

CATÁLISIS CON ZEOLITAS: DESDE EL LABORATORIO A SU APLICACIÓN INDUSTRIAL

Avelino Corma

Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC)



1. INTRODUCCIÓN

No es exagerado decir que la química juega un papel determinante en la resolución de los problemas que en estos momentos se consideran prioritarios para el desarrollo científico y tecnológico de nuestra sociedad. Si consideramos, en una primera aproximación, como temas de investigación clave energía, salud, sostenibilidad-medioambiente y agua-alimentación, estaremos de acuerdo en que la química juega un papel clave en todas ellas.

En el campo de la energía, el desarrollo de nuevos catalizadores y procesos para aprovechar mejor los recursos naturales, con el fin de obtener una mayor cantidad de energía con la mínima de CO₂ emitido, es de vital importancia. Más aun, la química está colaborando decisivamente al desarrollo de materiales para la captura y almacenamiento o transformación del CO₂ generado durante la producción de energía por combustión de hidrocarburos. La química y los químicos forman parte principal de todos los proyectos destinados al desarrollo de materiales y procesos necesarios para la transformación de energía solar en energía eléctrica, o en la utilización de la primera para la generación directa de H₂ por rotura de las moléculas de agua. Igualmente nos tendremos que referir a la química en muchos procesos destinados a la transformación de biomasa en combustibles líquidos y en productos químicos.

En las líneas de investigación en salud, el conocimiento de las interacciones moleculares, así como la síntesis de nuevas moléculas y el conocimiento el estudio de materiales y mecanismos de transporte, son básicos en biología molecular y en la búsqueda de nuevos fármacos.

En lo que se refiere a sostenibilidad-medioambiente, uno de los principales objetivos, es conseguir el mejor aprovechamiento de los recursos naturales con el mínimo coste de energía y la mínima (y si es posible nula) formación de subproductos. Si tenemos en cuenta que la mayor parte de los productos que consumimos se obtiene a través de transformaciones químicas, resulta evidente que el diseño de materiales que permitan mayores niveles de conversión, con una máxima selectividad al producto deseado, será clave para conseguir los objetivos apuntados.

Finalmente en lo referente al agua como recurso natural parece obvio pensar que la química puede intervenir en todo lo referente a la mejora en la calidad del agua a través de su tratamiento, así como al desarrollo de materiales y procesos que permitan un ahorro en su consumo.

Si se tiene en cuenta que más del 90% de todos los productos químicos se obtienen a través de procesos catalíticos (1,2), es posible deducir el considerable impacto económico y medio ambiental que se deriva del desarrollo de catalizadores activos y selectivos.

En el presente artículo se pretende mostrar como a través de la síntesis y modificación de materiales sólidos con poros y cavidades del tamaño de las moléculas reactivas, y que pueden actuar como tamices moleculares, es posible diseñar catalizadores capaces de convertir hidrocarburos fósiles y biomasa en combustibles líquidos y en productos químicos de manera activa y selectiva. Más aun, mostraremos como mediante estos catalizadores es posible substituir procesos menos eficientes, peligrosos o contaminantes por otros mucho más compatibles con los criterios de sostenibilidad y medio ambiente. Finalmente se mostrarán las posibilidades de estos materiales cristalinos

y nanoporos para la eliminación catalítica de emisiones de óxidos de nitrógeno en automóviles.

2. TAMICES MOLECULARES CRISTALINOS MICROPOROSOS

2.1. Naturaleza y síntesis

La síntesis de sólidos cristalinos con un sistema regular y definido de poros ha atraído el interés de los científicos debido a su capacidad de actuar como tamiz molecular, separando y almacenando moléculas. De hecho, si fuésemos capaces de sintetizar tamices moleculares sólidos y térmica e hidrotérmicamente estables, controlando de manera precisa las dimensiones de poro y la composición de las paredes, podríamos disponer de materiales con posibilidades únicas para su aplicación en catálisis, separación de las moléculas presentes en mezclas o como sensores químicos. Un tipo de tamices moleculares que presentan estas posibilidades son las zeolitas.

Las zeolitas son tamices moleculares cristalinos y microporosos formados por tetraedros TO_4 , en el que T es Si^{+4} , Ge^{+4} , Al^{3+} , B^{+3} , Ga^{+3} , Zn^{+2} , etc., y que se organizan de tal manera que generan microporos (diámetros menores de 2nm) con dimensiones uniformes. Dentro del campo de las zeolitas se podrían también incluir los aluminofosfatos (ALPOS) cristalinos y microporosos que pueden, además, contener otros cationes de red.

La característica más interesante de las zeolitas consiste en la posibilidad de controlar, en cierta medida, la composición química de las paredes así como el diámetro de poro y su topología. Este hecho permite extender las aplicaciones de las zeolitas, y de los materiales del tipo zeolitas, a campos tecnológicos que van desde la adsorción y separación de gases, a la catálisis (3), microelectrónica, aplicaciones médicas y de manera general, a cualquier campo en el que la interacción huésped-anfitrión define el comportamiento final del sistema.

La síntesis de zeolitas se lleva a cabo normalmente en condiciones hidrotermales. Un procedimiento de cristalización típico utiliza H_2O , una fuente de átomos Si (normalmente sílice coloidal, sílice del tipo aerosil o alcóxidos de silicio), un agente mineralizante de la sílice (OH^- , F^-), y un agente

director de estructura (ADE). Como agentes directores de estructura se utilizan cationes inorgánicos tales como Li^+ , Na^+ , K^+ , y/o especies orgánicas solubles como por ejemplo amonios cuaternarios. La síntesis hidrotermal se lleva a cabo, normalmente, en un rango de temperaturas entre $90^\circ C$ y $190^\circ C$. En el material sintetizado el ADE orgánico llena el interior de los poros estabilizando la estructura. La eliminación de estas moléculas orgánicas por combustión o extracción deja libre el sistema microporoso del material.

Durante el proceso de síntesis se produce un auto ensamblaje entre los componentes inorgánicos y los orgánicos, a través de interacciones débiles del tipo Van der Waals. Resulta evidente que la naturaleza de las especies de partida, la composición y estructura del ADE, así como las condiciones de síntesis, determinarán si se obtiene un material cristalino o amorfo y qué tipo de material cristalino es finalmente sintetizado.

No es sorprendente que los mayores esfuerzos de investigación en el campo se dirijan a desvelar el mecanismo de las interacciones que se producen durante la síntesis y, consecuentemente, a la introducción de nuevos ADE orgánicos, la utilización de F^- como agente mineralizante, la introducción de cationes de red que puedan ejercer un efecto director de estructuras, y muy recientemente a la posibilidad de prescindir de ADE orgánico a través de la utilización de cristales de sembrado adecuados que, actuando como núcleos de cristalización, sean capaces de inducir la cristalización de la estructura deseada (3-7).

El elevado número de variables de síntesis, y por tanto el enorme esfuerzo experimental requerido para explorar diferentes diagramas de fase, ha propiciado el desarrollo de técnicas de síntesis denominadas de "alto rendimiento" o "High-Throughput" (HT) (8). Con estas técnicas y partiendo de hipótesis científicas en lugar de procedimientos puramente combinatorios, ha sido posible sintetizar un número elevado de nuevas estructuras (9-14).

Con respecto a la utilización de nuevos agentes directores de estructura, los investigadores de UOP han utilizado combinaciones de dos ADE orgánicos y mediante el uso de técnicas de HT han conseguido sintetizar nuevas zeolitas (15,16). En otros casos se han diseñado moléculas orgánicas capaces de formar dímeros por auto ensamblaje, siendo es-

tos dímeros los que actúan como ADE (17). De esta manera, ha sido posible romper uno de los paradigmas en síntesis de zeolitas por el que se consideraba poco probable la síntesis de una estructura de interés comercial como la LTA (o zeolita A) con una red formada únicamente por Si (Figura 1) (18). Además, la sustitución de cationes amonio cuater-

narios por fosfonios y más recientemente por fosfacenos, ha abierto una nueva dirección para la síntesis de zeolitas (18). Finalmente la combinación de efectos directores de estructura de determinados átomos de la red, en conjunción con ADE orgánicos ha proporcionado los resultados más espectaculares en la síntesis de nuevas zeolitas (9-14).

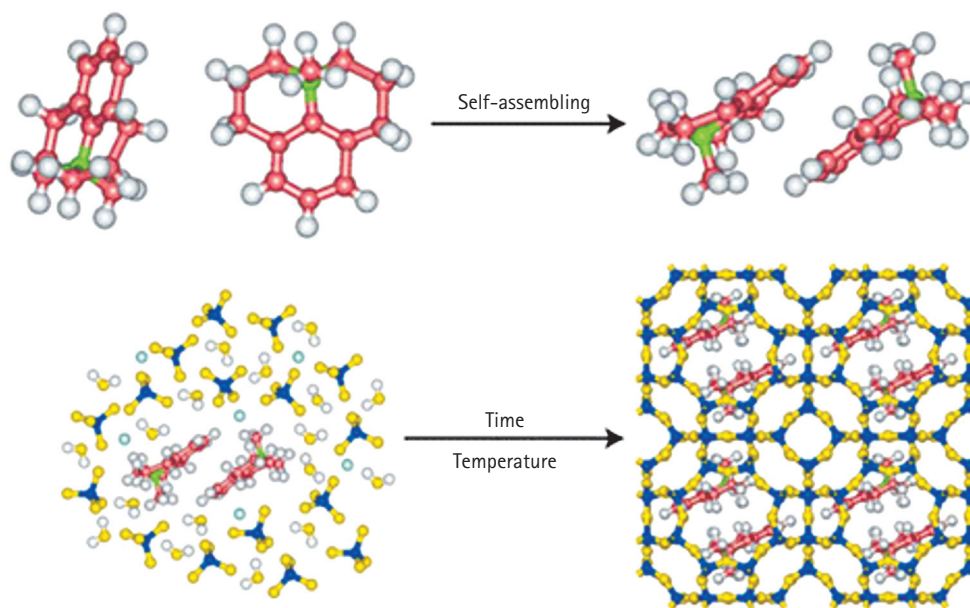


Figura 1

Un caso interesante en el que el disolvente puede actuar al mismo tiempo como ADE ha sido descrito recientemente por Morris y Col (19-21). Así, los autores muestran que un líquido iónico puede llevar a cabo esta doble función, y aunque al principio solo sintetizaron estructuras tipo ALPO, más recientemente han conseguido obtener también aluminosilicatos. Sin embargo, se considera que la presencia de H₂O en el medio de reacción es necesaria para llevar a cabo la síntesis de aluminosilicatos.

Finalmente, queremos destacar el interés existente tanto desde el punto de vista fundamental como aplicado en la síntesis de monolaminas de zeolitas. Estos materiales con estructuras perfectamente definidas tendrán superficies externas muy elevadas con un acceso muy directo a los poros y desde los poros. Materiales monolaminares con es-

tructuras zeolíticas, se han conseguido sintetizar mediante tratamientos de deslaminación post-synthesis (22) o por síntesis directa (23) (Figura 2).

Aun cuando desde el punto de vista fundamental el desarrollo de nuevos conceptos y nuevas estructuras con diferente topología de poros es siempre científicamente interesante, desde el punto de vista industrial el factor económico se convierte determinante para su posterior aplicación industrial. En nuestro caso, y si tomamos también en consideración, el factor económico recomendaríamos como líneas de investigación interesantes:

- Síntesis de zeolitas sin ADE orgánico.
- Síntesis con geles concentrados para disminuir cantidad de efluentes.

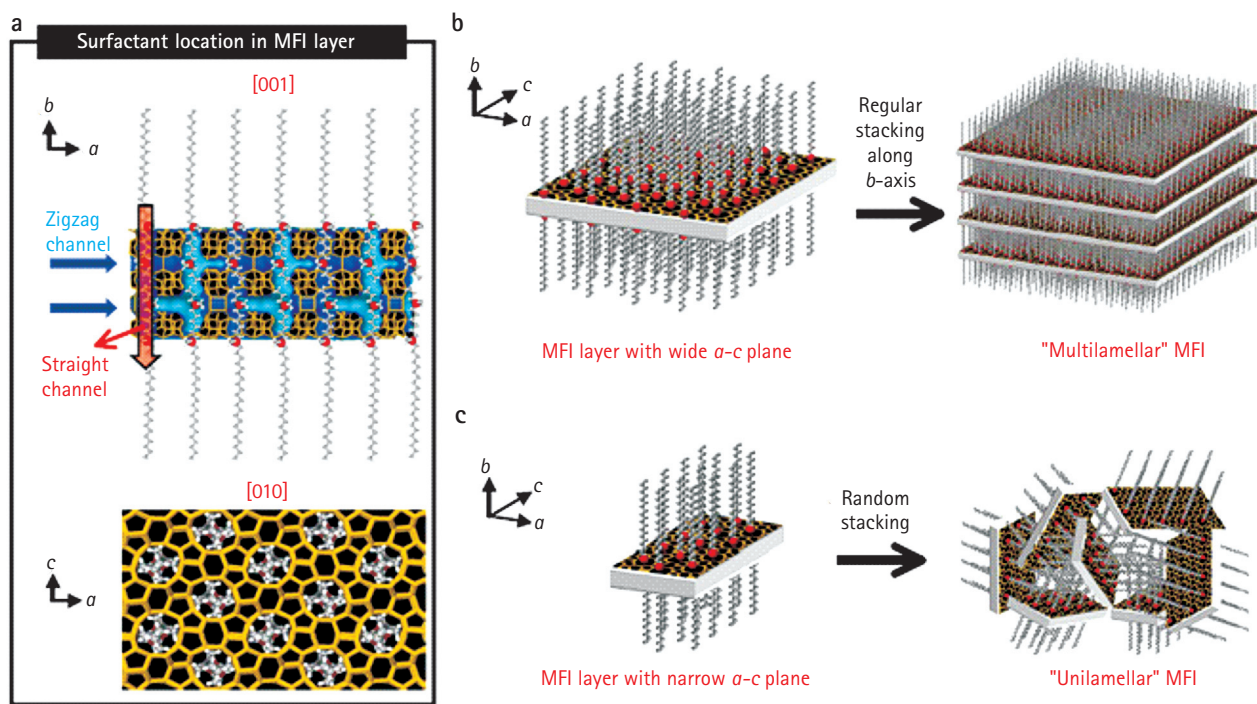


Figura 2

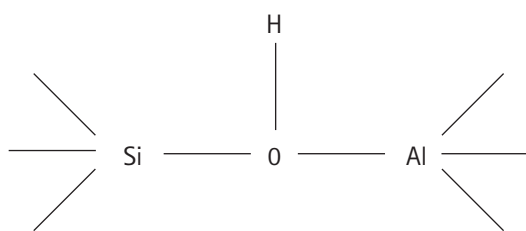
- Síntesis de zeolitas directamente sobre la matriz de los catalizadores.
- Síntesis de zeolitas con ADE orgánicos que se puedan romper en componentes menores con el fin de extraerlos y poder ser reutilizados.

Finalmente, queremos enfatizar la posibilidad de modificar mediante tratamientos post-síntesis zeolitas económicamente viables con el fin de adaptarlas a futuras aplicaciones. En este sentido, el control de composición, tamaño y forma de los cristales, así como la generación de mesoporos en el cristal son variables que deben ser consideradas (24-29).

3. GENERACIÓN DE CENTROS CATALÍTICAMENTE ACTIVOS EN LAS ZEOLITAS

Una estructura zeolítica formada únicamente por tetraedros de SiO_4^{4-} es neutra. En cambio cuando se lleva a

cabo la sustitución isomórfica de un tetraedro de silicio por uno de aluminio (AlO_4^{5-}) aparece una carga negativa en la red que, durante la síntesis, se compensa con un catión de un metal alcalino o por un catión orgánico que actúa como ADE. La sustitución de los cationes de compensación alcalinos por NH_4^+ mediante intercambio iónico seguido por un tratamiento de descomposición térmica que genera un H^+ como catión de composición de la red, permite preparar zeolitas con centros ácidos Brønsted a partir de su forma alcalina. De una manera análoga, en las zeolitas sintetizadas utilizando amonios cuaternarios como ADE orgánicos, es posible generar la forma protónica de la zeolita mediante un proceso directo de calcinación. Este tratamiento produce una amina terciaria y un alqueno a través de una degradación de Hoffmann, dejando un protón como catión de compensación. Los protones en las zeolitas ácidas no están libres, sino que se encuentran covalentemente unidos a los oxígenos vecinos al aluminio de red cargado negativamente, formando especies oxonio del tipo:



De acuerdo con el anterior esquema de preparación resulta evidente que el número total de centros ácidos Brönsted en una zeolita será igual al número de aluminios presentes en la red. Así pues, controlando la relación Si/Al de red podremos controlar el número de centros ácidos de la zeolita y la posibilidad de utilizarla como un catalizador ácido. Si se desea, al mismo tiempo, modificar la densidad de carga positiva sobre el hidrogeno del grupo hidroxilo ácido, variando, consecuentemente, su fuerza ácida, se deberá modificar la electronegatividad de la red, de tal manera que a mayor electronegatividad de los átomos presentes en la red mayor será la acidez del grupo hidroxilo. Así pues, la composición de la red determinará no solo el número de centros ácidos y la distancia entre ellos, sino que también permitirá modular su fuerza ácida. Si se une esta propiedad de las zeolitas acidas a la posibilidad de adecuar la dimensión y topología de los canales y cavidades en los que se producen las reacciones, debería ser posible diseñar catalizadores ácidos adaptados a cada reacción.

Es posible también introducir centros ácidos Lewis en las zeolitas ya sea como cationes de compensación o como cationes que son parte integrante de la red. Dependiendo del tipo de catión introducido el material resultante podrá

actuar como catalizador del tipo ácido Lewis o como un catalizador redox.

Finalmente, es posible aumentar el espectro de las zeolitas como catalizadores haciendo uso de las cavidades presentes en muchas zeolitas para encapsular clusters metálicos o moléculas catalíticamente activas. En este último caso, el encapsulamiento se puede llevar a cabo generando la macromolécula en la cavidad a partir de sus componentes, de la misma manera que se construye un barco dentro de una botella. A modo de ejemplo podríamos citar el encapsulamiento de un complejo de metal de transición quiral (Salen de Mn (III)) en las cajas de la zeolita Y (véase Figura 3) o de zeolita EMT (30,31).

Si se desean generar centros básicos en la zeolita, bastará con preparar estructuras con la menor electronegatividad promedio de Sanderson, y en las que los cationes de compensación sean alcalinos. En este caso, y para una misma composición de red, el orden creciente de basicidad será $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$. La basicidad de los materiales resultantes será de tipo Lewis y residirá en los oxígenos unidos al catión trivalente de la red. Estas basicidades serán relativamente moderadas y se asemejarían a las de las aminas primarias en lo que a fuerza básica se refiere. De nuevo, y de manera análoga a como sucedía en el caso de las zeolitas ácidas se podrá modular la fuerza de los centros básicos modificando el catión de compensación y la electronegatividad de la red. Si por otra parte se desea conseguir centros básicos muy fuertes en la zeolita, bastará con intercambiarla con un exceso de cationes Cs, de tal manera que el exceso de Cs en los canales formará

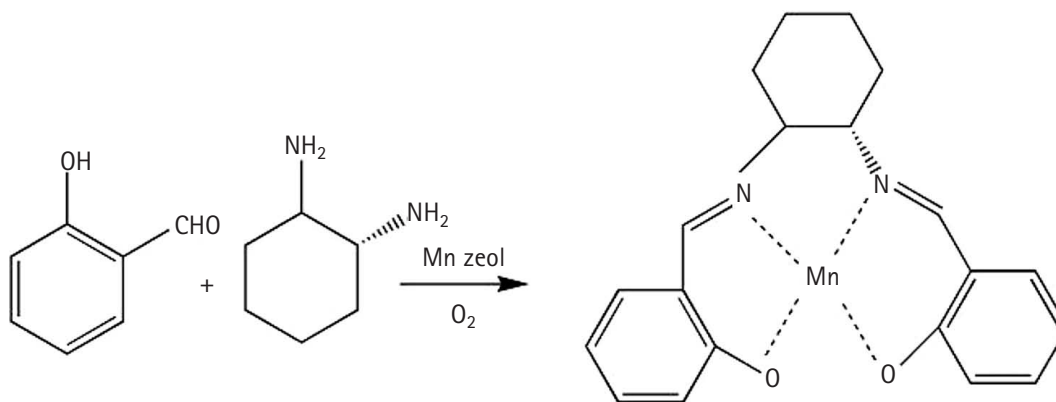


Figura 3

nanopartículas de Cs_2O al calentar la muestra en ausencia de trazas de CO_2 .

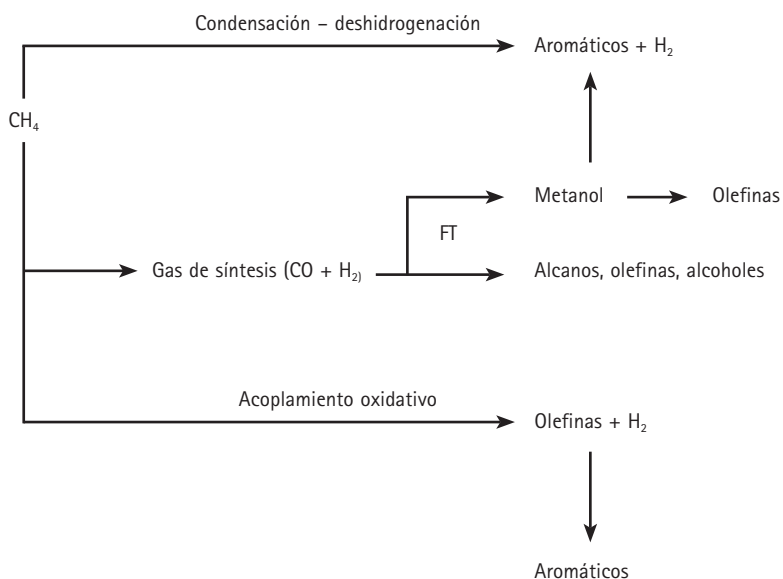
Si tenemos en cuenta que las zeolitas pueden ser también utilizadas como soporte de metales de transición, que formarán nanopartículas metálicas tras un proceso de reducción, resulta evidente que estos materiales deberían permitir diseñar catalizadores sólidos ácidos, básicos, redox y bifuncionales adaptados a las características electrónicas y conformacionales de los reactivos y estado de transición de la reacción deseada.

A continuación pasaremos a describir algunos procesos catalíticos que, de acuerdo con la introducción de este artículo, son relevantes en los campos de generación de energía y en sostenibilidad-medio ambiente.

4. TRANSFORMACIONES CON HIDROCARBUROS FÓSILES

4.1. Transformaciones de gas natural

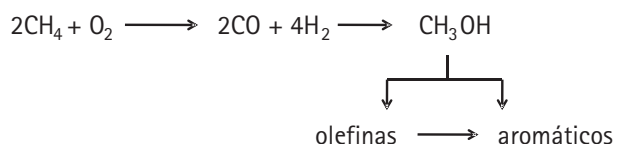
Es posible decir que los catalizadores catalíticos son capaces de llevar a cabo transformaciones que implican desde el hidrocarburo más ligero (CH_4) hasta los hidrocarburos más pesados (residuos del petróleo y derivados de pizarras bituminosas). Así la transformación de gas natural (en el que el CH_4 es el componente más abundante) en productos líquidos con el fin de facilitar su transporte, resulta de gran importancia para aprovechar yacimientos que se encuentran en zonas remotas o de difícil acceso. Un posible esquema de reacciones destinadas a convertir el gas natural en compuestos líquidos a temperatura ambiente y presión atmosférica sería el siguiente:



La conversión directa de metano a hidrocarburos aromáticos se lleva a cabo mediante un catalizador bifuncional formado por óxido de molibdeno soportado sobre una zeolita del tipo ZSM-5. La zeolita ZSM-5 o MFI según el código de la IZA, es una zeolita de poro medio, es decir, con poros formados por anillos de 10 tetraedros, bidimensional y con diámetro de poro de $\sim 0.56\text{nm}$. El proceso trabaja a 700°C y bajas conversiones debido a limitaciones termodinámicas. El óxido de molibdeno se transforma durante la reacción

en un compuesto de tipo carburo metálico que es el responsable de catalizar las reacciones de deshidrogenación, mientras que la zeolita, a través de sus centros ácidos de tipo Brønsted, cataliza reacciones de oligomerización y ciclación (32). La mayor limitación de este proceso es la formación de elevadas cantidades de residuos carbonosos (coque) que bloquean los canales y desactivan rápidamente el catalizador. Debido a esta limitación el proceso no se ha desarrollado a escala industrial.

La misma zeolita del caso anterior se utiliza para la conversión indirecta del gas natural a olefinas o a gasolina, pasando por una etapa previa de formación de gas de síntesis y su conversión a metanol. Este puede ser transportado o convertido en olefinas o en una mezcla de aromáticos, alcanos y olefinas y H_2O , a través de reacciones de deshidratación, oligomerización, ciclación y transferencia de hidrogeno, catalizadas por los centros ácidos Brönsted de la zeolita ZSM-5.



Para la transformación del metanol en olefinas ligeras (etileno y propileno), destinadas a la industria química, se utiliza también la zeolita ZSM-5 o el silicoaluminio fosfato SAPO-34 (33). En estos momentos existen dos plantas de transformación de metanol a olefinas en el mundo.

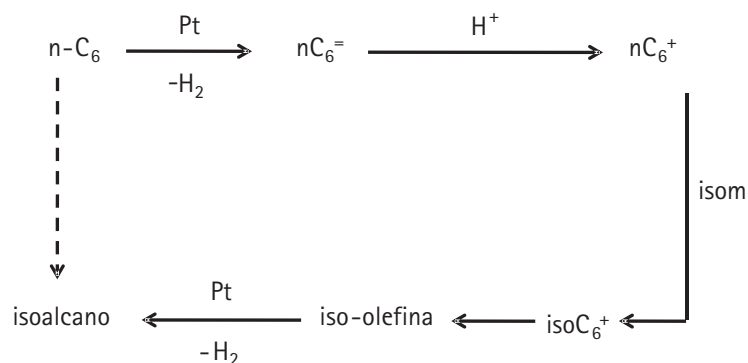
El gas natural viene acompañado, entre otros, de C_2 - C_4 alcanos que pueden ser transformados en aromáticos mediante catalizadores bifuncionales de Ga sobre una zeolita ácida ZSM-5. Hoy en día, sin embargo, la mayor parte de los aromáticos de interés en petroquímica (benceno, tolueno, xileno (BTX)), se obtienen a partir de alcanos y cicloalcanos C_6 - C_8 obtenidos mayoritariamente por destilación directa de petróleo. Además del proceso convencional de

reformado catalítico que utiliza un catalizador bifuncional ácido-metal (Pt-Re-Sn sobre alúmina clorada), se ha desarrollado un nuevo proceso de reformado de n-alcanos C_6 - C_8 basado en un catalizador formado por nanoparticulas de Pt en una zeolita de poro grande (poros formados por anillos de 12 tetraedros) unidireccionales y con diámetro de $\sim 0,7$ nm (zeolita L) (34).

4.2. Isomerización de alcanos lineales

Existe una fracción proveniente de la destilación directa del petróleo (LSR), que está formada principalmente por n-pentano, y n-hexano y que se incorpora directamente a la gasolina. Esta fracción tiene un bajo octanaje (entre 65-70 números de octano). Sin embargo, la mezcla de isómeros mono y di-ramificados tiene un índice de octano hasta 20 puntos mayor. La isomerización directa y selectiva de alcanos lineales a través de carbocationes, no es un proceso sencillo debido a la baja reactividad de las parafinas, y a la existencia de reacciones competitivas, no deseadas, tales como el craqueo de la cadena. Existe pues un incentivo científico y tecnológico en desarrollar un catalizador que permita isomerizar el n-pentano y n-hexano con plena selectividad, evitando el craqueo con la consiguiente formación de gases.

Con el fin de llevar a cabo la isomerización de cadena de manera selectiva, los investigadores han desarrollado un camino de reacción indirecto utilizando un catalizador bifuncional (hidrogenante - deshidrogenante) + ácido. Con este catalizador el esquema reactivo sería el siguiente:



De esta manera en una primera etapa se producirá una deshidrogenación del n-alcano sobre el componente metálico, formando la olefina un carbocatión secundario sobre el centro ácido del catalizador bifuncional. Se producirá una isomerización de cadena, dando lugar a un carbocatión terciario (mecanismo vía ciclopropano protonado) que se desorberá como una iso-olefina. Finalmente, ésta se hidrogenará sobre el sitio ácido del catalizador dando lugar al alcano ramificado.

En nuestro caso, y en colaboración con Cepsa desarrollamos un catalizador bifuncional formado por Pt sobre una zeolita de poro grande (Mordenita modificada) que además de proporcionar elevadas conversiones y selectividades era muy resistente a la desactivación por coque y compuestos con azufre (H_2S , tiofeno). Este catalizador ha dado lugar al proceso comercial HYSOPAR (Figura 4) de isomerización de nafta ligera implementado en más de 20 plantas en todo el mundo (35).

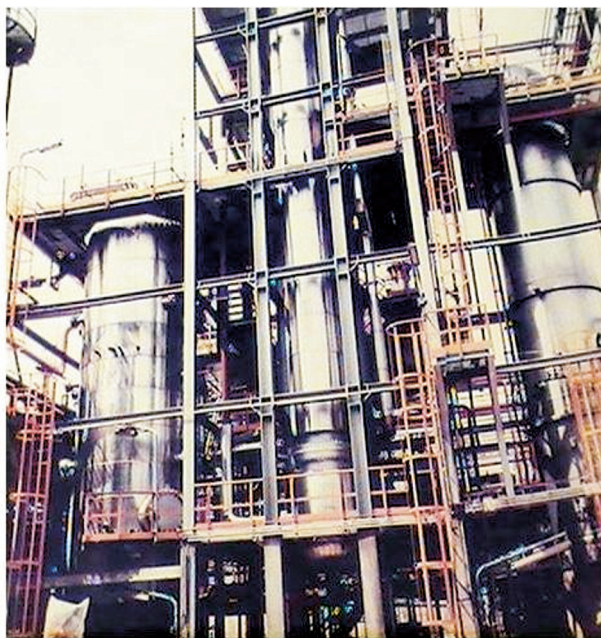


Figura 4

UOP ha desarrollado también otros catalizadores y procesos para isomerización de naftas ligeras.

En el caso de isomerización de olefinas, por ejemplo 1-buteno y 1-penteno a isobutileno e isoamilenos, Shell Texaco y Snamprogetti han desarrollado un proceso basado en una zeolita ácida, ferrierita, que tiene una estructura de poros

formada por canales con anillos de 10 (poro medio) y 8 tetraedros (poro pequeño) (36-38).

4.3. Procesos de alquilación y oligomerización de olefinas

El proceso de alquilación de butenos con isobutano está destinado a producir gasolina de alto octanaje. En efecto los productos clave de la reacción son los trimetilpentanos con índices de octano de alrededor de 100. El proceso de alquilación actual utiliza ácidos fluorhídrico o sulfúrico como catalizadores y aun cuando su actividad y selectividad son excelentes, desde el punto de vista medio ambiental no están exentos de inconvenientes. Resultaría especialmente peligrosa cualquier fuga importante de HF. No es pues sorprendente que se hayan hecho intentos por sustituir los ácidos HF y SO_4H_2 por catalizadores ácidos sólidos (39). De entre los distintos catalizadores sólidos ácidos estudiados, las zeolitas han mostrado ser particularmente adecuadas. Sin embargo su rápida desactivación por oclusión en los poros de oligómeros de elevado peso molecular, ha requerido un diseño de proceso en el que el catalizador se regenera de manera continua por hidrocraqueo (craqueo catalítico en presencia de H_2) de los oligómeros ocluidos en los poros de la zeolita (40,41).

En la actualidad la tecnología de alquilación de isobutano/butenos con zeolitas es capaz de competir con los procesos que utilizan HF y H_2SO_4 como catalizadores. Sin embargo, estas últimas instalaciones están ya en su mayoría amortizadas por lo que no existe ningún incentivo económico para su sustitución. Consecuentemente la aplicación de la nueva tecnología, más compatible con el medio ambiente, solo dependerá de que se establezca una legislación medioambiental más exigente.

La oligomerización de alquenos ligeros (propeno y butenos) es un procedimiento industrial para producir combustibles líquidos sintéticos sin aromáticos ni azufre. Este proceso produce mezclas de olefinas en el rango de la gasolina y diesel. Seleccionando adecuadamente las condiciones de reacción (presión, temperatura, tiempo de contacto y catalizador) se puede dirigir la reacción a la formación preferente de gasolina o diesel. Este último, una vez hidrogenado se convierte en un buen diesel-parafínico. Sin embargo, su calidad será tanto mejor cuanto menor sea el número de ramificaciones de cadena, siendo los alcanos con una sola ramificación los óptimos.

Para el proceso de oligomerización de olefinas los mejores catalizadores corresponden a zeolitas de poro medio, pudiendo ser las zeolitas con una topología unidimensional de poros, más adecuadas que las formadas por canales bi o tri-direccionales, ya que el número de ramificaciones parece ser menor en el primer caso. En estos momentos las compañías ExxonMobil, Chevron y Sud-Chemie disponen de tecnologías basadas en zeolitas. Recientemente hemos desarrollado para una compañía un nuevo catalizador zeolítico muy estable y capaz de oligomerizar olefinas ligeras a diesel con un elevado número de cetano. El procedimiento de síntesis y los adecuados tratamientos de activación hacen de este nuevo catalizador zeolítico una posible alternativa a los existentes.

4.4. Procesos de conversión

Debemos pensar que mediante el uso de hidrocarburos fósiles estamos en realidad comprando tiempo que nos permita desarrollar tecnologías para producir energía y combustibles a partir de fuentes renovables, como por ejemplo la solar, ya sea directamente o indirectamente a partir de la biomasa, o la fusión atómica. En este sentido resulta de primordial importancia el convertir de manera eficiente las fracciones más pesadas del petróleo (los residuos), o los crudos pesados derivados de las pizarras bituminosas (Athabasca y franja del Orinoco) en fracciones más ligeras. En otras palabras debemos diseñar procesos, en nuestro caso catalíticos, capaces de transformar alimentaciones con un elevado punto de ebullición, una alta relación C/H y un alto contenido en azufre, nitrógeno y metales en combustibles ligeros con una relación C/H sensiblemente menor y prácticamente exentos de azufre y nitrógeno. Para conseguir este objetivo manteniendo el balance de carbono e hidrógeno, solo tenemos dos posibilidades: o bien eliminar carbono de la alimentación, o bien añadir hidrógeno a la alimentación. Así pues, los procedimientos actuales y los que se están desarrollando se agruparían en: procesos térmicos de coquización, procesos de craqueo catalítico, y procesos de hidrotratamiento-hidro craqueo respectivamente.

En el proceso de coquización térmico y a través de reacciones radicalarias se produce una rotura de moléculas generando un carbón o coque con una relación C/H mucho más elevada que la de la alimentación, y un destilado líquido muy olefinico. En el caso del craqueo catalítico, la rotura de los enlaces carbono-carbono se produce a través de carbocationes que son generados sobre un catalizador

sólido ácido. Los productos de la reacción son gases C_1-C_4 , destilados líquidos en el rango de la gasolina y diesel formados por alquenos, alcanos y aromáticos, una fracción rica en poliaromáticos con punto de ebullición mayor de $300^\circ C$ y un residuo carbonoso (coque) sobre el catalizador que conduce a su desactivación. Para este proceso de craqueo denominado FCC ("Fluid catalytic cracking") se ha diseñado un reactor de lecho transportado (riser) en el que el tiempo de contacto es de entre 2 y 3 segundos, unido a una unidad de separación del catalizador y los hidrocarburos formados por craqueo y que necesitan condiciones más severas para su desorción. Finalmente el catalizador limpio de hidrocarburos adsorbidos, pero con un residuo carbonoso, pasa a una unidad de regeneración. En el regenerador se produce la combustión del coque formado generándose temperaturas de hasta $730^\circ C$. El catalizador regenerado se recicla de manera continua, transportando la energía necesaria para llevar a cabo las reacciones endotérmicas de craqueo catalítico. El FCC es pues un proceso auto consistente energéticamente y muy eficiente (véase Figura 5).

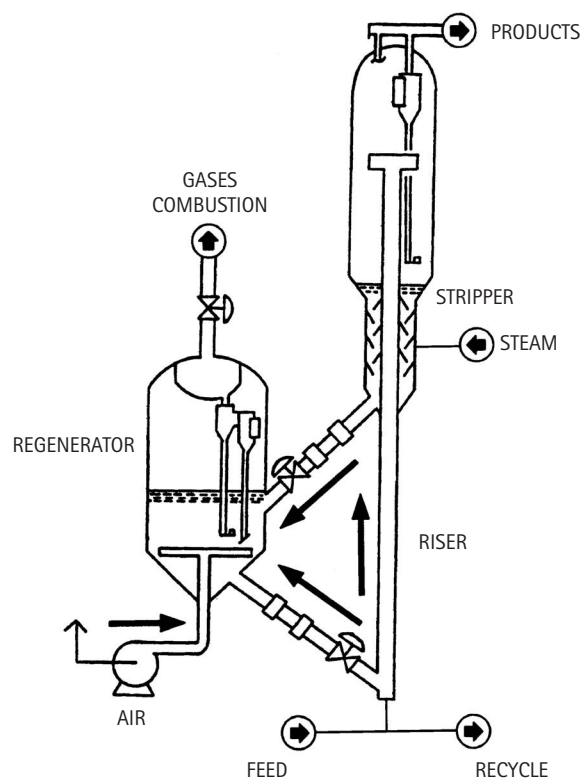


Figura 5

De acuerdo con las condiciones de reacción descritas, el proceso de FCC requiere un catalizador sólido ácido, muy estable térmica e hidrotérmicamente, con el fin de resistir las temperaturas del regenerador, y muy resistente a la atrición debido a las grandes velocidades de circulación del sólido con los correspondientes choques entre partículas y partícula-pared del reactor. Así pues los catalizadores de FCC están basados en una zeolita del tipo Y estabilizada (lo que se consigue durante la etapa de activación introduciendo por intercambio catiónico tierras raras, y/o desaluminizando parcialmente la red de la zeolita). Una vez activada, la zeolita se dispersa en una matriz de alúmina, sílice o sílice alúmina, que contiene también caolín, y que le confiere al catalizador final, en forma de microesferas (20-100nm), la dureza y densidad necesaria para permitir su circulación.

El desafío actual en este tipo de catalizadores reside en diseñar materiales con porosidad y características físico-químicas adecuadas para procesar cargas pesadas, minimizar la cantidad de coque y ser estables en el infierno del regenerador. En estos momentos, el elevado precio de las tierras raras requeriría de una investigación destinada a aumentar la estabilidad de la zeolita sin necesidad de introducir estos elementos. En nuestra opinión, se necesita diseñar catalizadores para procesos que se encuentren a mitad de camino entre el craqueo térmico y el catalítico, cambiando el paradigma y pensando en un nuevo proceso de FCC destinado a "aligerar" los pesados para convertirlos en una alimentación más fácil de hidrotreatar. Al mismo tiempo se deberá producir durante el proceso cantidades elevadas de etileno y propileno, destinados a la industria química, mediante catalizadores zeolíticos del tipo ZSM-5 estabilizados (42). Nuestros últimos trabajos en el campo del craqueo catalítico han ido en esta dirección (43-45).

Los procesos de hidrotreamiento-hidrocracking están destinados a procesar crudos muy pesados trabajando a elevadas presiones de H_2 ($P \sim 150\text{bar}$) y temperaturas en el rango 300-400°C. Los catalizadores convencionales de hidrocracking son catalizadores bifuncionales que contienen zeolita Y ultra estable como componente ácido y molibdeno y níquel como componentes hidrogenantes que son resistentes al azufre de la alimentación (46). En el caso de crudos ultra pesados provenientes de Athabasca y de la franja del Orinoco, la combinación de nanopartículas de

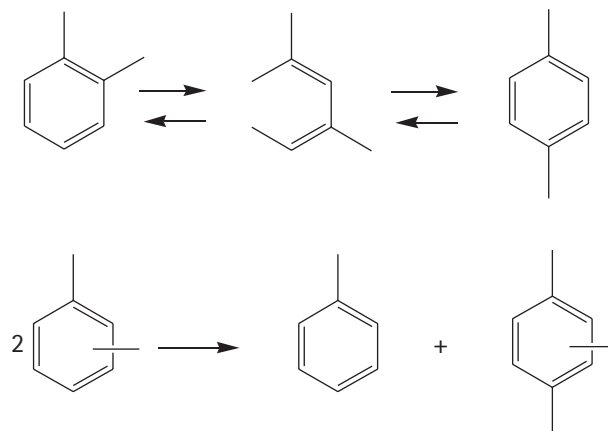
molibdeno, responsables de la hidrogenación, y un catalizador ácido del tipo FCC en una tecnología "slurry" ha demostrado su utilidad (47). La próxima construcción de una unidad basada en este concepto y con tecnología ENI ha sido ya anunciada por ésta compañía.

5. PROCESOS PETROQUÍMICOS

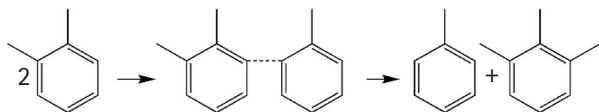
5.1. Obtención de isómeros C_8 alquilaromáticos

Para-xileno (Px) es probablemente el isómero más importante de la fracción C_8 alquilaromáticos, ya que a través de un proceso de oxidación conduce a la formación de ácido tereftálico destinado a la obtención de polietileno tereftalato (PET), utilizado para la fabricación de fibras de poliéster, plásticos moldeables y films plásticos.

Los xilenos (orto, meta y para isómeros) provienen fundamentalmente del reformado de n-alcenos y cicloalcenos, pero se obtienen también por alquilación de tolueno con metanol así como por desproporción de dos moléculas de tolueno para producir benceno y xilenos. Estos dos procesos, así como el de la isomerización de ort- y met- a para-xileno, utilizan catalizadores zeolíticos en los que el concepto de selectividad de forma es determinante. Así en el caso de la isomerización del orto- y meta- a para-xileno, además de la reacción de isomerización, se produce también una reacción de desproporción que conduce a la formación de tolueno y trimetilbenzeno, con la consiguiente pérdida de rendimiento.



Si observamos las reacciones descritas arriba observamos que la isomerización corresponde a un proceso unimolecular en el que el estado de transición no es muy diferente en tamaño al de la molécula de reactivo. Sin embargo, en el caso de la desproporción, el estado de transición de la reacción bimolecular es sensiblemente mayor que el de la isomerización:



Resulta pues evidente que si se sitúan los centros ácidos en el poro de una zeolita cuyas dimensiones sean lo suficientemente pequeñas para permitir la formación del estado de transición de la reacción unimolecular de isomerización pero no el bimolecular de desproporción se conseguirá un catalizador selectivo para el proceso de isomerización de xilenos. Más aun si los canales de la zeolita favorecen, por su tamaño, la difusión del isómero para-, frente al orto- y meta- de mayor tamaño se conseguirá al mismo tiempo aumentar el rendimiento de para xileno en la mezcla final. La zeolita de poro medio ZSM-5 favorece la isomerización de xilenos frente a la desproporción, y cuando se optimiza el tamaño de cristal y se envenenan los centros activos situados en la superficie exterior, se aumenta la selectividad al isómero para- (48-55). La tecnología ExxonMobil es probablemente la más utilizada en estos momentos.

Finalmente, se ha descrito un nuevo procedimiento para producir benceno y xilenos a partir de los componentes de la nafta pesada (tolueno, etilbenceno, metil, etil benceno, n-propilbenceno etc.) al mismo tiempo que se introduce tolueno en la alimentación. Este proceso combina en el mismo reactor reacciones de dealquilación y transalquilación. En este caso se ha visto que zeolitas conteniendo en la misma estructura poros grandes (formados por anillos de 12 tetraedros) y medios (anillos de 10 tetraedros) permiten la dealquilación de las cadenas C_2^+ de las moléculas de mayor tamaño y la desproporción del tolueno a xilenos (56 y 57).

5.2. Alquilación de aromáticos

La alquilación de benceno con etileno para obtener etilbenceno, que por deshidrogenación producirá estireno,

se llevaba a cabo mediante catalizadores de $AlCl_3-HCl$ a $160^\circ C$, en fase líquida. Este sistema además de problemas de corrosión introducía el problema medioambiental del tratamiento de los "barros" de $AlCl_3-HCl$. Con el fin de mejorar su impacto, UOP introdujo los catalizadores de ácido fosfórico soportado en sílice que, aun representando un avance importante, distaba todavía mucho de lo que podríamos considerar un proceso "verde".

Las zeolitas han permitido diseñar un proceso sostenible (Mobil/Badger process) que es, hoy en día, responsable del 90% del etilbenceno producido por alquilación (58). En la actualidad, la tecnología más avanzada de ExxonMobil produce EB con pureza superior al 99,95% siendo la cantidad total producida con su licencia de más de 17 millones de Tm/año. El nuevo catalizador es una zeolita del tipo MCM-22 que es muy selectiva al producto monoalquilado. Este nuevo proceso permite utilizar relaciones benceno a etileno más bajas (3-5) que el anterior proceso, con el consiguiente aumento de productividad. Otras compañías como ABB Lummus y UOP, o CDTech utilizan zeolita Y en su proceso de alquilación, ya sea en fase líquida o mediante una tecnología de destilación catalítica, respectivamente.

El cumeno es un intermedio para la producción de fenol y acetona, con unas cuarenta plantas que producen unos ocho millones de Tm por año. El cumeno se obtiene por alquilación de benceno con propeno. El primer proceso industrial utilizaba H_2SO_4 , que fue reemplazado por un catalizador de ácido fosfórico soportado sobre sílice (SPA). Este proceso de UOP continua siendo utilizado en algunas plantas. Sin embargo, debido a problemas de corrosión y difícil reciclado del catalizador utilizado, el catalizador SPA, está siendo substituido por un sistema más sostenible medioambientalmente, basado en catalizadores zeolíticos. Los procesos comerciales de producción de cumeno se basan en dos zeolitas de poro grande: Beta y MCM-22 (o MCM-56). La primera es una zeolita tridimensional con poros de $\sim 0,65 \times 0,67 \times 0,56 nm$, mientras que la segunda está formada por un sistema de canales de poro medio y otro sistema independiente (no conectado con el primero) formado por grandes cavidades de 12 tetraedros conectadas entre sí a través de ventanas de 10 tetraedros (Figura 6).

Se ha visto recientemente que la reacción de alquilación de benceno con propileno (59,60) tiene lugar, en el caso de la MCM-22, sobre la superficie externa de los cristales.

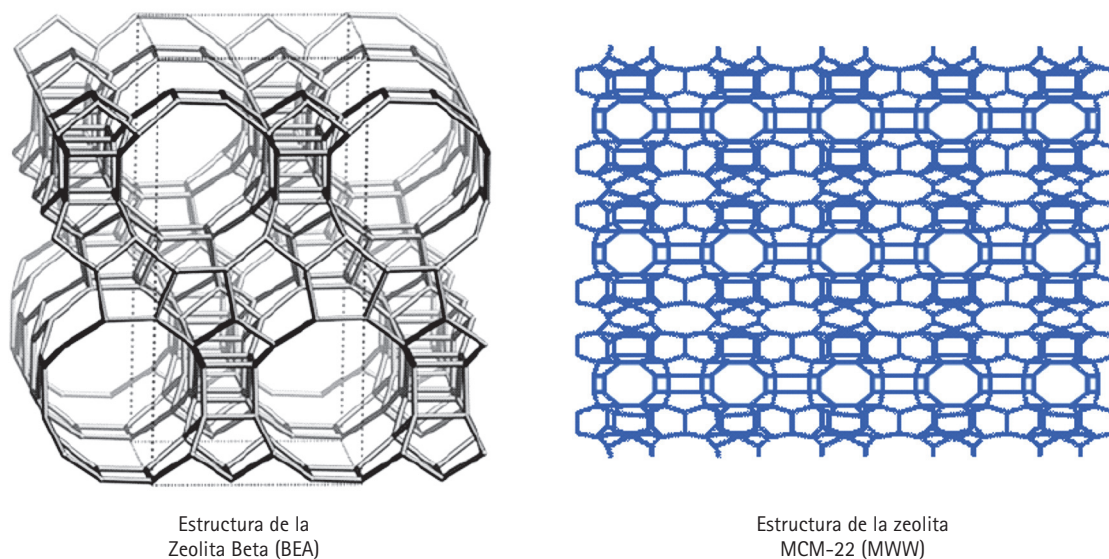


Figura 6

les que, en este caso, está perfectamente estructurada y formada por cavidades abiertas al exterior en forma de "copas" de $\sim 0,7 \times 0,7$ nm. Sobre la base de esta observación se ha desarrollado un nuevo material, denominado ITQ-2, por delaminación de un precursor laminar de la zeolita MCM-22 (Figura 7). El material ITQ-2 con super-

ficies externas de $800 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y acidez fuerte expone un gran número de "copas" al exterior, por lo que su actividad y resistencia a la desactivación para el proceso de alquilación de benceno con propeno son superiores a la zeolita MCM-22 (ver Figura 6). Este catalizador ha sido licenciado a ExxonMobil.

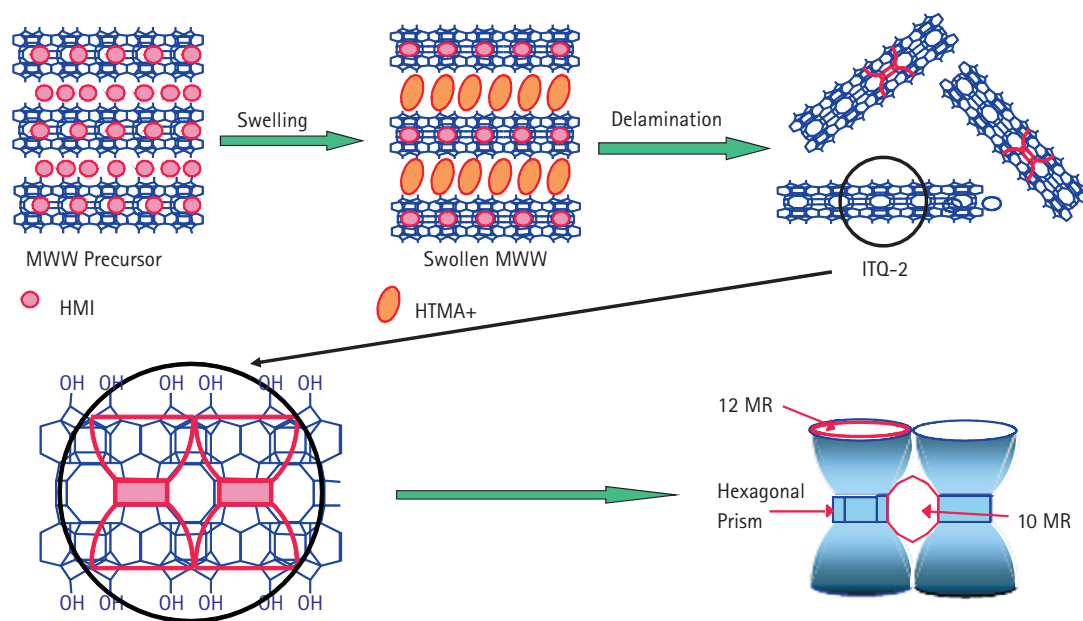
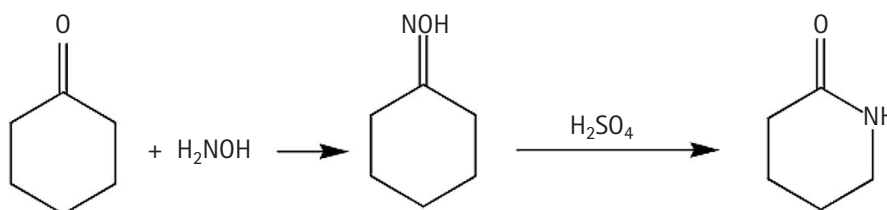


Figura 7

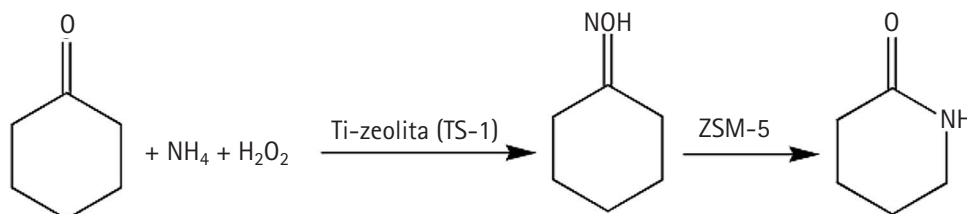
6. ZEOLITAS EN PROCESOS QUÍMICOS Y DE QUÍMICA FINA

6.1. Catálisis ácida Brönsted

En este apartado mostraremos tres ejemplos de cómo mediante un diseño molecular de catalizadores zeolíticos, en lo que a su estructura y distribución de centros se refiere ha sido posible desarrollar un proceso comercial y dos nuevos procesos que pueden llegar a comercializarse en un



Si se considera que la hidroxilamina es un producto con limitaciones en su manejo y el proceso descrito anteriormente para la fabricación de ϵ -caprolactama produce cantidades elevadas de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, resulta evidente el in-



Como se puede ver en la anterior secuencia de reacciones una zeolita del tipo ZSM-5 conteniendo Si y Ti en la red actúa como catalizador para formar hidroxilamina "in situ" a partir de NH_4OH y H_2O_2 . Para la reacción de Beckman se utiliza una zeolita ZSM-5 con la superficie sililada, mediante un proceso en reactor de lecho fluido transportado con regeneración y reciclado continuo del catalizador (61-62).

El siguiente paso a desarrollar en este proceso consistiría en la producción de la hidroxilamina "in situ" reaccionando NH_3 y aire, en lugar de utilizar H_2O_2 como molécula oxidante.

El diamino difenil metano (DADPM) es un intermedio para la fabricación de poliuretanos. La síntesis de DADPM se

futuro próximo, mucha más sostenibles que los existentes hasta este momento.

La producción del monómero ϵ -caprolactama para obtener Nylon-6 se lleva a cabo comercialmente a través de la reacción de Beckman de la ciclohexanona oxima utilizando como catalizador H_2SO_4 (óleum). A su vez la ciclohexanona oxima se obtiene haciendo reaccionar ciclohexanona con hidroxilamina.

centivo en generar la hidroxilamina *in situ*, y sustituir el H_2SO_4 por un catalizador sólido. La compañía Sumitomo ha puesto en marcha recientemente un nuevo proceso que contempla las siguientes etapas y catalizadores.

lleva a cabo hoy en día haciendo reaccionar anilina con formaldehído utilizando HCl.aq como catalizador (Figura 8). El uso de la disolución acuosa de HCl no solo introduce problemas de corrosión, sino que conlleva problemas de purificación, neutralización y de formación de elevadas cantidades de residuos. No resulta pues sorprendente que tanto a nivel académico como a nivel industrial se hayan intentado desarrollar catalizadores sólidos ácidos con buena actividad, selectividad y vida del catalizador. Los mejores resultados se obtuvieron con una zeolita Beta con la superficie sililada (63,64). Sin embargo, estos catalizadores aun siendo activos y selectivos, sufrían una desactivación demasiado rápida. En nuestro caso, y mediante el uso de un material zeolítico denominado ITQ-18 con una superficie externa estructurada de casi $900 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ conseguimos disminuir la velocidad de desactivación, manteniendo

una alta actividad y selectividad (65). Conjuntamente con Huntsman se ha desarrollado un proceso para la preparación de DADPM que se encuentra ya en planta piloto.

Otro proceso catalítico interesante es la fabricación de ácido acético mediante carbonilación del metanol. Industrialmente, la reacción se lleva a cabo mediante un catalizador homogéneo de iridio y en presencia de yoduro en el medio de reacción. Desde un punto de vista medioambiental y económico sería interesante desarrollar un sistema catalítico heterogéneo que además evitara el uso de yoduro. Investigadores de BP mostraron que la zeolita denominada Mordenita con canales formados por 8 y 12 tetraedros, en su forma protónica y conteniendo cobre era capaz de llevar a cabo la carbonilación de metanol a acetato de metilo con elevada selectividad en un reactor de lecho fijo (66,67). Más tarde Iglesia y col. mostraron que la presencia de H_2O en el medio de reacción disminuía la velocidad de reacción, y que la carbonilación ocurría preferentemente en los canales más pequeños, mientras que en los de mayor tamaño se forman hidrocarburos y coque (68-70). En nuestro caso, y en colaboración con BP, comprobamos (71-72) el mecanismo y el papel determinante de los canales

de 8 miembros propuesto por Iglesia y Col., y mediante modificaciones de la mordenita durante la síntesis y en tratamientos postsíntesis se consiguió mejorar la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador (73-75).

Finalmente y aunque Iglesia y col. habían predicho que la zeolita Ferrierita, con canales de 8 y 10 tetraedros, debería ser activa y selectiva para la reacción de carbonilación del ácido acético con CO, los resultados reportados mostraron una muy baja actividad del catalizador. En nuestro caso, hemos sintetizado zeolitas con estructura ferrierita en la que los centros activos se concentran muy preferentemente en los canales de 8. Estos catalizadores son muy activos y selectivos.

6.2. Catálisis por ácidos de Lewis

A principios de los ochenta, investigadores de la empresa ENI lograron introducir Ti en posiciones tetraédricas de una zeolita ZSM-5 pura sílice. El nuevo material se denominó TS-1 e introducía en la zeolita centros ácidos Lewis asociados al Ti que eran capaces de oxidar alcanos y alquenos con H_2O_2 , así como de catalizar otras reacciones típicas de ácidos de Lewis (Figura 8) (76-79). La TS-1 ha sido anun-

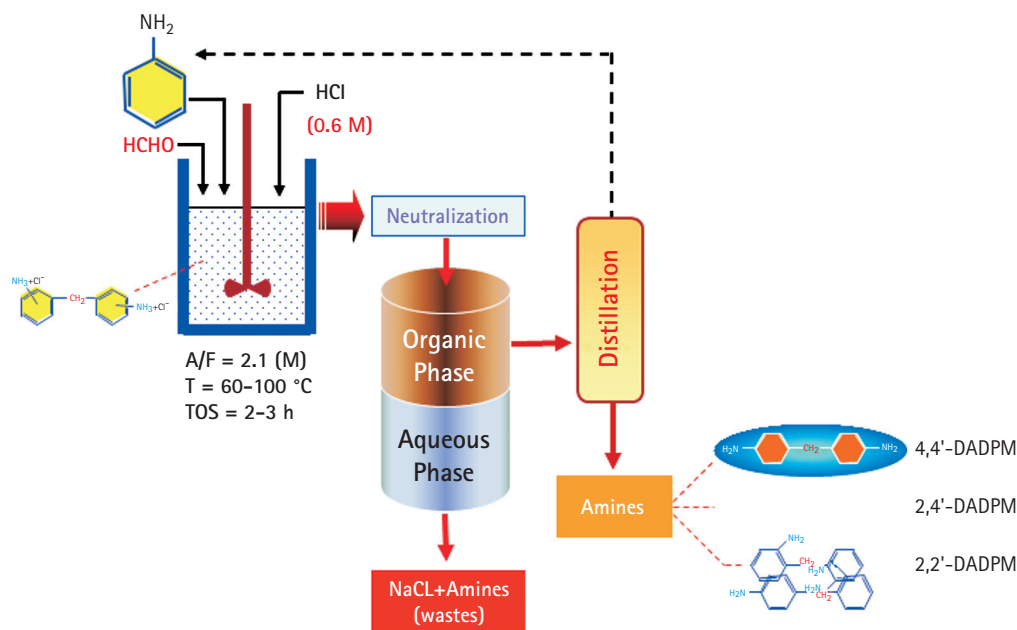


Figura 8

ciada como catalizador en la oxidación de propileno con H_2O_2 para obtención de óxido de propileno en una planta comercial. La planta de óxido de propileno necesita llevar asociada una planta de fabricación de H_2O_2 . ENI operó también con éxito la hidroxilación de fenol para obtener catecol e hidroquinona con TS-1, y parece ser que nuevas plantas se han instalado en China.

La TS-1, con canales de $\sim 0,56 \times 0,53$ nm tiene limitaciones para la oxidación de moléculas de tamaño superior a 0,6 nm, así como para la utilización de peróxidos orgánicos. Debido a estas limitaciones, centramos nuestras investigaciones en la síntesis de zeolitas, y en general de tamices moleculares con poros grandes y mesoporos, con ácidos Lewis (Ti, Sn, Zr, Nb, Ta). En la Figura 9 (80-83) se presentan algunos de los materiales que obtuvimos. Sobre la base de un material mesoporoso conteniendo Ti, y en colaboración con Sumitomo (84,85) se desarrolló un nuevo proceso de oxidación de propileno con hidroperóxido de cumeno como agente transferidor de oxígeno que se ha implementado en dos plantas comerciales. Este proceso es muy sostenible dado que el hidroperóxido de cumeno se regenera en la unidad.

Nuestros catalizadores conteniendo Ti en tamices moleculares han sido también utilizados para producir oximas utilizadas como intermedios en productos de química fina. En este proceso la hidroxilamina se produce "in situ" mediante $NH_4(OH)$ y H_2O_2 .

Finalmente, presentaremos un último ejemplo en este apartado que permite sintetizar lactonas utilizando H_2O_2 como agente oxidante. Este proceso es más sostenible que el convencional que utiliza perácidos como agente oxidante.

Así, una zeolita Beta pura sílice en la que se consiguió introducir Sn en la red por síntesis directa, es capaz de catalizar oxidaciones del tipo Baeyer-Villiger (BV) de cetonas cíclicas con buenas actividades y excelentes selectividades a la correspondiente lactona (86), utilizando H_2O_2 diluida (30%) como oxidante. El catalizador presenta una alta quimoselectividad para la reacción de BV cuando la molécula tiene otros grupos funcionales, como por ejemplo dobles enlaces. El átomo de estaño tetraédricamente coordinado en la red de la zeolita actúa como un ácido

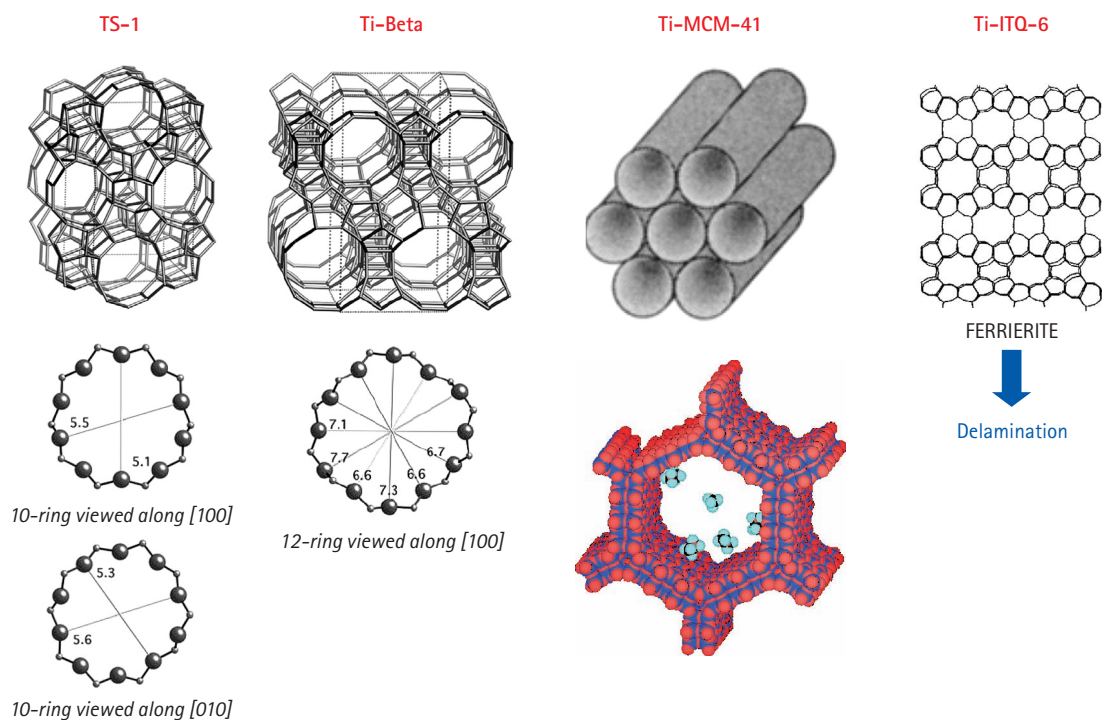


Figura 9

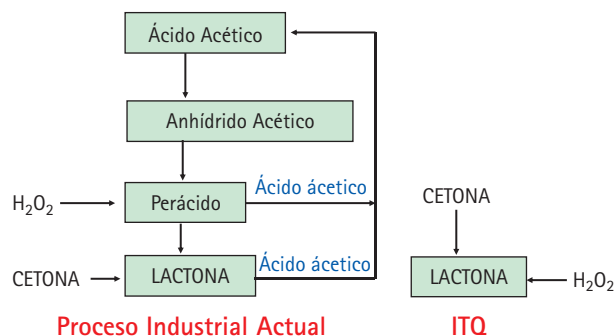


Figura 10

Lewis coordinando la cetona a los átomos de Sn. Mediante estudios isotópicos se demostró que las oxidaciones de BV con H_2O_2 sobre catalizadores Sn-Beta tiene lugar a través de aductos del tipo Criegge, en los que H_2O_2 se adiciona a la cetona activada por la zeolita Sn-Beta. Este catalizador ha sido utilizado por la industria para preparar lactonas de interés comercial.

Las zeolitas conteniendo centros Lewis (Al,Ti,Sn,Zr) han sido utilizadas con éxito para llevar a cabo reacciones del tipo Meerwin-Ponndorf-Verley (MPV) y Oppenauer. La reacción de MPV permite reducir grupos carbonilos con alcoholes mientras que con la reacción de Oppenauer se oxidan alcoholes con cetonas. Para una revisión de las posibilidades de las zeolitas como catalizadores del tipo ácido de Lewis y su aplicación en síntesis orgánica y química fina véase (87).

6.3. Zeolitas en la transformación de biomasa en combustibles líquidos y productos químicos

La aplicación de las zeolitas en el campo de la biomasa como catalizadores tipo ácido Brönsted o Lewis y como catalizadores redox es todavía limitada. Sin embargo, el hecho de que se puedan preparar catalizadores zeolíticos con centros activos bien definidos y con polaridad controlada (desde materiales hidrófobos a materiales hidrófilos) hace de las zeolitas y, en general de los tamices moleculares, materiales especialmente interesantes en este campo. Recientemente se han publicado una serie de revisiones críticas, en las que se incluyen diferentes posibilidades (88-90).

En el caso de la transformación de biomasa en combustibles líquidos, la pirolisis rápida de lignocelulosa en presencia de una zeolita ZSM-5 permite producir aromáticos del tipo benceno, tolueno y xileno (91). Igualmente la pirolisis catalítica de madera en presencia de catalizadores inorgánicos nos ha permitido producir crudos con un contenido menor en ácidos y productos oxigenados (92). Este proceso ha sido implementado a escala planta piloto (Figura 11) por la empresa Kior en USA.



Figura 11

Las zeolitas ácidas han sido utilizadas con éxito para preparar surfactantes biodegradables a partir de la glucosa (93) y recientemente por vía directa a partir de la celulosa (94). Igualmente se han preparado surfactantes a partir del sorbitol por esterificación con ácidos grasos, y a partir

de triglicéridos por transesterificación con glicerina para obtener los correspondientes monoésteres.

Por último, y a modo de ejemplo, citaremos la isomerización de glucosa a fructosa en medio acuoso utilizando una zeolita Sn-Beta (95-96).

El campo de las transformaciones químicas a partir de derivados de la biomasa ofrece nuevas posibilidades para el diseño de catalizadores sólidos uni- y multifuncionales (97,98) en general, y más específicamente para catalizadores micro y mesoporosos con centros activos y propiedades de adsorción que pueden ser controladas a la carta en muchos casos.

7. ZEOLITAS COMO CATALIZADORES PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES

La emisión de óxidos de nitrógeno (NO_x) provenientes de fuentes móviles (automóviles) o fijas (fabricas de amoníaco, y plantas de generación de electricidad), son responsables de la lluvia ácida y de un aumento de ozono en la troposfera. Dado que la principal fuente de emisión de NO_x son los automóviles, la Unión Europea ha legislado sobre el nivel de emisiones máximas autorizadas. Estos límites están en 0,18 y 0,06 g/Km para motores diesel y gasolina, respectivamente. Sin embargo, los límites deberán bajar a 0,08 g/Km en el año 2014. Resulta evidente que para alcanzar este bajo nivel de emisiones, se deberá reducir el contenido en moléculas nitrogenadas en el combustible con el fin de disminuir la formación de NO_x durante la combustión y/o tratar las emisiones gaseosas generadas en los motores de combustión interna con el fin de eliminar los NO_x antes de que sean emitidos a la atmosfera. Con respecto a esta segunda solución, se pueden encontrar excelentes revisiones en la literatura que describen el papel clave de la catálisis heterogénea en la eliminación de NO_x (99-100). En estos momentos el procedimiento de reacción, la reducción catalítica selectiva (SCR) utilizando NH_3 (proveniente de la descomposición de urea) está bien establecido. Esta tecnología utiliza mezclas de tungsteno y vanadio soportadas sobre TiO_2 de elevada área, en forma de monolitos. Sin embargo, se considera que las zeolitas (Cu/ZSM-5, Fe/ZSM-5) podrían ser viables como catalizadores para el proceso SCR. La causa por la que no han sido

aplicadas, hasta el momento, es la necesidad de conseguir una mayor estabilidad hidrotermal de estos catalizadores. Recientemente, se ha descrito un nuevo catalizador basado en una zeolita de poro medio (IM5) conteniendo cobre que es más estable hidrotérmicamente que la Cu/ZSM-5 (101) Más aun, se ha mostrado que la mezcla física de metales con zeolitas puede ser una solución aceptable de catalizadores para SCR de NO_x (102).

En estos momentos la línea prioritaria de investigación en el desarrollo de zeolitas como catalizadores para SCR de NO_x se dirige a la síntesis y activación de zeolitas y zeotipos hidrotérmicamente estables de poro pequeño. Así en la reciente bibliografía de patentes proveniente de BASF y PQ Corporation se muestra que zeolitas y zeotipos con estructura Chabazita (poros formados por anillos de 8 tetraedros) pueden tener la suficiente estabilidad y actividad para ser considerados como catalizadores del proceso SCR de NO_x .

8. CONCLUSIONES

La catálisis homogénea y más específicamente la catálisis por complejos de metales de transición, ha tenido y tiene un gran impacto en el desarrollo de nuevas reacciones químicas y en la consecución de chemo, regio y estereoselectividades nunca conseguidas antes. Este tipo de catalizadores "moleculares" con estructuras perfectamente conocidas permiten en muchos casos un diseño *ab initio*. En el caso de la catálisis heterogénea, a pesar de su éxito a nivel industrial, se ha ido avanzando más por acumulación de conocimiento, analogías y prueba y error, que por un diseño molecular de lo que serian los centros activos y su entorno. Sin embargo, hoy en día, gracias al desarrollo de la ciencia de materiales, de las técnicas en químico-física de superficies, y de la mecánica cuántica se está en disposición de comprender mejor las interacciones gas/líquido-sólido que ocurren en la superficie de los catalizadores sólidos a nivel molecular, y a través de este conocimiento diseñar u optimizar un catalizador para una reacción o un grupo de reacciones. Un ejemplo paradigmático de esta metodología es la catálisis con zeolitas y materiales zeolíticos micro y mesoporosos, que además de ofrecer ejemplos extraordinarios de catálisis selectiva a nivel académico han dado lugar a una pléyade

de aplicaciones industriales en los campos de la energía y sostenibilidad. Por la propia naturaleza de estos catalizadores y procesos, resulta difícil aproximarse a ellos desde una sola disciplina de la química o con una mentalidad estrecha. Las hipótesis de partida y su desarrollo necesitan utilizar conceptos provenientes de los campos de la química inorgánica, química-física, química orgánica, ciencia de materiales y de superficie, y de la Ingeniería Química. Desde esta perspectiva formamos profesionales de la catálisis que difícilmente pueden ser especialistas

en ninguna de las especialidades en la que convencionalmente se ha dividido la química. Si se les pregunta, quizás dirán simplemente que trabajan e investigan en catálisis heterogénea, pero son capaces de diseñar y sintetizar catalizadores sólidos cada vez más sofisticados y eficaces, de determinar los mecanismos de las reacciones que ocurren en la interfase sólido-gas/líquido, y de transferir ese conocimiento al sistema productivo contribuyendo de esta manera a que nuestra sociedad alcance mayores niveles de conocimiento y de bienestar.

AGRADECIMIENTOS

Proyecto CONSOLIDER-INGENIO 2010 (MULTICAT).

REFERENCIAS

- (1) J. N. Armor, *Catal. Today* (2010), doi:10.1016/j.cattod.2009.11.019.
- (2) C. Perego y A. Carati (2008): *Zeolites: from model materials to industrial catalysts*, J. Cejka, J. P.-P., W. J. Roth, Ed., Vol.; p. 357.
- (3) P. B. Venuto, *Microporous Mater.* 2, 297 (1994).
- (4) A. Corma, *J. Catal.* 216 (1-2), 298 (2003).
- (5) A. Corma y M. E. Davis, *Chem. Phys. Chem* 5, 304 (2004).
- (6) L. Zhang, C. Yang, X. Meng, B. Xie, L. Wang, L. Ren, S. Ma y F. Xiao, *Chem. Mater* 22, 10, 3099 (2010).
- (7) K. Iyoki; Y. Kamimura, K. Itabashi, A. Shimojima y T. Okubo, *Chem. Letters* 39, 7, 730 (2010).
- (8) E. Duncan, D. Akporiaye, M. Ivar, ?A. Dahl, A. Karlsson y R. Wendelbo, *Angew. Chem. Int. Ed* 37, 690 (1998).
- (9) A. Corma, M. J. Díaz-Cabanas, J. Martínez-Triguero, F. Rey y J. Rius, *Nature* 418(6897), 514 (2002).
- (10) A. Corma, M. J. Díaz-Cabanas y F. Rey, *Chem. Commun.* 9, 1050 (2003).
- (11) R. Castañeda, A. Corma, V. Fornés, F. Rey y J. Rius, *J. Amer. Chem. Soc.* 125 (26) 7820 (2003).
- (12) T. Blasco, A. Corma, M. J. Díaz-Cabanas, F. Rey, J. Rius, G. Sastre y J. A. Vidal-Moya, *J. Amer. Chem. Soc.*, 126 (41), 13414 (2004).
- (13) L. A. Baumes, M. Moliner y A. Corma, *Chem. Eur. J.* 15, 17 4258 (2009).
- (14) A. Corma, M. J. Díaz-Cabanas, J. Jiang, M. Afeworki, D. L. Dorset, S. L. Soled y K. G. Strohmaier, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 107(32), 13997-14002, S13997/1-S13997/4 (2010).
- (15) J. G. Moscoso, G. J. Lewis, J. L. Gisselquist, M. A. Miller y L. M Knight, *US Patent No.* 6 713 041 (2004).
- (16) L. M. Knight, M. A. Miller, S. C. Koster, M. G. Gatter, A. I. Benin, R. R. Willis, G. J. Lewis y R. W. Broach, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 170A, 338-340 (2007).
- (17) A. Corma, F. Rey, J. Rius, M. J. Sabater y S. Valencia, *Nature* 431(7006), 287 (2004).
- (18) R. Simancas, D. Dari, N. Velamazán, M. T. Navarro, A. Cantín, J. L. Jordá,

- G. Sastre, A. Corma y F. Rey, *Science* 330, 1219-1222 (2010).
- (19) E. R. Cooper, C. D. Andrews, P. S. Wheatley, P. B. Webb, P. Wormald, R. E. Morris, 430, 1012-1016 (2004).
- (20) E. R. Parnham y R. Morris, *J. Amer. Chem. Soc.* 128, 2204 (2006).
- (21) E. R. Parnham y R. E. Morris, *Acc. Chem. Res.* 40, 1005 (2007).
- (22) A. Corma, V. Fornes, S. B. Pergher, Th. L. M. Maesen y J. G. Buglass, *Nature*, 396, 353 (1998).
- (23) M. Choi, K. Na, J. Kim, S. Sakamoto, O. Terasaki y R. Ryoo, *Nature* 461, 246 (2009).
- (24) A. Corma, *Chem. Rev.*, 95, N.º 3, 559 (1995).
- (25) C. Y. Chen y S. Zones, US Pat 6468501 (2002).
- (26) W. Vermeiren y J. P. Gilson, *Top. Catal.* 52, 1131 (2002).
- (27) H. Mao y P. G. Pickup, *Chem. Mater.* 4, 605 (1995).
- (28) D. M. Miller y J. M. Garcés, US Pat 6017508 (2000).
- (29) J. Pérez-Ramírez, C. H. Christensen, K. Egeblad y J. C. Groen, *Chem. Soc. Rev.* 37(11): 2530 (2008).
- (30) M. J. Sabater, A. Corma, A. Doménech, V. Fornes y H. García, *Chem. Commun.* 1285 (1997).
- (31) S. B. Ogunwumi y T. Bein, *Chem. Commun.* 901 (1997).
- (32) H. Zheng, D. Ma, X. Bao, J. Z. Hu, J. H. Kwak, Y. Wang y C. H. F. Peden, *J. Amer. Chem. Soc.* 130, 3722 (2008).
- (33) M. Stöcker, "Zeolites and Catalysis, Synthesis reactions applications", vol. 2, 687 (2009).
- (34) J. Stell, *Oil Gas J.* 103, 47 (2005).
- (35) J. Lázaro, A. Corma, J. Frontela, US Pat 5057471 (1991).
- (36) S. Rossini, *Catal. Tod.* 77 (2003).
- (37) C. L. O'Young, R. Pellet, J. Hadowanetz, E. Alison y J. Hazen, J. E. US Pat 5510560 (1996).
- (38) R. Miglio, U. Cornaro, EP. 667184 (1995).
- (39) A. Corma y A. Martínez, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 35(4), 483 (1993).
- (40) A. Feller y J. Lercher, *Adv. Catal.*, 48, 229 (2004)
- (41) M. Murherjee y J. Nehlsen, *Hydrocarbon Processing*, 85 (2006).
- (42) T. Blasco, A. Corma y J. Martínez-Triguero, *J. Catal.* 237(2), 267 (2006).
- (43) P. O'Connor, K. Y. Yung, A. Corma, E. J. de Graaf, E. Rautiainen, WO2007/082629 (2007).
- (44) A. Corma, D. Rundell, L. Sauvinaud y G. Yaluris, US2009/041095 (2009).
- (45) A. Corma, L. Savanaud, G. Yaluris y E. Doskocil, *J. Catal.* "in press" (2010).
- (46) M. Rigutto, "Zeolites and Catalysis", J. Cejka, A. Corma, S. Zones Eds., p. 547 (2010).
- (47) N. Panariti, F. Bazzano, A. Delbianco, M. Marchionna, R. Montanari y S. Rosi, *Abstracts of Papers*, 221st ACS National Meeting, San Diego, CA, United States, April 1-5 (2001).
- (48) S. Al-Khattaf, M. A. A. Ali y J. Cejka, *Zeolites and Catalysis*, 623 (2010).
- (49) D. Chutoransky y F. G. Dwyer, *Adv. Chem.* 121, 540 (1973).
- (50) W. W. Kaeding, C. Chu, L. B. Young, B. Winstein y S. A. Butter, *J. Catal.* 67, 159 (1981).
- (51) L. B. Young, S. A. Butter y W. W. Kaeding, *J. Catal.*, 76, 418 (1982).
- (52) M. B. Sayed, A. Auroux y J. C. Vedrine, *J. Catal.* 116 (1989) 1.
- (53) T. C. Tsai, B. S. Liu y I. Wang, *J. Catal.* 116, 1 (1989).
- (54) G. G. Juttu, *Microp. Mesop. Mater.* 40, 9 (2000).
- (55) C. D. Chang y S. Shibahi, US Patent 5243117 (1993).
- (56) J. M. Serra, E. Guillon y A. Corma, US patent US2005234279 (2005).
- (57) J. M. Serra, E. Guillon y A. Corma, *Journal of Catalysis* 232, 342-354 (2005).
- (58) K. Tanabe y W. F. Holderich, *Appl. Catal. A*, 181 (1999).
- (59) C. Perego, S. Amarilli, R. Millini, G. Bellusi, G. Girotti y G. Terzoni, *Microp. Mater.* 6, 395 (1996).
- (60) G. Sastre, C. R. A. Catlow y A. Corma, *J. Phys. Chem. B* 103, 5187 (1999).
- (61) H. Sato, K. Hirose, N. Ishii y Y. Umada, US Pat 4709024 (1986).
- (62) M. Kitamura y M. Shimazu, JP2000-229939 (1999).
- (63) A. de Angelis, C. Flego, O. Farias y A. Bossetti, US Pat 6380433 (2000).
- (64) A. de Angelis, C. Flego, O. Farias y A. Bossetti, WO patent 02/20458 (2002).
- (65) A. Corma, P. Botella y C. Mitchell, *Chem. Commun.* 2008 (2004).
- (66) B. Ellis, M. J. Howard y R. W. Smith, *Stud. Surf. Sci. Catal* 101, 771 (1996).
- (67) W. J. Smith, EP Patent 0596632A1 (1993).
- (68) P. Cheng, A. Ban, G. J. Sunley y E. Iglesia, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 1617 (2006).
- (69) P. Cheng, A. Bhan, G. J. Sunley, D. J. Law y E. Iglesia, *J. Catal.* 245, 110 (2007).
- (70) A. Bhan, P. Cheng, A. Bhan, G. J. Sunley, D. J. Law y E. Iglesia, *J. Amer. Chem. Soc.* 129, 4919 (2007).
- (71) T. Blasco, M. Boronat, P. Concepción, A. Corma, D. Law y J. A. Vidal-Moya, *J. Amer. Chem. Soc.* 129, 4919 (2007).
- (72) M. Boronat, C. Martínez-Sánchez, D. Law y A. Corma, *J. Am. Chem. Soc.* 130(48), 16316-16323 (2008).
- (73) A. Corma, G. J. Haining y D. Law, WO2009081099 (2009).
- (74) G. G. Armitage, E. J. Ditzel, D. Law y J. G. Sunley, WO2009077743 (2009).
- (75) D. Law, M. J. Muskett, J. Michael y A. Corma, ES2177499 (2010).

- (76) M. Tamarasso, C. Perego y B. Notari, U.S. Patent 4,410,501 (1983).
- (77) P. Ingallina, M. G. Clerici, L. Rossi y G. Bellussi, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 92, 31 (1994).
- (78) M. G. Clerici y P. Ingallina, *Catal. Tod.* 41, 251 (1998).
- (79) C. Perego, A. Carati, P. Ingallina, M. A. Mantegazza y G. Bellussi, *Appl. Catal. A.*, 221, 63 (2001).
- (80) M. A. Cambor, A. Corma, A. Martínez y J. Pérez-Pariente, *Chem. Commun.* 589 (1992).
- (81) A. Corma, P. Esteve, A. Martínez y S. Valencia, *J. Catal.* 152, 18 (1995).
- (82) M. Moliner, P. Serna, A. Cantín, G. Sastre, M. J. Díaz-Cabañas y A. Corma, *J. Phys. Chem. C* 112 (49):19547 (2008).
- (83) A. Corma, M. T. Navarro y J. Pérez-Pariente, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 2, 148 (1994).
- (84) A. Corma, M. Domine, J. A. Gaona, J. L. Jordá, M. T. Navarro, F. Rey, J. Pérez-Pariente, J. Tsuji, B. McCulloch y L. T. Nemeth, *Chem. Commun.* 20 (1998).
- (85) J. Tsuji, J. Yamamoto, A. Corma y F. Rey, US Pat. 6, 211, 388 (1998).
- (86) A. Corma, L. T. Nemeth, M. Renz y S. Valencia, *Nature* 412, 423 (2001).
- (87) A. Corma y H. García, *Chem. Rev.* 102 (10), 3837 (2002).
- (88) G. W. Huber, S. Iborra y A. Corma, *Chem. Rev.*, 106 (9) 4044 (2006).
- (89) S. Iborra, A. Velty y A. Corma, *Chem. Rev.* 107(6), 2411 (2007).
- (90) M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, M. Mifsud y A. Velty, *Gr. Chem.* 12(1), 99 (2010).
- (91) P. V. Tushar, H. Zhang, A. Sanna, R. Xiao y G. W. Huber, *Science* 26 November (2010), 1222-1227. [DOI:10.1126/science.1194218].
- (92) P. Oconnor, A. Corma, G. W. Huber y L. Sauvinaud, US Patent US2010222620 (2010).
- (93) A. Corma, S. Iborra, S. Miquel y J. Primo, *J. Catal.*, 161(2), 713-719 (1996).
- (94) N. Villandier y A. Corma, *Chem. Commun.* 46(24), 440 (2010).
- (95) M. Moliner, Y. Roman-Leshkov y M. E. Davis, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 107, 6164 (2010).
- (96) Y. Roman-Leshkov, M. Moliner, J. A. Labinger y M. E. Davis, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49, 8954 (2010).
- (97) S. Iborra, M. J. Climent y A. Corma, *ChemSusChem.* 2(6), 500-506 (2009).
- (98) S. Iborra, M. J. Climent y A. Corma, *Chem. Rev.* "in Press".
- (99) G. Centi y S. Perathoner, *Zeolites and Catalysis, Synthesis, Reactions and Applications*, en J. Cejka, A. Corma, S. Zones, Eds., Wiley-VCH, 2, 745 (2010).
- (100) P. Forzatti, L. Lietti y E. Tronconi, *Catalysis for Sustainable Energy Production*, en P. Barbaro, C. Bianchini, Eds., Wiley-VCH, 393 (2009).
- (101) A. E. Palomares, F. Márquez, S. Valencia y A. Corma, *J. Mol. Catal. A. Chem* 162 (2000).
- (102) A. E. Palomares, J. G. Prato, F. E. Imbert y A. Corma, *Appl. Catal. B* 75 (2007).