

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

DISCURSO INAUGURAL

DEL AÑO ACADÉMICO 2022-2023

**LEÍDO EN LA SESIÓN CELEBRADA EL DÍA 28 DE SEPTIEMBRE DE 2022
POR EL ACADÉMICO NUMERARIO**

EXCMO. SR. D. ARTURO ROMERO SALVADOR

SOBRE EL TEMA

**CAMINOS DE LOS PROCESOS
QUÍMICOS HACIA LA SOSTENIBILIDAD**



**MADRID
DOMICILIO DE LA ACADEMIA
VALVERDE, 22 - TELÉFONO 917 014 230
www.rac.es
2022**

ISSN: 1138-4093

ISBN: 978-84-87125-77-5

Depósito Legal: M-23855-2022

ÍNDICE

	<u>Páginas</u>
1. Introducción	5
2. Materias primas y su transformación	9
2.1 Métrica	9
2.2 Materias primas renovables	12
2.3 Catalizadores	17
3. Instalación industrial	21
3.1 Reactor químico	24
3.2 Operaciones de separación	27
3.3 Operaciones integradas de reacción y separación	32
4. Buscando en el horizonte	36
5. Bibliografía	39

Excelentísimo Señor Presidente de la Real Academia
Excelentísimas Señoras Académicas, Excelentísimos Señores Académicos,
Señoras y Señores:

“Restaurar nuestra tierra” es el lema que eligió la Organización de Naciones Unidas para conmemorar el día Mundial de la Tierra 2021. Con estas tres palabras se hacía un llamamiento, por un lado, a reducir el impacto de nuestras acciones sobre el planeta y, por otro, a aceptar nuestra responsabilidad como parte de la solución. En el programa anual denominado Los Químicos Celebran la Semana de la Tierra, el lema de ese mismo año 2021, fue “Reduciendo nuestra huella con química”. Nuestra huella incluye energía, alimentos, agua, productos y materiales que usamos. Reducirla significa tratar de que el planeta sea sostenible.

Cuando tuve que decidirme por un tema para este discurso, consideré que estos dos lemas constituyan un buen motivo para hacer una breve reflexión sobre los procedimientos que ha utilizado la industria química al enfrentarse a desafíos relacionados con la salud o con el medioambiente.

1. INTRODUCCIÓN

Desde sus inicios, la química ha hecho importantes contribuciones a las innovaciones de diversas áreas, incluidas la agricultura, la industria, la medicina, la energía, el transporte y el crecimiento económico. Sin embargo, la práctica de la química no siempre ha tenido impactos benignos en los seres humanos o en los entornos biológicos o físicos del planeta.

A finales del siglo XX, se consideraba que la industria química evolucionaba hacia una situación estable incorporando conocimientos procedentes de otros campos, como las ciencias de la vida y de los materiales. Poco a poco, esa imagen de estabilidad y crecimiento se fue difuminando, hasta el punto de que sólo la industria tabacalera y la nuclear del sector energético figuraban con peor reputación.

La química del medio ambiente, centrada en la identificación y seguimiento de productos industriales contaminantes, impulsó un cambio fundamental en el enfoque de la fabricación de compuestos químicos. Resultado de las técnicas desarrolladas y del trabajo realizado para rastrear y monitorizar contaminantes artificiales en el medio, fue la identificación de productos como bifenilos policlorados (PCBs), fluorocarbonos clorados (CFCs), pesticidas clorados y sales de metales pesados. Al aumentar la preocupación de la sociedad por la seguridad y la calidad ambiental, los sectores productivos se han visto obligados a incorporar estas demandas en su actividad.

En la década de los ochenta, se acrecentó la inquietud por la gran cantidad de residuos generados y por los materiales tóxicos y peligrosos empleados en la fabricación de productos químicos, en particular, en los de alto valor añadido. Años después, se definió un factor am-

biental, factor E, como la relación entre la masa de los residuos generados y la masa del producto obtenido. El cálculo de este factor para los principales sectores de la industria química puso de manifiesto la elevada cantidad de residuos formados en sus procesos de manufactura, especialmente en los sectores farmacéutico y de química fina.

El concepto de desarrollo sostenible se introdujo por primera vez en 1987 para describir el equilibrio entre desarrollo, impacto ambiental y equidad social; es decir, beneficio, planeta y personas, figura 1.

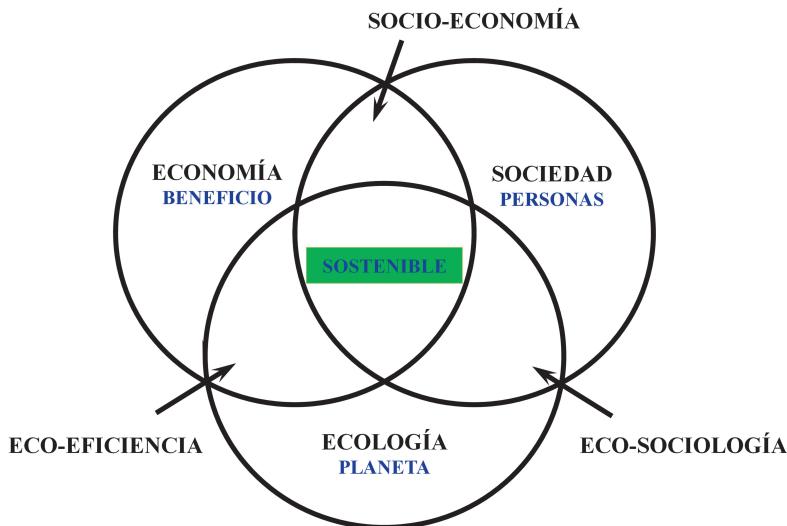


Figura 1. Las tres dimensiones del desarrollo sostenible (adaptado de Sheldon, 2018a).

La sostenibilidad de los procesos depende del tipo de recursos que se utilizan y de la tasa de generación de residuos. Los recursos naturales deben emplearse en cantidades que no agoten el suministro en un plazo de tiempo razonable y los residuos deben generarse en cantidades inferiores a las que el medio natural puede asimilar con facilidad. Por ejemplo, los combustibles fósiles, como el petróleo, carbón o el gas natural, a partir de los que se obtiene energía, se consumen a un ritmo mucho mayor que el ritmo al que se reemplazan por los procesos geológicos. Y, además, generan dióxido de carbono en cantidades demasiado grandes para que no se produzcan rápidas alteraciones en el medioambiente.

Desde el primer proceso químico a gran escala, los residuos han sido una fuente de problemas ambientales y económicos a los que la industria debió hacer frente. La expansión de las fábricas de tejidos, de cristal y de jabón hicieron crecer tanto la demanda de álcalis que, en poco tiempo, los recursos naturales no tenían capacidad de satisfacerla. Era necesario desarrollar un método de síntesis que sustituyera a los productos procedentes de los lixiviados de cenizas de madera dura.

En 1775, la Academia francesa ofreció un premio, dotado con 100.000 francos, a quien desarrollara un método satisfactorio para fabricar sosa a partir de sal. El primero en idear un procedimiento que podía utilizarse a escala industrial fue Leblanc. Su método, patentado en 1791, era muy simple; se trataba cloruro sódico con ácido sulfúrico para formar sulfato sódico, el cual, en una segunda etapa, se mezclaba con carbón y caliza. Al calentar esta mezcla se formaba un sólido, denominado ceniza negra, de la que se extraía, por tratamiento con agua, lixiviación, el carbonato sódico (Derry & Williams, 1990), figura 2.



Figura 2. Extracción de la sosa contenida en las cenizas negras. Residuo: “galligu”. (Derry & Williams, 1990).

El éxito del método Leblanc para fabricar sosa iba acompañado de dos graves problemas causados por compuestos contenidos en los residuos del proceso, que son nocivos para la salud de las personas y para el medio ambiente. Estos residuos se formaban a partir de los átomos que, presentes en las materias primas, no se transformaban en sosa.

Un problema estaba ligado al cloruro de hidrógeno, que acaba, primero, en el aire de la instalación y en los pulmones de los trabajadores y después, al liberarse por chimeneas, en la atmósfera de los alrededores. Los primeros fabricantes tuvieron graves conflictos con los vecinos hasta que en 1836 se inventaron y utilizaron unas torres en las que el gas era absorbido por una corriente descendente de agua. Este residuo del proceso, previa transformación en cloro, se utilizó para obtener un blanqueador químico destinado a satisfacer la demanda de la industria textil y de las fábricas de papel.

El otro problema se debía al material sólido, conocido con el nombre de “galligu”, que quedaba al extraer el álcali de la ceniza negra. Este residuo tenía tres características que suponían un gran inconveniente para los fabricantes de sosa por este método. En primer lugar, se formaba en grandes cantidades, unas dos toneladas por cada tonelada de carbonato de sodio. En segundo lugar, era el responsable de los malos olores tanto en las cercanías de la instalación, como en las vías utilizadas para su transporte y en el propio depósito de almacenamiento. Y, en tercer lugar, implicaba pérdidas económicas significativas, porque contenía la mayor parte del azufre, producto de elevado coste, que se empleaba para fabricar el ácido sulfúrico necesario para la primera etapa de la transformación.

Recuperar el azufre del residuo fue el objetivo que se marcaron muchos científicos para aumentar la competitividad del proceso y reducir el impacto ambiental que causaba. El proceso que se implantó a escala industrial, conocido como proceso Chance-Claus, estaba formado por dos etapas. En la primera se inyectaba dióxido de carbono a través del “galligu” para desplazar el azufre contenido en el sulfuro de calcio. En la segunda, el sulfuro de hidrógeno formado en la primera etapa se oxidaba con dióxido de azufre (obtenido a partir de él por reacción con oxígeno) para formar azufre, que se utilizaba para fabricar ácido sulfúrico.

Este proceso de conversión de sal común en carbonato de sodio, junto con el ideado por Roebuck para fabricar ácido sulfúrico, constituyen los ejemplos más representativos de los primeros pasos de la industria química (Stephanopoulos y Reklaitis, 2011). Ambos procesos lograron que se alcanzara una producción de álcalis de medio millón de toneladas a finales del XIX. No obstante, operaban en discontinuo, generaban muchos residuos, eran poco seguros y bastante costosos.

A medida que los científicos e ingenieros comenzaron a buscar alternativas con menor coste unitario de producción, menor impacto ambiental y más seguras, llegaron a la conclusión de que el comportamiento del sistema dependía de sus componentes, la transformación de las sustancias químicas en el núcleo del proceso y las unidades de separación en la periferia. Estos componentes interconectados constituyan el proceso de fabricación del que dependía la economía, la seguridad y el impacto ambiental.

2. MATERIAS PRIMAS Y SU TRANSFORMACIÓN

La Ley de Prevención de la Contaminación de EE.UU. de 1990 supuso un estímulo para impulsar la conciencia ambiental y centró la atención en la urgente necesidad de prevenir la contaminación en origen. Este planteamiento fortalece la competitividad económica al evitar el coste de tratamiento de residuos y al hacer un uso más eficiente de las materias primas.

Era necesario modificar el modo de concebir los procesos. Ya no se trataba de gestionar correctamente los residuos formados, sino que se debía prevenir su formación en origen. El esfuerzo realizado para desarrollar tecnologías destinadas a tratar los residuos tenía que ser empleado en desarrollar procesos con los que construir plantas químicas capaces de aproximarse a la fabricación sin residuos.

El procedimiento de diseño de productos y de procesos químicos que reducen o, preferiblemente, eliminan la generación de residuos y evitan el uso de sustancias peligrosas y/o tóxicas, se denominó primero “Química benigna de diseño”, después “Química de impacto mínimo” y finalmente, a iniciativa de la EPA (Environmental Protection Agency), “Química verde”. Con la publicación de los doce principios de la “Química verde” se adoptó este término para designar el nuevo planteamiento (Anastas y Warner, 1998).

La prevención de la generación de residuos, eliminando así su impacto ambiental, es un principio fundamental de la “Química Verde”. Este objetivo se ha afianzado con la aparición del concepto de “Economía Circular”.

2.1 Métrica

Un componente esencial en la transición desde una economía que consume gran cantidad de recursos naturales, economía lineal, hasta una economía que utiliza con eficiencia los recursos sin generar desperdicios, economía circular, es la fabricación sostenible de productos químicos. Para facilitar este cambio a la industria química es necesario disponer de métricas adecuadas con las que comparar la sostenibilidad de tecnologías competidoras (Sheldon, 2018a).

Las métricas basadas en la masa tienen como objetivo conocer la eficiencia con la que se emplean los recursos y, en consecuencia, la cantidad de residuos formados. A las primeras métricas de masa, Factor E y Economía Atómica, conocidas como métricas verdes, siguieron otras como la Intensidad de Masa de Producto y la Eficiencia Másica de la Reacción.

Tanto la “Economía Atómica” como el “Factor E” son las métricas, basadas en la masa, más simples y utilizadas para determinar la calidad ambiental de los procesos de fabricación.

El concepto de “Economía Atómica” es una herramienta muy útil con la que comparar rutas alternativas para fabricar un determinado producto, evaluando la masa de residuos que se generan en una reacción química. Este indicador se calcula dividiendo el peso molecular del producto deseado entre la suma de los pesos moleculares de todos los productos que aparecen en la ecuación estequiométrica. Por tanto, se determina sin necesidad de experimentación y

puede aplicarse a cada una de las etapas de reacción que configuran el proceso, porque sólo depende de la estequiometría y del rendimiento teórico.

Sin embargo, excluye reactivos sin transformar, productos secundarios, y otras sustancias que, interviniendo en el proceso, como disolventes y reactivos auxiliares, no forman parte de la ecuación estequiométrica.

Este índice, Economía Atómica, puede modificarse si se dispone de información experimental sobre la reacción. Así, la “Eficiencia de la Masa de Reacción”, RME, además de la estequiometría, incluye el rendimiento del proceso y el exceso de reactivos utilizado.

Para cuantificar la cantidad total de residuos –ya procedan de reactivos, productos de reacción, disolventes o componentes auxiliares– se utiliza la métrica basada en el “Factor E”. También puede aplicarse a las etapas individuales, operaciones en las que se producen transformaciones químicas y operaciones de separación de productos, o al proceso completo. Cuanto mayor es su valor, mayor es el desperdicio y mayor el impacto ambiental. El objetivo de la “Química verde” es lograr que los procesos de fabricación de productos químicos tengan un “Factor E” próximo a cero.

Todas las métricas basadas en la masa dependen en gran medida del método de síntesis que se propone y son un buen indicador de la sostenibilidad de un proceso desde el punto de vista de la prevención de residuos y de la utilización de recursos. Ponen de manifiesto la ineficiencia de muchos procesos químicos, especialmente en operaciones discontinuas.

Sin embargo, sólo es una parte del análisis de la sostenibilidad de un proceso químico porque asignan la misma ponderación a todos los residuos, independientemente de su naturaleza, lo cual es incorrecto desde un planteamiento ambiental. Por ejemplo, una tonelada de cloruro de sodio no tiene el mismo impacto en el medio ambiente que una tonelada de isómeros de hexaclorociclohexano.

Partiendo de las definiciones de “Economía Atómica” y “Factor E”, se han propuesto métricas alternativas que incluyen algunas características que diferencian el comportamiento ambiental de las sustancias que forman el residuo.

El “Factor Q” asigna un valor arbitrario a cada uno de los componentes de los residuos en función de los peligros para la seguridad, la salud, el medio ambiente o la facilidad de reciclaje. La puntuación de los residuos se realiza asignando valores, entre uno y diez, a los distintos componentes, en función de los posibles efectos toxicológicos, persistencia, bioacumulación y ecotoxicidad. Este multiplicador de hostilidad permite integrar, factores E y Q, la cantidad de residuos con su impacto ambiental.

Además de estos indicadores generales de masa, algunos sectores industriales utilizan indicadores específicos como ocurre en la fabricación de muchos productos de gran valor añadido. Por ejemplo, la industria farmacéutica y la de química fina utilizan disolventes que tienen problemas asociados con la toxicidad y contribuyen de manera significativa a la cantidad y

composición de sus residuos. Sin embargo, la fabricación de productos químicos de base no requiere disolventes por lo que este indicador específico no es necesario.

Para contabilizar todos los residuos generados en un proceso químico, es preciso añadir, a los obtenidos con los indicadores de masa, los originados por el consumo de energía. Cuando la energía procede de combustibles fósiles se genera dióxido de carbono y por ello, este residuo debe añadirse al “Factor E”. Utilizando un procedimiento similar al empleado para establecer las métricas de eficiencia de masa, las métricas de eficiencia energética pueden basarse en el consumo de materias primas y en los residuos generados, que pueden expresarse como equivalentes de metano, las primeras, y como equivalentes de dióxido de carbono los segundos.

La medida de la energía empleada en un proceso químico se basa, principalmente, en dos indicadores. La “Demanda de Energía Acumulada”, CED en inglés, que se define como la cantidad de energía primaria utilizada en todo el proceso y el “Potencial de Calentamiento Global”, GWP en inglés, definido por la cantidad de dióxido de carbono generado para obtener la energía necesaria en la fabricación de los productos. Este último indicador permite tener en cuenta si la fuente de energía es renovable o si procede de combustibles fósiles y, también, excluir la aportación energética externa cuando se aprovecha el calor liberado en las reacciones exotérmicas. Utilizando este calor se puede generar vapor de agua con el que satisfacer la demanda energética de otras reacciones o de operaciones de separación.

El “Análisis del Ciclo de Vida”, ACV, se estableció para evaluar el impacto ambiental de un producto en todas las etapas en las que participa, esto es, adquisición de las materias primas, producción, utilización y tratamiento al final de su vida útil. En el “Análisis del Ciclo de Vida” es necesario determinar los balances de masa y de energía y cuantificar las diferentes categorías de impacto ambiental, tales como el potencial de calentamiento global, agotamiento de ozono, acidificación, eutrofización, formación de smog, toxicidad humana y ecológica, agotamiento de recursos, agua, minerales o combustibles fósiles.

La realización de un ACV de un proceso químico (en lugar de un producto), por razones de complejidad y tiempo necesario, se suele limitar a lo que ocurre en el interior de la planta y con un número representativo, pero reducido, de categorías de impacto. Aunque utilizar esta información, para completar la que se obtiene con los indicadores empleados para seleccionar procesos de “Química Verde”, mejora el conocimiento del comportamiento ambiental del proceso, el estudio ACV es demasiado largo y costoso para realizarlo en la fase de diseño o de desarrollo, en la mayoría de los casos.

Como la transición hacia un desarrollo sostenible se basa en materias primas renovables, se necesitan métricas fiables con las que comparar las rutas que utilizan diferentes materias primas, biomasa, petróleo, gas natural, etc., para obtener productos químicos básicos, materiales y combustibles.

2.2. Materias primas renovables

Uno de los grandes desafíos que es preciso afrontar es la transición de una economía insostenible, basada en recursos fósiles (petróleo, carbón y gas natural), a una economía sostenible y neutra en carbono, basada en el uso de materias primas renovables. Este cambio de modelo está impulsado por la necesidad de conservar los recursos fósiles de la tierra para las generaciones futuras y de mitigar, reduciendo las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera, el calentamiento global antropogénico. Tanto el agotamiento de recursos, como la degradación ecológica, son dos problemas con una causa común que requieren una solución urgente.

En un mundo que no utilice recursos fósiles, las únicas fuentes de carbono son la biomasa y el dióxido de carbono.

Biomasa

Actualmente se destinan unos 6.000 millones de toneladas al año de biomasa a fines no alimenticios, de los que 2.000 se utilizan para fabricar papel, en la construcción y en fibras para ropa, y los 4.000 restantes se destinan a coquización y a la obtención de energía. Se estima que, en 2050, una parte significativa del combustible para el transporte y la generación de electricidad procederá de la biomasa. Además de la aplicación energética, la biomasa puede emplearse como materia prima para fabricar productos químicos a gran escala (Sanders et al., 2012).

La mayor parte de la biomasa está compuesta por una mezcla de componentes mayoritarios bastante bien definidos como celulosa, hemicelulosa, almidón e inulina, quitina y lignina. Además, contiene productos minoritarios como proteínas, grasas, ceras, ácidos orgánicos, minerales y azúcares libres.

La biomasa puede proceder de plantaciones forestales y cultivos agrícolas, de residuos agroforestales o de residuos de fábricas de alimentos. En consecuencia, la materia prima presenta diferencias significativas en composición, disponibilidad y dispersión.

En una refinería petroquímica, los principales productos son olefinas de bajo peso molecular (etileno, propileno y butenos) y aromáticos (BTEX: benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos), junto con monóxido de carbono e hidrógeno (gas de síntesis). Los hidrocarburos, gases o líquidos hidrofóbicos, se convierten, con tecnologías catalíticas, generalmente en sistemas libres de solventes, en una variedad de productos químicos básicos. Entre estas tecnologías se puede destacar la oxidación catalítica con la que se obtienen compuestos oxigenados a partir de los hidrocarburos.

Como los constituyentes de la biomasa son las materias primas de la biorrefinería, su transformación en biocombustibles y productos químicos básicos necesita procesos diferentes a los involucrados en una refinería petroquímica. Por la composición de la biomasa, tanto el gas de síntesis, obtenido por gasificación, como los azúcares C6 y C5, producidos por hidrólisis de polisacáridos, son los principales productos que es preciso transformar en la biorrefinería.

Una transición de una industria química, basada en combustibles fósiles, a una industria química, basada en biomasa renovable, significa un cambio de los procesos que emplean hidrocarburos como materia prima, a otros procesos que permitan obtener los productos a partir de los componentes de la materia vegetal. Se puede lograr una industria sostenible utilizando diferentes estrategias para transformar la biomasa en productos de biorrefinería (Papadogiannakis et al., 2020).

Debido a su naturaleza heterogénea, se pueden seguir dos procedimientos alternativos. Uno sería transformarla en compuestos químicos con los que, con o sin separación previa, obtener los productos demandados. Otro, separar previamente los constituyentes de la materia prima para, una vez separados, efectuar las correspondientes transformaciones (Tabassum, 2022).

Siguiendo el primer procedimiento se descompone la biomasa en moléculas pequeñas, por ejemplo, gas de síntesis, que se utilizan para obtener, mediante la aplicación de tecnologías catalíticas similares a las utilizadas en refinerías petroquímicas, productos químicos de base. Equivale a destruir un gran edificio para obtener los materiales con los que construir, después, otros edificios mucho más pequeños.

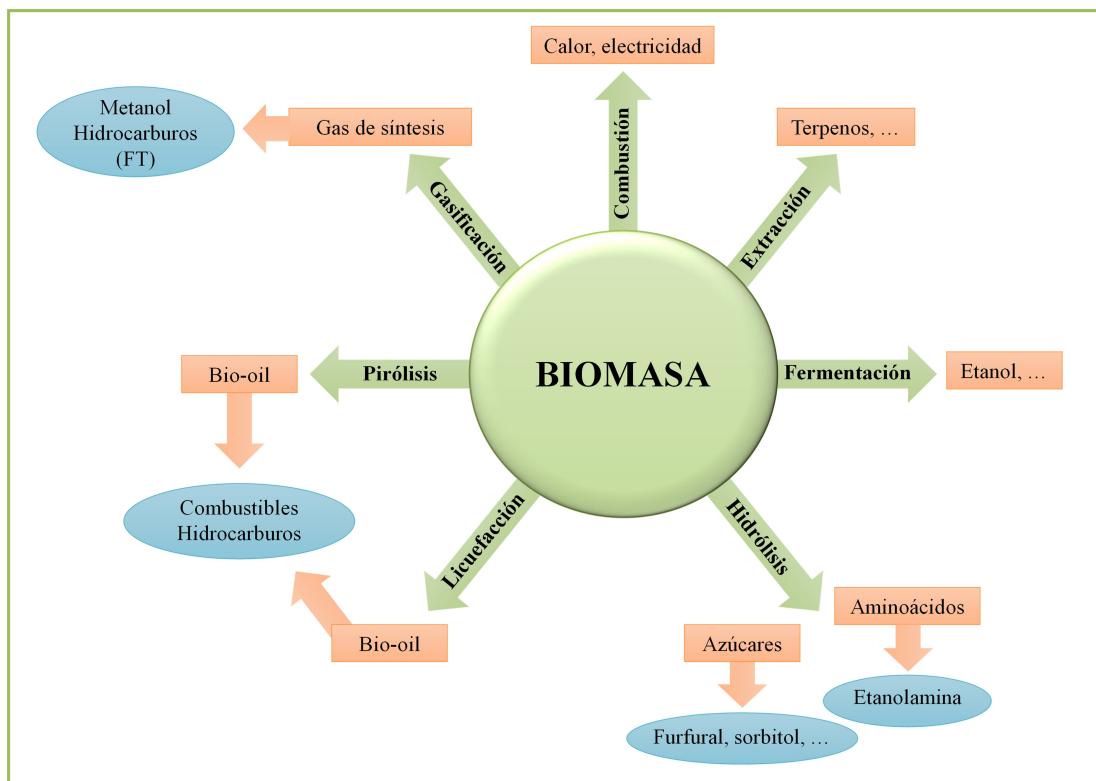


Figura 3. Productos que pueden obtenerse de la biomasa con diferentes tecnologías. (adaptado de Sanders et al., 2012).

El segundo procedimiento consiste en separar los componentes de la biomasa en grupos de compuestos “homogéneos” como proteínas, grasas, almidón, celulosa, hemicelulosa, lignina y minerales. Una vez realizada la separación, se transforma cada uno de estos grupos en productos químicos básicos (Sheldon, 2018b). Al partir de estructuras moleculares presentes en la biomasa, se ahorra energía y disminuye el número de etapas necesarias para sintetizar los compuestos deseados. En este caso, la destrucción del edificio se realiza de manera que se puedan aprovechar los principales elementos que lo configuran, convenientemente modificados, para construir los nuevos edificios.

En la figura 3 se presentan las principales tecnologías empleadas en el tratamiento de la biomasa.

Mediante la ruta de conversión termoquímica se puede transformar la biomasa, además de en energía térmica por combustión, en gas de síntesis (mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono) mediante gasificación, en combustibles líquidos y en productos químicos, tanto por pirólisis como por licuefacción hidrotermal (proceso HTL). La complejidad y variedad de los compuestos de la biomasa es la causa que dificulta el empleo de los catalizadores desarrollados por la industria petrolera.

La ruta bioquímica se basa en la hidrólisis enzimática, en la fermentación de azúcares y en la digestión anaerobia. Así, los monosacáridos, como la glucosa, pueden convertirse en una gran variedad de alcoholes inferiores, dioles, ácidos carboxílicos y ácidos dicarboxílicos. Algunos de estos productos pueden transformarse para sustituir a importantes materias primas de la industria química procedentes del petróleo. Por ejemplo, el bioetanol, utilizado como combustible neutro en carbono, también puede emplearse para obtener etileno, que, a su vez, puede transformarse en una gran variedad de productos, utilizando tecnologías establecidas en petroquímica.

Dióxido de carbono

Para prevenir las consecuencias del calentamiento global, como el aumento del nivel del mar y el deshielo de los glaciares, se recomienda que las emisiones netas de CO₂ se reduzcan a cero hacia 2050 con el fin de limitar el aumento de la temperatura global por debajo de 1,5 °C en 2100. Entre las opciones viables para lograrlo se encuentra la captura y almacenamiento de dióxido de carbono (CAC), aunque actualmente su comercialización está limitada por los elevados costes de estas tecnologías. El empleo de dióxido de carbono capturado es una opción adecuada para minimizar este inconveniente por el valor económico que puede alcanzar en sus aplicaciones (Kamkeng et al., 2021).

Se utiliza el CO₂, en estado puro o en solución, para facilitar la recuperación de petróleo, bebidas carbonatadas, conservación de alimentos, extintores de incendios. Pero también puede transformarse en productos químicos, materiales y combustibles, a través de diferentes procesos.

El dióxido de carbono es una molécula lineal constituida por un átomo de carbono que forma un doble enlace covalente con dos átomos de oxígeno. Estos enlaces de oxígeno con el

carbono son muy fuertes y su energía de Gibbs es muy inferior a la de los productos en que puede transformarse.

La estabilidad de la molécula de CO₂ constituye una gran dificultad para su empleo como materia prima con la que sintetizar productos químicos. Por ello, el desarrollo de procesos viables económicamente debe superar dos importantes barreras.

Por un lado, es necesario un elevado aporte energético para la transformación. Ésta debe proceder de fuentes neutras en carbono, evitando emisiones de este gas de efecto invernadero como consecuencia del proceso. Por otro, los reactores deben operar a elevadas temperaturas/presiones para lograr que la molécula sea menos estable y emplear catalizadores activos para reducir la energía de activación del proceso.

Aunque la utilización de CO₂, mediante su conversión en productos de interés industrial presenta grandes desafíos, su potencial para contribuir a la mitigación del cambio climático y, al mismo tiempo, convertir las emisiones residuales de CO₂ en materia prima, es una poderosa fuerza impulsora (Garba et al., 2021). En la figura 4 se muestra la distribución del esfuerzo empleado en las distintas tecnologías de transformación de dióxido de carbono.

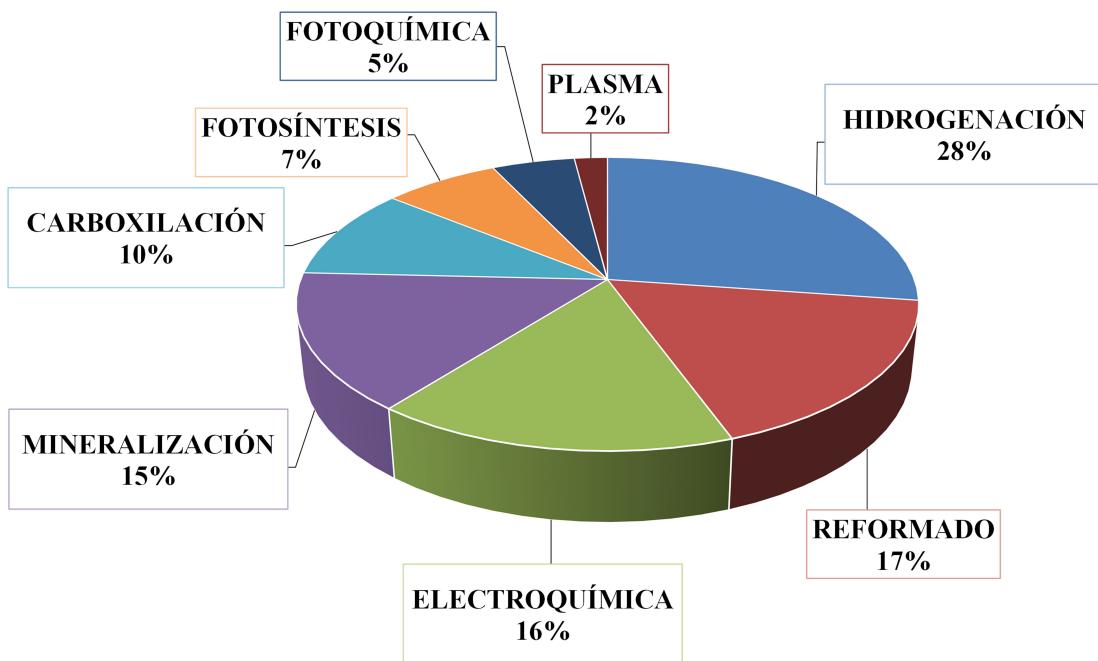


Figura 4. Distribución del trabajo dedicado a desarrollar tecnologías para el aprovechamiento del dióxido de carbono como materia prima. (adaptado de Kamkeng et al., 2021).

Mediante el reformado de metano con dióxido de carbono se obtiene “gas de síntesis” (mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno). El principal objetivo de la hidrogenación di-

recta de CO_2 es la obtención de productos de un átomo de carbono, como monóxido de carbono, metano, metanol y ácido fórmico. La síntesis de compuestos con más átomos de carbono está limitada por la cinética de la reacción de acoplamiento carbono-carbono. Otros procesos de valorización de CO_2 para obtener productos orgánicos se basan en su reacción con un carbanión. Mediante la carboxilación se pueden obtener carbonatos orgánicos (ROC (O) OR), ureas (RRNCONRR), carbamatos ($\text{R}_1 \text{R}_2 \text{NCOOR}_3$) y polímeros.

A diferencia de los procesos anteriores, que se llevan a cabo a elevadas presiones y temperaturas, los procesos fotoquímicos y electroquímicos se realizan habitualmente en condiciones ambientales (Zu et al., 2022). El objetivo de la reducción fotoquímica es transformar el dióxido de carbono en compuestos orgánicos imitando la fotosíntesis natural, figura 5.

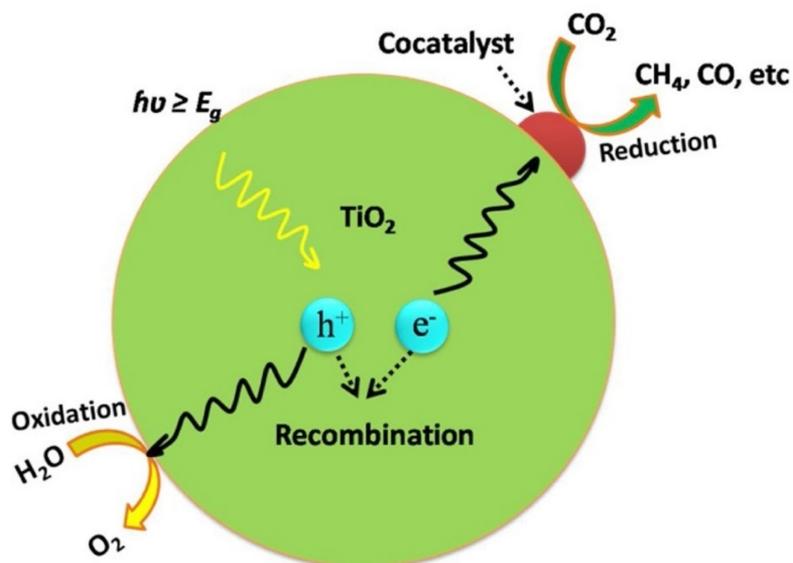


Figura 5. Proceso de reducción photocatalítica de dióxido de carbono en un semiconductor de dióxido de titanio (reimpreso con permiso de Garba et al., 2021, Copyright 2021, Elsevier).

La fotosíntesis artificial se basa en un proceso electroquímico en el que la energía necesaria procede de la luz solar que se absorbe mediante photocatalizadores. El otro proceso, reducción electroquímica, pretende convertir el CO_2 en productos químicos y en combustibles usando energía eléctrica mediante una celda electrolítica, figura 6. En el ánodo se produce la oxidación del agua y se desprende oxígeno. En el cátodo tiene lugar la reducción de CO_2 para formar los compuestos orgánicos.

También se pueden obtener carbonatos inorgánicos (de sodio, de calcio y de magnesio) por reacción de CO_2 con los óxidos alcalinos y alcalinotérreos correspondientes. Los carbonatos inorgánicos tienen una energía de Gibbs más baja que el CO_2 por lo que el proceso de mineralización puede, al menos teóricamente, liberar energía.

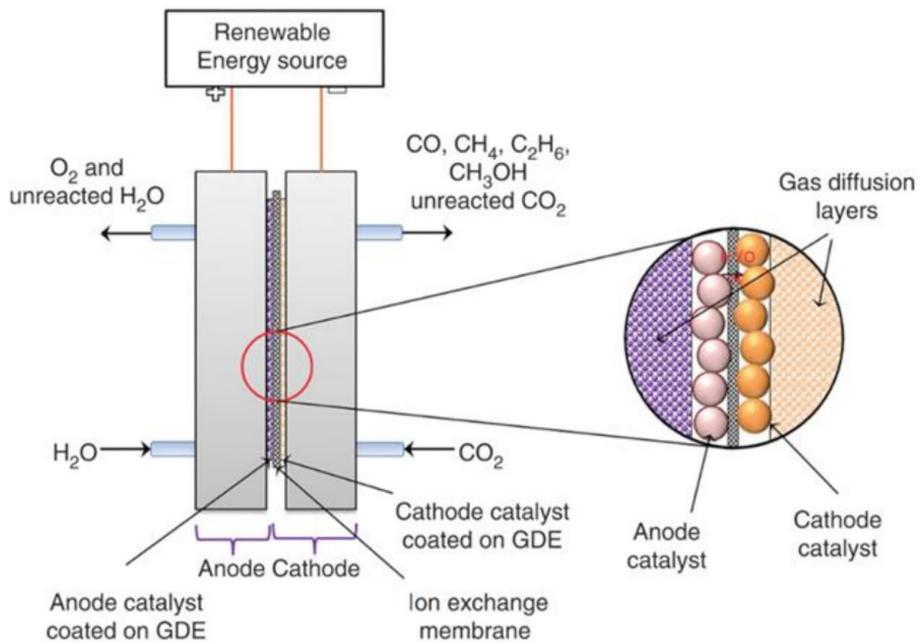


Figura 6. Esquema del proceso electroquímico de reducción de dióxido de carbono (reimpreso con permiso de Kamkeng et al., 2021, Copyright 2021, Elsevier).

Todos los procesos de conversión de CO_2 requieren un aporte energético considerable. Aunque un mayor aporte de energía (calor, luz, electricidad) permite conseguir aumentos en la conversión de CO_2 y en el rendimiento del producto, también es responsable del aumento del coste y, dependiendo de la fuente de energía, de nuevas emisiones. Las tecnologías de transformación de dióxido de carbono que utilizan energía solar (fotoquímica o reducción fotosintética) son, potencialmente, las menos costosas.

2.3. Catalizadores

Una fuente importante de residuos, particularmente en las industrias de química fina y farmacéutica, es el uso de reactivos estequiométricos en la síntesis de compuestos orgánicos. Oxidaciones estequiométricas con reactivos de cromo (VI), permanganato y manganeso, reducciones con hidruros metálicos (LiAlH_4 , NaBH_4) y metales (Na, Mg, Zn, Fe), o el empleo de ácidos minerales (H_2SO_4 , HF, H_3PO_4) y ácidos de Lewis (AlCl_3 , ZnCl_2 , BF_3) en una amplia variedad de reacciones (alquilaciones y acilaciones de Friedel-Crafts), son las principales fuentes de residuos en muchas reacciones orgánicas (Sheldon, 2018b).

La minimización de residuos en este tipo de procesos de fabricación se ha realizado cambiando las primitivas metodologías estequiométricas por alternativas catalíticas capaces de efectuar reacciones basadas en la economía atómica (Corma, 2016). Por ejemplo, utilizar oxígeno o peróxido de hidrógeno como agente oxidante, hidrógeno como reductor o monóxido de carbono como reactivo de carbonilación o hidroformilación.

Otra fuente importante de residuos procede de las pérdidas de los disolventes empleados para efectuar las reacciones químicas. Para evitar este problema, se pueden emplear procesos que no utilicen disolventes o que lo hagan en cantidades mucho más pequeñas, lo que también requiere el empleo de catalizadores.

El desarrollo e implantación de procesos catalíticos permite reducir considerablemente el Factor E, especialmente elevado en la industria farmacéutica y en química fina, porque sustituyen la síntesis estequiométrica y evitan o reducen el empleo de disolventes (Ciriminna et al., 2021).

Los procesos catalíticos lograron importantes éxitos en la fabricación eficiente de productos básicos (primero inorgánicos, ácido sulfúrico, amoniaco y ácido nítrico, y después, de productos derivados del petróleo, mediante craqueo catalítico, oxidación de aromáticos, alquilación, isomerización, oxicloración, etc.), sin embargo, la aplicación de los catalizadores a procesos de la industria farmacéutica y de química fina ha sido mucho más tardía.

Este retraso se debe a las grandes diferencias que caracterizan la fabricación de ambos tipos de productos. El precio unitario y la cantidad de reactivos requerida para obtener un kilogramo de producto es muy inferior en la fabricación a granel. En la industria de productos de química fina los volúmenes de producción son mucho más reducidos y, por tanto, el esfuerzo dedicado a minimizar los residuos ha sido inferior al que realizó la industria de productos químicos básicos. Además, se pueden emplear reactivos estequiométricos convencionales para realizar la transformación de diferentes sustratos lo que implica que el tiempo necesario para desarrollar la tecnología sea inferior al empleado para alternativas catalíticas más limpias. Las tecnologías convencionales tienen peor comportamiento ambiental e incluso económico, pero ofrecen la gran ventaja de requerir menos tiempo para la introducción del producto en el mercado.

En las últimas décadas se inició la sustitución de los procesos químicos que utilizan grandes cantidades de reactivos, sustancias peligrosas, disolventes tóxicos, grupos protectores estequiométricos y los que generan residuos gaseosos, acuosos, orgánicos, o sólidos, por otros basados en tecnologías catalíticas más limpias y seguras. Con la implementación de catalizadores eficientes se logró mejorar la economía atómica, disminuir, y en algunos casos suprimir, los disolventes y aumentar la selectividad y rendimiento de la reacción (Boronat, et al. 2022).

También los catalizadores deben cumplir los principios de la “química verde”. Como la mayoría de las formulaciones contienen metales, es preciso definir cuál es el proceso que permite eliminarlos totalmente del producto final y de los residuos. Independientemente de su efecto sobre la reacción química, los elementos muy tóxicos como el mercurio, plomo, selenio o cromo no pueden incluirse entre sus componentes. Los metales preciosos son utilizados en muchos procesos catalíticos de la industria como hidrogenación, hidroformilación o isomerización. Debido a su escasez y aumento de la demanda para otras aplicaciones, en electrónica, automoción, etc., se necesita consumir cada vez más energía para extraerlos y purificarlos como ocurre, por ejemplo, con paladio, iridio y rodio.

A pesar de su elevado precio, los catalizadores basados en metales preciosos permiten realizar transformaciones verdes porque con cantidades mínimas del componente activo se transforma una gran cantidad de reactivos, siendo despreciables las pérdidas por lixiviación si están adecuadamente inmovilizados. En la actualidad, se dispone de catalizadores comerciales para una amplia variedad de reacciones que aventajan a procesos estequiométricos convencionales.

Un planteamiento alternativo a la catálisis con metales preciosos se basa en el uso de metales baratos y abundantes para desarrollar procesos catalíticos industriales. Elementos como titanio, zirconio, manganeso, hierro, níquel, cobre, wolframio, zinc se utilizan en una amplia gama de transformaciones químicas entre las que se incluyen oxidaciones, reducciones, isomerizaciones y reacciones de formación de enlaces carbono-carbono (Jacoby, 2021).

El siguiente reto que debe afrontar la tecnología catalítica es el empleo de materias primas renovables. Como se indicó anteriormente, con este requisito, la biomasa y el dióxido de carbono son las únicas fuentes de carbono disponibles, siendo esta última la que ofrece mayores dificultades.

En principio, con las distintas tecnologías de transformación de CO_2 , se puede obtener una amplia gama de productos químicos y combustibles, además de contribuir a mitigar su emisión a la atmósfera, figura 7. Sin embargo, es preciso superar varios desafíos (actividad, selectividad, resistencia a la desactivación, consumo de energía y coste) que dificultan su comercialización.

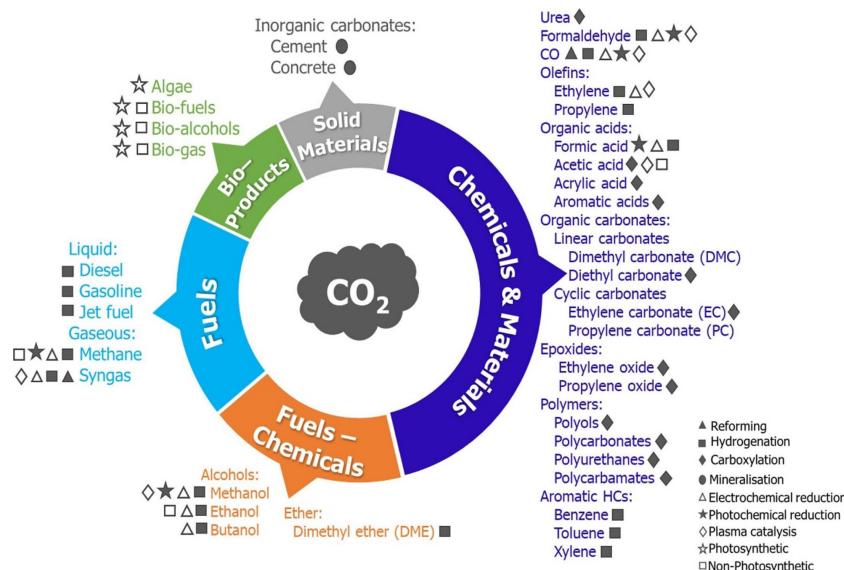


Figura 7. Productos que pueden obtenerse por transformación de dióxido de carbono (reimpreso con permiso de Kamkeng et al., 2021, Copyright 2021, Elsevier).

Lograr una conversión de CO_2 elevada sigue siendo un reto para la mayoría de las tecnologías, debido a la estabilidad termodinámica de los enlaces carbono-oxígeno y a la rápida

desactivación del catalizador. Se ha descrito en la literatura conversiones del orden del 60% en procesos de reformado, hidrogenación o carboxilación, pero estos valores se han conseguido a presiones y temperaturas elevadas, utilizando catalizadores de coste elevado y baja disponibilidad. Es preciso encontrar catalizadores más activos y estables, y, además, que puedan operar en condiciones más suaves y con menores costes.

Otra característica de los catalizadores que debe mejorarse es la selectividad, propiedad responsable de los productos formados en el proceso. En el caso de la hidrogenación de dióxido de carbono, se consiguen valores razonables de la selectividad a metanol, pero son pequeños a otros productos de interés como ácido fórmico y éter metílico. Tampoco la síntesis de la mayoría de los ácidos orgánicos mediante carboxilación da resultados satisfactorios (Kamkeng et al., 2021).

3. INSTALACIÓN INDUSTRIAL

La industria química, cuando alcanzó su madurez en la segunda mitad del siglo XX, disminuía los costes de producción mediante el diseño y construcción de plantas cada vez más grandes, figura 8. A partir de la década de los setenta, la regulación ambiental se hizo más estricta y los recursos energéticos fueron cada vez más escasos y costosos. Todo ello creó un nuevo marco de actuación que estimuló un cambio en el diseño de las instalaciones.



Figura 8. Ilustración de una visita escolar a una planta química mostrando que “somos grandes porque somos grandes” (reimpreso con permiso de Stankiewicz & Moulijn, 2002, Copyright 2002, American Chemical Society).

Para llevar a cabo un proceso químico se necesita aportar la energía que permite operar en las condiciones que requiere cada una de las distintas etapas que lo configuran. Estos requerimientos energéticos hacen que el sector químico consuma casi el 30% de la energía utilizada en todos los sectores industriales (Kiss y Smith, 2020).

Poco a poco, las instalaciones químicas se fueron esforzando por minimizar las emisiones y el consumo de materias primas, por reciclar los materiales que forman parte del producto final y por hacer un uso extensivo de los métodos de recuperación energética.

Ideadas en la primera mitad del siglo XX, las operaciones unitarias han sido las herramientas empleadas para concebir y diseñar los procesos químicos en las últimas décadas. Su

advenimiento y longevidad pueden justificarse por la necesidad que existía de disponer de instrumentos conceptuales para abordar las actividades de la industria química. Además, desde que comenzaron a utilizarse impulsaron el desarrollo de cálculos rápidos, en una época en la que los recursos computacionales eran escasos y costosos.

El concepto de operación unitaria permitió realizar el diseño de la planta descomponiendo el problema general en un conjunto de problemas individuales, correspondientes a procesos de reacción y de separación. Este procedimiento ha sido muy adecuado para lograr que la funcionalidad de la instalación cumpliera con el resultado deseado en términos de producción y calidad de producto.

A pesar del éxito en innumerables realizaciones, este planteamiento de diseño no considera opciones en las que se acoplan varias operaciones o se integran diferentes funciones. Con el fin de concebir, valorar y poder incorporar desarrollos innovadores en ingeniería de reacciones, ingeniería de materiales o en operaciones de separación, es necesario ampliar las opciones de diseño del proceso.

Cualquier desarrollo de la ingeniería química que conduzca a una tecnología más pequeña, más limpia, más segura y con mayor eficiencia energética, o que combine varias operaciones en un solo equipo o en un número menor de dispositivos, permite plantear procesos capaces de reducir las huellas ambientales y las necesidades de materiales y de materias primas, en comparación con procesos convencionales equivalentes, figura 9.

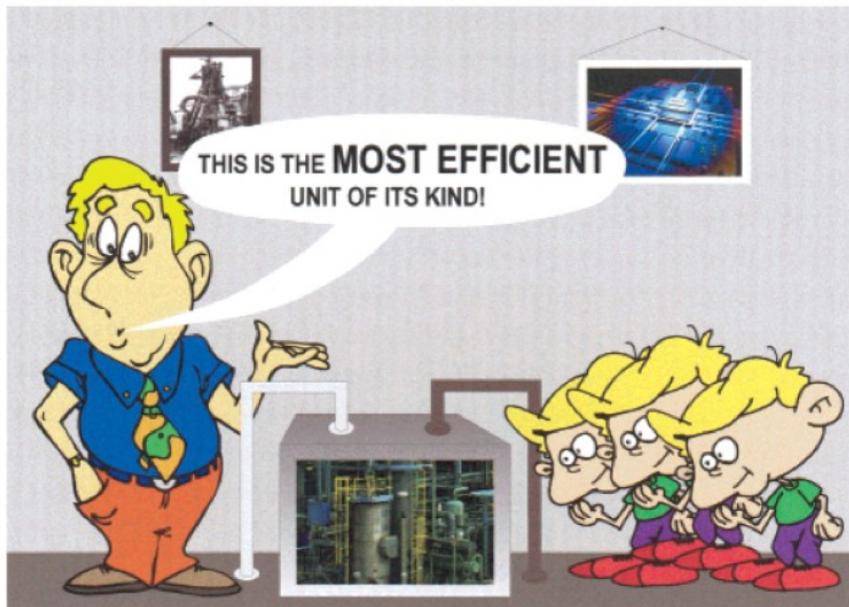


Figura 9. Ilustración de una visita escolar a una planta química mostrando que “somos geniales porque somos eficientes” (reimpreso con permiso de Stankiewicz & Moulijn, 2002, Copyright 2002, American Chemical Society).

También se puede reducir el consumo de energía y el coste de los procesos químicos, utilizando la sinergia entre fenómenos multifuncionales en diferentes escalas y aumentando las velocidades de transferencia de materia, de energía y de cantidad de movimiento (Arastoopour, 2019).

Durante las últimas décadas, la industria química ha hecho un gran esfuerzo para mejorar la eficiencia energética logrando reducir su consumo por unidad de producción. Afortunadamente, la intensidad energética (energía utilizada por unidad de producción) en la industria química disminuyó casi un 60% en el periodo 1990-2015. Estos logros son encomiables, pero aún queda espacio para mejorar el uso de la energía en esta industria. Por ejemplo, aumentando la recuperación y valorización del calor residual, y modificando o sustituyendo los procesos de destilación, que son responsables de casi la mitad de la energía utilizada en la industria química (Kiss, 2019).

Siguiendo dos principios básicos de diseño, integración sinérgica de tareas de proceso e intensificación focalizada de los procesos de transporte, se pueden diseñar instalaciones químicas en las que se utilicen equipos más pequeños, se logren mayores rendimientos en los procesos, disminuya el consumo de materias primas y la generación de residuos y, también, en las que disminuya la cantidad de productos químicos contenidos en los equipos de proceso y en los tanques de almacenamiento. En definitiva, procesos más sostenibles.

La optimización de las fuerzas impulsoras en las distintas escalas y el aumento del área de la superficie específica sobre la que actúan, conduce a procesos que, al ser más eficientes, necesitan menor cantidad de materiales y equipos más pequeños. Por ejemplo, se pueden emplear fuerzas impulsoras no convencionales en diferentes equipos, como lechos empacados giratorios o procesos de mezcla ultrasónica, entre otros.

Combinando varias tareas de un proceso en un único equipo multitarea, es decir, aprovechando los efectos sinérgicos de los procesos parciales, se puede aumentar la eficiencia que se consigue con una configuración en la que cada tarea se realiza de manera independiente. Los reactores de membrana, los procesos de reacción mejorados por la adsorción y la destilación reactiva son algunos ejemplos que se basan en la combinación de tareas o de equipos en una sola unidad.

A parte de los procedimientos anteriores, se ha propuesto también: a) aprovechar el comportamiento de nuevos materiales (líquidos iónicos para procesos de reacción y de separación); b) modificar operaciones convencionales (lechos de relleno giratorios); y c) utilizar nuevos procedimientos de operación (operaciones periódicas y operaciones dinámicas en lugar de operaciones estáticas).

3.1 Reactor químico

Tanto la eficiencia en términos de átomos, masa y energía, como la rentabilidad del proceso dependen en gran medida de una selección adecuada de la transformación química, del catalizador y del tipo de reactor. Aunque el reactor sólo representa entre el 5% y el 15% de los costes de inversión y de operación de la planta, es el equipo que condiciona distintas unidades de proceso, anteriores y posteriores, y por ello los costes y la eficiencia de toda la instalación.

Para mejorar la tecnología de los reactores, la Ingeniería de la Reacción Química se ha centrado en mejorar las propiedades de transporte, integrar operaciones unitarias en un solo equipo y utilizar fluidos de proceso y fuentes de energía no convencionales, figura 10.



Figura 10. Los cuatro principios de intensificación de procesos y ejemplos de aplicación a reactores químicos (adaptado de Haase et al., 2022).

En el cambio de la estructura de un reactor convencional están implicados el catalizador, la forma y las dimensiones del equipo. La sinergia entre la reacción química y el proceso de separación conduce a plantas más compactas y económicas. El uso de fluidos alternativos permite modificar la distribución de productos en redes de reacciones. Finalmente, con la utilización de otras fuentes de energía se pretende optimizar la transferencia de materia y de energía mediante sistemas de calentamiento y de mezcla más eficientes.

La eficiencia de los procesos se maximiza si se consigue que la velocidad a la que transcurren esté determinada por la reacción química, evitando limitaciones debidas a fenómenos de transporte o de transferencia. Una manera de alcanzar este objetivo consiste en operar a escalas espaciales más pequeñas que en los procesos clásicos, aunque para lograr una producción elevada sea necesario aumentar el número de unidades. Por otra parte, al ser más pequeñas las

dimensiones del equipo, se puede lograr que los reactivos que se alimentan al reactor evolucionen en las mismas condiciones durante la operación.

Cuando todas las moléculas están sometidas a la misma historia durante el proceso de tratamiento, se logra un producto final uniforme y una reducción de residuos. En reacciones complejas, la miniaturización de los reactores permite lograr rendimientos superiores a los que se obtienen en reactores de gran tamaño. Una consecuencia importante de la reducción de residuos, aparte del mayor rendimiento de la transformación, es la menor complejidad de la etapa de separación.

Además de reducir el consumo de materias primas y de energía y de mejorar la calidad de los productos finales, el uso de micro y minireactores, en lugar de los dispositivos convencionales, tiene una serie de ventajas a la hora de desarrollar procesos (Tian et al., 2018).

Debido a su tamaño, se reduce significativamente la cantidad de material que contiene el equipo, lo que implica una operación más segura, y se necesita menos espacio para la planta de fabricación.

Estos equipos se adaptan fácilmente a las condiciones que requiere una determinada transformación química. Una consecuencia de esta flexibilidad es el elevado número de diferentes reacciones que pueden efectuarse en estos reactores. Cuando no es viable económicamente un reactor diferente para cada una de las reacciones, se pueden diseñar unos pocos tipos de microrreactores modulares para adaptarlos a procesos de producción específicos.

Entre las principales aplicaciones de los microrreactores destacan la obtención de productos químicos peligrosos y la sustitución de reactores discontinuos y semicontinuos en la industria de química fina y en la farmacéutica.

En las reacciones catalizadas por un sólido, los reactores estructurados pueden desplazar a los convencionales de lecho fijo en algunos procesos. Los reactores catalíticos de estructura monolítica logran una distribución uniforme del flujo, menor pérdida de carga, mayor relación superficie/volumen y en consecuencia, mayor velocidad de transferencia de materia (Roy et al., 2004).

Los monolitos encontraron sus primeras aplicaciones como convertidores catalíticos en la reducción de las emisiones de los gases de escape procedentes de los motores de gasolina. Posteriormente se ha explorado el empleo de estos reactores para reacciones multifásicas rápidas, controladas por la transferencia de materia. Por ejemplo, hidrogenación de α -metilestireno. Sin embargo, para su implantación industrial en un mayor número de procesos, es necesario disponer de materiales adecuados con los que fabricar monolitos de menor coste y con mayor capacidad de carga de catalizador.

Con el fin de aumentar el rendimiento y disminuir la cantidad de residuos se han propuesto configuraciones del reactor y modos de efectuar la reacción química adaptadas a las características del proceso particular.

Mediante los reactores de flujo oscilatorio (OFR) se logra una buena mezcla y altas velocidades de transferencia sin necesidad de agitación mecánica. Estos equipos se basan en los principios generales establecidos hacia 1935 para procesos de extracción. Mientras que la industria nuclear aprovechaba sus beneficios en columnas de relleno pulsadas, las aplicaciones en química no aparecieron hasta finales del siglo XX.

Colocando deflectores perpendiculares a la dirección del flujo en un reactor tubular con alimentación variable, se dispone de un reactor de flujo oscilatorio. Al incidir el flujo en los deflectores, se forman vórtices para producir una mezcla eficaz y uniforme que se aproxima a un comportamiento de flujo pistón al aumentar la frecuencia de oscilación. Estos equipos son adecuados en la síntesis de productos químicos, cuando alguno de los componentes de la mezcla es sensible al flujo turbulento, como ocurre cuando intervienen enzimas, proteínas o cristales, y cuando se debe lograr diferentes grados de mezcla sin necesidad de realizar modificaciones en la estructura o cambios de la alimentación (McDonough et al., 2015).

También pueden esperarse algunos beneficios cuando se realiza una operación dinámica, en lugar de la convencional en estado estacionario. Para lograr este funcionamiento dinámico se puede realizar un cambio periódico en la concentración de la alimentación, en el caudal de alimentación, en la dirección del flujo y en la temperatura. En el reactor de flujo inverso (RFR) se cambia periódicamente la dirección del flujo. Primero se introduce la alimentación por un extremo y luego, después de un tiempo de reacción, la entrada se convierte en salida, y la salida en entrada, figura 11.

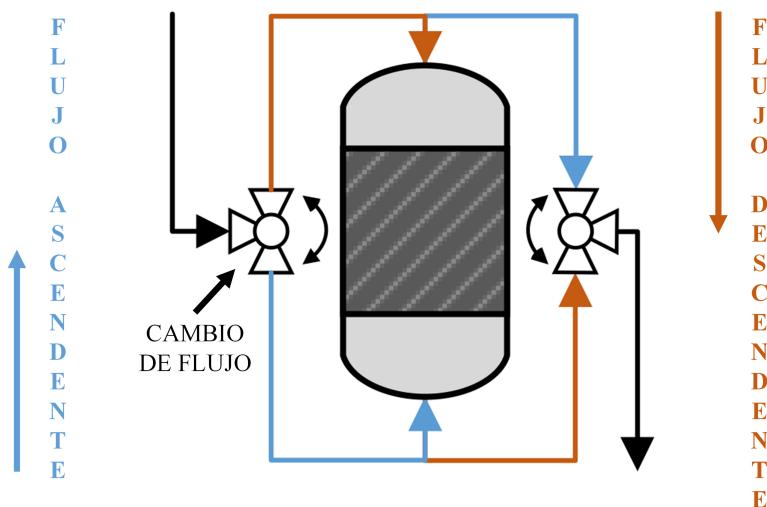


Figura 11. Reactor de flujo reverso. (adaptado de Haase et al., 2022).

Este modo de operar, que se repite periódicamente, previene la aparición de puntos calientes, con la consiguiente mejora de la estabilidad del catalizador, y evita la necesidad de equipos destinados a precalentar la alimentación o enfriar los productos. Los ciclos simétricos, la misma reacción en ambos sentidos, se utilizan en reacciones levemente exotérmicas, mientras

que los ciclos asimétricos, la reacción cambia con la dirección, se utilizan para alternar una reacción exotérmica con otra endotérmica (Marin et al., 2019).

Se han descrito otras aplicaciones industriales de nuevos diseños de reactores que aprovechan las ventajas de la intensificación de procesos. Entre ellas se puede destacar el acoplamiento, dentro del reactor, de la reacción química y de la transferencia de energía. Lummus/UOP ha desarrollado un reactor para obtener estireno que combina la deshidrogenación de etilbenceno, reacción endotérmica, con la combustión de hidrógeno, exotérmica, para disminuir el consumo total de energía (Dautzenberg, 2004). Además, al disminuir la concentración de hidrógeno en el reactor disminuye la velocidad de la reacción inversa, dando lugar a conversiones por paso del 80% frente al 69% en el reactor convencional.

La calefacción por microondas también permite intensificar los procesos efectuados en reactores multifásicos y, además, utilizar electricidad procedente de fuentes de energía renovables. En los reactores de microondas, a diferencia de los convencionales, se produce un calentamiento selectivo de una de las fases frente a las otras, lo que da lugar a un gradiente de temperatura. Por ejemplo, en caso de monolitos se logra una temperatura uniforme en la fase sólida pero diferente a la temperatura de la fase que circula por los canales. Con esta alternativa a la gran variedad de reactores multifásicos que se utilizan en la industria, se pueden lograr ventajas potenciales como aumentar el rendimiento y selectividad, disminuir el tiempo necesario para realizar la transformación, utilizar sistemas modulares y operar de manera más segura (Goyal, 2022).

3.2. Operaciones de separación

Es indudable que la separación de sustancias químicas ha desempeñado un importante papel en nuestro modo de vida. A lo largo de la historia se encuentran ejemplos que muestran la importancia que han tenido estos procesos, separación y purificación de los metales de la tierra, producción de sal a partir del agua de mar, obtención de alcohol por destilación o de tintes procedentes de materia vegetal.

El objetivo de la separación es lograr la purificación o el enriquecimiento de una o más sustancias a partir de las que constituyen una mezcla. Aunque la escala de las plantas químicas ha ido aumentando a lo largo de los años, muchos métodos antiguos de separación, como destilación, absorción, adsorción, extracción líquido-líquido o cristalización, se han adaptado a los requerimientos económicos y de tamaño de las instalaciones modernas.

La destilación se encuentra entre las operaciones más antiguas de la industria química y sigue siendo ampliamente utilizada por su sencillez y eficacia. Las tecnologías de separación basadas en destilación representan casi el 50% de los procesos de separación industrial (Yang et al., 2020). Sin embargo, tiene inconvenientes importantes como la elevada inversión (tamaño y complejidad del equipo) y los grandes costes de explotación (baja eficiencia energética).

Un ejemplo de la relevancia de las tecnologías de separación es la industria petrolera, figura 12. En las refinerías se utilizan conjuntos de grandes columnas de destilación para separar

los componentes del crudo de petróleo en un gran número de productos destinados al consumo o a su transformación en la industria petroquímica.



Figura 12. Refinería de petróleo.

La materia prima está formada por una mezcla muy compleja de hidrocarburos, compuestos de carbono e hidrógeno, que es preciso separar para disponer de los productos intermedios con la pureza necesaria, a partir de los que, mediante transformaciones posteriores, obtener los productos finales. A la dificultad que supone la separación de un gran número de componentes, se añade la similitud de propiedades de algunos hidrocarburos que constituyen la mezcla y que es preciso separar del producto para lograr la calidad que exige su aplicación. Por ejemplo, el etano del etileno, isómeros aromáticos, etc.

A pesar de sus inconvenientes, la destilación es una tecnología de separación imprescindible para resolver estos problemas y sigue siendo el método de separación más utilizado a escala industrial, con más de 40.000 columnas en funcionamiento.

En la destilación se utiliza energía de alta calidad (generalmente vapor de agua) para vaporizar la alimentación en la caldera. El vapor formado se transforma en líquido en el condensador y una parte de este líquido se devuelve a la columna. La mezcla de corrientes que tiene lugar en el equipo y las grandes diferencias de temperatura entre la caldera y el condensador, son responsables del elevado consumo de energía de los procesos de destilación. Aunque la mayor parte del calor aportado se recupera, es difícil utilizarlo a causa de la baja temperatura del fluido.

Puede considerarse que la destilación funciona como un motor térmico de bajo rendimiento. Se estima que su eficiencia termodinámica oscila entre el 18% en la separación de los componentes del aire, el 12% en el fraccionamiento del crudo, y sólo el 5% en la separación de hidrocarburos de dos y tres átomos de carbono (Kiss y Smith, 2020).

Se han realizado grandes esfuerzos para buscar alternativas a los procesos de destilación. Sin embargo, las tecnologías de separación en función de las propiedades químicas o del tamaño de las moléculas están poco desarrolladas y muchas veces no es viable su escalado. Tanto en la industria como en el mundo académico se trabaja en el desarrollo de membranas para hacer competitivas otras formas de separar mezclas de productos químicos que no dependan del aporte de energía (Ortiz, 2021).

Son muchos los avances logrados con las tecnologías de separación con membranas, adsorción, absorción y extracción líquido-líquido, pero la destilación conserva importantes ventajas sobre estas alternativas.

Así, por ejemplo, tiene la capacidad de operar en un amplio intervalo de rendimientos de separación, desde muy bajos hasta muy altos. Gracias a esta versatilidad, es una tecnología adecuada para separar mezclas de compuestos con muy diferentes concentraciones y, también, permite obtener productos de elevada pureza.

Es previsible que la destilación continúe siendo una operación clave, con el inconveniente del gran consumo de energía y de la elevada emisión de gases de efecto invernadero si se utilizan combustibles fósiles. Por ello, el aumento de su eficiencia energética es un objetivo crucial en todas las instalaciones químicas que utilizan esta técnica de separación. En los últimos años se han publicado muchos artículos que describen el diseño de diferentes tipos de columnas de destilación y modos de operación con los que aumentar su eficiencia energética (Schack et al., 2020).

Entre los procedimientos propuestos para mejorar la destilación, los más prometedores son los que tratan de aprovechar los efectos sinérgicos de la integración de funciones y pasos en una sola unidad. Las columnas con pared divisoria (DWC), la destilación reactiva (RD), la destilación cíclica catalítica son algunos ejemplos de integración funcional.

En el camino hacia la sostenibilidad, las tecnologías de separación deben enfrentarse a importantes retos, de los que se pueden destacar los siguientes procesos: separar hidrocarburos de petróleo, alcanos de alquenos, derivados del benceno, dióxido de carbono de emisiones diluidas y distintos metales de tierras raras (Sholl et al., 2016). Los tres primeros procesos corresponden a la separación de productos hidrocarbonados para la industria petroquímica.

Si se desarrollan métodos de separación basados en membranas, u otros métodos no térmicos, se puede lograr un aumento de hasta diez veces la eficiencia de los basados en el aporte de calor, debido al gran número de moléculas complejas en el crudo, algunas con elevadas viscosidades, y a la presencia de contaminantes, como azufre, níquel o mercurio.

La fabricación de plásticos como polietileno y polipropileno se realiza por polimerización de las correspondientes olefinas. Para separar industrialmente etano y etileno se utiliza la destilación criogénica a alta presión en la que se alcanzan temperaturas de unos -160 °C, y esta operación necesita el 0,3 % del consumo energético global (Sholl et al., 2016). Se están desarrollando membranas de carbono para separar parafinas y olefinas a temperatura ambiente y presiones inferiores a 10 bar. La superficie de membranas que se necesitaría para la implantación del proceso es del orden del millón de metros cuadrados. Además de métodos de fabricación apropiados para satisfacer la demanda potencial, es necesario mejorar las propiedades de los materiales para aumentar la selectividad de la separación y alcanzar la calidad requerida en proceso de polimerización.

A partir de hidrocarburos aromáticos como benceno, tolueno, etilbenceno y los isómeros del xileno, se obtienen fibras, plásticos, disolventes, etc. La energía necesaria para la separación convencional de estos productos, con la elevada pureza que requieren sus aplicaciones, puede disminuirse si se logra implantar métodos basados en las propiedades moleculares.

Las centrales eléctricas que utilizan combustibles fósiles tienen una gran contribución a las emisiones antropogénicas de dióxido de carbono. El gas emitido por estas plantas de energía, cuando la combustión es completa, contiene aproximadamente 20% de CO₂, 5% de oxígeno, menos de 1% de compuestos de azufre, gran cantidad de vapor de agua y el nitrógeno procedente del aire de combustión.

Se han aplicado los métodos tradicionales, absorción, adsorción química y separación con membranas, para capturar y separar el CO₂ contenido en estas emisiones, pero no son viables todavía para las centrales eléctricas porque tienen un elevado coste, una baja eficiencia y originan, entre otros, problemas adicionales de contaminación (Mondal et al., 2012).

Por ejemplo, la monoetanolamina reacciona fácilmente con dióxido de carbono por lo que puede considerarse un líquido adecuado para la absorción. Sin embargo, es necesario elevar la temperatura para liberar el CO₂ absorbido, lo que implica un gran consumo de energía. Se deben desarrollar métodos más baratos y con mínimos requerimientos de energía (Vadillo et al., 2021).

El cuarto reto destacado corresponde a la separación selectiva de metales que aparecen mezclados en las rocas de determinados yacimientos. En la tabla periódica de los elementos, 17 de ellos, los 15 lantánidos, el itrio y el escandio, se denominan colectivamente, debido a la semejanza de sus propiedades químicas, elementos de tierras raras. El principal problema en la producción económica de tierras raras no es la disponibilidad, es la dificultad de la separación. A pesar de su nombre, la mayoría de estos elementos abundan en la corteza terrestre más que el oro, la plata, el platino y el mercurio. Sin embargo, las tierras raras tienen características singulares que dificultan su aprovechamiento. Se encuentran en cantidades muy pequeñas tanto en los minerales (oxalatos y cloruros) como en los recursos secundarios, aparecen mezclados y debido a la similitud de las propiedades físicas y químicas de los elementos adyacentes, es difícil su separación (Liu & Chen, 2021).

Desde la década de los años noventa, las tierras raras han experimentado un rápido desarrollo en los campos de los materiales inorgánicos, la petroquímica y la electrónica, figura 13. Como recurso estratégico, se han convertido en materias primas indispensables en los ámbitos de la defensa nacional, la energía y la agricultura. Las aplicaciones industriales imponen grandes exigencias a la pureza de los elementos individuales por lo que se requieren complejos procesos de purificación.

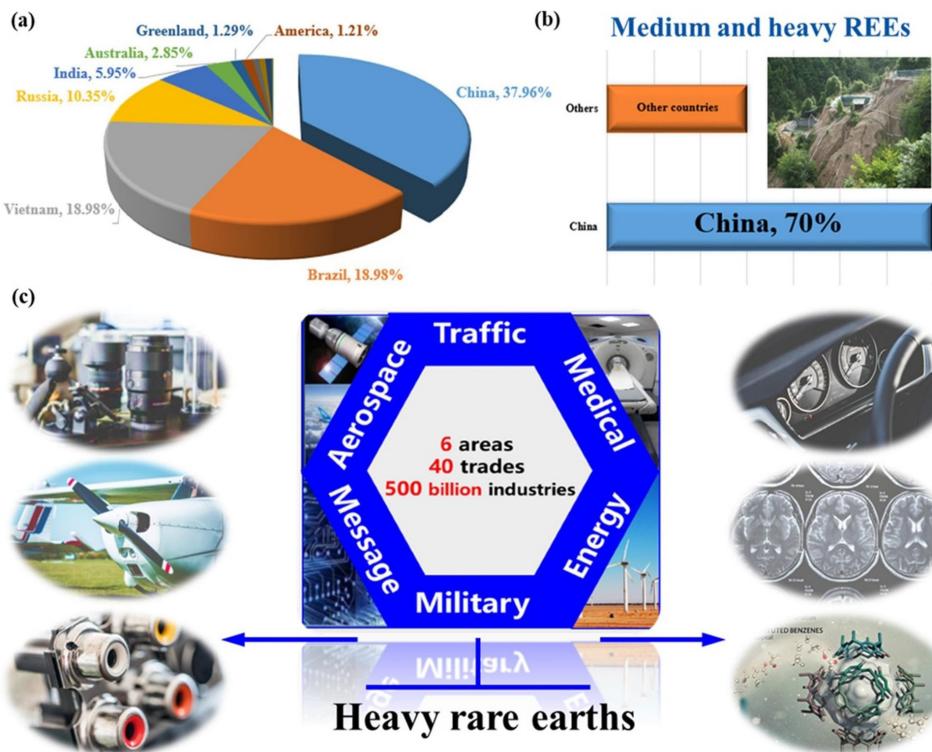


Figura 13. Tierras raras. a) Estimación de la distribución global en 2020. b) Distribución de los elementos medios y pesados de tierras raras. c) Aplicaciones de los elementos pesados de las tierras raras (reimpreso con permiso de Liu & Chen, 2021, Copyright 2021, Elsevier).

En la actualidad, sigue siendo una tarea urgente desarrollar tecnologías y materiales de separación de tierras raras que sean eficientes, respetuosas con el medio ambiente y aptas para la producción industrial. Los métodos comúnmente utilizados incluyen la precipitación química, el intercambio iónico, la extracción con solventes, la separación por membrana, la adsorción, etc. Todavía existe un gran potencial para mejorar la tecnología de separación de tierras raras y aumentar la eficiencia de separación (Chen et al., 2022).

3.3. Operaciones integradas de reacción y separación

Cuando la reacción química está limitada por el equilibrio, la conversión de los reactivos es pequeña y debe separarse el producto deseado de las sustancias que forman la mezcla final del proceso. Para lograr la transformación completa de los reactivos y el grado de pureza exigido al producto, se necesitan equipos de separación que consumen mucha energía, reactores de mayor tamaño o temperaturas de operación elevadas.

Eliminando el producto de la reacción limitada por el equilibrio a medida que se forma, se desplaza la transformación hacia adelante, principio de Le Châtelier, y el resultado es una conversión de los reactivos superior a la que se obtendría sin este desplazamiento. La combinación de reacción y separación en una sola unidad permite lograr conversiones superiores a las de “equilibrio”. Estos equipos multifuncionales permiten aprovechar los efectos sinérgicos de ambas operaciones (Tian et al., 2018), figura 14.

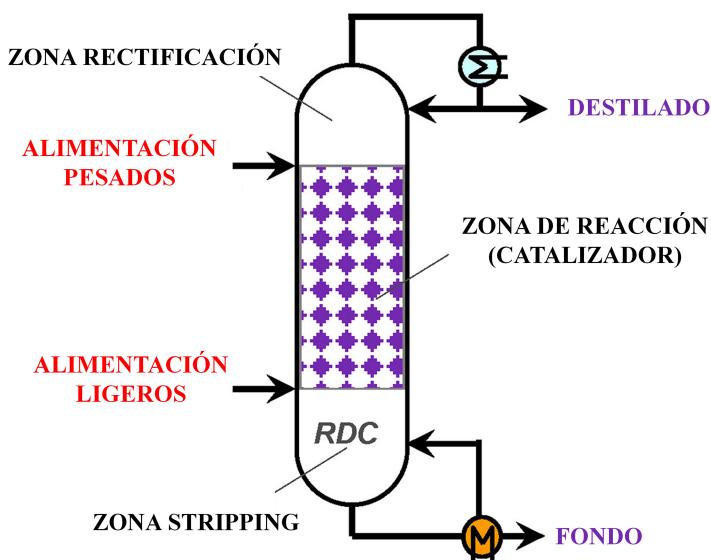


Figura 14. Configuración de una columna de destilación reactiva (adaptado de Kiss & Smith, 2020).

Mediante la destilación reactiva se efectúan simultáneamente ambos procesos, reacción y destilación. La reacción tiene lugar en la fase líquida y el producto de reacción se elimina según se va formando mediante vaporización. Estos equipos permiten llevar a cabo tanto reacciones catalíticas, homogéneas y heterogéneas, como reacciones sin catalizar.

Además de la reducción de la inversión, debido a la combinación de dos operaciones en una sola unidad, la destilación reactiva es un procedimiento muy atractivo para facilitar la solución de problemas que se presentan en algunos procesos de fabricación (Harmsen, 2007).

La recuperación de amoníaco en el proceso de fabricación de sosa por el método Solvay, en los años posteriores a 1860, se considera la primera aplicación comercial del concepto de

destilación reactiva. Sin embargo, la aplicación generalizada de esta tecnología comenzó a partir de 1980 para dar respuesta a la necesidad de sustituir los aditivos de plomo a las gasolinas por etil terc-butíl éter, figura 15. Se han descrito más de 150 aplicaciones de la tecnología de destilación reactiva que han tenido éxito en la industria del petróleo y se han registrado más de mil patentes que muestran el interés de la industria química por este proceso que integra dos operaciones.

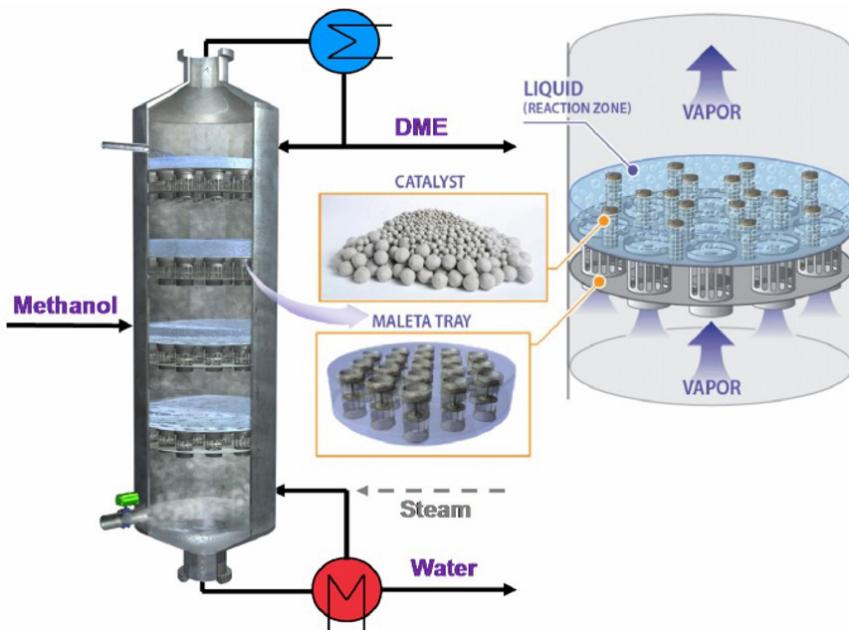


Figura 15. Proceso de obtención de éter dietílico mediante una columna de destilación reactiva (reimpreso de Kiss, 2019. Acceso Abierto, 2019, Springer).

En las reacciones exotérmicas, se puede aprovechar el calor de reacción para vaporizar la fase líquida, evitando el aporte externo de energía. Como la máxima temperatura de operación está limitada por el punto de ebullición de la mezcla, no se forman puntos calientes en las reacciones catalizadas por sólidos. Además, colocando los catalizadores en una zona más elevada que la que ocupa el plato de alimentación, se evita su envenenamiento por las posibles impurezas de la corriente a procesar.

Cuando el punto de ebullición del producto intermedio de una reacción en serie es menor que el de los reactantes, se puede aumentar la selectividad mediante un proceso de destilación reactiva que lo separa a medida que se forma.

Otra aplicación de las ventajas que se logran al efectuar en un mismo equipo estas dos operaciones es la eliminación de impurezas por transformación química, figura 16.

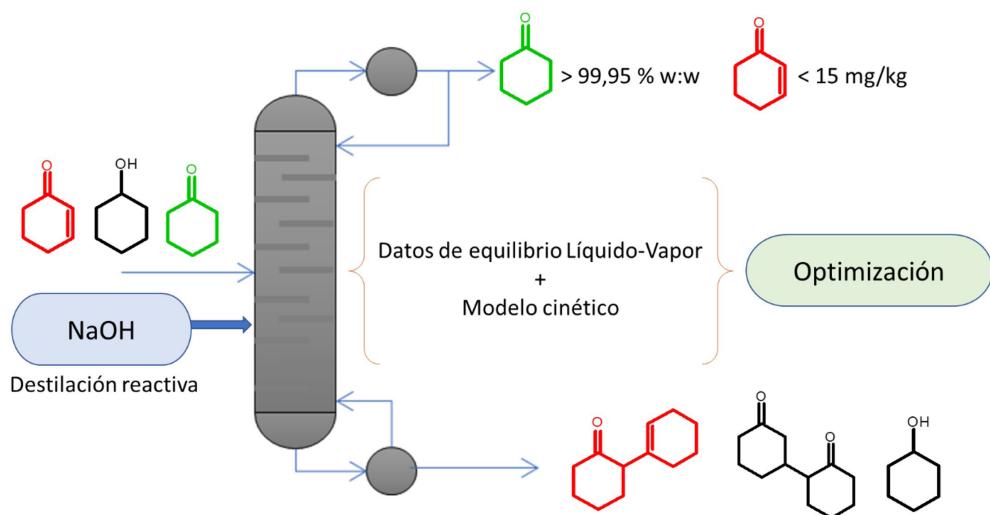


Figura 16. Columna de destilación reactiva para eliminar impurezas insaturadas de la ciclohexanona (adaptado de Lorenzo et al., 2018).

En algunos procesos aparecen impurezas cuyos puntos de ebullición son muy similares a los de los productos. Es preciso realizar una separación posterior; separación que suele implicar más equipos y consumo adicional de energía. Seleccionada una reacción química apropiada, se puede diseñar un proceso de destilación reactiva para transformar estas impurezas en productos pesados que salen por el fondo de la torre, y evitar así separaciones posteriores (Lorenzo et al., 2018).

Además de la destilación, pueden combinarse otros métodos de separación, como la adsorción y la tecnología de membranas, con la reacción química.

Se ha investigado la aplicación de la adsorción reactiva a procesos de oxidación y de deshidrogenación de hidrocarburos, reformado con vapor, etc. Aprovechar las ventajas de combinar adsorción y reacción en un solo equipo depende de la disponibilidad de materiales funcionales que reúnan las propiedades que demanda cada uno de los procesos (Sharma, 2013). Estos materiales deben aportar gran selectividad en la separación, elevada actividad catalítica para la transformación, ambas operaciones a la misma temperatura, y mantener estable su comportamiento en las condiciones de operación de cada uno de los ciclos, adsorción/desorción.

A los adsorbentes empleados en los equipos de separación cromatográfica se puede insertar actividad catalítica para disponer de un sistema en el que se realiza simultáneamente la reacción química y la separación de componentes de la mezcla. Estos equipos, denominados reactores cromatográficos, constituyen una buena alternativa a la destilación reactiva cuando los productos a separar no son volátiles o se descomponen al aumentar la temperatura. Sustancias con estas características se presentan en muchas transformaciones que se realizan en la industria farmacéutica y en los procesos de química fina.

También se pueden utilizar membranas para aumentar el rendimiento de los procesos, integrándolas con la operación de reacción y configurar este nuevo tipo de reactor (Qing et al., 2019). La separación de fases que se logra al interponer una membrana permite mejorar el proceso de transformación de los reactivos en los productos. A través de la membrana se puede realizar la adición de reactivos al medio de reacción, la extracción de productos formados –de manera selectiva o no selectiva–, o retener el catalizador.

En las reacciones de esterificación se elimina continuamente el agua por permeación de vapor a través de la membrana (pervaporación), con el fin de desplazar el equilibrio y lograr conversiones completas de los reactivos.

La aplicación de esta tecnología a gran escala está condicionada por la disponibilidad de materiales para construir membranas selectivas, que puedan soportar las altas temperaturas de funcionamiento que se requieren para la reacción química y que eviten la formación de coque y de incrustaciones.

4. BUSCANDO EN EL HORIZONTE

A partir de la década de los cincuenta, se produce una rápida aceleración de la actividad humana que continua hasta la actualidad. Este periodo se caracteriza por los desafíos que surgen como consecuencia del papel dominante de las personas en la configuración del entorno planetario, incluidas las tasas crecientes de emisiones de dióxido de carbono y el aumento del nivel del mar, los aumentos insostenibles en el flujo de compuestos de nitrógeno y de fósforo, la extinción de especies o la transformación de los ecosistemas por deforestación y por nuestro modelo de desarrollo.

Para dar respuesta a estos desafíos, han surgido varias agendas que tratan de poner de manifiesto la necesidad y las formas de reducir y mitigar los impactos antropogénicos adversos que emergen a nivel local y global. El desarrollo sostenible es ahora una prioridad general para muchos gobiernos, instituciones intergubernamentales, empresas, laboratorios de investigación y universidades. Estas agendas están orientadas a políticas, pero requieren aportaciones fundamentales del sistema ciencia/tecnología/innovación en cada etapa, desde reconocer y definir el problema, hasta establecer medios de detección, monitorear indicadores clave y presentar soluciones viables en diferentes escalas de tiempo.

En los últimos años se ha creado un campo científico de sostenibilidad en el que se integran los planteamientos y desarrollos procedentes de las ciencias sociales, de las ciencias de la naturaleza y de la ingeniería. El Marco de Límites Planetarios y los Objetivos de Desarrollo Sostenible, son los dos marcos de sostenibilidad surgidos del nuevo campo científico, caracterizados por su dependencia del comportamiento molecular.

El flujo de materiales y energía, que permite satisfacer las necesidades de la sociedad, es un elemento poco visible, pero clave en ambos marcos y en las agendas de sostenibilidad global. La transformación de la materia y la síntesis de productos son objetivos fundamentales de la química por lo que la práctica de esta ciencia tiene un gran efecto en la sostenibilidad.

La industria de procesos químicos necesita tecnologías sostenibles. La “química verde” es una metodología que agrupa actividades, como la prevención, reducción, reutilización, reciclaje, sustancias biodegradables, procesos seguros, limpios y eficientes en el uso de los recursos, encaminadas a lograr la sostenibilidad. Aplicando los principios de la “química verde” se obtienen productos sostenibles (Colberg et al., 2022).

A escala molecular se pueden modificar las rutas empleadas en la obtención de productos, la cinética de las transformaciones químicas y la estructura topológica de los soportes del catalizador (estructuras selectivas de forma, superficies funcionalizadas, distribuciones optimizadas de radios de poros y conectividades de poros).

La conversión de los reactivos en productos debe realizarse en reactores cuyo comportamiento permita que todas las moléculas estén sometidas a las mismas condiciones de operación. Nuevos tipos de reactores, como los microreactores, permiten controlar con precisión las condiciones locales y aumentar el rendimiento y la selectividad. Con estos equipos se pretende: a) la optimización de la mezcla para lograr que la estequiometría, en el tiempo y en

el espacio, sea la correcta; b) el intercambio de calor al proceso para que no haya un aporte de energía superior al necesario; y c) la distribución de tiempos de residencia para evitar que las moléculas evolucionen a distinta concentración y temperatura.

Al maximizar las fuerzas impulsoras a todas las escalas y las áreas de las superficies específicas sobre las que actúan, se logra aumentar la velocidad del proceso. Por ejemplo, la velocidad de transferencia de materia es más elevada cuando se acorta la distancia de los procesos difusionales y se optimizan las estructuras porosas para facilitar el transporte.

También pueden aprovecharse los efectos sinérgicos de los procesos parciales mediante dispositivos multifuncionales. Se puede aumentar el rendimiento de las reacciones controladas por el equilibrio químico, si se separan continuamente los productos de los reactivos. Así ocurre con la destilación reactiva, que combina la reacción química con la separación en una sola columna equipada con un relleno catalítico.

A pesar de sus ventajas, los nuevos desarrollos han tenido un impacto limitado debido a las dificultades que se han encontrado para su implantación. La industria basada en procesos químicos evoluciona continuamente buscando ventajas competitivas, pero se resiste a cambios radicales. Los inversores necesitan pruebas capaces de demostrar que las nuevas tecnologías son operativas y seguras. Se necesitan conocimientos para realizar el cambio de escala y experiencia en el funcionamiento de plantas piloto. La aplicación de estas tecnologías, que buscan la sostenibilidad de los procesos químicos, depende de la adecuada formación de los profesionales, químicos e ingenieros químicos, y del aporte de fondos públicos para financiar tanto la investigación de desarrollo como las plantas de demostración que expongan el comportamiento de las nuevas instalaciones.

Hace un tercio de siglo, a principios de los noventa, la prevención de la contaminación tenía una presencia limitada en la educación en ingeniería química. Sin embargo, la práctica industrial estaba cambiando, impulsada por la legislación y los crecientes costes de la gestión de residuos. En estos años, fue surgiendo una creciente comunidad de investigadores universitarios que desarrollaban innovaciones en química verde e ingeniería verde y se esforzaban por incorporar los nuevos principios y herramientas en los cursos que impartían.

La ingeniería para la sostenibilidad se ha incorporado a los planes de estudio siguiendo una evolución similar a la que ha seguido la educación en ingeniería química.

La ingeniería química nació a finales del siglo XIX como un campo de la química aplicada o química industrial. Los primeros ingenieros químicos estudiaban la tecnología de instalaciones industriales. Aprendieron casi exclusivamente estudiando procesos químicos particulares, es decir, estudio de casos.

Años después, en la década de los años veinte, se puso de manifiesto que la mayoría de los procesos químicos tenían operaciones unitarias comunes. Los ingenieros químicos comenzaron a estudiar el diseño de reactores, columnas de destilación y otras operaciones unitarias, en lugar de procesos específicos.

En los últimos 50 años se han desarrollado herramientas matemáticas sofisticadas que le sirven para modelar desde reacciones químicas, hasta termodinámica y fenómenos de transporte. Estas herramientas se aplican a distintas escalas espaciales, escala molecular (modelado de propiedades de nanomateriales), escala de operaciones unitarias, de procesos químicos y escalas globales (modelado de la química atmosférica).

Actualmente, las herramientas de ingeniería que se emplean para lograr procesos químicos sostenibles proceden de aportaciones realizadas con la metodología aplicada en cada una de estas tres etapas y, también, de otros campos ajenos a la química, como las ciencias sociales, la ecología o la industria 4.0. Dominando estas herramientas técnicas, los ingenieros pueden integrar en el diseño de las instalaciones la eficiencia en el empleo de materiales, la eficiencia energética y la reducción de emisiones. Los planes de estudio deben incorporar las distintas dimensiones del concepto de sostenibilidad para que los estudiantes puedan trabajar en las ciencias químicas de forma rentable, limpia y amigable con la sociedad.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Anastas, P. & Warner, J.C. (1998). *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press, Oxford
- Arastoopour, H. (2019). The critical contribution of chemical engineering to a pathway to sustainability. *Chemical Engineering Science*, 203, 247–258
- Boronat, M., et al. (2022). A Career in Catalysis: Avelino Corma. *ACS Catalysis*, 12, 7054–7123
- Chen, Z., Li, Z., Chen, J., Kallem, P., Banat, F. & Qiu, H. (2022). Recent advances in selective separation technologies of rare earth elements: a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(1) 107104
- Ciriminna, R., Pagliaro, M. & Luque, R. (2021). Heterogeneous catalysis under flow for the 21st century fine chemical industry. *Green Energy & Environment*, 6, 161–166
- Colberg, J., Hii, K.K. & Koenig, S. G. (2022). Importance of Green and Sustainable Chemistry in the Chemical Industry. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 10, 8239–8241
- Corma, A. (2016). Heterogeneous Catalysis: Understanding for Designing, and Designing for Applications. *Angewandte Chemie International Edition*, 55, 6112–6113
- Dautzenberg F.M. (2004). New catalyst synthesis and multifunctional reactor concepts for emerging technologies in the process industry. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, 46(3–4), 335–368
- Derry, T.K. & Williams, T.I. (1990). Historia de la tecnología. Vol.3. Desde 1750 hasta 1900 (II). Siglo XXI de España Editores S.A., Madrid
- Garba, M. D., Usman, M. U., Khan, S., Shehzad, F., Galadima, A., Ehsan, M. F., Ghanem, A. S. & Humayun, M. (2021). CO₂ towards fuels: A review of catalytic conversion of carbon dioxide to hydrocarbons. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 104756
- Goyal, H. (2022). Process intensification using microwave heated multiphase reactors. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, 178, 109026
- Haase, S., Tolvanen, P. & Russo, V. (2022). Process Intensification in Chemical Reaction Engineering. *Processes*, 10, 99
- Harmsen, G. J. (2007). Reactive distillation: The front-runner of industrial process intensification: A full review of commercial applications, research, scale-up, design and operation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 46(9), 774–780
- Jacoby, D. (2021). Tailored Catalysis for the F&F Industry. *Chimia*, 75, 634–641

- Kamkeng, A.D.N., Wang, M., Hu, J., Du, W. & Qian, F. (2021). Transformation technologies for CO₂ utilisation: Current status, challenges and future prospects. *Chemical Engineering Journal*, 409, 128138
- Kiss, A. A. (2019). Novel Catalytic Reactive Distillation Processes for a Sustainable Chemical Industry. *Topics in Catalysis*, 62, 1132–1148
- Kiss, A.A. & Smith, R. (2020). Rethinking energy use in distillation processes for a more sustainable chemical industry. *Energy*, 203, 117788
- Liu, T. & Chen, J. (2021). Extraction and separation of heavy rare earth elements: A review. *Separation and Purification Technology*, 276, 119263
- Lorenzo, D., Santos, A., Perez-Galvan, C., Triana, C., Romero, A. & Lockhart Bogle, I.D. (2018). Optimization-Based Design of a Reactive Distillation Column for the Purification Process of Cyclohexanone Using Rigorous Simulation Model and Validated Using an Experimental Packed Column. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(48), 16407–16422
- Marín, P., Díez, F.V. & Ordóñez, S. (2019). Reverse flow reactors as sustainable devices for performing exothermic reactions: Applications and engineering aspects. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, 135, 175–189
- Mondal, M. K., Balsora, H. K. & Varshney, P. (2012). Progress and trends in CO₂ capture/separation technologies: A review. *Energy*, 46, 431–441
- McDonough, J.R., Phan. A.N. & Harvey, A.P. (2015). Rapid process development using oscillatory baffled mesoreactors – A state-of-the-art review. *Chemical Engineering Journal*, 265, 110–121
- Ortiz, I. (2022). Ciencia y tecnología de membranas y los Objetivos de Desarrollo Sostenible 2030. Discurso de recepción en la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Madrid
- Papadogianakis, G., Sheldon, R.A., Murzin, D.Y. & Wu, Y. (2020). Editorial: Aqueous-phase Catalytic Conversions of Renewable Feedstocks for Sustainable Biorefineries. *Frontiers in Chemistry*, 8, Art. N° 629578
- Qing, W., Lib, X., Shao, S., Shic, X., Wang, J., Feng, Y., Zhang, W. & Zhang, W. (2019). Polymeric catalytically active membranes for reaction-separation coupling: A review. *Journal of Membrane Science*, 583, 118–138
- Roy, S., Bauer, T., Al-Dahhan, M., Lehner, P. & Turek, T. (2004). Monoliths as multiphase reactors: a review. *AICHE J.*, 50 (11), 2918–2938

- Sanders, J.P.M., Clark, J.H., Harmsenc, G.J., Heeres, H.J., Heijnend, J.J., Kerstene, S.R.A., van Swaaij, W.P.M. & Moulijn, J.A. (2012). Process intensification in the future production of base chemicals from biomass. *Chemical Engineering and Processing*, 51, 117–136
- Sharma, M., Vyas, R. K. & Singh, K. (2013). A review on reactive adsorption for potential environmental applications. *Adsorption*, 19, 161–188
- Schack, D., Jastram, A., Liesche, G. & Sundmache, K. (2020). Energy-Efficient Distillation Processes by Additional Heat Transfer Derived From the FluxMax Approach. *Frontiers in Energy Research*, 8, 134
- Sheldon, R.A. (2018a). Metrics of Green Chemistry and Sustainability: Past, Present, and Future. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 6(1), 32–48
- Sheldon, R.A. (2018b). Chemicals from Renewable Biomass: a Renaissance in Carbohydrate Chemistry. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 6, 4464–4480
- Sholl, D. S. & Lively, R. P. (2016). Seven chemical separations to change the world. *Nature*, 532, 435
- Stankiewicz, A & Moulijn, J. A. (2002). Process Intensification. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41, 1920–1924
- Stephanopoulos, G. & Reklaitis, G.V. (2011). Process systems engineering: From Solvay to modern bio- and nanotechnology. A history of development, successes and prospects for the future. *Chemical Engineering Science*, 66, 4272–4306
- Tabassum, N. et al. (2022). Heterogeneous Catalysts for Conversion of Biodiesel-Waste Glycerol into High-Added-Value Chemicals. *Catalysts*, 12, 767
- Tian, Y., Demirel, S.E., Hasan, M-M-F. & Pistikopoulos, E.N. (2018). An overview of process systems approaches for process intensification: State of the art. *Chemical Engineering & Processing Process Intensification*, 133, 160–210
- Vadillo, J.M., Gómez-Coma, L. Garea, A. & Irabien, A. (2021). Hollow Fiber Membrane Contactors in CO₂ Desorption: A Review. *Energy & Fuels*, 35, 111–136
- Yang, L., Qian, S., Wang, X., Cui, X., Chen, B. & Xing, H. (2020). Energy-efficient separation alternatives: metal–organic frameworks and membranes for hydrocarbon separation. *Chem. Soc. Rev.*, 49, 5359–5406
- Zu, Z., Jiang, B-X., Wu, R-J., Huang, C-L., Chang, Y. (2022). Photoreduction of CO₂ into CH₄ Using Novel Composite of Triangular Silver Nanoplates on Graphene-BiVO₄. *Catalysts*, 12, 750

