con los trabajos de síntesis de catalizadores destinados a comprender cómo influyen los materiales de partida y las condiciones de obtención del material catalítico en la composición y estructura del catalizador, se pueden establecer valiosas relaciones entre procedimientos de preparación y comportamiento frente a la reacción química. Los éxitos que pueden lograrse con estos estudios pueden conducir a la identificación de principios y estrategias para preparar catalizadores con propiedades previamente especificadas.

La determinación de la estructura de ciertas enzimas por difracción de rayos X supuso un paso fundamental en el conocimiento de los centros con actividad catalítica y de su entorno atómico y estructural. A partir de los centros activos de las enzimas se pudo establecer el mecanismo de acción de estos catalizadores y los principios para imaginar cuáles eran las modificaciones que se debían introducir en los grupos químicos próximos al centro activo para mejorar su comportamiento catalítico. La elevada eficiencia de las enzimas en las transformaciones químicas supone un reto en el diseño de catalizadores y un modelo a seguir. La igualdad de los centros activos, su aislamiento, la modulación de sus propiedades electrónicas mediante grupos químicos unidos al átomo central del lugar activo, el control de la difusión de reactivos y productos por interacción con los grupos proteicos y la preactivación de los reactivos adsorbidos, identifican el comportamiento catalítico de las enzimas (Solomon, 2000) y por ello son características a reproducir en otros sistemas catalíticos.

La dispersión de catalizadores homogéneos y de los reactivos en una sola fase facilita el contacto a nivel molecular y el acceso de los distintos componentes de la mezcla a los centros activos. En los complejos

organometálicos, todos estos centros son iguales, están bien definidos y se pueden modificar variando la naturaleza de los ligandos. Sin embargo, la separación de los productos y del catalizador es muy difícil, característica que limita las aplicaciones de este tipo de catálisis.

En los sistemas heterogéneos, generalmente sólidos, los reactivos se encuentran en una fase distinta a la fase en que opera el catalizador, con lo que se evita el problema de la separación pero se dificulta el acceso de los reactantes a los centros activos. Estos catalizadores están constituidos por pequeños cristales o partículas metálicas dispersas en un soporte sólido poroso de elevada área superficial. La heterogeneidad de la superficie es la responsable de la variedad de centros activos, y su posición en el interior de la partícula determina las dificultades que los reactivos encuentran para acceder a ellos. Estas características de la catálisis heterogénea son responsables del descenso de la actividad y selectividad de la transformación con respecto a que se obtendría si el proceso fuera homogéneo.

4.1. Catalizadores biológicos

Las células microbianas y sus enzimas se han empleado durante milenios para producir alimentos, aunque es muy reciente su empleo para fabricar productos químicos en la industria. En las décadas pasadas, la biocatálisis ha emergido como una poderosa tecnología de fabricación que incluye disolventes orgánicos, materias primas para polímeros o compuestos enantioméricamente puros. La producción de aminoácidos y la polimerización de acrilonitrilo son ejemplos de fabricación industrial mediante procesos catalizados por materiales biológicos. Las enzimas son catalizadores muy eficientes, por lo que tienen un gran potencial para la industria, aunque sólo se han obtenido unas pocas enzimas en cantidades grandes de fuentes naturales para que sean considerados válidos para su comercialización industrial. El potencial catalítico de las enzimas en síntesis orgánica aumentó significativamente a partir del descubrimiento de la capacidad de las lipasas y de otras enzimas para efectuar transformaciones en medios orgánicos e incluso en operaciones en fase sólida.

La elevada estereoselectividad y la posibilidad de obtener productos enantioméricamente puros son los atractivos más importantes de la biocatálisis. Actualmente se obtienen más de 200 productos con una gran repercusión en el área de la salud ya que han sido utilizados por 200 millones de personas. No es extraño que se considere a la biocatálisis un procedimiento muy adecuado para producir selectivamente y de forma sostenible, compuestos químicos destinados a las industrias del sector agroquímico, de la

alimentación o al farmacéutico. Sin embargo, y a pesar del esfuerzo investigador, académico e industrial, el número y diversidad de las aplicaciones de la biocatálisis en la industria química sigue siendo modesta.

Es probable que no se haya explorado con suficiente extensión la capacidad de los biocatalizadores para una gama amplia de transformaciones químicas, pero es cierto que su aplicación industrial tropieza con importantes limitaciones debidas a la disponibilidad de biocatalizadores y de los sustratos que pueden utilizarse o al mantenimiento de la estabilidad durante la operación (Schoemaker, 2003).

Varias aportaciones científicas recientes pueden ayudar a superar algunas de estas limitaciones para expandir las aplicaciones de la biocatálisis. Avances en genómica, proteómica, metabolómica, evolución dirigida, modificación de genes, exploración de la biodiversidad de la Tierra ayudada por la bioinformática y técnicas de selección de alta capacidad, facilitan el descubrimiento y optimización de enzimas capaces de ajustarse a las condiciones del proceso. Estas técnicas pueden emplearse para reforzar la resistencia al disolvente, al cambio de pH y a la temperatura óptima, o cualquier otra propiedad que constituya una limitación para su uso industrial.

Algunas enzimas tienen propiedades que no son directamente aplicables a una industria particular. Ahora bien, en principio, es posible producir cualquier enzima en forma industrialmente adecuada por clonación y expresión del gen en un organismo que permita su producción. Las propiedades del enzima, tales como estabilidad, selectividad y eficiencia catalítica, son controladas por su estructura tridimensional. Esta estructura está a su vez determinada por una secuencia de aminoácidos en la enzima que puede alterarse cambiando el gen de codificación de la enzima. El investigador puede atacar una aplicación determinada cambiando la secuencia de aminoácidos en la enzima. Este procedimiento se ha aplicado para varias enzimas empleadas en la industria y puede conducir a un aumento de su uso como catalizadores de procesos industriales (Van Dijck, 2003).

El empleo de anticuerpos catalíticamente activos, capaces de reconstruir los estados de transición de reacciones específicas para las que se busca un catalizador, permiten aumentar hasta un millón de veces la velocidad de la reacción sin catalizar. Su desarrollo implica la introducción de actividad en anticuerpos mediante técnicas de Biología Molecular o por métodos químicos. Estas estrategias se emplean cuando se establece *a priori* la evolución de la actividad catalítica en un centro del anticuerpo o cuando se pretende aumentar la velocidad de la catálisis por anticuerpos generados por otros medios.

La aplicación de este tipo de tecnologías permite disponer de nuevos materiales catalíticos que pueden emplearse en reacciones para las que las enzimas no son eficientes. La ausencia de esfuerzos hacia la síntesis y evaluación de los diferentes tipos de nuevos materiales es una debilidad que no se justifica por la importancia que tienen los problemas planteados en este campo. Es necesario abordar las apasionantes oportunidades de investigación que se presentan para el diseño y síntesis de todo tipo de nuevos materiales catalíticos (Giorno, 2000).

4.2. Catalizadores homogéneos

Los principios que gobiernan la catálisis con las enzimas y con las pequeñas moléculas empleadas en catálisis homogénea son fundamentalmente los mismos aunque se han observado algunas diferencias y bastantes sorpresas (Yoon, 2003). Los complejos metálicos disueltos en el medio en que se encuentran los reactivos se comportan como catalizadores cuyos centros activos son iguales, accesibles a los reactantes y susceptibles de modificación si se cambia la naturaleza de los ligandos. Con los catalizadores homogéneos puede conseguirse que simultáneamente la actividad y la selectividad sean elevadas. Ambas propiedades están afectadas por la naturaleza del metal de transición situado en el centro activo del complejo. Variaciones en la composición de los ligandos y del disolvente en el cual está disuelto el complejo pueden afectar a sus propiedades catalíticas. La manipulación estratégica de estas variables puede ser empleada para obtener un catalizador válido.

Como los receptores biológicos son especies quirales enantoméricamente puras, los dos enantiómeros de un compuesto quiral determinado pueden interactuar con receptores de distinta naturaleza, lo que se traduce en que suelen tener diferentes propiedades biológicas. Una buena parte de los compuestos orgánicos conocidos son quirales, especialmente los procedentes de fuentes naturales, pues la inmensa mayoría presenta varios carbonos estereogénicos muy diferentes. La comercialización de fármacos en forma racémica dio lugar a desgraciados episodios de salud pública, la talidomida es uno de los más conocidos, y posteriormente a la introducción de medidas legales para la comercialización de compuestos racémicos.

La síntesis de compuestos enantioméricamente puros busca procedimientos generales que permitan la conversión de un producto de partida proquiral en un producto final no racémico, idealmente en forma enantiopura, es decir síntesis asimétrica, en la cual la catálisis asimétrica constituye una buena alternativa por las pequeñas cantidades de in-

ductor que requiere y por la obtención del producto final en una sola etapa (Wills, 1999).

El empleo de catalizadores quirales de naturaleza organometálica representa la alternativa más frecuentemente utilizada en procesos de catálisis enantioselectiva. El catalizador quiral es un complejo organometálico del metal (M) con un ligando quiral enantiopuro (L+), portador de funciones coordinantes de fósforo, nitrógeno, oxígeno o azufre. A lo largo del mecanismo de reacción, el metal actúa de plantilla coordinando temporalmente a los productos de partida y al ligando quiral, permitiendo una transmisión de inducción asimétrica desde la fuente de asimetría existente en el ligando al centro estereogénico generado en la reacción.

En los últimos 15 años, se han sintetizado un gran número de nuevos ligandos quirales para su uso en reacciones catalizadas por metales de transición, intentándose extender su aplicación al intervalo más amplio posible de formación de enlaces C-C y C-X. Hasta el presente, los mejores ligandos quirales son de naturaleza bidentada, pues determinan la formación de intermedios organometálicos más rígidos, en los que, en principio, es más favorable el proceso de inducción asimétrica desde el ligando quiral al nuevo centro estereogénico generado en la reacción (Marinetti, 1998).

Otros tipos de ligandos que han despertado un gran interés son los que presentan esqueleto ferrocénico. El ferroceno es un material de partida muy barato y entre otras cualidades prácticas cabe destacar su gran estabilidad y su carácter sólido. Pero sobre todo presentan una característica estereoquímica muy singular: un ferroceno con dos sustituyentes diferentes en el mismo anillo no presenta ningún elemento de simetría y en consecuencia es quiral. Este tipo de quiralidad planar no está asociada ni a la presencia de centros estereogénicos ni de ejes estereogénicos. La asequibilidad, estabilidad y fácil funcionalización de ferrocenos quirales representan poderosos atractivos para que estos ligandos, así como otros tipos de plataformas con quiralidad planar, se sigan consolidando en años futuros como una de las alternativas más interesantes en el desarrollo de catalizadores quirales (Verboom, 2003).

Una de las diferencias más significativas con las enzimas es que los catalizadores sintéticos son enantioselectivos para un elevado número de sustratos. Este comportamiento es de gran interés porque permite planificar la síntesis en función de las relaciones catalizador-reactivo. En catálisis enzimática solo se observa un comportamiento similar en algunas lipasas. Otra diferencia todavía más sorprendente es la enantioselectividad de ciertos tipos de catalizadores sintéticos en reacciones dife-

rentes. A este tipo de catalizadores se les denomina, parodiando el término empleado en investigación farmacéutica para compuestos activos en diferentes blancos biológicos, «estructuras privilegiadas».

Los catalizadores quirales privilegiados permiten descubrir nuevos procesos enantioselectivos. El desarrollo de una nueva reacción asimétrica suele comenzar con un resultado prometedor en un estudio con catalizadores de estructura privilegiada conocidos y continúa con la optimización de la estructura de los ligandos y de las condiciones de reacción (Yoon, 2003).

No hay evidencia de que las características estructurales de estos catalizadores sean las responsables de su capacidad catalítica para los diferentes tipos de reacciones químicas. Se conoce que muchos catalizadores privilegiados poseen estructuras rígidas con múltiples grupos funcionales, conteniendo oxígeno, nitrógeno o fósforo, que les permiten unirse fuertemente a los centros activos metálicos. También es frecuente que estas estructuras posean dos ejes de simetría, partiendo efectivamente en dos los posibles estados de transición geométricos en una reacción dada. Sin embargo, no todos los ligandos privilegiados tienen estas propiedades y una estructura que posea estas características no tiene por qué comportarse como lo hacen las estructuras catalíticas privilegiadas. La identificación de nuevos ligandos privilegiados y de este tipo de catalizadores sigue siendo extremadamente difícil ya que no pueden diseñarse desde primeros principios y debe recurrirse a programas experimentales muy amplios (Josephsohn, 2001; Wenzel, 2002).

La naturaleza molecular del catalizador permite su diseño racional para lograr que la selectividad y la actividad sean elevadas. Sin embargo, muchos sistemas catalíticos homogéneos, a pesar de sus ventajas frente a los procesos heterogéneos, no se han comercializado por las dificultades que se encuentran al separar el catalizador de los productos obtenidos y de los disolventes empleados como medio de reacción. Así, la destilación, uno de los procesos convencionales de separación, requiere temperaturas elevadas excepto cuando el producto es muy volátil. Gran parte de los catalizadores homogéneos son sensibles a la temperatura y generalmente se descomponen a temperaturas inferiores a 150° C. Otros procesos de separación tales como la cromatografía o la extracción conducen a pérdidas significativas de catalizador que encarecen el proceso y son fuentes de contaminantes metálicos. Las reacciones homogéneas que han sido comercializadas o bien involucran sustancias y productos volátiles o no contienen ligandos orgánicos sensibles a la temperatura (Cole-Hamilton, 2003)

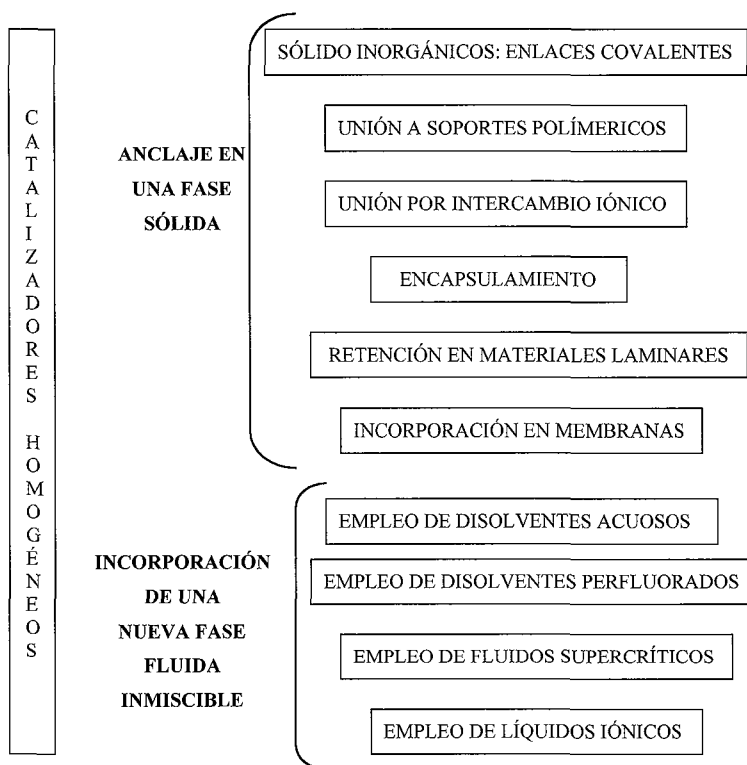


Figura 8. *Diferentes procedimientos para recuperar los catalizadores homogéneos del medio en que se efectúa la reacción.*

Se han propuesto diferentes soluciones para resolver el problema de la separación del catalizador que se basan en los principios de la catálisis multifásica. El anclaje del catalizador a un soporte sólido permite operar de forma similar a la utilizada en catálisis heterogénea y equivale a la «heterogeneización» del catalizador. Otra estrategia alternativa consiste en utilizar un catalizador soluble en una fase líquida mientras que reactivos y productos se encuentran en una segunda fase inmiscible con la fase reactiva. Con la utilización de dos fases se mantienen las características de la catálisis homogénea. (Figura 8).

La elección de la fase líquida que debe contener el catalizador es crucial. El disolvente ideal debe tener una volatilidad muy baja, elevada estabilidad física y química, debe ser reciclable, reutilizable y de manejo sencillo. Debe ser insoluble con la fase que contiene los reactan-

tes, pero debe permitir la transferencia de reactivos y productos a la segunda fase para que catalizador y reactantes estén en contacto y se produzca la reacción, y mantener la actividad catalítica a lo largo del proceso. Se ha empleado agua, disolventes perfluorados, fluidos supercríticos y líquidos iónicos para este fin y, junto con algunos resultados positivos, han aparecido ciertas limitaciones a la hora de emplearlos (Leitner, 2003).

Durante los últimos veinte años, se ha utilizado agua en catálisis industrial bifásica. Sin embargo, sus aplicaciones se han visto limitadas debido a que la velocidad de reacción es muy baja como consecuencia de la pequeña solubilidad de los sustratos orgánicos en la fase acuosa. Además, el agua puede reaccionar con el complejo organometálico. Por estas razones, el interés y empleo de este disolvente en catálisis bifásica está bastante limitado.

Posteriormente se ensayaron los disolventes perfluorados en muchas reacciones orgánicas. Con ellos es necesario utilizar ligandos específicos para disolver el catalizador en el disolvente y debe evitarse su descomposición a compuestos tóxicos y su transferencia a la fase orgánica.

El dióxido de carbono en condiciones supercríticas puede emplearse como la fase en la que se encuentran reactivos y productos (Tsang, 2004). Sus características toxicológicas y ambientales permiten eliminar los riesgos que tienen las operaciones que utilizan disolventes orgánicos. En el sistema agua-CO₂, todos los componentes de la reacción deben ser estables en las condiciones de acidez del sistema (el pH de las soluciones de ácido carbónico es 3) y muchos catalizadores deben modificarse para hacerlos suficientemente solubles en la fase acuosa (Jessop, 1999).

Los líquidos iónicos, sales constituidas por cationes de grandes moléculas orgánicas y aniones de pequeñas moléculas, son disolventes para procesos químicos (Wilkes, 2004) diferentes a los orgánicos y acuosos (Figura 9). Estas sales tienen puntos de fusión muy bajos, en el intervalo de temperatura de las reacciones orgánicas, muy pequeñas presiones de vapor y sus propiedades pueden controlarse fácilmente variando el anión y el catión (Marsh, 2004). Las principales ventajas de estos disolventes de catalizadores se deben al aumento que provocan en la velocidad de reacción, en la selectividad y a la facilidad de reutilizar el catalizador (Gordon, 2001; Olivier-Bourbigou, 2002). Sus inconvenientes para aplicaciones prácticas se deben al elevado coste del material y a la falta de datos toxicológicos. Sin embargo, la elevada cantidad de trabajo experimental que se está realizando en los últimos años indica que falta poco tiempo

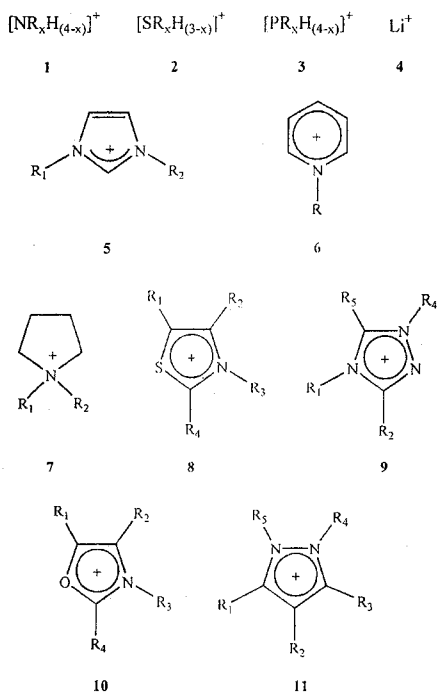
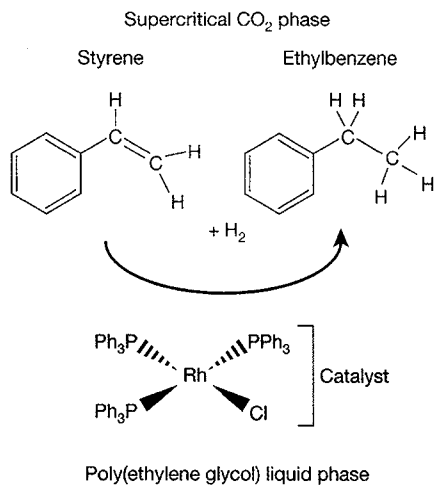


Figura 9. Catálisis en dos fases líquidas: esquema de la operación (Tomado de: (Heldebrandt, 2003)) y diferentes compuestos empleados como líquidos iónicos en procesos catalíticos.

para que se logren implantar importantes procesos industriales con esta nueva tecnología (Vallée, 2004; Yoo, 2004; Zhao, 2004).

Recientemente (Heldebrandt, 2003) se ha empleado polietilenglicol como fase líquida para contener el catalizador. En esta nueva fase, además de ser un material no nocivo para la salud ni para el medio, se disuelven, sin necesidad de modificar su estructura, muchos compuestos organometálicos que pueden emplearse como catalizadores de reacciones de interés. Con polietilenglicol como fase en la que se disuelve el catalizador y el dióxido de carbono como segunda fase se ha comprobado que el etilbenceno producido por hidrogenación de estireno se transfiere de una fase a la otra a medida que se va formando. El catalizador se mantiene estable en el entorno de polietilenglicol y se puede seguir empleando varias veces sin pérdida de actividad. El producto obtenido no se contamina por el catalizador metálico, siempre que se seleccione adecuadamente el peso molecular del polímero.

4.3. Catalizadores sólidos

Gran parte de los catalizadores industriales son sólidos con elevada superficie específica en la que, en muchos casos, están dispersos los componentes activos en forma de partículas muy pequeñas cuyo tamaño oscila entre 1 y 20 nm. La catálisis heterogénea ha sido siempre un fenómeno inherentemente nanoscópico con gran importancia tecnológica y consecuencias sociales fundamentales en el modo de utilizar la energía y en la fabricación de productos químicos. El tamaño local y la composición de estas pequeñas partículas tienen una gran importancia en el comportamiento del catalizador al afectar a su actividad y selectividad.

El proceso catalítico que tiene lugar en estos materiales sólidos se puede controlar mediante las dimensiones de los poros, la capacidad de adsorción, la posibilidad de modular la polaridad de la superficie y las propiedades electrónicas de los centros activos.

La terminología empleada para definir la variedad de tamaños de poros se ha establecido para moléculas pequeñas y en función de su transporte, de modo que las moléculas en canales microporosos (< 2 nm), tales como los encontrados en zeolitas, pueden exhibir difusión migratoria y el transporte en medios que ofrecen mesoporos (> 10 nm) y macroporos (> 50) se pueden aproximar a la difusión en medios abiertos.

El control de la difusión molecular se realiza por medio de la red de canales, cuyas dimensiones pueden discriminar, por tamaño y por forma, a los reactivos y productos, haciendo que se difundan a velocidades diferentes. La selección de reactivos y estados de transición encerrados en la matriz sólida se realiza por interacciones de tipo van der Waals y dipolares entre determinados grupos del reactivo y del catalizador. Como las reacciones catalíticas ocurren dentro de los poros, su configuración también puede seleccionar el estado de transición deseado entre varios que compiten.

La interacción en el espacio confinado en los poros de un catalizador está caracterizada por la geometría del entorno del centro activo y por la composición química de dicho entorno. Este confinamiento geométrico y electrónico en los poros obliga a que las moléculas de reactivo optimicen sus interacciones y aumenten su reactividad, por la preactivación de reactantes, organización de centros reactivos del reactante e incluso reconocimiento molecular de los centros activos.

Cuando se pretende que el comportamiento del catalizador dependa de diferentes mecanismos, la disposición de la materia en el espacio es un proceso bastante crítico. Por tanto, el espacio vacío, como camino que atraviesan las moléculas que entran y salen del material, debe incluirse en el diseño integral de los catalizadores sólidos.

Los tamices moleculares, de los cuales las zeolitas son una clase especial, ofrecen grandes oportunidades para el diseño de nuevos catalizadores. Estos materiales se caracterizan porque sus cavidades y redes de poros, perfectamente definidas, les confieren propiedades para actuar como «pequeños reactores», siempre que en las paredes de los canales existan los centros activos apropiados (Doesburg, 1999).

Son las estructuras zeolíticas, aluminosilicatos y aluminofosfatos, las que confinan el espacio donde se difunden y reaccionan las moléculas. Dependiendo del tamaño de sus canales se evita la penetración de los reactantes en su interior, se evita la formación de estados de reacción intermedios demasiado grandes, se facilita la difusión de los productos más pequeños al exterior y se dificulta la de aquellos que tienen mayor tamaño. El resultado de estos procesos de transporte en el interior del sólido es el cambio de actividad y de selectividad de las reacciones químicas que puede conseguirse modificando tamaño, geometría y configuración de los canales internos de la zeolita. (Figura 10).

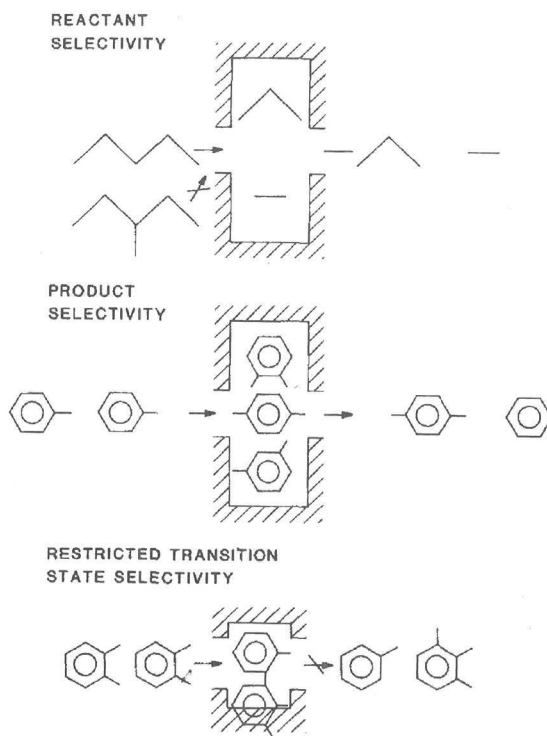
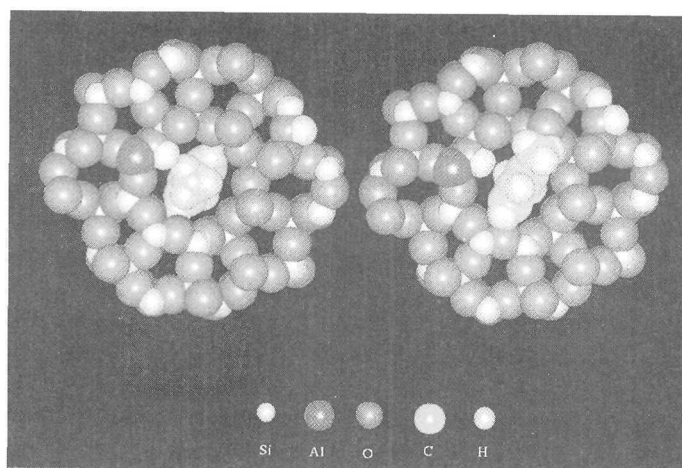


Figura 10. Zeolitas. Superior: Simulación de la entrada de p-xileno (izquierda) y m-xileno (derecha) en los poros de la zeolita ZSM-5. Sólo puede penetrar el p-xileno. (Tomado de: (Thomas, 1997)). Inferior: Diferentes tipos de selectividad en zeolitas.

La actividad catalítica más representativa de estos materiales es debida a los centros ácidos. La red cristalina tridimensional está compuesta por tetraedros de óxidos de silicio y de aluminio interconectados por puentes de oxígeno en la que su carga negativa está determinada por el número de átomos de aluminio. Esta carga debe ser compensada por cationes, orgánicos o inorgánicos, o por protones. Los protones, que representan centros ácidos tipo Bronsted, son fundamentales para la transformación de moléculas orgánicas por catálisis ácida. Asimismo, la deshidroxilación de los grupos puente OH provoca la formación de especies de aluminio insaturadas, que actúan como centros aceptores de electrones, es decir, como centros ácidos de Lewis.

A través de la composición de la red, se puede controlar la reactividad de la zeolita, ya que los centros activos pueden introducirse en la pared de la estructura tanto en el proceso de síntesis como en una etapa posterior.

Cuando se realiza la síntesis de la zeolita, se pueden introducir centros ácidos o básicos modificando la proporción de elementos tetravalentes (Si, Ge) a elementos trivalentes tetrahédricamente coordinados (Al, B, Ga). El número de centros Bronsted depende del número de átomos trivalentes presentes en la red y la fuerza ácida está determinada por la electronegatividad del elemento trivalente y por la relación de elemento trivalente a tetravalente.

Los procesos de desaluminización de las zeolitas originan cambios en la fuerza de los centros ácidos (generalmente aumentándola), a la vez que reducen su número y facilitan el transporte de moléculas en la boca del poro al producir un aumento del tamaño de los poros. Cualquiera que sea el procedimiento empleado para modificar la acidez es posible diseñar catalizadores que se adapten al proceso para hacer máxima la selectividad.

El gran atractivo de los tamices moleculares se encuentra en la variedad de composiciones y topologías que poseen y que dan lugar a diferentes comportamientos catalíticos. La familia de tamices moleculares en los años 80 se formaba con los aluminosilicatos y se ha visto aumentada con la incorporación de los aluminofosfatos. Actualmente se conocen más de 60 diferentes tipos de tamices moleculares y, aunque son previsibles teóricamente decenas de miles de estructuras diferentes, el conocimiento de cómo sintetizar una determinada no está todavía disponible.

Un objetivo de interés especial es encontrar métodos para obtener tamices moleculares con aberturas que superen 0,7 nm. Tales materia-

les pueden ser capaces de aceptar las grandes moléculas reactantes que están presentes en fracciones pesadas de petróleo o en otros líquidos pesados fósiles (Degnan, 2003). Los progresos en esta dirección han permitido descubrir tamices que contienen anillos con 18 miembros de oxígeno y una abertura de 1,2 nm. El desafío que aparece ahora es encontrar la manera de hacer que este tipo de materiales tengan actividad catalítica y que sean estables en las condiciones de reacción.

Los tamices moleculares cristalinos aportan no solo espacios inter-cristalinos uniformes sino también coordinación tetrahédrica uniforme y bien definida para incluir iones metálicos. El descubrimiento de una gran variedad de estructuras y composiciones químicas en la familia de los tamices moleculares cristalinos de aluminofosfatos abre grandes oportunidades para prepararlos con metales de transición, como iones catalíticos incrustados en la estructura cristalina. De este modo, se puede disponer de catalizadores con centros activos iguales y aislados en un entorno estructural controlado, para emplearlos en procesos en los que el catalizador es el metal de transición.

Las zeolitas con metales de transición en la red pueden sustituir a las sales solubles empleadas en catálisis homogénea para efectuar procesos de oxidación (Jira, 2002). El principal problema que debe resolverse es la inestabilidad que muestran este tipo de zeolitas en las condiciones en las que se efectúan las reacciones de oxidación. Se han conseguido catalizadores estables, para efectuar reacciones de oxidación con agua oxigenada en fase acuosa, incorporando a la zeolita de tamaño de poro medio ciertos metales que se coordinan tetrahédricamente a la red, como titanio. Incluso se pueden anclar complejos de metales de transición en tamices moleculares para conseguir catalizadores cuyos centros activos se encuentren en una situación intermedia entre los centros pertenecientes a la red y los que se encuentran fuera.

El interés por evitar el uso de sales solubles de metales de transición como catalizadores en procesos de oxidación ha impulsado el estudio de los tamices moleculares mesoporosos que incluyen esos mismos elementos catalíticos en sus paredes.

Arcillas y, en general, las estructuras laminares representan otra clase de materiales con interés creciente en el campo de la catálisis. Introduciendo pilares, tanto orgánicos como inorgánicos, entre las láminas, se pueden crear galerías de dimensiones moleculares. Por medio de un control adecuado de la altura de los pilares puede lograrse que los espacios interlaminares sean uniformes y varíen entre 0,5-4,0 nm. Las po-

sibilidades que ofrecen a la catálisis estas estructuras de capas pilareadas se debe a su capacidad para retener grupos ácidos o metales de transición en el interior de su matriz. El soporte puede servir para orientar el reactante de modo que puedan lograrse selectividades muy elevadas. Un importante desafío que plantean estos materiales es la estabilización de las estructuras laminares pilareadas en las condiciones en las que deba realizarse la reacción química.

La catálisis bifuncional requiere que cada uno de los componentes activos aporte una determinada contribución reactiva para conseguir que los reactantes se transformen en los productos finales buscados (Martens, 1986). Los materiales constituidos por nanopartículas metálicas altamente dispersas en un óxido metálico con actividad catalítica es un claro ejemplo de un catalizador bifuncional en el que los átomos de oxígeno participan en la activación del sustrato quimiadsorbido por el metal. Pero la multifuncionalidad es una característica inherente en los procesos catalizados por sólidos cuando se incluye el transporte molecular de reactivos y productos. La posibilidad de diseñar y construir matrices a partir de pequeñas unidades permite disponer adecuadamente material y espacio vacío para mejorar el comportamiento catalítico, lo que abre un nuevo camino a la síntesis de catalizadores sólidos (Corma, 1998).

La integración de bloques de construcción de nanoescala en un edificio multifuncional requiere el empleo de arquitecturas que permitan incorporar todos los requerimientos químicos y catalíticos, a la vez que la existencia de grandes áreas superficiales a las que las moléculas que se mueven en el interior de la estructura nanocatalítica puedan acceder con facilidad (Rolison, 2003).

Cuando los átomos están unidos para formar una estructura sólida cristalina, los niveles de energía electrónica están formando un quasi-continuo, con una determinada densidad de probabilidad de estados. Sin embargo, en la zona comprendida entre el átomo y el material masivo no se produce una transición continua entre las propiedades de ambos extremos. Experimentalmente se observa que el potencial de ionización no disminuye de forma monótona hasta el valor correspondiente a la función trabajo del material masivo. La presencia de «clústeres» mágicos, en los que el potencial de ionización, y por ello su estabilidad, es mayor que el potencial que le correspondería si fuera una función decreciente y continua, lo pone claramente de manifiesto.

Se han desarrollado varios procedimientos, como el empleo de microemulsiones o de técnicas electroquímicas, para sintetizar nanopartí-

culas de tamaños controlados, no solamente de diferentes tipos de metales, sino también de partículas bimetálicas y de óxidos metálicos. La utilización de estas nanopartículas para disponer de catalizadores que integren los diferentes requisitos multifuncionales se basa en procedimientos que permitan ensamblarlas adecuadamente.

En los métodos de «nanoconstrucción» hay que prestar atención tanto a la disposición de los nanomateriales como a los caminos que se dejan vacíos para el transporte de las moléculas. Con la «nanoarquitectura», los componentes sólidos y los poros se controlan ensamblando las nanopartículas mediante una guía, tamaño y función catalítica, de control. El ensamblaje de las partículas y la formación de materiales nanoestructurados en una, dos o tres dimensiones puede realizarse autoensamblando las partículas mediante «cristalización» espontánea, al evaporar el disolvente o aumentar su concentración de modo similar al de una disolución de una sal. Un segundo procedimiento, que permite lograr estructuras con una mayor variedad y libertad de formas, es utilizar moldes adecuados para la introducción de nanopartículas dentro de ellas. En esta técnica se incluye el procedimiento que permite introducir partículas durante la formación de sílice mesoporosa.

Este tipo de arquitectura catalítica difiere significativamente de la que se emplea en la preparación de los catalizadores por impregnación y da lugar a materiales bastante diferentes. El tamaño de las partículas primarias del óxido que constituyen la red del sólido, del orden de 10 nm, es similar al tamaño de las partículas metálicas. La secuencia poro-sólido que se establece en la red minimiza la aglomeración de nanopartículas y aporta una continuidad tridimensional para el transporte molecular. Al aumentar el número de contactos entre el óxido y el metal, en la matriz del catalizador, se minimiza la distancia que deben recorrer las moléculas relevantes en la reacción para contactar con ambos centros activos a través del transporte superficial. Por tanto, el ensamblado de nanopartículas permite cambiar tanto las propiedades individuales como las propiedades colectivas del sistema. Así ocurre con catalizadores de platino/óxido de cerio nanoestructurados, donde las nanopartículas metálicas no participan, como cabe esperar en la catálisis por metales, en la reacción de gas de agua; la actividad reside en las especies metálicas fuertemente asociadas al oxígeno superficial del otro componente (Fu, 2003).

El desarrollo de la nanociencia ha contribuido a una comprensión detallada del efecto que la composición, tamaño y estructura de la partícula tienen en el comportamiento del catalizador; y los avances realiza-

dos en los métodos de síntesis están conduciendo a un control más preciso de las variables que afectan a la actividad y selectividad del catalizador.

Como las partículas que se encuentran en el intervalo de 1 a 50 nm tienen propiedades intermedias entre las de sus componentes y las del sólido, el comportamiento catalítico puede ser sensible al tamaño de partícula a causa de que la estructura superficial y algunas propiedades electrónicas pueden cambiar mucho en este intervalo de tamaño (Bell, 2003). Por ejemplo, el calor de adsorción y la energía de activación de la disociación de CO cambian con el tamaño de las partículas de Ni, lo que implica que el comportamiento de las nanopartículas de Ni en la síntesis de Fischer-Tropsch depende de esta variable.

Las partículas de oro soportadas en óxido de titanio son activas en condiciones ambientales para oxidar el CO a CO₂ y pueden usarse para reducir los niveles del contaminante en edificios si se incorporan a la pintura usada para cubrir el interior de las paredes (Bond, 1999). La actividad de las partículas de Au es muy sensible a su tamaño y sólo las partículas que se encuentren en el intervalo 2-3 nm son activas. Este efecto se ha atribuido a la oxidación de los átomos de Au que están en contacto con el soporte e ilustran la importancia de las adecuadas propiedades electrónicas en las elevadas actividades catalíticas

Del mismo modo que el tamaño de partícula, la composición local puede afectar al comportamiento del catalizador como ocurre en el proceso de hidrodesulfuración. El conocimiento de la composición local y de la estructura de las nanopartículas, especialmente en condiciones próximas a las empleadas en el proceso reactivo, es necesario para cuantificar factores claves en la actividad y selectividad del catalizador.

En la década de los 90 se producen importantes avances en la fabricación de membranas metálicas y cerámicas que abren nuevos campos de aplicación, hasta el punto de considerar a los reactores de membrana como uno de los campos con mayor futuro en la catálisis industrial (Saracco, 1994; Giorno, 2000). Como pueden emplearse en procesos que operan en condiciones mucho más severas que las permitidas por las membranas poliméricas, las reacciones de deshidrogenación, las oxidaciones o las hidrogenaciones parciales son ejemplos de procesos en los que pueden lograrse aumentos de concentración y de selectividad cuando se utilizan este tipo de membranas para efectuar simultáneamente la transformación y la separación. También se han propuesto aplicaciones de las membranas cerámicas (Reif, 2003) que, en lugar de hacer uso de

su permeabilidad selectiva potencial, buscan que estas barreras a la difusión sean también catalíticamente activas.

Aleaciones de paladio y aleaciones de plata son dos ejemplos de membranas metálicas con actividad catalítica. Ambas tienen el mismo modo de funcionar y se diferencian en la interacción con los gases, la primera es completamente permeable al hidrógeno y la segunda, al oxígeno.

Después de producirse la adsorción de la molécula en un lado de la membrana, se disocia en sus átomos, que se disuelven en la matriz metálica y se difunden hacia el otro lado, donde se unen para formar de nuevo la molécula, que se desorbe. La velocidad de este mecanismo de transporte a través de la membrana puede estar limitada, dependiendo de la temperatura, presión o composición de la mezcla gaseosa, por cualquiera de estas etapas que explican el paso selectivo de una determinada molécula a través de la aleación. Aunque algunos otros componentes de la mezcla también pueden adsorberse en estas membranas, su solubilidad es demasiado pequeña para que tengan una concentración significativa en la cara exterior de la membrana frente a la concentración de hidrógeno o de oxígeno. Este comportamiento de las membranas catalíticamente activas, de paladio por ejemplo, permite separar el componente hidrógeno, del resto de las especies. Sin embargo, para que este proceso de separación sea competitivo, frente a otros procesos convencionales, es preciso aumentar la velocidad de permeación de aquellas membranas capaces de operar a la temperatura y presión que requiere el catalizador (Guo, 2003).

Al emplear un catalizador soportado en una membrana porosa, se consigue, si se selecciona el apropiado tamaño de los poros, que el transporte de reactivos y productos se realice por convección, en lugar de hacerlo por el mecanismo menos eficiente de difusión (Constantin, 2004). Mediante esta forma de disponer el catalizador se puede conseguir que la actividad sea hasta diez veces mayor que la actividad que presentan las partículas.

Con el uso de membranas catalíticas como reactor químico se puede controlar, con mayor precisión que en los reactores convencionales, el contacto entre los compuestos que toman parte en la reacción y, en consecuencia, operar con mayores conversiones y mayores rendimientos (Bottino, 2004).

Los procesos de oxidación parcial –reacciones consecutivas en las que se pretende obtener un producto intermedio– constituyen un buen

ejemplo de la mejora del rendimiento que puede lograrse con el empleo de catalizadores soportados en membranas. El hidrocarburo se introduce por un lado de la membrana, el mismo que se destina para el producto a obtener, el oxígeno por el otro lado, y se controlan las velocidades de transporte de ambos reactivos de modo que en la zona activa tanto la concentración de oxígeno como la de los productos intermedios sean bajas. Cuanto menores sean las concentraciones de estos compuestos menores serán las velocidades de las reacciones que conducen a productos no deseados, como los óxidos de carbono.

El empleo de membranas catalíticas permite realizar el acoplamiento de dos reacciones diferentes, que transcurren en cada una de sus caras, para conseguir un objetivo energético, termodinámico o cinético (Itoh, 1989). La energía liberada en un proceso exotérmico puede transferirse al otro lado de la membrana para compensar la energía que debe absorber el otro proceso, en este caso endotérmico. El intercambio, a través de la membrana, de una especie química que participa en las dos reacciones, si en una de ellas debe alcanzar concentraciones elevadas y en la otra bajas, permite conseguir grados de transformación más elevados en ambos procesos. La transferencia de un reactivo en forma monoatómica, como consecuencia de la actividad catalítica de la membrana, hace que aumente la velocidad de la reacción que se efectúa en el lado contrario al que se utiliza para la incorporación del reactivo.

Es posible construir membranas cerámicas con varias capas de diferente naturaleza. Pueden superponerse capas de óxido de aluminio, zirconio, titanio, calcio, etc. y cada una de estas capas puede impregnarse con unas especies activas específicas. De este modo, se dispone de un sistema catalítico formado por una serie de elementos que se diferencian en su espesor, actividad y estructura porosa. Cuando un proceso implica un conjunto de reacciones consecutivas es posible emplear estas membranas catalíticas, formadas por varias capas, para dificultar las reacciones secundarias y aumentar el rendimiento, aunque no es posible seleccionar la temperatura de operación apropiada en cada una de las capas, lo que implica la eliminación de una variable fundamental para modificar la velocidad de los diferentes procesos individuales.

Otra característica de las membranas cerámicas es el control de los tiempos de residencia mediante el sistema poroso. La consecución de una distribución estrecha de los tiempos de residencia conduce a un buen comportamiento de las reacciones rápidas. (Hasegawa, 2003; Picasso, 2003). Empleando espumas cerámicas para construir las membranas catalíticas empleadas en los quemadores, se logra evitar la apa-

rición de puntos calientes y disminuir la formación de óxidos de nitrógeno en la combustión de metano. La homogeneidad de los poros permite conseguir que toda la superficie catalítica opere en las mismas condiciones.

Un tipo de catálisis heterogénea que incorpora una función adicional es la electrocatálisis y la fotocátalisis. Si se pretende lograr una conversión elevada es preciso combinar y equilibrar reactividad superficial, conductividad electrónica, conductividad iónica y facilitar el transporte de las moléculas. Los soportes que exhiben altas superficies específicas, donde la fracción de microporos es grande, son preferidos para catálisis heterogénea que debe transformar moléculas pequeñas. En las reacciones electroquímicas, la movilidad de los iones en poros de 1 nm es de varios órdenes de magnitud más lento que en el seno del electrolito, lo que implica que el área superficial correspondiente a los microporos no es válida para estos procesos. Las matrices empleadas en electrocatálisis necesitan que el área superficial de microporos sea lo menor posible, mientras que debe maximizarse la superficie accesible, correspondiente a mesoporos y macroporos.

La electrocatálisis se emplea para llevar a cabo reacciones de síntesis (transferencia de electrones entre los reactantes), de destrucción de contaminantes (que son detoxificados o mineralizados) y conversión de energía (transformar un combustible con oxígeno en electricidad, células de combustible). La catálisis necesaria para generar electricidad en células de combustibles es análoga a la catálisis heterogénea bifuncional, en la que las nanopartículas de catalizador están muy dispersas en un soporte funcional para conseguir las deseadas velocidades de reacción. (Van Veen, 1995). La fotocátalisis se ha estudiado para eliminar contaminantes en emisiones a la atmósfera o en corrientes residuales (Bozzi, 2004).

5. LOS CAMINOS QUE CONDUCEN DESDE LOS CENTROS ACTIVOS HASTA LOS PROCESOS

El desarrollo de nuevos catalizadores es un proceso complejo porque deben considerarse el gran número de variables que intervienen y por la dificultad de realizar predicciones satisfactorias del comportamiento del catalizador. Cuanto más oscura es la relación entre las variables y el comportamiento del catalizador más amplio y laborioso suele ser el programa experimental de pruebas y evaluaciones (*trial and error*).

Los convertidores catalíticos empleados para tratar los gases de combustión de los automóviles pueden servir para ilustrar la complejidad que supone la formulación de un catalizador sólido para una aplicación concreta (Lox, 1999). Estos catalizadores son estructuras monolíticas cuyas paredes están cubiertas con una capa muy delgada de alúmina. La superficie de esta capa porosa contiene nanopartículas de platino, rodio, cerio, zirconio, lantano y a veces bario. Cada uno de estos metales tiene una función determinada en el proceso de transformación de los contaminantes emitidos en productos inocuos. El platino es el responsable de la oxidación de monóxido de carbono e hidrocarburos. El rodio es el metal que reduce los óxidos de nitrógeno con los productos de combustión parcial. El cerio es el componente encargado de almacenar y aportar el oxígeno que se necesita para la oxidación de hidrocarburos y monóxido de carbono en los momentos puntuales de mala combustión. La misión del zirconio consiste en potenciar esta acción del cerio (Shelef, 2002). Para mitigar la pérdida de superficie específica que experimenta la alúmina a lo largo del tiempo de operación se utiliza lantano. Finalmente, la incorporación de bario se realiza para retener el trióxido de azufre que, como veneno del catalizador, provocaría su desactivación.

Al aumentar el conocimiento sobre los materiales sólidos va creciendo la posibilidad de obtener catalizadores con composición, estructura y porosidad bien definidas, lo que significa que el componente racional del diseño va desplazando al empírico. Este deslizamiento progresivo se basa en los estudios científicos que permiten concebir nuevos catalizadores y nuevos procesos catalíticos gracias a modelos teóricos y a técnicas analíticas capaces de elucidar relaciones de causa efecto. Estas herramientas que se basan en las propiedades y comportamiento de los catalizadores y en la fenomenología de la transformación catalítica, permiten acelerar el proceso que conduce a su diseño e implantación.

5.1. Caracterización de catalizadores

Las características que definen el comportamiento de los catalizadores están directamente relacionadas con su estructura y composición. Cuanto más completa y detallada sea la visión que se logre con la caracterización del catalizador mayores serán las posibilidades de relacionarla con su actividad, selectividad y vida.

Comprender los cambios que se producen en el proceso catalítico equivale a conocer la composición y estructura del catalizador. Solo si

se dispone de esta información es posible identificar las partes del catalizador que tienen actividad, centros activos, y los parámetros de síntesis que les afectan. La caracterización del catalizador es también fundamental para comprender los cambios que se producen durante los tratamientos previos, durante los periodos de inducción, durante el tiempo que se emplea en la reacción y durante su regeneración.

A lo largo de las últimas décadas se han producido mejoras significativas en la caracterización de materiales que se han servido para conocer la composición y estructura de los catalizadores, a menudo, con una resolución espacial atómica, como primera etapa del camino que conduce a la explicación de la catálisis.

Las enzimas y los catalizadores homogéneos, cuando se obtienen en forma de monocristales, pueden examinarse por difracción de rayos X para conocer su estructura atómica completa. Sin embargo, aunque esta información es realmente muy valiosa, no indica los cambios estructurales que se producen cuando el catalizador se encuentra saturado y rodeado por el disolvente. Este conocimiento estructural se puede lograr, incluso para enzimas con más de 150 aminoácidos, mediante la espectroscopía NMR multidimensional (dos, tres y cuatro dimensiones).

Mientras que los mecanismos por los que transcurre la catálisis ácida homogénea se apoya en los conocimientos químicos de las disoluciones de esta naturaleza, la comprensión de las transformaciones químicas que se producen sobre catalizadores sólidos está limitada por la dificultad de disponer de medidas absolutas de acidez.

Normalmente, para conseguir una descripción satisfactoria de los catalizadores sólidos, es preciso unir informaciones procedentes de diferentes técnicas complementarias (Richardson, 1989; Thomas, 1997).

Los catalizadores heterogéneos de metales nobles se suelen preparar dispersando el metal en forma de pequeños cristales sobre la superficie de un óxido metálico como alúmina o carbón poroso de elevada superficie específica. El tamaño y morfología de las partículas metálicas puede establecerse a partir de medidas de microscopía electrónica de transmisión (TEM). Con esta técnica se puede obtener información sobre la naturaleza de la interacción que se establece entre las partículas metálicas y el soporte. EXAFS puede emplearse para determinar la longitud media del enlace metal-metal y el número de coordinación y para conocer el grado de interacción y la distribución de los componentes de los catalizadores bimetálicos.

Utilizando la difracción de rayos X, en monocristales ó con técnicas de difracción en polvo, se puede conocer la estructura cristalina de una zeolita. Para identificar las posibles desviaciones de la estructura cristalina o la presencia de fases minoritarias se puede recurrir a la microscopía electrónica de resolución atómica (AREM). La distribución de los elementos que constituyen la matriz cristalina se puede establecer por ^{29}Si «*magic angle spinning*» (MAS), una de las espectroscopías de resonancia nuclear magnética. Se puede conocer la naturaleza y la fuerza de los centros ácidos de Bronsted mediante una gran variedad de técnicas de adsorción o mediante espectroscopia $^1\text{H-NMR}$. El tamaño de los cristales y los defectos en las cavidades de la zeolita pueden estimarse por espectroscopia $^{129}\text{Xe-NMR}$. Cuando hay partículas metálicas ocluidas, mediante EXAFS se puede medir su tamaño medio. Al combinar la información que aportan estas técnicas, se logra una visión de un catalizador zeolítico que puede servir como punto de partida para modelizar los centros activos o para diseñar estrategias destinadas a mejorar su comportamiento.

Se sabe que la composición molecular y la estructura de muchos catalizadores es muy compleja y dependiente de las condiciones de presión, temperatura y atmósfera a la que están sometidos. Cuando los valores de estas magnitudes en la operación son muy diferentes a los valores ambientales, la caracterización del catalizador debe efectuarse en las mismas condiciones en las que ocurre la reacción, o al menos, en condiciones representativas.

La composición atómica de superficies de monocristales se puede establecer mediante rayos X, espectroscopía fotoelectrónica (XPS), espectroscopia de *scattering* de ión (ISS) y espectroscopia electrónica Auger (AES). La estructura de la superficie expuesta y sus defectos puede conocerse por difracción electrónica de baja energía (LEED); y mediante la microscopía de efecto túnel (STM) se pueden identificar los efectos de los pretratamientos, térmicos y químicos, en la estructura superficial con resolución atómica. El empleo de estos sistemas catalíticos idealizados ha permitido obtener información de gran utilidad para comprender la catálisis heterogénea y diseñar catalizadores sólidos para aplicarlos en procesos de fabricación.

Otros procedimientos empleados en la caracterización del sólido utilizan técnicas especiales para lograr la deposición controlada de los componentes activos sobre un soporte de modo que se sintetiza un catalizador modelo. Estas muestras pueden caracterizarse, una vez preparadas, y después se utilizan para efectuar la transformación catalítica. Los catali-

zadores modelo preparados por estos procedimientos se pueden estudiar por medio de la microscopía electrónica en atmósferas controladas (CAEM) para conocer cómo se produce la reconstrucción superficial, la sinterización y las uniones y separaciones de diferentes fases.

Este misma estrategia se ha seguido en catálisis homogénea con la aplicación de técnicas empleadas en Química Organometálica. Con ellas se logra atrapar compuestos intermedios para utilizarlos en la preparación de modelos catalíticos que se pueden examinar en disolución por NMR de alto campo.

5.2. Mecanismo y dinámica de las reacciones catalíticas

Entre catalizador, reactivos, intermedios y productos de reacción se producen interacciones que son responsables de los enlaces y estructuras involucradas en la transformación catalítica. El mecanismo de estas reacciones –en particular la estructura, dinámica y energética de los compuestos formados a lo largo del camino de reacción– aporta una gran ayuda en el diseño de los catalizadores. Para elucidar los mecanismos de reacción, la dinámica de las interacciones con el catalizador y la estructura de los intermedios estables se utilizan técnicas que permiten observar las transformaciones que se producen sobre el catalizador. Además, la termodinámica de las interacciones catalizador-sustrato y las barreras de activación asociadas se pueden conocer mediante estas técnicas de observación *«in situ»*.

Estudios de catálisis homogénea, mediante técnicas de resonancia magnética nuclear, han sido de gran ayuda para desarrollar nuevos procesos con este tipo de catalizadores y para construir modelos aplicables en catálisis heterogénea para reacciones similares. Utilizando la espectroscopia NMR para identificar compuestos intermedios en la síntesis de L-Dopa, principio activo en la enfermedad de Parkinson, se han diseñado complejos de rodio que actúan como catalizadores capaces de efectuar la hidrogenación asimétrica con selectividades en el enantiómero deseado cercanas al 100%.

Muchas son las técnicas de observación *«in situ»* que se pueden emplear para mejorar los catalizadores sólidos de una gran variedad de procesos de fabricación (Iwasawa, 1997).

Se emplean catalizadores de platino para transformar las parafinas lineales en parafinas ramificadas, olefinas y aromáticos; proceso de reformado cuyo objetivo es aumentar el octanaje de las gasolinas. Con la

aplicación de técnicas espectroscópicas, espectroscopía vibracional, espectroscopía $^{13}\text{C} - \text{NMR}$, se ha determinado que las parafinas están débilmente adsorbidas en la superficie del platino. La pérdida de hidrógeno que experimentan en la transformación se puede cuantificar por desorción a temperatura programada. La estructura de las especies superficiales formadas se identifica mediante espectroscopía infrarroja y de NMR, técnicas aplicables a elevadas temperaturas y presiones. Los haces moleculares aportan información sobre la dinámica de la adsorción y descomposición de los hidrocarburos en superficies metálicas; y los estudios sobre superficies de monocristales de platino han demostrado la sensibilidad de la dinámica de la reacción en los planos cristalográficos expuestos y a la presencia de defectos en su estructura. Toda esta información es de gran utilidad para comprender la cinética de la transformación de olefinas y diseñar mejores catalizadores en el proceso de reformado.

Los catalizadores de plata permiten obtener elevados rendimientos en óxido de etileno al oxidar etileno con oxígeno molecular. A pesar de la similitud, este excelente catalizador no es adecuado para fabricar el óxido de propileno. La oxidación de propileno es selectiva cuando se utiliza un catalizador capaz de transferir oxígeno al reactivo desde un compuesto orgánico, un alquilperóxido. Metales de transición, como el molibdeno, son los adecuados para esta reacción (Haber, 1995).

Tanto $^1\text{H} - \text{NMR}$ como $^{13}\text{C} - \text{NMR}$ son técnicas que permiten caracterizar los intermedios formados entre las olefinas y los centros protonados de zeolitas y para identificar la estructura del coque que se va depositando a medida que transcurre la operación. Los datos que aportan constituyen una información muy valiosa para comprender como la acidez y el tamaño de poro influyen sobre la velocidad a la que se produce la desactivación. La conversión de metanol en gasolina sobre este tipo de catalizadores, por ejemplo zeolitas de poro medio como la HZSM-5, es uno de los procesos que se benefician de este conocimiento (Gayubo, 2002).

La reducción catalítica selectiva de óxido nítrico mediante amoníaco sobre catalizadores de vanadio soportados en óxido de titanio es una manera efectiva de reducir las emisiones de óxidos de nitrógeno procedentes de fuentes estacionarias (Blanco, 2000). Los trazadores isotópicos han revelado que esta reacción se inicia por la formación de un aducto entre el óxido nítrico y el amoníaco y los estudios del amoníaco adsorbido, mediante espectroscopías Raman y NMR, han mostrado la presencia de complejos amoníaco-vanadio en la superficie del cataliza-

dor. Estas informaciones sobre los compuestos intermedios formados en la superficie del catalizador indican que los átomos de oxígeno son fundamentales en la etapa de activación del amoníaco para que pueda reaccionar con el óxido de nitrógeno. El aumento de actividad catalítica y de selectividad que se consigue con la adición de pequeñas cantidades de ciertos óxidos al catalizador, promotores, se debe a que su interacción con el reactante favorece la reacción deseada y dificulta reacciones no deseadas como la oxidación de la impureza dióxido de azufre a trióxido de azufre. Con este tipo de estudios sobre lo que ocurre en la superficie catalítica se ha dispuesto de información muy útil a la hora de abordar el complejo problema que supone la selección de los promotores del catalizador.

Estos ejemplos muestran que la comprensión de los mecanismos y de la cinética de las reacciones catalíticas depende en buena medida de las observaciones «*in situ*» que se realicen sobre los intermedios de reacción. Los avances de la ciencia de la Catálisis, como consecuencia de los estudios superficiales mientras se producen las diferentes reacciones, aportan una visión global del catalizador y ayudan a descubrir relaciones entre la estructura catalítica y su función. En el diseño científico de catalizadores es necesario disponer de técnicas de caracterización, particularmente de la estructura y de los enlaces de especies adsorbidas, para identificar las secuencias con las que establecer los esquemas de reacción de etapas elementales y para conocer la dinámica de las transformaciones químicas elementales que ocurren bajo la influencia del catalizador.

5.3. Modelos teóricos

Es indudable que la catálisis ha avanzado gracias a la incorporación de nuevas y más potentes técnicas experimentales, pero los desarrollos teóricos están recibiendo cada vez más atención. La importancia que desde la última década se está asignando a la teoría de la Catálisis es una consecuencia de los recientes avances producidos en Química Teórica y Computacional y en la Ingeniería de la Reacción Química, además de la utilización de potentes computadores para realizar cálculos que permiten la visualización y comprensión de los resultados. La información que se logra con los estudios teóricos constituye una gran ayuda para dirigir el diseño de nuevos catalizadores, para interpretar las medidas experimentales y para comprender como la composición y la estructura del catalizador afectan a su actividad y selectividad (Van Santen, 1995).

Se dispone de diferentes técnicas experimentales para medir la entalpía de una reacción, pero no ocurre lo mismo si se pretende medir la topología de la superficie de energía potencial. En muy pocos casos se ha podido conocer experimentalmente la energía asociada al estado de transición que conecta reactivos y productos y todavía son más escasos los sistemas en los que se ha podido caracterizar su estructura. La descripción de un estado de transición es relevante en los procesos catalíticos porque permite responder a la siguiente pregunta: ¿cómo actúa un catalizador a la hora de reducir la energía de activación de un proceso?

Muchas reacciones bimoleculares proceden por un mecanismo directo en el que se forma un estado de transición cuya vida es sólo de unas decenas de femtosegundos. Resulta difícil estudiar la espectroscopía de dicho estado y, por lo tanto, conocer y comprender la evolución de los reactivos a través del intermedio de la reacción. El problema comienza cuando se pretende saber en qué momento se inicia la reacción. El tiempo medio que transcurre desde que se produce una colisión hasta que se produce la siguiente es inversamente proporcional a la presión a que se encuentra el gas. Incluso efectuando las reacciones a muy bajas presiones, como es el caso de la experimentación con haces moleculares, la incertidumbre para definir el momento en que se produce el choque, inicio de la transformación, es del orden de magnitud de nanosegundos. Este problema, que plantea la diferencia de órdenes de magnitud entre la velocidad del proceso y la precisión disponible para conocer el momento de su inicio, obliga a utilizar moléculas «congeladas» que se activan con el propio instrumento de medida.

En aquellos casos en que se puede definir con precisión la composición y estructura del catalizador y de los reactivos que participan en la reacción, se puede acudir a cálculos teóricos para responder a la pregunta formulada.

Se ha realizado un esfuerzo considerable para modelar y calcular las energías de los compuestos intermedios que intervienen en la catálisis homogénea por metales de transición. En estos sistemas, que se caracterizan por involucrar un metal y un grupo de ligandos, se pueden utilizar cálculos «*ab initio*» para determinar con detalle estructuras moleculares y proponer cambios estructurales de manera sistemática. Los resultados obtenidos pueden emplearse como modelos ideales de sistemas heterogéneos.

La determinación teórica de la estructura del catalizador puede emplearse para conocer cómo varía su estabilidad, una función de la com-

posición y del entorno ambiental que se proponga. Por ejemplo, se puede predecir la estabilidad de los canales de las zeolitas en función de la relación silicio/aluminio y del lugar en que se localiza el aluminio en la estructura del catalizador. Utilizando modelos teóricos que representen el sistema Si-O-Al-(H⁺) se puede calcular la relación entre los ángulos de enlace Si-O-Al y la fuerza ácida de las zeolitas y compararla con observaciones experimentales. También se han obtenido resultados consistentes al calcular la influencia que tiene la modificación de los centros activos y del disolvente en la estructura de los centros activos de las enzimas.

Calculando las curvas de energía potencial para las etapas elementales de las reacciones catalíticas se puede identificar la etapa de la secuencia que tiene mayor demanda de energía, es decir la etapa controlante del proceso global. La importancia, teórica y práctica, de este conocimiento justifica el esfuerzo que debe hacerse para aplicar estos cálculos a sistemas reales, en los que puedan compararse predicciones y valores experimentales. Como en las reacciones homogéneas y enzimáticas, el disolvente influye en la velocidad de la asociación sustrato/catalizador, es conveniente disponer de procedimientos que permitan predecir sus efectos en la evolución energética y en el comportamiento dinámico de estas transformaciones.

Es posible aplicar los cálculos teóricos en catálisis heterogénea para predecir determinados comportamientos, aunque se tropieza con dificultades muy superiores a las que se presentan en los casos anteriores (Larsen, 1994; Russo, 1995). Se ha estudiado la interacción de pequeñas moléculas con superficies metálicas y se ha comprobado que los calores de adsorción atómicos, calculados mediante técnicas «*ab initio*», son similares a los obtenidos por experimentación, del mismo modo que predicciones de la adsorción molecular han servido para identificar los centros donde se realiza este proceso y, también, la estructura y los enlaces de la molécula adsorbida.

Sin embargo, las técnicas «*ab initio*» tienen que incorporar demasiados detalles para que puedan ser útiles en la exploración multidimensional de la superficie en la que se realizan las reacciones catalíticas heterogéneas, por lo que debe recurrirse a métodos semiempíricos. Con ellos, se puede describir la disociación de moléculas diatómicas sobre superficies de metales de transición y calcular las barreras de activación para diversas reacciones elementales. También se pueden estimar otros aspectos del comportamiento de los catalizadores, como es el efecto que tienen venenos y promotores en la adsorción de las moléculas (Yang, 2003).

Cuando se conocen las superficies de energía potencial se pueden calcular coeficientes de velocidad para procesos elementales, tales como adsorción, difusión, desorción y reacción. Usando técnicas de simulación dinámica y la teoría del estado de transición con correcciones dinámicas, se han obtenido estimaciones de parámetros de velocidad que se ajustan razonablemente bien a las observaciones experimentales.

A pesar de la gran complejidad que tienen los catalizadores sólidos que se emplean en la mayor parte de los procesos catalíticos, las aproximaciones que se logran con los modelos teóricos han ayudado a comprender los distintos fenómenos catalíticos y a estimar valores de algunos parámetros. La dinámica de la difusión y la termodinámica de la adsorción son fenómenos de gran importancia en los tamices moleculares. Con los métodos de Monte Carlo pueden calcularse isotermas y calores de adsorción de hidrocarburos con precisión aceptable. Mediante la dinámica molecular se puede describir el movimiento de moléculas a través de los canales y se pueden calcular desde los coeficientes de difusión molecular hasta la distribución espacial del adsorbato en el espacio vacío del tamiz. Incluso, se intenta predecir la interacción de moléculas reactantes con centros ácidos, intermedios de reacción y coeficientes de velocidad, utilizando técnicas de química cuántica *ab initio* para describir la superficie potencial reactante-sólido.

Los modelos empleados para describir el comportamiento de las partículas combinan la información que describe la actividad y selectividad del catalizador con la transferencia de materia y la transmisión de calor en su interior. Su objetivo es la predicción de la conversión de los reactivos, del rendimiento a los productos deseados y de la evolución que experimenta el catalizador con el tiempo de uso. Estos modelos se pueden emplear para conocer y cuantificar el efecto de los fenómenos de transporte en el comportamiento del catalizador y el proceso por el que se produce la desactivación.

Optimizar partículas y estructuras catalíticas es una tarea que se hace más rigurosa y sencilla cuando se dispone del modelo fenomenológico apropiado que permite representar la función objetivo a maximizar o minimizar en función de un grupo de parámetros de diseño del catalizador, tales como los que representan la composición de la superficie del catalizador, la estructura porosa, la distribución de la actividad, el tamaño y la forma de la partícula, etc.

La aplicación de estos modelos para mejorar el comportamiento de los catalizadores puede ponerse de manifiesto retomando el ejemplo de los ca-

talizadores empleados para reducir las emisiones de óxidos de nitrógeno en instalaciones de combustión. Cuando se dispersa el óxido de vanadio en un monolito de óxido de titanio, la velocidad de la transformación está controlada por la difusión de los reactivos en los poros del catalizador. Se puede duplicar la actividad del catalizador si se selecciona su estructura porosa para evitar las limitaciones al transporte por difusión. Si no se puede conseguir que el óxido de titanio tenga la estructura apropiada, manteniendo suficiente resistencia mecánica, es preciso utilizar un soporte que conjugue ambas propiedades y que permita dispersar las partículas de las especies activas del catalizador, óxido de vanadio sobre óxido de titanio.

Los modelos que describen el comportamiento de los reactores deben combinar, además de los fenómenos que describen el comportamiento de la partícula, los correspondientes a la circulación de las fases, la extensión del contacto de las fases y la transferencia de materia y transmisión de calor en cada fase y entre las fases. Cuando la función objetivo que se pretende optimizar corresponde al proceso catalítico (máxima conversión, máximo tiempo de operación o mínima deposición de coque), el modelo debe contener los parámetros representativos de operación, como tipo de reactor (lecho fijo, lecho fluidizado, etc.), condiciones de entrada (temperatura, presión, composición, caudal) y flujos de materia y de energía (González-Velasco, 1992).

A medida que se logra mejorar la predicción de los fenómenos de reacción y de transporte en los procesos catalíticos se pueden establecer modelos de reactores basados en niveles de descripción más microscópicos, lo que permite progresar desde el nivel molecular hasta el de la instalación industrial. Para mejorar la comprensión de la catálisis y de las reacciones químicas catalíticas es necesario desarrollar métodos teóricos capaces de describir y predecir las propiedades de los catalizadores, como superficies potenciales catalizador-sustrato, usando técnicas de mecánica cuántica *ab initio*, velocidades y coeficientes de difusión por medio de la dinámica molecular y teoría del estado de transición, dinámica de sistemas de reacción complejos aplicando técnicas de Monte Carlo o simulación de partículas de catalizador mediante métodos estocásticos.

5.4. Obtención de nuevos catalizadores

Aunque se han realizado grandes avances en la comprensión de la catálisis y se dispone de potentes técnicas de caracterización de catalizadores y de información experimental sobre el comportamiento de una gran variedad de sistemas catalíticos, el diseño de un catalizador, para implantar un nuevo

proceso o el de un nuevo catalizador para un proceso conocido, se debe realizar mediante un programa experimental amplio, lento y costoso.

La estrategia empleada en la búsqueda y optimización de catalizadores determina el trabajo experimental. El proceso de selección de los materiales a ensayar se realiza a partir de las medidas del comportamiento de un grupo de catalizadores previamente ensayados, con el fin de mejorarlos. Con la metodología tradicional de optimización independiente de las variables, aunque se realice un gran número de ensayos, se pueden eliminar candidatos con mejores propiedades catalíticas que los catalizadores seleccionados. Al integrar las técnicas de alta capacidad de síntesis, caracterización y prueba, con las técnicas computacionales que permiten gestionar información para analizar gran cantidad de resultados experimentales y diseñar experimentos con gran rapidez, se puede emplear la metodología combinatoria para acelerar el descubrimiento de nuevos catalizadores y la comprensión de los principios que gobiernan la transformación catalítica (Gennari, 2000; Serra, 2003).

En catálisis combinatoria, se han empleado los diseños factoriales para la optimización de catalizadores, pero no son apropiados en búsquedas multidimensionales en las que existe varios máximos locales y, además, tienen el inconveniente de necesitar mucho trabajo experimental.

Frente a los métodos heurísticos, los métodos estocásticos hacen uso de técnicas de búsqueda aleatoria y de reglas basadas en los procesos naturales que evitan la exclusión de zonas alejadas de la zona de búsqueda. Así, la optimización mediante algoritmos genéticos utiliza los conceptos darwinianos de evolución y selección natural, de modo que en un ambiente competitivo, siempre ganan los individuos más fuertes. Estos algoritmos son de especial interés en la experimentación catalítica porque toleran datos con errores considerables, porque usan una población de materiales que conduce a la búsqueda en paralelo y porque su objetivo consiste en encontrar un máximo global aproximado en un espacio de muchas variables, minimizando el número de intentos (Arnold, 2001).

En primer lugar, se genera la población en la que se encuentra el catalizador que se pretende encontrar. Aplicando procesos de selección, se crea un grupo de la población para estudiarlo experimentalmente. A partir de los resultados aportados por este grupo, se define la siguiente generación de materiales a ensayar, mediante dos operadores, el operador de cruce y el de mutación. El operador de cruce intercambia las características que han mostrado los materiales ensayados para generar un segundo grupo de nuevos materiales que pertenecen a un área de gran

interés. Probablemente, los grupos generados con este operador harían que el diseño convergiera en un máximo relativo. Para evitar que los espacios alejados de las áreas en las que se realiza la búsqueda con el operador de cruce queden sin explorar, se introducen cambios aleatorios en la definición del segundo grupo, mediante el operador mutación. Tras la prueba experimental de la nueva generación de materiales se procede de nuevo al mismo proceso evolutivo.

El algoritmo genético comienza su búsqueda mediante la generación de un número razonable de catalizadores con composiciones aleatorias, formadas por combinaciones de varios elementos, entre todos los seleccionados para configurarlo. Las siguientes generaciones se diseñan, mediante la aplicación de operadores de cruce y mutación, considerando la composición y el comportamiento catalítico mostrado en la experimentación realizada con las generaciones precedentes.

Las variables de entrada del modelo están constituidas por los atributos que definen al catalizador, como son la composición elemental y las condiciones experimentales de preparación y activación. Los parámetros de salida que deberá predecir el modelo están relacionados con las propiedades de la reacción catalítica. Estos parámetros pueden ser calculados en experimentos directos, como conversión, rendimiento o selectividad a distintos productos, o bien, corresponder a parámetros estructurales y cinéticos del catalizador.

El empleo de redes neuronales junto con algoritmos de optimización permite que la convergencia del problema resulte más rápida. La red neuronal, completamente ignorante al principio, efectúa un «aprendizaje» partiendo de datos experimentales, para luego transformarse, a través de modificaciones sucesivas, en un modelo susceptible de describir el comportamiento observado, en función de las variables descriptivas. La combinación de la red neuronal con un algoritmo genético permite que la capacidad de predicción de la red mejore a medida que se va entrenando con nuevas generaciones, es decir, la red neuronal acumula conocimiento en cada «generación experimental» del procedimiento combinatorio. Una vez construida la red neuronal se dispone de un modelo «a la medida», que actúa en función de lo que percibe, es decir, no posee únicamente la capacidad de repetir experiencias pasadas sino que es capaz de entender el problema y construir un modelo mas o menos adaptado a la situación particular. La topología de los valores predichos y de los datos reales es similar aunque, incluso en las últimas generaciones, se observan fallos en la predicción: la red neuronal no es capaz de predecir puntos singulares porque no representan la regla general que es la que puede ser aprendida por la red.

6. CONCLUSIÓN

Cuando escribí estas reflexiones sobre la catálisis me propuse mostrar de la mejor manera posible su carácter interdisciplinar. Por esta razón se seleccionaron cuatro elementos de observación:

- La dificultad de armonizar las velocidades de los diferentes fenómenos que se producen en la transformación catalítica.
- La dirección que determinan los problemas que se plantea nuestra sociedad.
- Los materiales disponibles para preparar la gran variedad de catalizadores que se necesitan para efectuar las diferentes reacciones químicas.
- El camino que es preciso recorrer para aportar catalizadores, allí donde se pide ayuda a su «acción mágica por presencia».

La catálisis es una ciencia que progresa a la luz de los avances realizados por la química, especialmente en sus aportaciones a la síntesis de nuevos materiales catalíticos y en la identificación del camino de reacción. Se necesitan métodos experimentales con capacidad para observar los centros catalíticos con resolución atómica, las etapas de las reacciones catalíticas, *in situ*, y unir los fenómenos de la catálisis heterogénea con los observados en soluciones con complejos metálicos bien definidos. El modelado teórico de los procesos catalíticos es un apoyo que facilita el diseño de catalizadores, especialmente cuando sus predicciones pueden comprobarse experimentalmente.

Casi todos los aspectos de las modernas sociedades, particularmente el tratamiento, obtención o destrucción, de productos orgánicos se basan en procesos catalíticos. Los catalizadores se usan para facilitar la conversión de las materias primas en los productos, para reducir los requerimientos energéticos y para disminuir la emisión de contaminantes por ineficiencia de la transformación.

La tendencia de los seres humanos a demandar soluciones a sus crecientes necesidades supone un estímulo para la innovación catalítica. Del mismo modo, la creciente preocupación por los efectos de las emisiones industriales y de los productos químicos al ambiente, junto con la previsible escasez de recursos, invitan al descubrimiento y desarrollo de procesos que eliminen, ó al menos minimicen, el uso y la liberación de materiales peligrosos. A pesar de los innumerables desarrollos realizados en poco más de cien años, siguen existiendo muchas oportunidades para desarrollar tecnologías catalíticas totalmente nuevas y para introducir mejoras en las ya existentes.

7. BIBLIOGRAFÍA

- **Appl, M. (1982)**
The Haber-Bosch Process and the Development of Chemical Engineering
«A Century of Chemical Engineering». Furter, W. F. (Ed.)
Plenum Press, New York, p.: 19

- **Arnold, F. H. (2001)**
Combinatorial and computational challenges for biocatalyst desing
Nature, **409**, 253-257

- **Averrill, B. A., Rietjens, I. M., van Leeuwen, P. W., y van Santen, R. A. (1999)**
Bonding and Elementary Steps in Catalysis
Van Santen, R. A., Leeuwen, P.W., Moulijn, J. A., y Averill, B. A. (Eds.),
«Catalysis: an Integrated Approach». Elsevier, Amsterdan, pp.: 109-208

- **Augustine, R. L., Doyle, L.K., Malhatras, S. y Posner, L. S (1995)**
Heterogeneous Catalysis in Organic Synthesis
Chem. Ind., **62**, 81-90

- **Ayala, M. y Torres, E. (2004)**
Enzymatic Activation of Alkanes: Constraints and Prospective
Appl. Catal. A: General, **272**, 1-13

- **Bartholomew, C. H. (2001)**
Mechanisms of Catalyst Deactivation
Appl. Catal. A: General, **212**, 17-60

- **Bell, A.T. (2003)**
The Impact of Nanoscience on Heterogeneous Catalysis
Science, **299**, 1688-1691

- **Blanco, J., Ávila, P., Suárez, S. y Martín, J.A. (2000)**
Titania Based Monolithic Catalysts for Low Temperature Selective Reduction of Nitrogen Oxides
Appl. Catal. B: Environ, **28**, 235-244

- **Blazer, H. U. y Schmidt, E. (2004)**
«Asymmetric Catalysis on Industrial Scale: Challenges, Approaches and Solutions»
Wiley-VCH, Weinheim

- **Bond, G.C. y Thompson, D.T. (1999)**
Catalysis by Gold
Catal. Rev. Sci. Eng., **41**,319-388

- **Bottino, A., Capannelli, G., Comite, A., del Borghi, A. y di Felice, R. (2004)**
Catalytic Ceramic Membrane in a Three-phase Reactor for the Competitive Hydrogenation-Isomerisation of Methylenecyclohexane
Sep. Purif. Tech., **34**, 239-246

- **Bozzi, A., Guasaquillo, I. y Kiwi, J. (2004)**
Accelerated Removal of Cyanides from Industrial Effluents by Supported TiO₂ Photo-catalysts
Appl. Catal. B: Environmental, **51**, 203-211

- **Chen, I. y Chen, F. L. (1990)**
Effect of Alkali and Alkaline-Earth Metals on the Resistivity to Coke Formation and Sintering of Nickel-Alumina Catalysts
Ind. Eng. Chem. Res., **29**, 534-539

- **Chinchen, G. C., Denny, P. J., Jennings, J. R., Spencer, M. S. y Waaugh, K.C. (1988)**
Synthesis of Methanol: Part 1. Catalysis and Kinetics
Appl. Catal., **36**, 1-65

- **Cole-Hamilton, D.J. (2003)**
Homogeneous Catalysis-New Approaches to Catalyst Separation, Recovery, and Recycling
Science, **299**, 1702-1706

- **Constantin, C., Pârvulescu, V., Bujor, A., Popescu, G. y Su, B. L. (2004)**
Mesoporous Nickelsilicate Membranes on Porous Alumina Supports: I. Effect of Nature and Surface Pretreatment of Alumina Supports on the Catalytic Membrane Formation,
J. Mol. Catal. A: Chem., **208**, 245-252

- **Corma, A., Catlow, C. R. y Sastre, G. (1998)**
Diffusion of Linear and Branched C7 Paraffins in ITQ-1 Zeolite. A Molecular Dynamics Study. J. Phys. Chem. B, **102**, 7085-7090

- **Courty, P.R. y Chauvel, A. (1996)**
Catalysis, the Turnable for a Clean Future
Catal. Today, **29**, 3-15

- **Cybulski, A. y Moulijn, J. A. (1994)**
Monoliths in Heterogeneous Catalysis
Catal. Rev.-Sci. Eng. **36**, 179-270

- **Degnan, T. F. (2003)**
The Implications of the Fundamentals of Shape Selectivity for the Development of Catalysts for the Petroleum and Petrochemical Industries
J. Catal., **216**, 32-46

- **Doesburg, E. B., de Jong, K. P. y van Hooff, J. H. (1999)**
Preparation of Catalyst Supports, Zeolites and Mesoporous Materials
Van Santen, R. A., Leeuwen, P.W., Moulijn, J. A., y Averill, B. A. (Eds.),
«Catalysis: an Integrated Approach». Elsevier, Amsterdam, pp.: 433-456

- **Dupont, V., Jones, J. M. Zhang, S. H., Westwood, A. y Twigg, M. V. (2004)**
Kinetics of Methane Oxidation on Pt Catalysts in the Presence of SH₂ and SO₂
Chem. Eng. Sci., **59**, 17-19

- **Eigenberger, G. y Nieven, U. (1994)**
Catalytic Clearing of Polluted Air: Reaction Engineering Problems and New Solutions
Int. Chem. Eng., **34**, 4-16

- **Fu, Q., Saltsburg, H. y Flytzani-Stephanopoulos, M. (2003)**
Active Nonmetallic Au and Pt Species on Ceria-Based Water-Gas Shift Catalysts
Science, **301**, 935-938

- **Gayubo, A., Aguayo, A. Morán, A. Olazar, M. y Bilbao, J. (2002)**
Role of Water in the Kinetic Modeling of Catalyst Deactivation in the MTG Process
AIChE. J., **48**, 1561-1571

- **Gennari, F., Seneci, P. y Miertus, S. (2000)**
Application of Combinational Technologies for Catalyst Design and Development.
Catal. Rev., **42**(3), 385-402

- **Giorno, L. y Drioli, E. (2000)**
Biocatalytic Membrane Reactors: Applications and Perspectives
Trends Biotech., **18**, 339-349

- **González-Velasco, J. R., Gutiérrez-Ortiz, M. A., González-Marcos, J. A., Amadeo, N., Laborde, M. A., y Paz, M. (1992)**
Optimal Inlet Temperature Trajectories for Adiabatic Packed Reactors with Catalyst Decay
Chem. Eng. Sci., **20**, 1495-1501

- **Gordon, Ch. M. (2001)**
New Developments in Catalysis Using Ionic Liquids
Appl. Catal. A: General, **222**, 101-107

- **Gryaznov, V. M., Vedernikov, V. I. y Gol'yanova, S. G. (1986)**
Participation of Oxygen Diffused through the Silver Membrane Catalyst During Heterogeneous Oxidations
Kinet. Katal., **27**(1), 142-146

- **Guo, Y., Lu, G., Wang, Y. y Wang, R. (2003)**
Preparation and Characterization of Pd-Ag/ceramic Composite Membrane and Application to Enhancement of Catalytic Dehydrogenation of Isobutene
Sep. Purif. Technol., **32**, 271-279

- **Haber, J. (1995)**
Mechanism of Heterogeneous Catalytic Oxidation
Sheldon, R. A. y van Santen, R. A. (Eds.), «Catalytic Oxidation. Principles and Applications». World Scientific, Singapur, pp.: 17-52

- **Hasegawa, Y., Sotowa, K.-I. y Kusakabe, K. (2003)**
Permeation Behaviour during the Catalytic Oxidation of CO in a Pt-loaded Y-type Zeolite Membrane
Chem. Eng. Sci., **58**, 2797-2803

- **Heck, R. M. y Farrauto, R. J. (1995)**
«Catalytic Air Pollution Control. Commercial Technology»
Van Nostrand Reinhold, Nueva York

- **Heldebrandt, D.J. y Jessop, P. G. (2003)**
Liquid Poly (ethylene glycol) and Supercritical Carbon Dioxide: A Benign Biphasic Solvent System for Use and Recycling of Homogeneous Catalysts
J. Am. Chem. Soc., **125**, 5600-5601

- **Hughes, R. (1984)**
«Deactivation of Catalysts»
Academic Press, Londres

- **Hulshof, L. A. (1999)**
Towards Catalysis in a Sustainable Fine Chemical Industry
Janssen, F. y van Santen, R. A. (Eds.), «Environmental Catalysis» Imperial College Press, Londres, pp.: 15-36
- **Itoh, N. y Govind, R. (1989)**
Development of a Novel Oxidative Palladium Membrane Reactor
AIChE Symp. Ser., **268**, 10-17
- **Iwasawa, Y. (1997)**
Recent Progress in Surface Scientific Approaches to Oxide Catalysis
Catal. Surveys of Japan, **1**, 3-16
- **Janssen, F. (1999)**
Catalysts for Renewable Energy and Chemical, the Thermal Conversion of Biomass
Janssen, F. y van Santen, R. A. (Eds.), «Environmental Catalysis» Imperial College Press, Londres, pp.: 15-36
- **Jessop, P. G., Ikariya, T. y Naylor, R. (1999)**
Homogeneous Catalysis in Supercritical Fluids
Chem. Rev., **99**, 475-493
- **Jira, R. (2002)**
Oxidation of Olefins to Carbonyl Compounds (Wacker Process)
Cornils, B., Hermann, W.A. (Eds.), «Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds». Wiley-VCH, Weinheim, pp.: 386-405
- **Jodra, L.G., Romero, A., García-Ochoa, F. y Aracil, A. (1981)**
Impurity Content and Quality Definition of Commercial ϵ -Caprolactam
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., **20**, 562-566
- **Jones, J. M., Dupont, V. A., Brydson, R., Fullerton, D. J., Nasri, N. S. Ross, A. B. y Westwood, A. (2003)**
Sulphur Poisoning and Regeneration of Precious Metal Catalysed Methane Combustion
Catal. Today, **81**, 589-601
- **Josephsohn, N.S., Kuntz, K.W., Snapper, M.L. y Hoveyda, A.H. (2001)**
Enantioselective Ti-Catalyzed Strecker Reaction: Peptide-Based Metal Complexes as Bifunctional Catalyst
J. Am. Chem. Soc. **123**, 11594-11599

- **Kang, M.-S., Choi, Y.-J., Kim, S.-H. y Moon, S.-H. (2004)**
Enhancement of Water Splitting in Bipolar Membranes by Optimised Composite Anion-Exchange Layer and Alkali-Treated Polyacrylonitrile Catalytic Junction.
J. Membrane Sci., **229**, 137-146
- **Kashiwa, N. y Imuta, J. (1997)**
Recent Progress on Olefin Polymerisation Catalysts
Catal. Surveys of Japan, **1**, 125-142
- **Keil, F. (1999)**
Diffusion and Reaction in Porous Networks
Catal. Today, **53**, 245-258
- **Larsen, C. S., Aylor, A., Bell, A. T. y Reimer, J. A. (1994)**
Electron Paramagnetic Resonance Studies of Copper Ion-Exchanged ZSM-5
J. Phys. Chem. **98**, 11533-11537
- **Leitner, W. (2003)**
A green solution
Nature **432**, 926-927
- **Lilly, M. D. y Woodley, J. M. (1996)**
A Structured Approach to Design and Operation of Biotransformation Processes
J. Ind. Microbiol., **17**, 24-29
- **Lox, E. S. J. y Engler, B. H. (1999)**
Environmental Catalysis- Mobile Sources
Ertl, G., Knözinger, H. y Weitkamp, J. (Eds.), «Environmental Catalysis».
Wiley-VCH, Weinheim, pp.: 17-89
- **Macquarrie, D. J., Utting, K. A., Brunel, D., Renard, G. y Blanc, A. (2002)**
Guanidine Catalysts Supported on Miscelle Templated Silica. New Basic Catalysts for Organic Chemistry.
Stud. Surf. Sci. Catal., **142B**, 1473-1478
- **Marcilly, C. (2003)**
Present Status and Future Trends in Catalysis for Refining and Petrochemicals
J. Catal., **216**, 47-62
- **Marinetti, A. Kruger, V. y Buzin, F.-X (1998)**
Synthetic approaches to chiral phosphetanes
Coordination Chemistry Reviews, Vol. **178-180** (1), Part 1, 755-770

- **Marsh, K.N., Boxall, J.A. y Lichtenthaler, R. (2004)**
Room Temperature Ionic and their Mixtures- A Review
Fluid Phase Equilibria, **219**, 93-98

- **Martens, J. A., Jacobs, P. A. y Weitkamp, J. (1986)**
Attempts to Rationalize the Distribution on Hydrocracked products. I Qualitative Description of the Primary Hydrocracking Modes of Long Chain Paraffins in Open Zeolites
Appl. Catal., **20**, 239-281

- **Menon, P. G. (1990)**
Coque in Catalysis. Harmful, Harmless, Invisible and Beneficial Types
J. Mol. Catal., **59**, 207-220

- **Michaels, A. S. (1968)**
New Separation Technique for the CPI/(Chemical Process Industry).
Chem. Eng. Progr., **64**(12), 31

- **Moulijn, J. A. (2001)**
Catalyst Deactivation: Is it Predictable? What to do?
Appl. Catal. A: General, **212**, 3-16

- **Nagamoto, H. y Inoue, H. (1986)**
The Hydrogenation of 1,3-Butadiene over a Palladium Membrane.
Bull. Chem. Soc. Jpn., **59**, 3935-3941

- **Olivier-Bourbigou, H. y Magna, L. (2002)**
Ionic Liquids: Perspectives for Organic and Catalytic Reactions
J. Mol. Catal. A: Chemical, **182**, 419-437

- **Ono, Y. (2003)**
Solid Base for the Synthesis of Fine Chemicals
J. Catal., **216**, 406-415

- **Orita, H. y Naotsugu, I. (2004)**
Simulation of Phenol Formation from Benzene with a Pd Membrane Reactor: «ab initio» Periodic Density Functional Study,
App. Catal A: General, **258**, 17-23

- **Oyama, S. T., Wang, X., Requejo, F. G., Sato, T. y Yoshimurat, Y. (2002)**
Hydrodesulfurization of Petroleum Feedstocks with a New Type of Nonsulfide Hydrotreating Catalyst
J. Catal., **209**, 1-5

- **Pérez-Ramírez, J., Kapteijn, F., Schöffel, K. y Moulijn, J.A. (2003)**
Formation and Control of N₂O in Nitric Acid Production Where do We Stand Today?
Appl. Catal. B: Environmental, **44**, 117-151
- **Picasso, G., Quintilla, A., Pina, M. P. y Herguido, J. (2003)**
Total Combustion of Metil-Etil-Ketone over Fe₂O₃ Based Catalytic Membrane Reactors
Appl. Catal. A: General, **256**, 77-98
- **Rase, H. F. (2000)**
«*Handbook of Commercial Catalysis*»
CRC Press, Londres
- **Reif, O. M. y Dittmeyer, R. (2003)**
Porous, Catalytically Active Ceramic Membranes for Gas-liquid Reactions: A Comparison between Catalytic Diffuser and Forced trough Flow Concept
Catal. Today, **82**, 3-14
- **Richardson, J. T. (1989)**
«*Principles of Catalyst Development*»
Plenum Press, Nueva York. pp.: 135-183
- **Rolison, D.R. (2003)**
Catalytic Nanoarchitectures-the Importance of Nothing and the Unimportance of Periodicity
Science, **299**, 1698-1701
- **Romero, A., Santos, A. y Yustos P. (2004)**
Effect of Methyl- δ -Valerolactams on the Quality of ϵ -Caprolactam
Ind. Eng. Chem. Res., **43**, 1557-1560
- **Russo, T. V., Martin, R. L. y Hay, P. J. (1995)**
Effective Core Potentials for DFT Calculations
J. Phys. Chem., **99**, 17085-17087
- **Saracco, G. y Specchia, V. (1994)**
Catalytic Inorganic-Membrane Reactors: Present Experience and Future Opportunities
Catal. Rev.-Sci. Eng., **32**, 305-384
- **Schoemaker, H.E., Mink, D. y Wubbolts, M.G. (2003)**
Dispelling the Myths-Biocatalysis in Industrial Synthesis
Science, **299**, 1694-1697

- **Sheldon, R. A. (1995)**
Catalytic Oxidations: An Overview
Sheldon, R. A. y van Santen, R. A. (Eds.), «Catalytic Oxidation. Principles and Applications». World Scientific, Singapur, pp.: 1-16
- **Serra, J. M., Chica, A. y Corma, A. (2003)**
Development of a Low Temperature Light Paraffin Isomerisation Catalysts with Improved Resistance to Water and Sulphur by Combinatorial Methods.
App. Catal. A: General, **239**, 35-42
- **Shelef, M., Graham, G. W. y McCabe, R.W. (2002)**
Catalysis by Ceria and Related Materials
Catal. Sci. Series, vol **2**. Imperial College Press, Londres. pp.: 343-376
- **Shul'pin, G. B. (2003)**
Metal-Catalysed Hydrocarbon Oxidations
C.R. Chimie, **6**, 163-178
- **Smith, G. V. y Notheisz, F. (1999)**
«Heterogeneous Catalysis in Organic Chemistry».
Academic Press, Londres.
- **Solomon, E. I., Brunold, T. C., Davis, M. I., Kemsley, J. N., Lee, S. K., Lehnert, N., Neese, F., Skulan, A. J., Yang, Y. S. y Zhou, J. (2000)**
Geometric and Electronic Structure/Function Correlations in Non-Heme Iron Enzymes
Chem. Rev., **100**, 235-349
- **Swart, S.L., Seabaugh, M. M., Holt, C. T. y Dawson, W. J. (2001)**
Fuel Processing Catalysts Based on Nanoscale Ceria. Fuel Cell Bull., **30**, 7-10
- **Thomas, J. M. y Thomas, W. J. (1997)**
«Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis»
Wiley-VCH , Weinheim, pp.: 145-254
- **Tsang, S. C., Zhu, J., Steele, A.M. y Meric, P. (2004)**
Partial Aerial Oxidation of Nonpolar Alcohols over Teflon-modified Noble Metal Catalysts in Supercritical Carbon Dioxide
J. Catal., **226**, 435-442
- **Twigg, M. V. (1996)**
«Catalyst Handbook»
Manson Publishing, Londres, pp.: 490-503

- **Usui, K., Kidena, K., Murata, S., Nomura, M. y Trisunaryanti, W. (2004)**
Catalytic Hydrocracking of Petroleum-derived Asphaltenes by Transition Metal-loaded Zeolite Catalysts.
Fuel, **83**, 1899-1906
- **Vada, S., Hoff, A. Adnanes, E., Schanke, D. y Holmen, A. (1995)**
Fischer-Tropsch Synthesis on Supported Cobalt Catalysts Promoted by Platinum and Rhenium
Top. Catal., **2**, 155-162
- **Vallée, Ch., Valério, Ch., Chauvin, Y., Niccolai, G. P., Basset, J-M.^a, Santini, C. C., Galland, J-Ch. y Didillon, B. (2004)**
The catalytic isomerization reactions of 2-methyl-3-butenitrile into 3-pentenitrile in ionic liquids
J. Mol. Catal. A: Chem., **214**, 71-81
- **Van Dijck, P., Selten, G. y Hempenius, R. (2003)**
On the Safety of a New Generation of DSM Aspergillus Niger Enzyme Production Strains
Regul. Toxicol. Pharm., **38**, 27-35
- **Van Koten, G. y van Leeuwen, P. W. (1999)**
Homogeneous Catalysis with Transition Metal Complexes
Van Santen, R. A., Leeuwen, P.W., Moulijn, J. A., y Averill, B. A. (Eds.), «Catalysis: an Integrated Approach». Elsevier, Amsterdam, pp.: 289-339
- **Van Santen, R. A. y Niemantsverdriet, J. W. (1995)**
«Chemical Kinetics and Catalysis»
Plenum Press, Nueva York, pp.: 213-264
- **Van Veen, J. A. R. (1995)**
Fuel Cell. Sheldon, R. A. y van Santen, R. A. (Eds.), «Catalytic Oxidation. Principles and Applications». World Scientific, Singapur, pp.: 137-150
- **Wenzel, A.G. y Jacobsen, E.N. (2002)**
Asymmetric Catalytic Mannich Reactions Catalysed by Urea Derivatives: Enantioselective Synthesis of β -Aryl- β -Amino Acids
J. Am. Chem. Soc., **124**, 12964-12965
- **Verboom, R., Plietker, B. y Bäckvall, J-E. (2003)**
New Chiral Diamide Ligands Containing Redox-Active Hydroquinone Groups. Synthesis and Results in the Palladium(II)-Catalyzed 1,4-diacetoxylation of 1,3-dienes
J. Organometallic Chem., **687**, 508-517

- **Wilkes, J. S. (2004)**
Properties of Ionic Liquid Solvents for Catalysis
J. Mol. Catal. A: Chem., **214**, 11-17
- **Wills, M., Gamble, M., Palmer, M., Smith, A., Studley, J. y Kenny, J. (1999)**
Novel Catalysts for Asymmetric Reduction of Carbonyl Groups
J. Mol. Catal. A: Chem., **146**, 139-148
- **Yan, Q.G., Wu, T.H., Weng, W.Z., Toghiani, H., Toghiani, R.K., Wan, H.L. y Pittman, C.U. (2004)**
Partial Oxidation of Methane to H₂ and CO over Rh/SiO₂ and Ru/SiO₂ Catalysts
J. Catal., **226**, 247-259
- **Yang, R. T., Hernández-Maldonado, A. J. y Yang, F. H. (2003)**
Desulfuration of Transportation Fuels with Zeolites under Ambient Conditions
Science, **301**, 79-81
- **Yoo, K., Namboodiri, V., Varma, R. S. y Smirniotis, P. G. (2004)**
Ionic Liquid-Catalysed Alkylation of Isobutene with 2-butene
J. Catal., **222**, 511-519
- **Yoon, T.P. y Jacobsen, E.N. (2003)**
Privileged Chiral Catalysts
Science, **299**, 1691-1693
- **Yuranov, I., Bulushev, D.A., Renken, A. y Kiwi-Minsker, K. (2004)**
Benzene Hydroxylation over FeZSM-5 Catalysts: Which Fe Sites Are Active?
J. Catal., **227**, 138-147
- **Zhao, D., Dyson, P. J., Laurency, G. y Scott McIndoe, J. (2004)**
On the Catalytic Activity of Cluster Anions in Styrene Hydrogenation: Considerable Enhancements in Ionic Liquids Compared to Molecular Solvents
J. Mol. Catal. A: Chem., **214**, 19-25
- **Zalc, J. M., Sokolovskii, V. y Loffler, D. G. (2002)**
Are Noble Metal-Based Water-Gas Shift Catalysts Practical for Automotive Fuel Processing?
J. Catal., **206**, 169-171.

**CONTESTACIÓN
DEL
EXCMO. SR. D. LUIS GUTIÉRREZ JODRA**

Excmo. Sr. Presidente,

Excmos. Sres. Académicos,

Señoras y Señores:

Deseo comenzar agradeciendo a la Academia mi designación para corresponder, mas bien que contestar, a mi querido amigo y discípulo Arturo Romero por su excelente discurso de ingreso. Es para mi una verdadera satisfacción tener esta oportunidad de expresar mis sentimientos de testigo fiel de esta culminación de la trayectoria de Arturo Romero. Desde que se incorporó al equipo de mi Cátedra de Físico Química de los Procesos Industriales pude comprobar sus dotes de laboriosidad, sensatez, buen sentido e inteligencia. Más tarde entendí algunas de la razones para mi sintonía con él. Una de ellas proceder de esas tierras duras de Soria, tan cercanas a mis raíces seguntinas y salir de esa gente de la Castilla dura que tanto dieron a la tierra que trabajaron durante siglos.

Arturo Romero hizo su Licenciatura en Ciencias Químicas en la Universidad Complutense de 1964 a 1969 y fue sucesivamente, mientras hacía su tesis doctoral, Profesor Ayudante y Profesor Adjunto interino hasta que en 1975 ganó la oposición a Profesor Adjunto y en 1978 la de Profesor Agregado, escalón en la carrera universitaria creado por D. Manuel Lora, nuestro querido Presidente de Honor, en su etapa como Ministro de Educación y Ciencia, que ha sido, en mi opinión, erróneamente eliminado de la Universidad.

La Universidad del País Vasco, donde llegó Arturo Romero como Profesor Agregado, fue testigo de cómo se puede implantar un espíritu nuevo en una nueva Universidad en cuanto a la docencia, la investigación y la práctica de contactos y acuerdos de colaboración con las industrias químicas. Es elegido director del Departamento de Química

Técnica y continúa allí los contratos de investigación con Productos Químicos del Mediterráneo e inicia otro con Derivados del Fluor de Santander.

Trasladado a la Universidad Complutense, en 1982, pasa a ser Catedrático y Director del Departamento de Físicoquímica de Procesos Industriales y tras la integración en un único departamento de las enseñanzas de Ingeniería Química es elegido Director del nuevo departamento. En esa función continuó hasta que fue nombrado Vicerrector de Investigación donde continuó hasta 1995 en que fue Rector en funciones durante ocho meses.

En este frío y esquemático listado no aparecen los grandes esfuerzos de crear un grupo de trabajo en la Universidad del País Vasco, donde no existían más que los locales en esas enseñanzas. Tesis doctorales, seis leídas antes de su venida a Madrid y otros cinco leídas después, el montaje de prácticas experimentales para los alumnos, otros trabajos y servicios puntuales para la industria, el equipamiento de sus laboratorios y sobre todo la formación de un equipo de colaboradores fueron tareas a resaltar en el País vasco.

Su continuación en Madrid ha sido semejante. Un total de 19 tesis doctorales y 150 artículos publicados, de ellos un gran porcentaje en revistas americanas y europeas de las más importantes en Ingeniería Química avalan su trayectoria.

Quiero destacar de la gran variedad de procesos industriales que han sido estudiados por él y sus colaboradores, dos características que juzgo importantes.

La primera corresponde a sus investigaciones sobre la desactivación de catalizadores sólidos en diversas reacciones. Estos estudios han dado lugar a modelos y métodos de cálculo a partir de secuencias de temperaturas para mantener constante la conversión que son utilizados por la comunidad científica internacional de la Cinética Química Aplicada y se han difundido en libros de texto.

La segunda es la asistencia al sector químico de nuestra industria en la política de innovación de nuestras empresas. Esta idea, primordial en Ingeniería Química, de aportar calidad científica a nuestra industria está en línea con el punto de vista de que la investigación debe servir para la sociedad en que se desarrolla y debe evitar enquistarse en su torre de marfil. Desde antes de llegar a Profesor Agregado contribuyó a la colaboración que

el Departamento de Fisicoquímica de los Procesos Industriales de la Universidad Complutense mantenía con la única empresa española fabricante de caprolactama, monómero del nylon, «Productos Químicos del Mediterráneo». El Profesor Romero ha continuado su colaboración con dicha empresa y ha abierto otras líneas con más de 20 empresas de las que cabría mencionar «Enpetrol», «Papelera Peninsular», «Repsol», «Fomento de Construcciones y Contratas», Técnicas Reunidas», entre las nacionales y «Vivendi» y «Asahi», entre las extranjeras y «3M España», «UBE», «Tai» entre las multinacionales. A esta lista deben añadirse la Comunidad y la Federación de Municipios de Madrid y el Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas, en problemas ambientales.

Mención especial ha de hacerse de la colaboración con la empresa «Energía e Industrias Aragonesas» conjuntamente con el profesor J. Blanco del Instituto de Catálisis del CSIC, según la cual esta empresa ha dispuesto de nuevos catalizadores, ha optimado algunos métodos de fabricación y ha utilizado nuevos procesos.

Es digno de señalarse que el Dr. Romero es asesor de algunas empresas químicas que han encontrado en él la persona adecuada para resolver algunos de los problemas de sus instalaciones, algunas de ellas situadas en el extranjero y no en España.

El Profesor Romero tiene la Medalla de Honor de la Universidad Complutense y la Medalla de la Real Sociedad de Química a la Labor Investigadora, es Académico numerario de la Real Academia de Doctores y hasta hoy correspondiente de esta Real Academia de Ciencias y Doctor Honoris Causa por la Universidad del País Vasco. Tiene también la Medalla al Mérito Aeronáutico y la Gran Cruz del Mérito Militar.

La excelente síntesis del Profesor Romero sobre los fenómenos catalíticos con énfasis sobre los catalizadores heterogéneos abarca una gran parte de lo que es hoy la Química moderna.

Aprovecho esta oportunidad para destacar algunas facetas de esta Química, que, como ya dijo el químico francés Berthelot, es una Ciencia que continuamente se renueva y crea sus propios objetivos y fines. Ningún otro ejemplo de ello es más patente que la catálisis, herramienta múltiple y eficaz presente en todos los campos tanto de la Química pura como de la aplicada.

La Química está en la vanguardia de los avances tecnológicos y científicos, está presente en los últimos desarrollos, desde la electrónica has-

ta la Biología molecular y evidentemente en todos los aspectos de la sociedad del bienestar. Esto ha ocurrido desde los tiempos más remotos y más acusadamente desde los siglos XVIII y XIX cuando alcanza el rango de verdadera Ciencia.

Ello se debe básicamente a que la Química ocupa una posición central en la esfera del conocimiento y, en su entorno, como semillas plantadas en tierra fértil, han nacido hijas como la Bioquímica, la Geoquímica, la Petroleoquímica, la Radioquímica y muchas otras. Su empleo de las modernas tecnologías le permite ampliar continuamente su campo de acción. Así, la unión de las técnicas de computación y los métodos estadísticos avanzados han dado lugar a la llamada Química combinatoria que no sólo ha servido para sintetizar nuevos medicamentos, sino también nuevos superconductores, nuevos materiales, nuevos semiconductores y también, cómo no, nuevos catalizadores de todo tipo, específicos, complicados y tendentes a repetir o igualar el papel que desempeñan en los organismos vivos esos biocatalizadores tan extraordinarios denominados enzimas.

La Química, y en este caso la catálisis, hace uso de todo tipo de avances y nuevos conocimientos como son los nanomateriales o las nanopartículas, o las nuevas moléculas que se descubren como los fullerenos, los éteres corona, los metalocenos y muchas de las asociaciones de compuestos químicos con elementos metálicos o no metálicos.

La Química además genera nuevas aplicaciones mediante el desarrollo de moléculas conocidas como el polietileno de alto peso molecular, que compite y sustituye a los aceros de alta resistencia con la ventaja de no corroerse, o como fibras acrílicas o de fluoruros que constituyen el núcleo de cables ópticos. El empleo de los nanotubos como filamentos de futuras bombillas o los hidratos de CO_2 y CH_4 para almacenar el gas de efecto invernadero o el gas natural son algunos de otros muchos ejemplos.

La investigación química no cesa. Nuevos motores cerámicos, pilas de combustible para emplear hidrógeno u otros compuestos hidrogenados y nuevos métodos para producir masivamente este nuevo combustible, que evita el efecto invernadero, son buenos ejemplos. Materiales biocompatibles sirven para prótesis más ligeras y estables. Válvulas cardíacas, marcapasos, riñones artificiales, compuestos para anestesia, son otros tantos ejemplos de aplicaciones médicas y lo mismo ocurre en Agricultura, donde progresivamente la Química ayuda a erradicar el hambre y a atender el crecimiento demográfico y la multitud de atenciones que la sociedad de hoy demanda. Es ejemplar la sustitución de fibras textiles naturales por fibras sintéticas lo que permite dedicar el

suelo a otros menesteres. Se ha divulgado mucho que una fábrica de acrilonitrilo, que ocupa el área de un campo de fútbol, produce la misma cantidad de fibra textil que 12 millones de ovejas o a lo que sería necesario, una superficie de pastos como Bélgica.

No obstante, la Química no tiene, en general, buena imagen. Se asocia por el público a accidentes, a chimeneas por las que se dispersan gases nocivos y a laboratorios donde se crean productos peligrosos para la vida. Se ponderan los productos obtenidos «sin química» y solo se habla de química, por el contrario, cuando hay entendimiento entre humanos. Se olvidan así grandes contribuciones al bienestar de nuestra sociedad, que no sería como es sin la Química.

Y sin la Química sería difícil resolver los problemas que penden ahora sobre la Humanidad.

El previsible agotamiento de los combustibles fósiles y, aún más importante, los efectos de su combustión en el ambiente han hecho que la Química dedique una parte de sus objetivos al desarrollo de lo que ahora se denomina Química verde y, evidentemente, en ello han de intervenir los catalizadores.

El desarrollo sostenible, otra de las nuevas ideas para tener en cuenta el ambiente, obliga al empleo de síntesis conocidas o nuevas para las materias primas de la industria química a partir de sustancias naturales renovables. De éstas, las más apropiadas son aceites y grasas de origen vegetal y animal, que pueden ofrecer incluso más posibilidades para la industria química que las dadas por las materias primas petroquímicas. Sin embargo, hasta ahora se estima que las investigaciones inciden principalmente sobre el grupo carboxi de los ácidos grasos lineales y menos del 10% lo hacen sobre la cadena alquílica. Conocido es el uso de los ésteres metílicos y etílicos de diversos ácidos grasos vegetales: soja, girasol, colza, etc., como sustitutivos del gasóleo empleado en los motores Diesel.

Últimamente, la aplicación de los modernos métodos de síntesis se ha dirigido a la funcionalización de la cadena alquílica. Transformaciones electrofílicas, nucleofílicas y pericíclicas y adiciones catalizadas por metales de transición a dobles enlaces han dado lugar a un gran número de nuevos compuestos e incluso se ha logrado la funcionalización de enlaces carbono-hidrógeno, como en el caso del metano.

Otras reacciones catalíticas de metátesis y de epoxidación producen nuevos ácidos grasos insaturados omega y otros compuestos y reaccio-

nes enzimáticas originan mono- y diglicéridos y ésteres de carbohidratos con una gran diversidad de propiedades. Hidrataciones e hidroxilaciones amplían la gama de productos dedicados a las Químicas fina y farmacéutica que ahora requieren síntesis complejas, caras y con escasa selectividad.

Pero la Química verde abarca otros objetivos, para los que se cuenta principalmente con catalizadores. Uno de ellos es la reducción de los riesgos de la producción y empleo de productos químicos como son los accidentes, la toxicidad y la producción de residuos y quizá sean éstos los más importantes a conseguir.

Para ello, no sólo será preciso el uso alternativo de materias primas, sino también el considerar la aceptabilidad ambiental que engloba los tres objetivos antes citados, y que está dando ya lugar a nuevos métodos de síntesis y al empleo de disolventes alternativos, como fluidos supercríticos o líquidos iónicos, que permiten reducir o atenuar los riesgos de los métodos actuales de fabricación. En algunos casos se tiende al empleo de síntesis sin disolventes, especialmente en las industrias de pinturas y revestimientos e incluso en las de ciertos plásticos como policarbonatos.

Dos propuestas sencillas muy aproximadas para enjuiciar esta aceptabilidad y tener una primera aproximación a la bondad ambiental de un proceso o procedimiento son el factor E, propuesto por Shelton, que es la relación entre los pesos de residuos y de producto útil y la eficacia atómica, relación entre la masa molecular del producto y la suma de las sumas moleculares de todos los compuestos producidos en la reacción o reacciones involucradas en el proceso. Ambos factores son calculables a partir de las relaciones estequiométricas y están evidentemente relacionados (*tabla 1*).

Tabla 1. *Aceptabilidad ambiental. Factor E*

<i>Industria</i>	<i>Toneladas anuales de producto</i>	<i>Peso de residuos/ peso de producto</i>
Refino de petróleo	$10^6 - 10^8$	~ 0,1
Productos químicos de base	$10^4 - 10^6$	< 1- 5
Productos de Química fina	$10^2 - 10^4$	5-50
Productos farmacéuticos	$1 - 10^3$	25 - >100

(Fuente: Poliakoff y otros, Science, 297.807, 2002)

El importante papel de la superficie, especialmente de los poros, de los catalizadores ha sido destacado en la presentación del Dr. Romero. Por ello adquiere gran relevancia en la catálisis heterogénea el conocimiento de las transformaciones que sufre la superficie al absorber el o los reaccionantes, así como las interacciones entre las moléculas adsorbidas con las que se encuentran en las fases fluidas y en la desorción de productos y subproductos. El progreso obtenido en los últimos años se debe grandemente al gran número de técnicas experimentales analíticas y de obtención de imágenes a nivel molecular.

Especialmente la difracción de electrones de baja energía y la difracción y absorción de rayos X, dado que la superficie del catalizador está cubierta por una monocapa de adsorbato, permiten determinar la localización de los átomos a ambos lados de la superficie de reacción, del lado del adsorbato y del lado del sustrato. Es con estas técnicas con lo que se ha llegado a determinar que la superficie de reacción es flexible y cambiante, ya que se está creando y destruyendo continuamente al llegar nuevas moléculas y desprenderse las formadas.

Estos estudios de las superficies de los catalizadores se complementan con el empleo de métodos de cálculo de la estructura electrónica y la ayuda de los cada vez más poderosos ordenadores, que dan perspectivas cualitativas y a veces cuantitativas de los fenómenos químicos que tienen lugar.

Se conoce ahora que los adsorbatos influyen el espaciamiento entre las capas del sustrato, de manera que la aproximación entre las dos capas más superficiales disminuye bastante después de la absorción, hasta llegar a ser igual a las distancias en el interior e incluso mayor. Igualmente se sabe que a medida que los átomos o moléculas cubren la superficie, el calor de absorción disminuye marcadamente y que las superficies rugosas son más activas catalíticamente que las superficies lisas y sin defectos de forma.

Igualmente, en algunas reacciones su velocidad de reacción parece tener un carácter oscilante entre un máximo y un mínimo, lo que quizá se debe a cambios estructurales del sustrato al variar la absorción de reaccionantes y la desorción de productos como consecuencia de las irregularidades existentes en la superficie. Estas reestructuraciones inducidas en el sustrato son lentas y ocurren en tiempos mucho mayores que los tiempos normalmente asignados a las reacciones catalíticas que están comprendidos entre milisegundos y 10 segundos.

En algunas reacciones sencillas se ha podido comprobar que la velocidad de reacción es mayor o menor según la orientación de las caras de su celdilla unidad, si bien algunas reacciones dependen de la estructura del catalizador, como ocurre en la síntesis del amoníaco, mientras que otras son particularmente insensibles a los cambios de estructura, siendo de destacar entre éstas algunas reacciones de hidrogenación.

En estos estudios se ha mostrado particularmente útil el empleo de moléculas marcadas con los radisótopos carbono-14 y azufre-35 y el seguimiento por microscopía de túnel. Se ha podido observar el tiempo de residencia en la superficie del adsorbato marcado y su movimiento en dicha superficie, comprobándose que la energía de activación de esta difusión superficial es pequeña en comparación con su calor de desorción. Mediante la microscopía de túnel ha sido posible también preparar y aislar un producto intermedio de una reacción sobre una superficie de silicio, arrancar pequeños radicales orgánicos de un metal a temperatura ambiente y seguir la evolución detallada de átomos de hidrógeno sobre la superficie caliente de un semiconductor.

Con todos estos hallazgos, la microscopía de túnel está haciendo real la predicción del físico Feynman de que nada en la Naturaleza nos prohíbe observar y manipular, individualmente, a los átomos.

Se emplea con frecuencia también la microscopía electrónica de transmisión (TEM) para el seguimiento de las reacciones catalíticas heterogéneas en atmósferas controladas y presión y temperatura elevadas mediante las oportunas modificaciones de los microscopios electrónicos corrientes que funcionan a vacío y temperatura ambiente. El acoplamiento de videocámaras permite registrar y repetir imágenes, tales como partículas de hierro de 5 nanómetros moviéndose en una superficie de grafito a 600-700°C y en otros casos estudiar la desactivación de catalizadores por sinterización y apreciar cómo la migración de algunos átomos da lugar a la reestructuración del catalizador en orientaciones preferentes que, según los casos, aceleran o frenan las reacciones catalíticas e incluso cambian el tipo de reacción que tiene lugar.

Una aplicación interesante es la investigación para entender el mecanismo por el que aditivos de boro y fósforo protegen de los efectos del oxígeno a los materiales con base de carbono a las altas temperaturas, hasta 1000°C que se originan en procesos tales como la entrada en la atmósfera del cono delantero de la lanzadera espacial y en otras aplicaciones aeroespaciales.

Otra microscopia empleada en este tipo de estudios es la de resonancia magnética nuclear, (RMN), con carbono-13 casi siempre, como marcador de algún reactivo y diversos dispositivos para alcanzar temperaturas y tiempos de contacto semejantes al de los reactores químicos comerciales y para seguir la evolución de reaccionantes, productos y catalizadores. Así se ha estudiado la condensación alcohólica de la acetona para obtener diversos hidrocarburos, observándose la presencia, como productos intermedios de compuestos de carbenio y la conversión de metanol a olefinas o productos semejantes a la gasolina, donde se ha observado la presencia de depósitos carbonáceos que juegan un papel importante en la catálisis de las reacciones.

Más recientemente, otra técnica empleada para estudiar las reacciones catalíticas tal como ocurren se basa en la tomografía por emisión de positrones (PET). En este tipo de estudios se pueden utilizar átomos de carbono, oxígeno y nitrógeno para conocer las concentraciones de reaccionantes y productos intermedios y finales en el reactor en tiempo y en espacio. Dada la sensibilidad de la medida solo se necesitan cantidades del orden de los femtomoles del compuesto marcado para seguir su transformación a medida que transcurre la reacción. No obstante, como los detectores de radiación no dan información sobre la naturaleza de los compuestos es preciso emplear simultáneamente otro sistema de determinación como la cromatografía gaseosa. Tiene la ventaja, sin embargo, de que se pueden observar las diferencias en los ensayos, por ejemplo, con compuestos de carbono y oxígeno, cuando se utiliza carbono-11 y oxígeno-15, que dan información sobre el comportamiento del catalizador.

Aún sin el empleo de métodos de detección de los productos, los perfiles de radiactividad proporcionan un medio de conocer cómo transcurre la conversión y también si el diseño de un reactor, de laboratorio o industrial, es el apropiado o tiene defectos y hasta donde llegan los productos intermedios en su recorrido.

Este breve comentario sobre la catálisis heterogénea no debe cerrarse sin una mención del avance práctico más notable debido al empleo de los materiales zeolíticos.

Casi 200 años después de que el químico y geólogo sueco Cronstedt descubriera en 1756 una zeolita natural, el químico norteamericano Barrer preparó, en 1948, la primera zeolita artificial. Las zeolitas son cristales microporosos con redes tridimensionales de tetraedros de silicio (SiO_4) y aluminio (AlO_4) unidos por sus átomos de oxígeno.

En los poros pueden entrar iones y pequeñas moléculas, lo que depende del tamaño de los poros. Los poros y la red están bien definidos y son estables hasta temperaturas muy altas. Los centros activos se sitúan en las paredes de los poros, cuya constancia de tamaño hace que puedan actuar como tamices moleculares.

Con esta propiedad, para una reacción determinada debe seleccionarse la zeolita a emplear no solo por su acción como catalizador, sino también por el tamaño de sus poros, a fin de evitar que la difusión controle el proceso. El tamaño de los poros puede ser también importante cuando pueden presentarse varias reacciones paralelas por autoselección del complejo activado más conveniente en cuanto a la adsorción del o de los reaccionantes y su reacción posterior.

La acidez o basicidad de una zeolita depende de su estructura cristalina básica. El silicio es tetravalente y el aluminio trivalente, por lo que su proporción define una u otra. En ocasiones se modifica sustituyendo parcialmente el silicio por germanio y el aluminio por boro y galio, conservándose la estructura tetraédrica.

La carga negativa de la red se compensa con protones, generándose un catalizador ácido con metales alcalinos, obteniéndose un catalizador moderadamente básico, que, en ciertas ocasiones, también puede funcionar como par ácido-base.

Idealmente, el número de centros activos en una zeolita ácida es el de átomos trivalentes en la red. Como la fuerza ácida de los centros activos depende del carácter negativo del átomo trivalente y de la relación entre los números de átomos tetravalentes y trivalentes tanto mayor será cuantos mayores sean ambos. Jugando con ambos valores se debe elegir la composición más adecuada para catalizar una reacción determinada y asegurar así la mejor selectividad posible, así como la posibilidad de que reaccionantes y productos puedan ser quimiadsorbidos fuertemente reduciendo el número de centros activos útiles y actuar como venenos del catalizador.

Aunque las zeolitas se emplean masivamente como catalizadores ácidos y básicos, se han preparado y utilizado en casos aislados zeolitas especiales como catalizadores en reacciones de oxidación, incorporando otros metales como titanio, estaño, vanadio y hierro. Algunas de ellas pueden ser bifuncionales y actuar simultáneamente con centros ácidos y oxidantes.

Aunque la industria petrolífera consume grandes cantidades de zeolitas para el craqueo catalítico del petróleo, es quizá menos conocido que el consumo específico mayor es como aditivo en los detergentes, donde las zeolitas han desplazado a los fosfatos evitándose así en gran medida la eutrofización de ríos y lagos y contribuyendo a la mejora del ambiente. Quizá el uso más difundido es el de los catalizadores de los coches (*véase la figura 1*). Tradicionalmente las zeolitas se han empleado como catalizadores, cambiadores de ión y adsorbentes, pero cada vez más se utilizan como membranas soporte para realizar separaciones a escala molecular basadas en diferencias en tamaño, forma y capacidad de absorción. No obstante, la dificultad de crear zeolitas epitaxiales sobre otros sustratos que no sean zeolíticos impide sus aplicaciones en este sentido. El futuro de las membranas zeolíticas es muy prometedor. Hay quien lo ve como medio de separación de dióxido de carbono del aire y poder coadyuvar a la resolución del problema del efecto invernadero.

La utilización de las zeolitas para reacciones en que intervengan moléculas de gran tamaño o como catalizadores más especializados (reacciones redox, aldolizaciones, etc.) tiene la limitación del tamaño de sus poros de hasta dos nanómetros. La introducción de grupos orgánicos mediante injertos no ha dado buenos resultados por lo que la funcionalización debe conseguirse por otros métodos como son la adición de compuestos adecuados en la síntesis de la zeolita en los que después se crea el grupo deseado. Muchos de los compuestos empleados hasta ahora tienen el inconveniente de la temperatura necesaria para abrir los poros que puede alterar o destruir el compuesto orgánico. Recientemente, mediante el uso de un grupo de un compuesto, —bis (trietoxisilil) metano—, en que un CH_2 une dos átomos de silicio para sustituir total o parcialmente a la fuente de silicio empleada en la síntesis de la zeolita, se pueden preparar estructuras con poros pequeños, medianos y grandes que presentan la característica de ser lipófilas en vez de hidrófilas como ocurre en las zeolitas no sustituidas.

Una solución que obvia muchas de estas dificultades surgió en 1992 como consecuencia de las investigaciones del grupo de Kresge, en la Mobil Oil. Apareció así un material mesomérico con poros entre 2 y 10 nanómetros, según el método de preparación. El mayor espacio disponible en los poros permite utilizar mayores moléculas con estos catalizadores, lo que es importante en procesos petrolíferos (hidrocarburos pesados) y en multitud de reacciones mediante la fijación en la superficie interna de complejos conteniendo metales de transición y otros grupos activos.

Cuando los grupos bloquean la entrada de reaccionantes o la salida de productos se vence la dificultad mediante el método llamado del «barco en botella» para lo que se introduce primero un compuesto y luego otro que forma el complejo con lo que éste queda anclado a la pared del poro. Este método de encapsulación es muy flexible y convierte a la zeolita en portadora de numerosos agentes químicos, catalizadores, reactivos e incluso medicamentos.

En otros estudios se han dado a conocer materiales mesoporosos diversos. Unos, basados en zeolitas, como los aluminosilicatos deslamina-dos, obtenidos a partir de precursores laminares de ciertas zeolitas y como las zeolitas preparadas con la incorporación de germanio al silicio durante las síntesis de la zeolita. Otros, muy diferentes, de los que un ejemplo es el obtenido con sulfuro de germanio que permite el logro de poros de hasta 10 nanómetros.

En su discurso, el Profesor Romero presenta una penetrante discusión sobre los efectos cinéticos de los catalizadores en los procesos. Como es bien conocido, el catalizador afecta solamente a la reacción química propiamente dicha, pero no a las restantes etapas que afectan a la reacción y que preceden y siguen a ésta. Como tales hay que considerar los procesos de difusión y de quimiadsorción y desorción que, evidentemente, por estar en serie obedecen a la regla de que la etapa más lenta condiciona la velocidad del fenómeno.

En muchos casos estas etapas enmascaran la cinética del proceso, pero, en algunos, cuando existen reacciones en paralelo, el catalizador actúa aparentemente alterando la selectividad y da la impresión, en consecuencia, de modificar los equilibrios involucrados.

En la parte correspondiente a la pérdida de actividad de los catalizadores, el Dr. Romero aporta su experiencia y conocimientos propios para explicar estos hechos tan trascendentes en este tipo de catalizadores. Ya se expuso anteriormente la forma en que su grupo de trabajo ha solucionado la interpretación y predicción de la disminución de actividad de los catalizadores sólidos.

El ejemplo de las enzimas sigue siendo el modelo a seguir por todos los investigadores sobre catálisis, que nunca pierden su confianza en lograr algo semejante que pueda funcionar a gran escala.

Así se intenta con los estudios sobre catálisis homogénea. Y de ella es un buen ejemplo la Química de la utilización de los alquenos (etileno y

propileno) para la obtención de materiales plásticos. Dos nombres, ambos premios Nobel, Ziegler y Natta, quedan en el recuerdo de todo químico.

Desde finales de 1930 en que investigadores de ICI descubrieron el método de fabricación de polietileno de baja densidad mediante altas presiones y temperaturas, el empleo de etileno y posteriormente de propileno no ha dejado de crecer. Mejoras de distintas propiedades del producto y de las condiciones y resultados del proceso condujeron gradualmente a un proceso catalítico (Phillips) que utilizaba óxido de cromo sobre sílice como catalizador y después a emplear cloruro de titanio en los catalizadores que hoy se conocen como de Ziegler-Natta.

El estudio del mecanismo de estas reacciones y sobre todo el conocimiento del papel del átomo metálico y los ligandos de la molécula, especialmente en cuanto a distribución de cargas y de disposición espacial, han dado como resultado el empleo casi exclusivo de los compuestos denominados metalocenos para la producción de poliolefinas. Los metalocenos son compuestos organometálicos de un metal, normalmente de transición, y uno o más anillos aromáticos (ligandos), que pueden estar sustituidos y /o unidos entre sí.

Las moléculas de metaloceno se activan generalmente con sustancias que las ionizan o alquilan formando cationes alquilmetalocénicos, capaces de activar, coordinar y polimerizar la mayoría de las olefinas. Tanto el metal como los anillos, sus sustituyentes y los puentes entre los anillos pueden servir para formar metalocenos muy diversos y determinar las propiedades del producto final.

El agente activante, como en la síntesis Ziegler-Natta, es generalmente trimetilaluminio parcialmente hidrolizado (MAO).

El desarrollo de la Química de los compuestos organometálicos y particularmente de los metalocenos ha hecho que pueda obtenerse una gran variedad de homo- y copolímeros poliolefinicos a partir de cicloolefinas, dienos, etilenestireno y muchos otros. Sus principales propiedades son su gran variedad y su versatilidad para utilizarse en procesos muy diversos.

Los metalocenos son catalizadores homogéneos y actúan mejor en solución, aunque pueden ser utilizados con un soporte adecuado y emplearse en suspensión o con los reaccionantes en fase gaseosa. Por tratarse de moléculas definidas pueden ser caracterizados por las técnicas usuales (rayos X, infrarrojo, electrones, neutrones, difracción, etc.), lo

que permite la predicción de su comportamiento como catalizador para producir materiales desde sindiotácticos a isotácticos. Algunos metallocenos quirales son ya empleados para producir polipropileno isotáctico.

Por sus excelentes propiedades mecánicas y ópticas (transparencia), su resistencia a la radiación y baja o nula contaminación ambiental, los polímeros obtenidos con metallocenos tienen un gran número de aplicaciones médicas, así como en fibras (polipropileno) y muchas otras.

En un intento de encontrar una forma intermedia entre los catalizadores homogéneos y heterogéneos se han estudiado intensamente en los últimos tiempos catalizadores de metales de transición unidos a macromoléculas muy ramificadas, los llamados dendrímeros. La gran diferencia que existe entre el número de sitios o centros activos de un catalizador heterogéneo y el de un dendrímero funcionalizado hace que los catalizadores dendríticos estén mucho más próximos a los catalizadores homogéneos con sus ventajas e inconvenientes (*véase figura 2*).

La mayor ventaja de los catalizadores dendríticos es su mejor separación del producto y del sustrato. Por ello se han empleado en algunos casos en reactores de membrana en que los productos se separan por nanofiltración, mientras que el catalizador queda retenido.

Los tipos de metal y ligandos que se emplean son muy variados, análogamente a los catalizadores homogéneos. Complejos de níquel, paladio, rodio, cobre, manganeso y titanio son los empleados entre los metales. Entre los ligandos, predominan las fosfinas, pero se han descrito otros funcionalizados con fosfinas. Con frecuencia se utilizan dendrímeros con el catalizador en el exterior, pero también los hay que lo tienen en el interior. Se ha intentado conseguir que los catalizadores dendríticos quirales induzcan estereoselectividad de manera análoga a las enzimas. No se ha conseguido, pero es éste un camino prometedor para investigaciones futuras (*véase figura 3*).

Mención especial debe hacerse de un aspecto particular, del mayor interés como es la catálisis asimétrica.

Especialmente en la industria farmacéutica y algo menos en aplicaciones agrícolas y alimentarias de olores y sabores y en materiales de diversos tipos, hay una creciente demanda de compuestos quirales. Casi dos terceras partes de los medicamentos actuales son quirales, pero hay

también cristales líquidos y polímeros de usos cada vez más notables que también lo son.

Los primeros compuestos enantioméricamente enriquecidos se obtuvieron a partir de un precursor enriquecido transformado químicamente o por separación de una mezcla racémica y tenían la desventaja de producirse con bajos rendimientos. Sus aplicaciones médicas dieron lugar a problemas por el uso de racémicos (*véase figura 4 donde se comparan las propiedades de los enantiómeros*).

La obtención directa por catálisis asimétrica se realiza en la Naturaleza mediante enzimas. El primer compuesto comercial obtenido en cuya producción hay una catálisis asimétrica ha sido el L-dopa, empleado para contener la enfermedad de Parkinson. A éste le han seguido otras muchas basadas en reacciones muy diversas tales como adición de compuestos organometálicos a aldehídos, cetonas e iminas, reacciones aldólicas, alquilaciones arílicas, reacciones Diels-Alder y muchas otras.

El descubrimiento del cloruro del rodio-tris (trifenilfosfina) como catalizador de hidrogenación en la síntesis del L-dopa sentó las bases para la expansión de este tipo de catalizadores. Le siguieron otras fosfinas y otros ligandos, uno de los cuales condujo a la fenilalanina, uno de los dos aminoácidos que constituyen el endulzante sintético «aspartame», tan utilizado hoy. Otros ligandos y otros metales, como rutenio e iridio, han dado lugar a numerosos compuestos útiles en Bioquímica y en Agricultura, entre otros campos.

Análogo papel al de los complejos de rodio y fosfinas han desempeñado los métodos de epoxidación catalizados por un metal, cuyo primer exponente fue el tartrato como ligando y el titanio como metal. Otros ligandos y otros metales han producido o ayudado a producir medicamentos para el tratamiento de las arritmias (HMR 1556) y del cáncer (taxol).

La formación de enlaces asimétricos carbono-carbono comenzó con la ciclopropanación asimétrica, seguida de nuevas familias de ligandos que han aumentado las posibilidades de otras cicloadiciones, con lo que han surgido ácidos Lewis quirales y algunos otros compuestos de interés (*véase figura 5*).

Es de destacar la adición aldólica por su interés en la síntesis de productos naturales bioactivos, lo que ha dado lugar a posibles agentes anticancerígenos. El uso de ligandos basados en compuestos corona y se-

microna ha aumentado el caudal de nuevas y numerosas síntesis, incrementado por los descubrimientos de adiciones aldólicas intermoleculares de aminoácidos sencillos y de que algunos aminoalcoholes quirales sencillos, como la efedrina, catalizan la adición de compuestos dialquílicos de cinc a los aldehidos.

Muchos de estos procesos incluyen enlaces únicos carbono-hidrógeno, carbono-oxígeno o carbono-carbono, pero existen otros, menos numerosos, para otros enlaces como carbono-nitrógeno, carbono-azufre, carbono-fósforo, etc.

Otros hallazgos importantes como la autocatálisis, la amplificación, el papel de los dímeros y trímeros, la quiralidad central, axial y planar obtenidos a partir de las reacciones con organocomplejos de cinc y la obtención simultánea múltiple de estereocentros y de materiales microporosos quirales justifican el amplio avance en la comprensión de los mecanismos de estas reacciones que dan una mayor potencialidad a estos métodos y consecuentemente a sus aplicaciones (*véase figura 6*).

La catálisis asimétrica es un buen ejemplo del auge y de la potencialidad de la catálisis homogénea, que, en algunos casos, desplaza a la de un mayor empleo como lo es todavía la catálisis heterogénea.

Los catalizadores homogéneos tienen propiedades muy atractivas, entre las que destaca su selectividad elevada, pero tienen la desventaja de no tener una separación fácil de los productos y, en consecuencia, no poderse reciclar. La accesibilidad de los grupos o sitios activos es máxima al estar en disolución y la variación de su concentración puede modular la velocidad de reacción.

El problema de la separación surge porque el método de la Ingeniería Química más corriente para realizarla es la destilación y las temperaturas involucradas, aún a vacío, alteran la mayor parte de los catalizadores homogéneos. Sólo cuando los productos y los sustratos son volátiles o cuando el catalizador está formado por ligandos térmicamente estables la reacción tiene interés comercial.

Ejemplos de separación por destilación son la hidroformilación de propeno a butanal y la fabricación de ácido acético por carbonilación de metanol con catalizadores de rodio, si bien, en este último caso, podría emplearse un catalizador más resistente térmicamente y la destilación a vacío. Por ello, comercialmente se prefiere emplear un catalizador de cobalto aunque dé una menor selectividad.

Las investigaciones para lograr separaciones más adecuadas se orientan en dos sentidos: unir el catalizador a un soporte y separar productos del catalizador por filtración o utilizar un disolvente para el catalizador que sea inmiscible en determinadas condiciones con el producto, lo que equivale al manejo de un sistema bifásico.

El sólido al que se une el catalizador suele ser un óxido, a menudo sílice, o un polímero. La pérdida de esta unión se puede reducir empleando zeolitas o sólidos mesoporosos. La recuperación del catalizador puede lograrse, en algunos casos, mediante un lecho de resina cambiadora de ión situado después de la separación del producto y del que se recupera cuando está próximo a la saturación. Alguna de las reacciones se llevan a cabo en dióxido de carbono supercrítico con buenos resultados.

A veces se han empleado como soportes polímeros solubles que se separan del producto por ultrafiltración. Para evitar las pérdidas de catalizador se utilizan con mejores resultados dendrímeros, de 2 a 4 manómetros de tamaño, cuya ultrafiltración es más fácil.

Los procesos bifásicos comercializados emplean un catalizador soluble en agua. Una mezcla intensa de las dos fases: la orgánica, con los reaccionantes y el producto formado, y la acuosa, con el catalizador, se separa después fácilmente por decantación. Se consigue una mejora de rendimiento empleando una temperatura alta para la reacción que se lleva a cabo en un sistema monofásico, y una separación fácil al enfriar. Este proceso se sigue por la Shell para obtener aminas de alto peso molecular. Una propuesta de un proceso de dos temperaturas se basa en un sistema bifásico de disolventes orgánicos y fluorados. Otras propuestas emplean líquidos iónicos de composiciones variadas.

De una manera general puede decirse que la catálisis homogénea comienza a competir con la catálisis heterogénea en la comercialización de ciertos productos. Dos ejemplos significativos son la producción de ácido acético y de ácido acrílico.

El ácido acético se obtiene normalmente a partir de etileno por oxidación primero a etanaldehído y después a ácido acético, empleando catalizadores heterogéneos de Pd Cl_2 primero y de cobalto recientemente. Otro camino parte del gas de síntesis, monóxido de carbono e hidrógeno, y obtiene en una primera fase metanol y en una segunda el ácido acético por carbonilación en fase homogénea con un catalizador de cobalto, sustituido modernamente por rodio. En las grandes fabricaciones

se pasó de almacenar etileno a hacerlo con metanol. Actualmente los procesos más avanzados son ambos de carbonilación, uno que conduce a anhídrido acético y a ácido acético (Monsanto) y otro que emplea iridio como catalizador (BP).

En el caso del ácido acrílico la situación es la inversa (*véase la figura 7*). El proceso inicial de obtención era por adición de ácido cianhídrico a óxido de etileno con un catalizador heterogéneo. Este método fue sustituido por la carbonilación de acetileno con un catalizador homogéneo de níquel. Actualmente el proceso seguido es una oxidación de propileno con un catalizador heterogéneo. Esta alternancia puede ser repetida si el proceso en estudio por la Unión Oil, oxicarbonilación de etileno con catalizador homogéneo, alcanza la mayoría comercial.

Y quedan finalmente por considerar las enzimas.

Las enzimas cumplen cuatro de las condiciones más importantes que debe reunir un catalizador ideal. Son extraordinariamente específicas, tienen una elevada actividad intrínseca (turnover), hacen su trabajo a presiones y temperaturas muy suaves y operan a concentraciones relativamente bajas de los reaccionantes.

Esto está en contradicción con la mayor parte de los catalizadores empleados en la gran industria química y que suelen ser de naturaleza inorgánica. Los procesos químicos utilizados industrialmente funcionan a altas temperaturas y, a veces, altas presiones, emplean reaccionantes puros o muy concentrados, tienen en muchas ocasiones una selectividad no demasiado alta, lo que requiere una cierta recirculación de los reaccionantes y casi siempre dan lugar a la producción de residuos no deseados.

Por el contrario, las enzimas, a pesar de las circunstancias adversas en que funcionan, aumentan la velocidad de reacción hasta un millón de veces sin pérdida de su selectividad.

A este respecto, la imagen muy extendida de la forma de actuar de las enzimas se debe a Fischer que la comparó con el sistema «llave-cerradura». Hoy se sabe que intervienen en el proceso tanto las configuraciones estéricas como las condiciones de la aproximación y evidentemente una composición que permita su llegada a los centros activos y la formación del complejo activado que dé lugar a la transformación química.

La complicación del conocimiento de las enzimas se deriva de dos factores: a) su tamaño, forma y estructura, que da lugar a pesos moleculares elevadísimos, que hacen extremadamente difícil la resolución a nivel atómico y b) su gran número. No es fácil, por otra parte, determinar todas las que intervienen aún en los procesos más sencillos.

Se estima que intervienen en los procesos de la vida sobre la Tierra muchos miles de enzimas diferentes, la mayoría de los cuales no se han aislado aún. De ellas, solo de algunos cientos se conoce su centro activo y su estructura molecular. No obstante, los avances en la Química combinatoria por medio de la constitución de bibliotecas especializadas de sustratos y catalizadores y la aplicación de técnicas físicas cada vez mejores permiten atisbar que en un futuro la búsqueda de un biocatalizador se pueda basar en función del proceso a realizar. A ello contribuye también el diseño por ordenador que simplifica la estrategia habitual de tanteo o de búsqueda aleatoria.

Muchos de los esfuerzos de investigación que se hacen en la actualidad se dedican a entender cómo y qué grupos moleculares del centro activo reconocen en un sustrato un compuesto determinado, primera etapa para que tenga lugar la reacción. Pero las proteínas son tan complicadas que resulta aventurado prever cuando se logrará conocer estas y otras cuestiones.

No obstante, el progreso en el conocimiento de los compuestos organometálicos ha contribuido a que haya hallazgos parciales, como la modificación de una enzima que hidroliza los esteres p-nitrobencílicos realizada por investigadores del California Institute of Technology que tiene 100 veces más actividad en disolventes orgánicos que la primitiva o como la obtención de una esterasa modificada más activa y 18° C más estable térmicamente que la enzima natural. Otros estudios tienden a obtener compuestos quirales que puedan conducir a enzimas enantioselectivas usando técnicas bioquímicas y genéticas además de las usuales en catálisis. Incluso recientemente se ha llegado a anunciar el diseño computacional de una enzima activa biológicamente.

Deseo, finalmente, hacer una recapitulación breve de cómo la catálisis tiene aplicación en torno a los grandes temas que tanto preocupan hoy a la Humanidad: el ambiente, la salud, los alimentos, la energía, el bienestar y cómo la Química, con esta tan poderosa herramienta, puede contribuir a la resolución de los muchos problemas que plantean. Y no solo a los problemas de hoy sino también a los del futuro.

Me referiré únicamente a algunos aspectos recientes de importancia y entre ellos de forma breve y no exhaustiva, el empleo del metano, o de su fuente el gas natural, la lucha contra la contaminación ambiental y la futura producción del amoníaco.

La importancia del gas natural como combustible es bien conocida y sus usos domésticos y energéticos están actualmente muy extendidos. Su componente más importante es el metano y la estabilidad de este compuesto ha hecho que hasta ahora los muchos intentos de su funcionalización no hayan llegado a su comercialización. La mayor parte de las investigaciones han tratado de conjuntar la necesidad del aporte de energía para romper los enlaces de la molécula con la propia reacción y lo han hecho mediante la oxidación parcial (combustión) con aire. Para ello se han empleado tanto catalizadores heterogéneos como homogéneos, altas y bajas temperaturas y productos finales diferentes.

Muy distintos soportes (SiO_2 , Al_2O_3 , Si_3N_4 , zeolitas, etc) y metales nobles (Pt, Rh, Ni, Fe, etc.) conforman los catalizadores heterogéneos. El dicloro (n-2-[2,2'-bipirimidil]) platino es un ejemplo reciente en el caso de los organometales. El principal producto que se busca es el gas de síntesis ($\text{CO} + \text{H}_2$) para seguir después la síntesis Fisher-Tropsch.

Se ha encontrado, por otra parte, muy al azar (serendipity), que los carburos de los metales de transición del grupo 6 (MoC_2 y WC) son activos y estables para el reformado del metano a presiones ligeramente elevadas lo que abre un nuevo camino para obtener el gas de síntesis, fuente de todo tipo de compuestos orgánicos.

Las exigencias ambientales respecto a las emisiones de los vehículos actuales, sean estos de tierra, mar o aire, e incluso en los futuros basados en las células de combustible requieren un contenido muy bajo en azufre, lo que ha resultado difícil y costoso para los procesos empleados en las refinerías.

En un próximo futuro las gasolinas habrán de tener contenidos máximos de azufre de 30 partes por millón en peso y los gasóleos para motores Diesel de 15 ppm y para un buen funcionamiento de las células de combustible, sea cual fuere el tipo de compuesto que sirva de fuente de hidrógeno, habrá de tener no más de 0,1-0,2 ppm de azufre.

El método seguido para la eliminación del azufre en las refinerías se basa en la hidrogenación catalítica a altas temperaturas (300-340°C) y

presiones (20-100 atm) con cobalto-molibdeno o níquel-molibdeno soportados en alúmina. Este proceso es muy eficaz para eliminar tioles, sulfuros y disulfuros y, en menor medida, para tiofenos aromáticos y derivados de tiofeno.

El azufre que queda en los combustibles actuales se debe, por tanto, a estos compuestos que requerirían aumentar los tiempos de residencia, es decir, el volumen de los reactores de hidrogenación de manera considerable.

El fracaso en la extracción de este azufre con disolvente, ha dirigido las investigaciones a otros métodos. Uno de los mejores resultados se ha obtenido con zeolita Y con iones cuproso y plata a temperatura y presión ambiente. La regeneración es fácil y puede hacerse térmicamente (aire a 350°C y autoreducción del ión cúprico a cuproso a 50°C) o con disolventes (tetracloruro de carbono).

El empleo creciente en las refinerías de crudos pesados con un mayor contenido en mercurio y arsénico, entre otros metales, aumenta el envenenamiento de los catalizadores, tanto en las primeras etapas de craqueo como en la hidrogenación posterior, además de en otros tratamientos y acorta la vida útil o la frecuencia de los ciclos de regeneración. Otra consideración importante es la gran cantidad de contaminantes que, de una u otra manera, pasan al ambiente y afectan a la salud del personal de operación.

Uno de los procesos propuestos utiliza un catalizador de níquel sobre alúmina para hidrogenar y romper los enlaces carbono-mercurio, carbono-arsénico y carbono-plomo, si este metal está también presente. El mercurio se reduce a metal y es preciso absorberlo con un sulfuro metálico soportado en alúmina. Con este método se obtienen entre 1 y 3 partes por 1.000 millones de los componentes contaminantes en los combustibles empleados en los vehículos de motor.

El proceso ahora denominado de Haber-Bosch ha resuelto a la Humanidad el problema de los abonos nitrogenados al poner a su disposición todo el nitrógeno de la atmósfera para abordar sus crecientes necesidades de fertilizantes. Para ello se utilizan mezclas de nitrógeno e hidrógeno a altas presiones (200-400 atm) y temperaturas (por encima de 400°C) y catalizador de hierro activado y más recientemente de rutenio.

Con este método se obtienen en el mundo cerca de cien millones de toneladas anuales de amoníaco, que han servido para favorecer la auto-

suficiencia alimentaria de países como China e India y de otros en Asia, sentando las bases de la llamada revolución verde.

No obstante, el sueño de romper el triple enlace de la molécula de nitrógeno en condiciones próximas a las del ambiente sigue fascinando a los investigadores. El modelo para ello es lo que hace la familia de enzimas nitrogenasas con un centro activo de hierro y molibdeno como cofactor, que hasta ahora no ha sido posible reproducir.

Sin embargo, se ha publicado recientemente un nuevo camino para lograrlo. Investigadores de la Universidad de Cornell de Estados Unidos han hallado que cuando el nitrógeno se une a un compuesto de circonio (cloruro de ciclopentadienil tetrametilo circonio) la molécula que se forma reacciona con hidrógeno para producir amoníaco (*véase figura 9*).

El compuesto de circonio se consume en la reacción lo que haría el método demasiado caro para reemplazar o competir con el método Haber-Bosch. Lo que es conocido es el mecanismo por el que tiene lugar la reacción y ello permite vislumbrar una forma de que este metalocono u otro semejante, similarmente a lo que ha ocurrido con otros catalizadores homogéneos, se convierta en una realidad provechosa.

Se dice en muchas ocasiones que la industria química, además de peligrosa es muy contaminante, pero se olvida que la Química suele resolver sus propios problemas de contaminación y además ayuda a resolver los que provocan otras industrias. Debe añadirse, a fuer de realistas, que la Química por sí sola no puede resolver todas las cuestiones ambientales, pero sin ella será extremadamente difícil solucionarlos.

Una de las técnicas más empleadas para la descontaminación de aire o agua contaminada o la degradación de productos tóxicos o perjudiciales para el ambiente se basa en las reacciones fotocatalíticas que utilizan un catalizador, generalmente en semiconductor, para que la luz inicie la correspondiente reacción.

El semiconductor más corriente es óxido de titanio en forma de anatasa, semiconductor de tipo n, aunque los óxidos de cinc y de volframo han demostrado tener actividad catalítica. Su empleo más usual es en lecho fijo, aunque, en ocasiones como en el tratamiento de herbicidas o insecticidas se ha utilizado un reactor de lecho en suspensión (slurry).

Un caso curioso de posible aplicación es el estudio sobre el tratamiento del aire recirculado en los aviones grandes, como el Airbus, en que un grupo de monolitos cerámicos de panel de abeja revestidos de titanía (anastasa) y algunas lámparas para iluminarlos transforma los principales contaminantes del aire viciado que son el formaldehído el amoníaco y la acroleína. Otra aplicación práctica ha sido la preparación de azulejos con una capa de titanía en su exterior que, en presencia de la luz, y con el aire en movimiento eliminan gran parte de la suciedad de tipo orgánico que se deposita sobre ellos.

Una preocupación ambiental importante es la destrucción de los hidrocarburos emitidos por la combustión incompleta o anormal de los vehículos movidos por motores de explosión y de los compuestos orgánicos halogenados cuya influencia va más allá de lo puramente local, para ser una de las causas de la disminución de la capa de ozono.

En especial los compuestos clorados son particularmente estables y los principales métodos industriales para su destrucción se basan en la oxidación térmica a temperaturas altas, del orden de 1000°C, procesos, que, además de caros, conducen a la formación de dioxinas y dibenzofuranos, cancerígenos y tóxicos.

Una solución más conveniente es la combustión catalítica, que funciona a temperaturas más bajas, menores de 400°C, por lo que no se llegan a formar los compuestos citados y se transforman los contaminantes aún a concentraciones muy bajas, menores del 1%. El inconveniente principal es que los catalizadores corrientemente empleados en la industria para estas combustiones, por ejemplo, platino sobre sílice, pierden rápidamente su actividad catalítica a causa de los compuestos clorados.

De los catalizadores ensayados destaca, por funcionar a menos de 400°C el óxido de uranio, U_3O_8 , puro o depositado sobre sílice, que es capaz de destruir los compuestos organoclorados más resistentes (clorobenceno, tricloroetano), así como los hidrocarburos designados como VOC (compuestos orgánicos volátiles). Otros compuestos que actúan también como catalizadores de combustión son cloruro cuproso-cloruro potásico sobre sílice, óxido de cromo (Cr_2O_3) y cobalto-zeolita Y, pero con resultados inferiores.

Otro ejemplo propuesto es la alternativa a la destrucción por combustión de los clorocarbuos mediante un catalizador bimetálico (*véase figura 8*) que los transforma en alquenos sin dar lugar a los problemas ambientales que ocurren en la combustión.

Espero que las consideraciones y casos particulares expuestos hayan podido demostrar la importancia del tema elegido por el nuevo Académico para su ingreso como Académico de número de esta Real Academia. Este tema, además, ha sido una de las principales investigaciones de los grupos de trabajo que él ha formado en las Universidades de Bilbao y Complutense de Madrid y en otras donde desarrollan su actividad algunos de sus discípulos.

La importancia práctica de esta dedicación a los fenómenos catalíticos se demuestra con una simple cifra. Un tercio del Producto Interior Bruto de Estados Unidos incluye un proceso catalítico en todas sus cadenas de producción.

De sus conocimientos y de su experiencia en la Universidad, la docencia, la investigación y sus frecuentes estudios y asesoramientos en la industria química, el nuevo Académico ha de aportar muchas iniciativas para que el oculto trabajo que se hace en la Academia sea conocido por la Sociedad y sirva para aumentar la simbiosis entre ambas, tan necesaria en un país moderno.

Así lo esperamos todos y en nombre de esta Real Academia de Ciencias tengo el honor y el placer de darle la bienvenida a ella.

Bibliografía

- Varios, *Chem. & Eng. Nes.* 39 y sig., 12 enero 1998.
Jacoby, *Chem & Eng. Nes.* 41, 4 mayo 1998; *Chem. & Eng. News*, 27, 16 febrero 1998.
Somorjai, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 45.721, 1994.
Poliakoff y otros, *Science*, 297.807, 2 agosto 2002.
Varios. *Angew.Chem. Int. Ed.*, 2206 y sig., 2000.
Varios, *Science*, 299.1683 y sig., 14 marzo 2003.
Ball, *Nature* 395.745, 1998.
Varios, *Science*, 297.798, 2 agosto 2002.
Greely y otros, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 53.319, 2002.
Campbell, *Science*, 294.1471, 16 noviembre 2001.
Simposio sobre catálisis asimétrica. *Proc. N. Acad. Sciencis, EE.UU.* vol. 101, num.15, 5347 y sig., 13 abril 2004.
Soai y otros, *Nature*, 378.767 (1995); *J. Am. Chem. Soc.*, 118.471, 1996.

Cole-Hamilton, *Science*, 299.1702, 14 marzo 2003.

Hermann y Cornils, *Angew. Chem. Int. Ed.* 36.1048, 1997.

Leitner, *Compte Rendus Acad. Sci. París. Série Chimie*, 3.595, 2000.

Razavi, *C.R. Acad. Sci. París. Série IIc, Química*, 3.615, 2000.

Britovsek y otros, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38.428, 1999.

Bousie y otros, *J. Am. Chem. Soc.* 125.4317, 2003.

Oosteron y otros, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40.1828, 2001.

Ribourdouille y otros, *C.R.Chimie*, 6.1087, 2003.

Schoemaker y otros, *Science*, 299.1694, 2003.

Biermaann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39.2206, 2000.

Haw, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37.448, 1998.

Haw, *J. Am. Chem. Soc.*, 120.2650 y 4025, 1998.

Corma y García, *Investigación y Ciencia*, 72, abril 2003.

Corma, *Anales R.S. de Química*, 99.99, 2003.

Yamamoto, *Science*.18.04, 2003.

Kresge y otros, *Nature*, 359.710, 1992.

Burton y otros, *Nature Biotechnology*, 20.37, 2002.

García-Voloca y otros, *Science*, 303.186, 2004.

Reetz, *Proc. Nat. Acad. Science*, 101.5716, 2004.

Dwyer y otros, *Science*, 304.1967, 2004.

Pool y otros, *Nature*, 427.527, 2004.

Somorjai, «*Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*», Wiley, N.Y., 1994.

Scheirs y Kaminsky, eds., «*Metallocene-Based Polyolefins*», Wiley, N.Y., 2000.

Chen, Degnan y Smith, «*Molecular Transport and Reaction in Zeolites*», VCH, N.Y., 1994.

Ertl, Knoezinger y Weitkamp, eds., «*Handbook of Heterogeneous Catalysis*», VCH, Weinheim, Alemania, 1997.

Ojima, ed. «*Catalytic Asymmetric Catalysis*», Wiley-VCH, N.Y., 2000.

Blaser y Schmidt, ed., «*Asymmetric Catalysis in Industrial Scale: Challenges, Approaches and Solutions*», Wiley, Weinheim, Alemania, 2003.