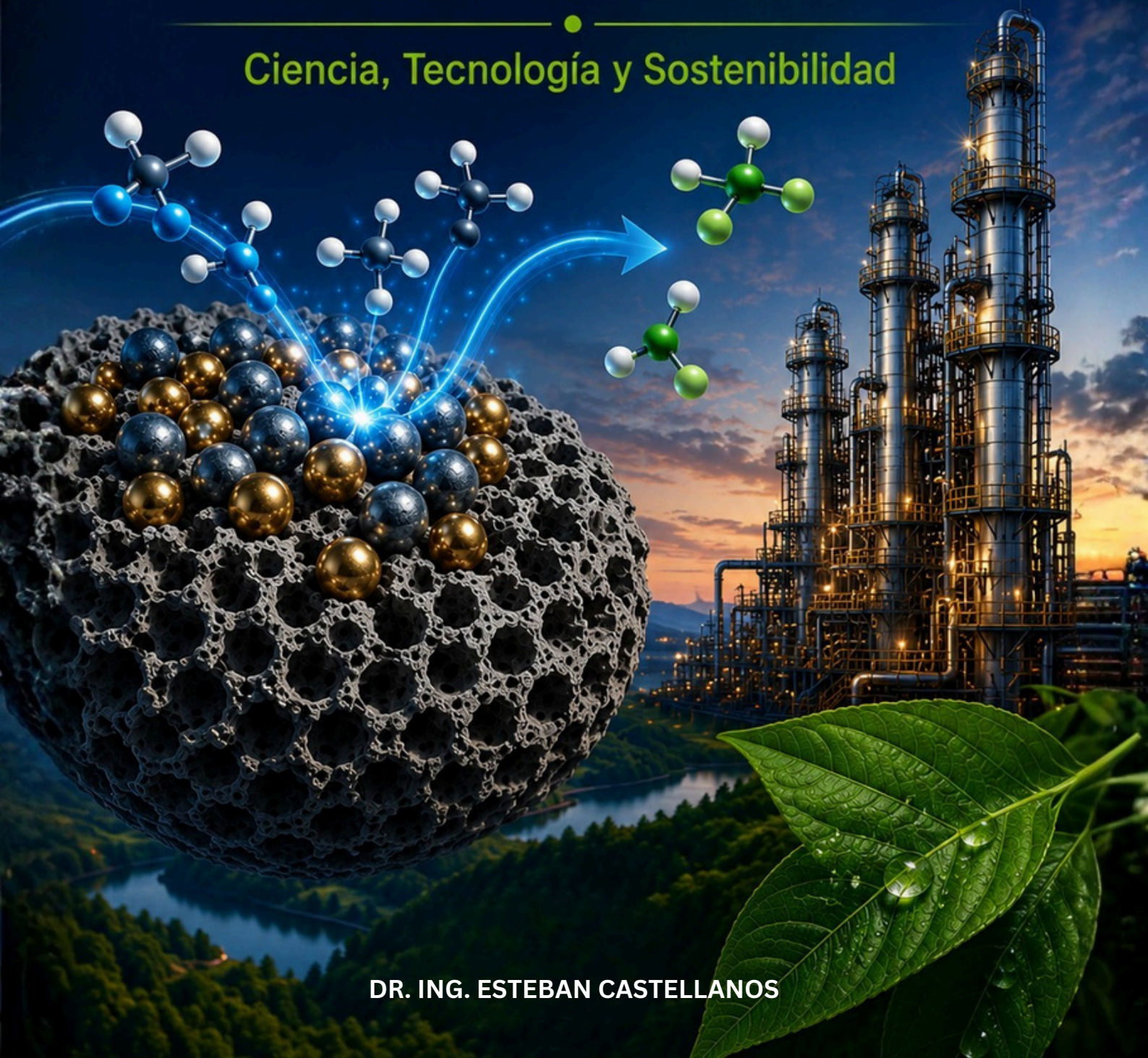
IDEOs
Centro de Investigación
y Producción Científica

CATÁLISIS INDUSTRIAL

Ciencia, Tecnología y Sostenibilidad



DR. ING. ESTEBAN CASTELLANOS

Catálisis Industrial

Ciencia, Tecnología y Sostenibilidad

Editor

IDEOs
Centro de Investigación
y Producción Científica

Catálisis Industrial

Ciencia, Tecnología y Sostenibilidad

Esteban Cristobal Castellanos Borrero

Editado por

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y PRODUCCIÓN CIENTÍFICA IDEOS E.I.R.L

Dirección: Calle Teruel N° 292, Urb. Las Américas - Miraflores-Perú

RUC: 20606452153

Primera edición digital, Agosto de 2026

Libro electrónico disponible en www.tecnohumanismo.online

ISBN: 978-612-5241-37-5

Depósito Legal N°: 202611879

ISBN 978-612-5241-37-5

9 786125 241375

CC BY

Esteban Cristobal Castellanos Borrero
eccastell@gmail.com
https://orcid.org/0000-0002-9958-4485
Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima – Perú

INTRODUCCIÓN

Este libro es una recopilación de la experiencia del autor en la investigación en el campo de la catálisis a lo largo de su carrera profesional y docente. Presentado con un lenguaje claro, pero con un riguroso tratamiento de los conceptos, este libro está diseñado para ser una herramienta de ayuda tanto para estudiantes de química e ingeniería química que se inician en la disciplina, como para profesionales que buscan una visión integrada y actualizada de los procesos catalíticos en especial para los procesos de Latinoamérica.

La estructura del libro se desarrolla para guiar al lector desde los cimientos más abstractos hasta las aplicaciones industriales más concretas, pasando por los principios que rigen el diseño, la caracterización y el comportamiento de los catalizadores.

La obra se inicia en el Capítulo 1 con la historia y conceptos, estableciendo las definiciones más importantes y la evolución del pensamiento catalítico, desde las prácticas empíricas clásicas hasta los paradigmas emergentes de la sostenibilidad y la inteligencia artificial. Este capítulo sitúa al estudiante en el mapa de la disciplina, destacando hitos y contextos relevantes, como las oportunidades estratégicas para Latinoamérica.

A continuación, se establece la estructura teórica en el Capítulo 2, donde se tratan los fundamentos termodinámicos y cinéticos. Es un repaso y también una herramienta de análisis para entender los límites y las posibilidades de cualquier proceso catalítico, con las bases para validar la viabilidad de reacciones y formular modelos predictivos.

Luego se estudia cómo se hace un catalizador. El Capítulo 3 es una guía práctica de los métodos de preparación, desde las técnicas clásicas de precipitación e impregnación hasta las más nuevas como la deposición de capas atómicas (ALD) o la síntesis de catalizadores de átomo único (SACs), haciendo hincapié en cómo la "historia" del catalizador determina su desempeño final.

Una vez fabricado, el catalizador debe ser comprendido a nivel molecular. El Capítulo 4 presenta un recorrido por las técnicas de caracterización, clasificándolas según su proximidad a las condiciones reales de reacción. Se tratan desde las técnicas *ex*

situ tradicionales hasta las actuales metodologías *operando*, que permiten observar al catalizador "en el sitio", un aspecto importante para la ciencia e ingeniería modernas.

Con una base en los sistemas heterogéneos, el Capítulo 5 se dedica a la catálisis homogénea y organometálica, explorando su selectividad y su papel clave en la producción de químicos finos y fármacos, así como los desafíos industriales de su separación y reciclaje.

El núcleo de la catálisis heterogénea se aborda en el Capítulo 6, donde se exploran los fundamentos de la superficie, la naturaleza de los sitios activos y los modelos de adsorción que explican la interacción entre los reactivos y el sólido. Este conocimiento se profundiza en el Capítulo 7, dedicado a la cinética y los mecanismos de reacción, estableciendo el puente entre la escala molecular y el comportamiento macroscópico del reactor.

La complejidad del mundo real se introduce en el Capítulo 8, que analiza los fenómenos de transporte de masa y calor. Aquí se aborda cómo la difusión puede limitar la velocidad de reacción y cómo los gradientes térmicos pueden comprometer la seguridad y la selectividad, un aspecto importante para el escalado industrial. Este análisis converge en el Capítulo 9, donde se integran los conocimientos previos para el diseño de reactores catalíticos, desde lechos fijos y fluidizados hasta configuraciones trifásicas, con un enfoque en el control y la optimización.

La amplitud de la catálisis se manifiesta en los siguientes capítulos, que exploran sus fronteras. El Capítulo 10 introduce la biocatálisis, mostrando el poder y la especificidad de las enzimas como catalizadores para una química más verde. El Capítulo 11 abre la puerta al futuro con la catálisis computacional y el machine learning, demostrando cómo el diseño asistido por ordenador y la inteligencia artificial están acelerando el descubrimiento de nuevos materiales. El Capítulo 12 aborda dos áreas críticas para la transición energética: la fotocatálisis y la electrocatálisis, que permiten accionar reacciones químicas con luz y electricidad para producir combustibles solares e hidrógeno verde.

La obra culmina con una visión panorámica e integradora. El Capítulo 13 presenta una revisión de los grandes procesos catalíticos industriales, desde la refinación del

petróleo y la producción de polímeros hasta las aplicaciones en metalurgia y química fina. El libro concluye en el Capítulo 14, que aborda la sostenibilidad y la economía circular en catálisis, integrando el análisis de ciclo de vida (LCA) y la evaluación económica (LCC) para formar ingenieros capaces de diseñar procesos no solo eficientes, sino también responsables con el planeta.

En resumen, el libro ofrece una visión holística y actualizada de la catálisis, integrando la ciencia de los materiales, la química de superficies, la ingeniería de las reacciones y las exigencias de la sostenibilidad. Su enfoque práctico, ejemplos resueltos y problemas propuestos lo convierten en un recurso útil para la formación de los próximos profesionales e investigadores en Latinoamérica y el mundo. La catálisis constituye el lenguaje común que conecta la química, la energía y la sostenibilidad.

PREFACIO

El contenido de esta obra está basado en las diferentes interacciones que el autor ha tenido a lo largo de su vida profesional, que comenzó en el Centro de Investigación de Petróleos del Perú y se enriqueció con la formación recibida en las universidades Católica del Perú, de Karlsruhe y Clausthal en Alemania, así como en los trabajos realizados en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica en Madrid y en los laboratorios de Investigación de Energía del Canadá. Estas experiencias permiten apreciar la catálisis no como una disciplina aislada, sino como un lenguaje común que conecta la academia con la industria, y las tradiciones científicas de Europa y América.

Las experiencias son mencionadas para agradecer a las personas que han contribuido a la maduración de mi conocimiento en este fascinante campo. Mi gratitud a la Profesora Galina Shetshova de Vargas, al Prof. Dr. L. Riekert y al Prof. Karl Griesbaum, quienes me inculcaron el rigor de la ingeniería de reacciones. Al Prof. Dr. Javier Soria, por su guía en el estudio de las superficies. Al Prof. Dr. Avelino Corma, cuya visión de la catálisis como herramienta para la transformación de la materia prima ha sido una inspiración constante. Al Prof. José Luis Fierro, por su maestría en la caracterización de materiales, y al Prof. Dr. Marten Ternan, por mostrarme las aplicaciones de la catálisis en los retos energéticos. Sus enseñanzas, debates y ejemplos han sido los pilares sobre los que se asienta este libro.

El crecimiento exponencial de la industria química y la urgente necesidad de procesos sostenibles han colocado a la catálisis en el centro de la innovación industrial. La preparación, el uso y la modelización de catalizadores son hoy más críticos que nunca para los tres grandes dominios de la catálisis: la homogénea, la heterogénea y la biológica. Lejos de ser compartimentos estancos, estas áreas se hibridan y nutren mutuamente.

Como resultado, impulsados por el auxilio de técnicas de vanguardia en caracterización de superficies, microscopía, química combinatoria, espectroscopía avanzada (incluyendo luz de sincrotrón), y métodos térmicos y magnéticos, hemos sido testigos de un salto cuántico en nuestra capacidad para comprender y diseñar catalizadores. Esta nueva comprensión, acoplada al modelamiento matemático y cinético detallado, ha dado lugar a una aplicación más precisa en el diseño de reactores y en el

desarrollo de procesos de transformación química, petroquímica e industrial. No es exagerado afirmar que actualmente cerca del 80% de los productos químicos manufacturados han pasado por al menos un paso catalítico.

El desarrollo de un nuevo catalizador en el siglo XXI exige un enfoque multidisciplinario que trasciende la química tradicional. Implica el entendimiento profundo de la química de las reacciones, la termodinámica, la mecánica cuántica y la física del estado sólido para predecir su comportamiento. Sin embargo, su aplicación exitosa en la industria requiere dominar la cinética química, la ingeniería de las reacciones y los fenómenos de transporte para integrarlo en un proceso rentable y seguro. A esto se suman los nuevos horizontes que abren las aplicaciones biológicas y enzimáticas, que añaden capas de complejidad y especificidad.

Un catalizador es, en esencia, una sustancia que altera la velocidad de una reacción química sin ser modificada al final de la misma. Este concepto, que nos puede parecer simple hoy, tiene raíces profundas. Ya en el año 500 antes de Cristo, Plinio el Viejo describía la manufactura de jabón por hidrólisis de grasas animales, un proceso catalizado por bases (potasa y lejía), sin saberlo. En 1835, Jöns Jakob Berzelius acuñó el término "catálisis" para unificar fenómenos dispares que ya se habían observado: la aceleración de la inflamación del hidrógeno por platino (Davy, 1817), la descomposición del agua oxigenada (Thénard, 1818), o las experiencias de Faraday que separaron la adsorción de la reacción química. Finalmente, en 1911, Ostwald estableció la definición termodinámica y cinética precisa que, con matices, perdura hasta nuestros días.

Este libro es un intento de continuar esa tradición de descubrimiento y aplicación, ofreciendo al lector no solo los conceptos establecidos, sino también las herramientas para enfrentar los desafíos del futuro: diseñar procesos más limpios, eficientes y circulares que satisfagan las necesidades de una sociedad en constante evolución, con especial atención a las oportunidades y responsabilidades de nuestra región latinoamericana.

CONTENIDO

Introducción 3

Prefacio 6

Lista de figuras 23

Lista de tablas 25

CAPÍTULO 1 27

1.1 Definición y naturaleza de la catálisis 28
1.1.1 El Concepto de Catálisis: Una Definición Evolutiva 28
1.1.2 Clasificación de la Catálisis 29
1.1.3 El Ciclo Catalítico: Principio Unificador 30
1.2 Antecedentes históricos: de la alquimia a la ciencia 31
1.2.1 Prácticas Empíricas Antiguas 31
1.2.2 La Revolución Química y los Precursores Conceptuales 31
1.3 El siglo XIX: Nacimiento de la catálisis científica 32
1.3.1 Jöns Jacob Berzelius y la Acuñación del Término (1835) 32
1.3.2 Wilhelm Ostwald: La Catálisis como Fenómeno Cinético (1894) 33
1.3.3 Paul Sabatier: La Hidrogenación Catalítica (1897–1900) 33
1.4 El siglo XX: La era de los procesos industriales 34
1.4.1 El Proceso Haber-Bosch: Fundamentos de la Civilización Moderna (1909–1913) 34
1.4.2 Fischer-Tropsch y la Química del Carbón (1923–1940) 34
1.4.3 El Cracking Catalítico y la Revolución del Petróleo (1936–1960) 35
1.4.4 Catalizadores Automotrices: Control de Emisiones (1970–presente) 35
1.5 Paradigmas del siglo: Precisión y Sostenibilidad 36
1.5.1 Nanotecnología y Single-Atom Catalysis 36
1.5.2 Catálisis Verde y Economía Circular 36
1.5.3 Electrificación y Fotocatálisis Artificial 37
1.6 La catálisis en Latinoamérica 37
1.6.1 Contribuciones Históricas 37
1.6.2 Recursos Estratégicos Regionales y Aplicaciones Catalíticas Emergentes (2020-2024) 38
1.6.3 Hitos y Actualizaciones (2020-2024) 39
1.7 Tendencias futuras y paradigmas emergentes 39
1.7.1 Inteligencia Artificial y Descubrimiento Acelerado 39

1.7.2 Catálisis Dinámica y Sistemas Fuera del Equilibrio 40
1.7.3 Integración de Escalas: Del Átomo al Reactor 41
1.8 Ejercicios de reflexión 41
1.9 Bibliografía y recursos 42
CAPÍTULO 2 44
2.1 Primeros principios termodinámicos 45
2.1.1 Leyes de la Termodinámica y su Aplicación en Catálisis 45
2.1.2 Energía Libre de Gibbs y Potencial Químico 46
2.2 Equilibrio químico 47
2.2.1 Criterio de Equilibrio y Constantes de Equilibrio 47
2.2.2 Dependencia de la Constante de Equilibrio con la Temperatura 48
2.2.3 Equilibrio en Sistemas Heterogéneos 48
2.2.4 Equilibrio en Reacciones Electroquímicas 48
2.3 Cinética química fundamental 49
2.3.1 Ley de Velocidad y Orden de Reacción 49
2.3.2 Teoría de Colisiones y Teoría del Estado de Transición 49
2.3.3 Ecuación de Arrhenius y No-Arrhenius 50
2.3.4 Cinética de Reacciones Reversibles 50
2.4 Mecanismos de reacción y leyes de velocidad 50
2.4.1 Reacciones Elementales y Pasos de Reacción 50
2.4.2 Derivación de Leyes de Velocidad para Catálisis Heterogénea 51
2.4.3 Mecanismos en Electrocatálisis 51
2.5 Fenómenos Acoplados en Catálisis 52
2.6 Transferencia de masa y calor en catálisis 53
2.6.1 Limitaciones de Transferencia de Masa 53
2.6.2 Difusión en Catalizadores Porosos 53
2.6.3 Factor de Efectividad (η) 54
2.6.4 Efectos Térmicos 55
2.7 Cinética en foto y electrocatálisis 55
2.7.1 Fundamentos de la Fotocinética 55
2.7.2 Cinética Electroquímica Avanzada 56
2.8 Análisis de datos cinéticos y diseño de reactores 56
2.8.1 Métodos de Análisis de Datos Cinéticos 56
2.8.2 Reactores Ideales y sus Ecuaciones de Diseño 57
2.8.3 Criterios de Escalado 57
2.9 Implicaciones para el Diseño Catalítico 57

2.10 Ejemplos 58
2.11 Problemas propuestos 61
2.12 Bibliografía 62
CAPÍTULO 3 63
3.1 Ingeniería de la Síntesis Catalítica 64
3.2 Introducción y estrategia de diseño 64
3.2.1 Importancia de la Preparación en el Desempeño Catalítico 64
3.2.2 Clasificación de Métodos de Preparación 65
3.3 Métodos de precipitación y co-precipitación 66
3.3.1 Fundamentos Termodinámicos y Cinéticos 66
3.3.2 Co-precipitación Controlada 66
3.3.3 Ejemplo: Síntesis de NiFe-LDH (Hidrotalcita) 67
3.4 Método SOL-GEL 68
3.4.1 Principios de la Ruta Sol-Gel 68
3.4.2 Parámetros Críticos de Control 68
3.4.3 Recubrimiento de Películas Delgadas 69
3.4.4 Aerogeles y Xerogeles 70
3.5 Impregnación y deposición de especies activas 71
3.5.1 Impregnación por Capacidad de Humedad (Incipient Wetness) 71
3.5.2 Impregnación Húmeda (Wet Impregnation) 71
3.5.3 Deposición-Precipitación (Deposition-Precipitation) 72
3.5.4 Interacción Fuerte (Strong Electrostatic Adsorption) 72
3.6 Síntesis hidrotermal y solvotermal 72
3.6.1 Principios de la Síntesis en Medio Acuoso 72
3.6.2 Zeolitas: Síntesis y Modificación 73
3.6.3 Síntesis de MOFs (Metal-Organic Frameworks) 73
3.6.4 Nanoestructuración de Óxidos 74
3.7 Técnicas avanzadas de deposición 74
3.7.1 Deposición Química de Vapor (CVD) 74
3.7.2 Deposición Atómica por Capas (ALD) 75
3.7.3 Síntesis de Single-Atom Catalysts (SACs) 75
3.8 Relación Síntesis–Estructura–Actividad 76
3.9 Modificación superficial y postratamientos 76
3.9.1 Tratamientos Térmicos Controlados 76
3.9.2 Dopaje y Aleaciones 76
3.9.3 Tratamientos de Activación 77

3.10 Caracterización de catalizadores 77
3.10.1 Propiedades Texturales 77
3.10.2 Propiedades Estructurales 78
3.10.3 Microscopía Electrónica 78
3.10.4 Técnicas Térmicas y de Reducción 78
3.11 Escalado y producción industrial 79
3.11.1 Consideraciones de Escalado 80
3.11.2 Formulación de Catalizadores Industriales 80
3.11.3 Síntesis Verde y Economía Circular 81
3.12 Ejemplos 82
3.13 Problemas propuestos 85
3.14 Bibliografía 87
CAPÍTULO 4 88
4.1 Caracterización Multiescala del Catalizador 89
4.2 Introducción: la paradoja de la caracterización catalítica 89
4.2.1 El Gap Estructural entre Preparación y Función 89
4.2.2 Clasificación de Técnicas por Información Obtenida 90
4.3 Técnicas ex situ: Base de la caracterización 92
4.3.1 Difracción de Rayos X (XRD) y Pair Distribution Function (PDF) 92
4.3.2 Microscopía electrónica (TEM, STEM, SEM) 93
4.3.3 Espectroscopía de Fotoelectrones X (XPS) 94
4.3.4 Espectroscopías Vibracionales (FTIR, Raman) 94
4.4 Técnicas in situ. Acercándose a condiciones reales 95
4.4.1 XRD Ambiental y de Alta Temperatura 95
4.4.2 XPS Ambiental (AP-XPS) y Near-Ambient Pressure (NAP) 96
4.4.3 Microscopia Ambiental y de Líquidos 98
4.4.4 Espectroscopias Vibracionales In Situ 98
4.5. Caracterización Multiescala del Catalizador 98
4.6 Caracterización In Situ y Operando: el catalizador en acción 99
4.6.1 Definición y Requisitos de Operando 99
4.6.2 XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) Operando 99
4.6.3 Combinación de Técnicas Operando: Setups Multitécnicas 100
4.6.4 Espectroscopía de Masas (AP-XPS, AP-STM) y Reactores Diferenciales .. 103
4.6.5 Técnicas Electroquímicas Operando 103
4.7 Técnicas magnéticas y de resonancia 104
4.7.1 Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR/ESR) 104

4.7.2 Resonancia Magnética Nuclear (NMR) de Sólidos 106
4.7.3 Espectroscopía Mössbauer: Sonda Local para Estados de Hierro..... 109
4.8 Técnicas de superficie y análisis elemental 110
4.8.1 Espectroscopía de Iones de Baja Energía (LEIS)..... 110
4.8.2 Espectrometría de Masas de Iones Secundarios (SIMS) y ToF-SIMS 111
4.8.3 Microscopias de Campo Próximo 112
4.9 Análisis de desactivación y estabilidad 113
4.9.1 Mecanismos de Desactivación y Técnicas de Diagnóstico 113
4.9.2 Técnicas termoanalíticas (TGA-DSC-MS) 115
4.9.3 Regeneración y Ciclado..... 115
4.10 Estrategias de correlación estructura - actividad 116
4.10.1 Descriptores Estructurales y Catalíticos..... 116
4.10.2 Machine Learning y Análisis de Grandes Conjuntos de Datos..... 117
4.11 Relación Caracterización–Actividad Catalítica 118
4.12 Ejemplos 118
4.13 Problemas propuestos 123
4.14 Bibliografía 124
CAPÍTULO 5 126
5.1 Catálisis Molecular: Introducción a la Catálisis Homogénea..... 126
5.2 Introducción y contexto industrial 127
5.2.1 Importancia Económica Global..... 127
5.2.2 Comparación Homogénea vs. Heterogénea 128
5.2.3 Contexto Latinoamericano 128
5.3 Fundamentos de la activación por complejos organometálicos..... 128
5.3.1 Estructura Electrónica y Coordinación..... 128
5.3.2 Etapas Fundamentales del Ciclo Catalítico 129
5.4 Hidroformilación (Proceso OXO) 131
5.4.1 Fundamentos Termodinámicos y Cinéticos 131
5.4.2 Mecanismo del Ciclo Catalítico 131
5.4.3 Selectividad Regioquímica: Factor n/iso..... 133
5.4.4 Procesos Industriales Principales 133
5.4.5 Diseño de Reactor para Hidroformilación..... 134
5.5. Ciclos catalíticos moleculares..... 135
5.6 Metátesis de olefinas..... 135
5.6.1 Tipos de Metátesis..... 135
5.6.2 Mecanismo del Carbeno Metálico..... 136

5.6.3 Catalizadores de Grubbs y Schrock 137
5.6.4 Cinética de Metátesis 137
5.6.5 Aplicación industrial: síntesis de feromonas 138
5.7 Polimerización coordinada: Ziegler-Natta y Metalocenos 138
5.7.1 Historia y Evolución 138
5.7.2 Mecanismo Cossee-Arlman 138
5.7.3 Estructura de los Catalizadores Ziegler-Natta Modernos 139
5.7.4 Metalocenos: Control Molecular Preciso 139
5.7.5 Cinética de Polimerización 140
5.8 Hidrogenación asimétrica y catálisis enantioselectiva 140
5.8.1 Importancia Industrial 140
5.8.2 Catalizadores de Noyori y Knowles 140
5.8.3 Parámetros de Enantioselectividad 141
5.8.4 Factores que Controlan la Selectividad 141
5.9 Carbonilación y procesos de Monsanto / Cati 142
5.9.1 Producción de Ácido Acético 142
5.9.2 Mecanismo del Ciclo Catalítico 142
5.10 Separación y reciclado de catalizadores homogéneos 142
5.10.1 Métodos de Separación 142
5.10.2 Sistemas Bifaśicos Temorregulables 143
5.10.3 Inmovilización de Catalizadores Homogéneos 144
5.11 Seguridad y sostenibilidad en catálisis homogénea 145
5.11.1 Aspectos de Seguridad (CCPS/AIChE) 145
5.11.2 Métricas de Sostenibilidad 145
5.12 Ejemplos 146
5.13 Problemas propuestos 149
5.14. Bibliografía 151
APÉNDICE 5.A: TABLA DE COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS INDUSTRIALES 153
CAPÍTULO 6 154
6.1 Introducción y panorama industrial de la catálisis heterogénea 155
6.2 Estructura de superficies sólidas 156
6.2.1 Superficies metálicas: modelos de estructura cristalina 157
6.2.2 Estructura electrónica y teoría de bandas 159
6.2.3 Óxidos semiconductores: n-type y p-type 161
6.3 Termodinámica de la adsorción 161

6.3.1 Clasificación de adsorción 161
6.3.2 Isotermas de adsorción 163
6.3.3 Calores de adsorción 168
6.4 Cinética de procesos superficiales 170
6.4.1 Mecanismos de adsorción y desorción 170
6.4.2 Espectroscopia de desorción térmica (TPD) 170
6.4.3 Mecanismos de reacción superficial 172
6.5 Relación estructura – actividad - selectividad (SAR) 173
6.5.1 Volcanes catalíticos 173
6.5.2 Efectos de estructura y requerimientos 174
6.6 Técnicas espectroscópicas de caracterización superficial 175
6.7 La Superficie Catalítica como Sistema Dinámico 176
6.8 Ejemplos 176
6.9 Problemas propuestos 178
6.10 Nomenclatura del capítulo 178
6.11. Bibliografía 179
CAPÍTULO 7 181

7.1 Introducción. 181
7.1.1 Jerarquía de modelos cinéticos 182
7.2 Fundamentos de cinética catalítica 183
7.2.1 Definiciones fundamentales 183
7.2.2 Ley de velocidad y orden de reacción 183
7.3 Mecanismos de reacción superficial 184
7.3.1 Mecanismo Langmuir-Hinshelwood (L-H) 184
7.3.2 Mecanismo Eley-Rideal (E-R) 185
7.3.3 Mecanismo Mars-van Krevelen (MvK) 185
7.4 Determinación de parámetros cinéticos 186
7.4.1 Método de Arrhenius 186
7.4.2 Adsorción y constantes de equilibrio 186
7.5 Microcinética: de la molécula al reactor 186
7.5.1 Descriptores cinéticos 187
7.5.2 Construcción de modelos microcinéticos 188
7.6 Cinética de sistemas enzimáticos y biocatalíticos 189
7.6.1 Cinética de Michaelis-Menten 189
7.6.2 Inhibición enzimática 190
7.6.3 Modelos de desactivación enzimática 190

7.7 Cinética en foto y electrocatálisis 190
7.7.1 Fundamentos de la fotocinética 190
7.7.2 Cinética electroquímica 191
7.8 Análisis de datos cinéticos y diseño de experimentos 192
7.8.1 Métodos de regresión y validación de modelos 192
7.8.2 Diseño de experimentos (DoE) para cinética 192
7.9 Implicaciones para el diseño de reactores 192
7.10 Ejemplos resueltos 194
7.11 Problemas propuestos 199
7.12 Nomenclatura del capítulo 201
7.13 Bibliografía adicional específica del capítulo 202
CAPÍTULO 8 204
8.1 Introducción. La interacción entre transporte y reacción 205
8.1.1 El Gap entre Cinética Intrínseca y Performance Industrial 206
8.1.2 Jerarquía de Resistencias al Transporte 206
8.2 Fenomenología del Transporte en Reactores Catalíticos 207
8.2.1 Etapas Secuenciales del Proceso Global 207
8.2.2 Clasificación de las Resistencias al Transporte 208
8.3 Transferencia de Masa Externa 209
8.3.1 Mecanismos y Coeficientes de Transferencia 209
8.3.2 Correlaciones para Coeficientes de Transferencia 209
8.4 Transferencia de Masa Interna 210
8.4.1 Difusión en Poros Catalíticos 211
8.4.2 Mecanismos de Difusión en Poros 211
8.5 Factor de Efectividad 212
8.5.1 Definición y Significado Físico 212
8.5.2 Factor de Efectividad Global 216
8.6 Transferencia de Calor en Reactores Catalíticos 216
8.6.1 Gradientes Térmicos en Partículas Catalíticas 216
8.6.2 Coeficientes de Transferencia de Calor 217
8.6.3 Efectividad Térmica y No-Isotermicidad 217
8.7 Fenómenos de Runaway Térmico 218
8.7.1 Condiciones de Inestabilidad Térmica 218
8.7.2 Criterios de Estabilidad 218
8.8 Modelado de Reactores con Fenómenos de Transporte 219
8.8.1 Modelos Heterogéneos vs. Pseudo-homogéneos 219

8.8.2 Ecuaciones de Diseño con Transporte de Masa y Calor 219
8.9 Criterios para la Ausencia de Limitaciones por Transporte..... 220
8.9.1 Criterios Experimentales y de Diseño 220
8.9.2 Estrategias para Eliminar Resistencias de Transporte..... 221
8.10 Aplicaciones Industriales y Consideraciones de Diseño 222
8.10.1 Reactores Multitubulares..... 222
8.10.2 Reactores de Lecho Fluidizado 222
8.10.3 Reactores Trifásicos 222
8.11 Conclusiones..... 223
8.12 Ejemplos Resueltos..... 224
8.13 Problemas Propuestos..... 227
8.14. Bibliografía 228
CAPÍTULO 9 231
9.1 Introducción. Del Concepto a la Escala Industrial 232
9.1.1 El Desafío del Diseño de Reactores Catalíticos 233
9.1.2 Clasificación de Reactores Catalíticos 234
9.2 Fundamentos del Diseño de Reactores 236
9.2.1 Balances de Materia y Energía 236
9.2.2 Ecuaciones de Diseño para Reactores Ideales..... 236
9.3 Diseño de Reactores de Lecho Fijo 238
9.3.1 Reactores Adiabáticos 238
9.3.2 Reactores Multitubulares con Intercambio de Calor 239
9.3.3 Distribución No Uniforme del Catalizador 240
9.4 Diseño de Reactores de Lecho Fluidizado..... 240
9.4.1 Hidrodinámica y Regímenes de Fluidización 240
9.4.2 Modelos de Diseño para FCC y Aplicaciones..... 241
9.5 Diseño de Reactores Trifásicos..... 243
9.5.1 Hidrodinámica de Reactores Goteo (Trickle Bed) 243
9.5.2 Diseño de Reactores de Slurry 244
9.6 Estrategias de Operación y Control 244
9.6.1 Operación con Desactivación del Catalizador..... 244
9.6.2 Control Avanzado y Seguridad 245
9.7 Escalamiento y Optimización Económica 246
9.7.1 Metodologías de Escalamiento..... 246
9.7.2 Optimización Económica y Sostenibilidad 247
9.8 Tendencias Emergentes en Diseño de Reactores..... 247

9.8.1 Reactores de Proceso Intensificado 247
9.8.2 Digitalización y Manufactura Avanzada 247
9.9. Selección Integrada del Reactor Catalítico 248
9.10 Ejemplos 248
9.11 Problemas Propuestos 251
9.12. Bibliografía 253
CAPÍTULO 10 254
10.1 Introducción y Panorama Industrial 255
10.1.1 Definición y Alcance 255
10.1.2 Importancia Económica y Tendencias Globales 256
10.1.3 Contexto Latinoamericano: Oportunidades y Desafíos 256
10.2 Fundamentos de la catálisis biológica 257
10.2.1 Estructura y Clasificación de Enzimas 257
10.2.2 Estructura Tridimensional y Sitio Activo 258
10.2.3 Mecanismos de Catálisis Biológica 258
10.3 Cinética enzimática 260
10.3.1 Modelo de Michaelis-Menten 260
10.3.2 Parámetros Cinéticos Característicos 262
10.3.3 Inhibición Enzimática 262
10.3.4 Cinética a pH y Temperatura Variables 263
10.4 Inmovilización de enzimas 263
10.4.1 Fundamentos y Ventajas 263
10.4.2 Métodos de Inmovilización 264
10.4.3 Caracterización de Biocatalizadores Inmovilizados 265
10.4.4 Cinética de Biocatalizadores Inmovilizados 265
10.5 Reactores para procesos biocatalíticos 266
10.5.1 Clasificación y Selección 266
10.5.2 Diseño de Reactor CSTR con Enzima Inmovilizada 267
10.5.3 Diseño de Reactor PFR (Lecho Fijo) 267
10.6 Estabilidad y desactivación de enzimas 267
10.6.1 Mecanismos de Desactivación 268
10.6.2 Cinética de Desactivación 269
10.6.3 Estrategias de Estabilización 269
10.7 Procesos biocatalíticos industriales 270
10.7.1 Jarabe de Alta Fructosa (HFCS) 270
10.7.2 Síntesis de Atorvastatina (Lipitor®) con Biocatálisis 270

10.7.3 Biodiesel Enzimático 271
10.7.4 Síntesis de Amoxicilina con Acilasa 271
10.8 Cascadas multienzimáticas y síntesis de alta complejidad 272
10.8.1 Concepto de Biocatálisis en Cascada 272
10.8.2 Regeneración de Cofactores 272
10.8.3 Caso de Estudio: Síntesis de Sitagliptina (Januvia®) 273
10.9 Integración entre Catálisis Química y Biocatálisis 273
10.10 Ejemplos 273
10.11 Problemas propuestos 277
10.12. Bibliografía 279
CAPÍTULO 11 281
11.1 Introducción y paradigma de la catálisis computacional 282
11.1.1 Evolución Histórica y Contexto Industrial 282
11.1.2 El Ciclo de Diseño de Catalizadores Asistido por Computación 285
11.1.3 Contexto Latinoamericano: Infraestructura y Desafíos 285
11.2 Fundamentos de la teoría funcional de la densidad (DFT) 287
11.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn 287
11.2.2 Ecuaciones de Kohn-Sham 287
11.2.3 Funcionales de Intercambio-Correlación 288
11.2.4 Cálculo de Energías de Adsorción 289
11.3 Cálculo de barreras de activación y mecanismos de reacción 289
11.3.1 Teoría del Estado de Transición (TST) 289
11.3.2 Método de la Banda Elástica Anudada (NEB) 290
11.3.3 Microcinética: De las Energías DFT a Velocidades de Reacción 291
11.4 Dinámica molecular y Montecarlo cinético 291
11.4.1 Dinámica Molecular Ab Initio (AIMD) 291
11.4.2 Monte Carlo Cinético (kMC) 292
11.5 Machine learning en catálisis 292
11.5.1 Paradigma del Screening Acelerado 292
11.5.2 Descriptores para Catalizadores 294
11.5.3 Arquitecturas de Redes Neuronales para Catálisis 295
11.5.4 Caso de Estudio: Screening de Catalizadores de Aleación para 296
11.6 Potenciales de Machine Learning (MLPs) 297
11.6.1 Neural Network Potentials (NNP) 297
11.6.2 Aplicación: Dinámica de Nanopartículas Catalíticas 298
11.7 Integración Computación–Experimento–Ingeniería 298

11.8 Ejemplos 299
11.9 Problemas propuestos 308
11.10 Ejercicios de computación 309
11.11. Bibliografía 325
CAPÍTULO 12 327
12.1 Introducción y contexto energético 329
12.1.1 La Transición Energética y la Electrificación de la Química 329
12.1.2 Importancia Económica y Proyecciones 330
12.1.3 Oportunidades para Latinoamérica 331
12.2 Fundamentos de la Fotocatálisis 332
12.2.1 Principios de la Fotocatálisis Heterogénea 332
12.2.2 Semiconductores Fotocatalíticos: Propiedades y Diseño 333
12.2.3 Mecanismos de Transferencia de Carga 334
12.2.4 Reactores Fotocatalíticos 335
12.3 Electrocatálisis. Fundamentos y aplicaciones 338
12.3.1 Termodinámica Electroquímica 338
12.3.2 Cinética Electroquímica: La Ecuación de Butler-Volmer 338
12.3.3 Análisis de Tafel 339
12.3.4 Mecanismos de Reacciones Electroquímicas Fundamentales 341
12.4 Materiales catalíticos para electrocatálisis 342
12.4.1 Catalizadores para HER 345
12.4.2 Catalizadores para OER 346
12.4.3 Catalizadores para CO_2RR 346
12.5 Fotoelectrocatálisis (PEC) 347
12.5.1 Principios de Fotoelectroquímica 347
12.5.2 Fotoánodos para Oxidación de Agua 348
12.5.3 Fotocátodos para Reducción 348
12.6 Electroquímica de interfase y caracterización 349
12.6.1 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) 349
12.6.2 Voltametría Cíclica (CV) 350
12.6.3 Espectroscopía de Fotoemisión de Rayos X (XPS) aplicada a electrocatálisis 351
12.7 Diseño de reactores electroquímicos industriales 351
12.7.1 Electrolizadores para H_2 Verde 351
12.7.2 Celdas de Combustible (PEMFC) 354
12.7.3 Reactores para CO_2RR 354

12.8 Integración Energía–Catálisis–Sostenibilidad 354
12.9 Ejemplos 354
12.10 Problemas propuestos 360
12.11. Bibliografía 362
CAPÍTULO 13 369

13.1 Introducción y panorama industrial 372
13.2 Procesos catalíticos en la refinación del petróleo 373
13.2.1 Introducción a la Refinación Moderna 373
13.2.2 Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC - Fluid Catalytic Cracking) 373
13.2.3 Reformación Catalítica (Platforming) 376
13.2.4 Hidrodesulfuración (HDS) e Hidrotratamiento 377
13.2.5 Hidrocracking (HDC) 380
13.2.6 Isomerización y Alquilación 381
13.2.7 Hydrotreating de Crudos Pesados y Residuos 382
13.2.8 Integración y sinergias. Hacia la biorefinería del futuro. 382
13.3 Catálisis aplicada a procesos agroindustriales y medioambientales 384
13.3.1 Introducción: De la Petroquímica a la Bioeconomía 384
13.3.2 Hidrogenación Catalítica de Aceites y Grasas 385
13.3.3 Biodiesel vía Transesterificación Catalítica 386
13.3.4 Valorización de Glicerina: De subproducto a plataforma química 388
13.3.5 Bio-refinación Lignocelulósica Catalítica 388
13.3.6 Eliminación Catalítica de VOCs y NOx 389
13.3.7 Fotocatálisis Ambiental Heterogénea 390
13.4 Catálisis en química fina y Petroquímica 391
13.4.1 Introducción: Selectividad como Valor Agregado 391
13.4.2 Hidrogenación Selectiva en Química Fina 391
13.4.3 Oligomerización de Olefinas: Producción de α-Olefinas Lineales (LAO) 393
13.4.4 Aromatización y Cicloadición 394
13.4.5 Oxidación Selectiva en Petroquímica 394
13.4.6 Metátesis de Olefinas en Petroquímica 395
13.4.7 Síntesis de Polímeros de Alta Performance 396
13.5 Catálisis en metalurgia 396
13.5.1 Introducción: Hidrometalurgia Catalítica 398
13.5.2 Lixiviación Catalítica de Minerales Refractarios 398
13.5.3 Lixiviación Catalítica de Cobre 399
13.5.4 Tratamiento Catalítico de Efluentes Mineros 399

13.5.5 Recuperación Catalítica de Metales de Efluentes 400
13.5.6 Cianuración Catalítica y Alternativas 401
13.5.7 Biolixiviación y Biooxidación Catalítica 401
13.5.8 Recuperación de Elementos Críticos (Tierras Raras, Co, Li) 402
13.5.9 Reactores Catalíticos para Aplicaciones Mineras 403
13.6 Integración industrial. Sinergias entre sectores 403
13.6.1 De la Minería a la Química Fina: Metales como Catalizadores 404
13.6.2 Residuos de Catalizadores como Fuente de Metales (Economía Circular) 404
13.7 Diseño de reactores y criterios de escalado 405
13.7.1 Selección de Reactor por Proceso 405
13.7.2 Criterios de Seguridad y Escalado 405
13.8 Tendencias y desarrollos futuros (2024-2035) 406
13.8.1 Catalizadores de un solo átomo (SACs - Single Atom Catalysts) 406
13.8.2 Inteligencia Artificial en Diseño Catalítico 406
13.8.3 Catálisis Electroquímica y Foto-electroquímica 407
13.9 La Catálisis como Sistema Industrial Integrado 407
13.10 Ejemplos 407
13.11 Problemas propuestos 411
13.12. Bibliografía 413
CAPÍTULO 14 415
14.1 Introducción: El Paradigma de la Sostenibilidad en Catálisis 416
14.2 Evaluación Económica del Ciclo de Vida (LCC) 417
14.2.1 Componentes del LCC en Plantas Catalíticas 417
14.2.2 Estimación de CAPEX: Factor de Lang Modificado 418
14.2.3 Costo del Catalizador por Unidad de Producto 420
14.3 Análisis de Ciclo de Vida (LCA) en Catálisis 421
14.3.1 Factores de Emisión 2025 (Base de Datos IPCC 2025) 422
14.3.2 LCA de Catalizadores: Caso Pt/Al_2O_3 423
14.3.3 Comparación Catalítico vs. No Catalítico 425
14.4 Indicadores de Economía Circular 426
14.4.1 Grado de Reciclado (R1) 426
14.4.2 Intensidad Material (MI) 426
14.4.3 Huella Material (MF) 426
14.5 Evaluación Financiera Integrada 426
14.5.1 Valor Presente Neto (VPN) y Tasa Interna de Retorno (TIR) 426
14.5.2 Precio Sombra de Carbono 427

14.6 Métricas de Sostenibilidad Armonizadas 428
14.7 Herramientas Computacionales para Análisis de Sostenibilidad 431
14.7.1 Implementación Python para LCA de Catalizadores 431
14.7.2 Plantilla Excel para Análisis LCC 436
14.7.3 Modelado de Hotspots Térmicos (COMSOL) 436
14.8 Casos de Estudio: Economía Circular en la Práctica 436
14.9 Tendencias y Perspectivas 2025-2035 437
14.10 Resumen del Capítulo 438
14.11. Problemas Propuestos 439
14.12. Bibliografía 440
Anexo 14.A — Factores de Conversión y Datos de Referencia 441
A.1 Propiedades físicas comunes 441
A.2 Factores de emisión de gases de efecto invernadero 441
A.3 Precio de metales y soportes 442
A.4 Consumos energéticos típicos 443
A.5 Emisiones de referencia IPA 444
A.6 Factores de conversión y constantes 444
A.7 Índices y bibliografía económica 2025 444
.8 Tabla resumen. Factores LCA 445
CAPÍTULO 15 446

Apéndice B. Problemas propuestos. Soluciones Seleccionadas 464
Apéndice C: Herramientas de simulación numérica 468

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 . Taxonomía de la catálisis 29
Figura 2 . Línea temporal del desarrollo de la catálisis 32
Figura 3 Factor de efectividad vs. módulo de Thiele 54
Figura 4. Jerarquía de propiedades catalíticas y su control durante la preparación 65
Figura 5 Jerarquía del diseño catalítico 80
Figura 6. Jerarquía de técnicas según proximidad a condiciones de reacción 90
Figura 7 Evolución de Pt 4f en AP-XPS durante exposición a $CO + O_2$ 97
Figura 8 Mapa de caracterización catalítica. 113
Figura 9 Diagrama de orbitales moleculares para la coordinación etileno-metal 129
Figura 10 Ciclo catalítico de hidroformilación con Rh(I) 132
Figura 11 Esquema del reactor bifásico RCH/RP 134
Figura 12 Ciclo Catalítico Organometálico 135
Figura 13 Mecanismo de polimerización Ziegler-Natta en centro Ti 138
Figura 14 Ciclo de reciclado con líquidos iónicos termorregulables 143
Figura 15 Estructura de superficies metálicas típicas en catálisis industrial 157
Figura 16 Diagrama de densidad de estados (DOS) para metales de transición 160
Figura 17 Curvas típicas de adsorción 162
Figura 18 Variación del calor diferencial de adsorción con el grado de recubrimiento 168
Figura 19 Espectros TPD de NH_3 en zeolita H-ZSM-5 171
Figura 20 Volcanes catalíticos 173
Figura 21 Jerarquía de modelos cinéticos 183
Figura 22 El salto de la cinética a la industria 206
Figura 23 Secuencia de resistencias en el transporte hacia el catalizador 207
Figura 24 Mecanismos de difusión intraparticular 211
Figura 25 Factor de efectividad vs. módulo de Thiele para geometrías 215
Figura 26 Jerarquía de escalas en el diseño de reactores catalíticos 233
Figura 27 Perfil de temperatura en un reactor adiabático 239
Figura 28 Diagrama de flujo de unidad FCC típica 242
Figura 29 Espectro de biocatálisis 255
Figura 30 Mecanismos de catálisis biológica (enzimática) 259
Figura 31 Estrategias de inmovilización enzimática 264

Figura 32 Evolución de la escala temporal y espacial en simulaciones catalíticas 283

Figura 33 Ciclo de diseño asistido por computación en catálisis 284

Figura 34 Flujo de trabajo integrado computacional-experimental 285

Figura 35 Esquema del método NEB para deshidrogenación 290

Figura 36 Flujo de trabajo de Machine Learning para catalizadores 294

Figura 37 Simulación de sinterización de nanopartículas de Pt con NNP 298

Figura 38 Tecnologías foto-electroquímicas para la transición energética 330

Figura 39 Posiciones de bandas de semiconductores fotocatalíticos frente a potenciales redox estándar (pH = 0) 333

Figura 40 Curvas de polarización y análisis de Tafel para HER en diferentes metales 340

Figura 41 Escalera termodinámica de reducción electroquímica de CO_2 (CO_2RR) en función del número de electrones transferidos 344

Figura 42 Diagrama de Nyquist para electrodo de Pt en $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ 350

Figura 43 Mapa de procesos industriales catalíticos integrados 372

Figura 44 Esquema del sistema FCC con riser y regenerador 375

Figura 45 Configuración de reactor HDS trickle-bed 379

Figura 46 Comparación de flujos: Refinería vs. Bio-refinería 384

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 . Expresiones del potencial químico según fase y condiciones 47
Tabla 2 Cinéticas integradas para reacciones irreversibles 49
Tabla 3 Agentes precipitantes y sus características 66
Tabla 4 Puntos isoeléctricos de soportes comunes 72
Tabla 5 Energías de enlace de referencia para estados de oxidación comunes 94
Tabla 6 Bandas características en óxidos semiconductores 95
Tabla 7 Técnicas de RMN de sólidos y su aplicación en catálisis 107
Tabla 8 Comparación sistemática de catálisis homogénea y heterogénea 128
Tabla 9 Evolución de catalizadores de Grubbs 137
Tabla 10 Procesos catalíticos heterogéneos de mayor escala industrial 155
Tabla 11 Características de planos cristalográficos en metales FCC y BCC 157
Tabla 12 Propiedades electrónicas de óxidos semiconductores catalíticos 161
Tabla 13 Comparación adsorción física vs. química 162
Tabla 14 Clasificación IUPAC de isotermas de adsorción 167
Tabla 15 Técnicas espectroscópicas para análisis de superficies catalíticas 175
Tabla 16 Jerarquía de modelos cinéticos en catálisis heterogénea 182
Tabla 17 Formas cinéticas comunes en catálisis heterogénea 184
Tabla 18 Comparación de mecanismos de reacción superficial 185
Tabla 19 Descriptores cinéticos para reacciones catalíticas importantes 187
Tabla 20 Tipos de inhibición enzimática y sus efectos cinéticos 190
Tabla 21 Relación entre modelo cinético y aplicación de reactor 192
Tabla 22 Comparación de ecuaciones de diseño para reactores catalíticos 193
Tabla 23 Correlaciones típicas para transferencia de masa y calor en lechos empacados 210
Tabla 24 Valores típicos de tortuosidad en catalizadores comerciales 212
Tabla 25 Regímenes de operación según el módulo de Thiele 216
Tabla 26 Parámetros adimensionales en análisis de no-isotermicidad 218
Tabla 27 Consideraciones de diseño para diferentes configuraciones de reactor 223
Tabla 28 Clasificación de reactores catalíticos industriales 235
Tabla 29 Comparación de reactores ideales para aplicaciones catalíticas 237
Tabla 30 Parámetros típicos de diseño para reactores multitubulares 240
Tabla 31 Segmentación del mercado de biocatálisis por aplicación industrial 256

Tabla 32 Clasificación EC de enzimas con ejemplos industriales 257

Tabla 33 Parámetros cinéticos de enzimas industriales relevantes 262

Tabla 34 Comparación de configuraciones de reactor biocatalítico..... 266

Tabla 35 Sistemas de regeneración de cofactores 272

Tabla 36 Red de reacciones microcinética típica para síntesis de amoníaco 291

Tabla 37 Energía de fotones en diferentes regiones del espectro solar 332

Tabla 38 Comparación de catalizadores HER en medio ácido (0.5 M H_2SO_4)..... 345

Tabla 39 Distribución de costos en planta catalítica representativa (50 kt por año) ... 418

Tabla 40 Factores de emisión de GEI para materiales relevantes en catálisis (cradle-to-gate) 422

Tabla 41 Inventario de entrada para LCA del catalizador..... 424

Tabla 42 Métricas de sostenibilidad propuestas para catálisis industrial 430

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN E HISTORIA DE LA CATÁLISIS

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al finalizar este capítulo, el estudiante será capaz de:

- Listar los hitos científicos y tecnológicos clave en la línea de tiempo del desarrollo catalítico, desde la antigüedad hasta la era de la inteligencia artificial.
- Explicar la naturaleza dual de la catálisis como fenómeno físico-químico y como pilar de la tecnología industrial moderna.
- Ilustrar el ciclo catalítico mediante ecuaciones generales para describir la formación de intermediarios y la regeneración del sitio activo.
- Comparar la evolución de las definiciones de catálisis (Berzelius vs. Ostwald vs. IUPAC) identificando las limitaciones conceptuales de cada época.
- Argumentar el impacto de la catálisis en los desafíos contemporáneos de sostenibilidad, basándose en el ahorro energético de procesos como Haber-Bosch o Ziegler-Natta.
- Proponer líneas de investigación catalítica para Latinoamérica fundamentadas en sus recursos estratégicos regionales (Litio, Cobre, Niobio entre otros).

NOMENCLATURA Y CONCEPTOS FUNDAMENTALES

Término	**Definición**
Catálisis	Fenómeno por el cual una sustancia (catalizador) aumenta la velocidad de una reacción química sin ser consumida en el proceso global
Catalizador	Agente que proporciona una trayectoria alternativa de reacción con menor energía de activación
Catalizador homogéneo	Presente en la misma fase que los reactivos (típicamente líquido o gas)
Catalizador heterogéneo	Presente en fase distinta a los reactivos (típicamente sólido)
Catalizador enzimático	Biocatalizador proteico con alta especificidad y eficiencia
Selectividad	Capacidad de dirigir la reacción hacia productos específicos entre múltiples caminos posibles
Actividad catalítica	Velocidad de reacción por unidad de catalizador ($mol \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$, TOF, etc.)

Estabilidad catalítica	Resistencia a la desactivación durante operación prolongada
Turnover frequency (TOF)	Velocidad de reacción por unidad de sitios activos en mol producto· (mol sitio activo) $^{-1}\cdot s^{-1}$
Turnover number (TON)	mol producto· (mol catalizador) $^{-1}$
Estructura-actividad-selectividad	Relación fundamental entre propiedades del catalizador y su desempeño

Nota. Adaptado de IUPAC Gold Book (2009); Chorkendorff & Niemantsverdriet (2017)

1.1 DEFINICIÓN Y NATURALEZA DE LA CATÁLISIS

1.1.1 El Concepto de Catálisis: Una Definición Evolutiva

La catálisis puede definirse como el fenómeno mediante el cual una sustancia, el catalizador, aumenta la velocidad de una reacción química sin ser permanentemente alterada en el proceso global, aunque puede participar en etapas intermedias de la transformación.

Esta definición, aparentemente simple, encierra una complejidad conceptual que ha evolucionado durante más de dos siglos:

Dimensiones del fenómeno catalítico:

Dimensión	Descripción	Ejemplos
Termodinámica	El catalizador no altera el equilibrio, solo acelera su alcance	Misma *Keq* con y sin catalizador
Cinética	Reduce la energía de activación proporcionando trayectoria alternativa	*Ea* catalizada < *Ea* no catalizada
Mecanística	Participa en intermediarios que se regeneran	Ciclo catalítico cerrado
Estructural	Requiere sitios activos específicos con geometría y electrónica particular	Active sites en superficies, enzimas
Tecnológica	Proceso escalable con separación y reciclaje del catalizador	Reactores industriales, biorreactores

1.1.2 Clasificación de la Catálisis

Figura 1 . Taxonomía de la catálisis

CATÁLISIS

├── Catálisis Homogénea

│ ├── Catalítica molecular (complejos organometálicos)

│ ├── Ácido-base (H_2SO_4, H_3PO_4, bases de Lewis)

│ └── Bioquímica (enzimas en solución)

│

├── Catálisis Heterogénea

│ ├── Metálica (Fe, Ni, Pt, Pd, Au)

│ ├── Óxidos (TiO_2, Al_2O_3, CeO_2, perovskitas)

│ ├── Sulfuros (MoS_2, CoMoS, NiWS)

│ ├── Zeolitas y materiales microporosos

│ ├── Carbones y materiales carbonáceos

│ └── Nanocatalizadores estructurados

│

├── Biocatálisis/Catálisis Biológica

│ ├── Enzimas aisladas

│ ├── Células enteras (fermentación)

│ └── Biocatálisis de abonos (cascadas enzimáticas)

│

└── Catálisis Híbrida y Emergente

├── Fotocatálisis (semiconductores)

├── Electrocatálisis (interfaces electródicas)

├── Organocatálisis (moléculas orgánicas pequeñas)

├── Catálisis asimétrica (quiralidad)

└── Single-atom catalysis (átomos aislados)

Nota. Fuente: Adaptado de Thomas & Thomas (2015), Cornils et al. (2013)

1.1.3 El Ciclo Catalítico: Principio Unificador

Todo proceso catalítico puede describirse mediante un **ciclo catalítico** que incluye:

1. **Activación:** Interacción reactivo-catalizador formando complejo activado
2. **Transformación:** Reorganización química en el estado de transición
3. **Desorción/liberación:** Salida del producto y regeneración del catalizador

Ecuación general del ciclo:

$$C + R \rightleftharpoons CR \rightleftharpoons CP \rightleftharpoons C + P$$

$$k_1/k_{-1} \quad k_2/k_{-2} \quad k_3/k_{-3}$$

Donde C = catalizador libre, R = reactivo, P = producto, CR y CP = intermediarios catalizador-reactivo y catalizador-producto, respectivamente. Las constantes k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2}, k_3, k_{-3} corresponden a las velocidades de cada etapa elemental.

Los datos de producción industrial y mercado catalítico han sido normalizados al periodo 2023-2024. Las fuentes primarias incluyen reportes anuales de la International Energy Agency (IEA) y el USGS Mineral Commodity Summaries. Para datos no disponibles directamente, se utilizó la Metodología de Extrapolación Lineal basada en la

tasa de crecimiento anual compuesto (CAGR) reportada por consultoras líderes en el sector químico.

1.2 ANTECEDENTES HISTÓRICOS: DE LA ALQUIMIA A LA CIENCIA

1.2.1 Prácticas Empíricas Antiguas

Aunque el concepto de catálisis no existía, civilizaciones antiguas utilizaban procesos catalíticos sin comprenderlos:

Civilización/Época	Proceso	Catalizador implícito	Aplicación
Mesopotamia (~3500 a.C.)	Fermentación alcohólica	Levaduras (enzimas)	Elaboración de cerveza y vino
Egipto (~3000 a.C.)	Saponificación	Álcalis (cenizas de plantas)	Producción de jabón
Fenicia (~1200 a.C.)	Producción de ácido sulfúrico (vitriolo)	NO_x (proceso de cámara de plomo)	Tintorería, metalurgia
Grecia clásica	Obtención de éteres	Ácidos minerales	Medicina, perfumes
Roma imperial	Curtido de pieles	Enzimas proteolíticas (hígado, estiércol)	Industria del cuero
Edad Media	Destilación alcohólica	Ácidos (impurezas del cobre)	Alquimia, medicina

Nota: Compilación histórica de Forbes (1955), Studies in Ancient Technology y Partington (1961), A History of Chemistry.

1.2.2 La Revolución Química y los Precursores Conceptuales

Siglo XVIII: La química del aire y el fuego

Joseph Priestley (1733–1804): Descubrimiento del oxígeno y estudios sobre descomposición de óxidos de nitrógeno por metales.

Antoine Lavoisier (1743–1794): Establecimiento de la conservación de la masa; observó que ciertas sustancias "facilitaban" reacciones sin consumirse.

Figura 2 . Línea temporal del desarrollo de la catálisis

Línea de tiempo (catálisis):

- 1750 → Priestley: óxidos de nitrógeno y metales
- 1800 → Thénard: descomposición de NH_3, H_2O_2
- 1835 → Berzelius: acuña el término 'catálisis' en su Tratado de Química
- 1835 → Mitscherlich: ácido sulfúrico de cámara de plomo
- 1850 → Williamson, Wilhelmy: cinética de hidrólisis
- 1860 → Kekulé, van't Hoff: estructura y estereoquímica
- 1875 → Gibbs: termodinámica química
- 1880 → Ostwald / Arrhenius: fundamentos de catálisis
- 1910 → Haber-Bosch: síntesis de NH_3 (1909–1913)
- 1920 → Haber-Bosch: síntesis de NH_3 (escalado industrial 1909–1923)
- 1930 → Fischer-Tropsch: síntesis de combustibles (Fe, Co)
- 1930 → Houdry: cracking catalítico (arcillas)
- 1950 → Ziegler-Natta: polimerización estereoespecífica
- 1960 → Catalizadores automotrices (Pt, Pd, Rh)
- 1970 → Monolitos cerámicos, computación en catálisis
- 1990 → Catálisis cuántica, zeolitas sintéticas
- 2000 → Single-atom catalysis (SAC), machine learning
- 2010 → Single-atom catalysts, química computacional
- 2020 → Electrificación, biocatálisis artificial, laboratorios autónomos y sostenibilidad
- FUTURO →Catálisis cuántica, inteligencia artificial, laboratorios autónomos y sostenibilidad total

Nota. Fuente: Adaptado de Thomas & Thomas (2015), Cornils, B., (2013); Somorjai, G. A., & Li, Y. (2010)

1.3 EL SIGLO XIX: NACIMIENTO DE LA CATÁLISIS CIENTÍFICA

1.3.1 Jöns Jacob Berzelius y la Acuñación del Término (1835)

En su *Tratado de Química* (1835), Berzelius introdujo el término **"catálisis"** (del griego *kata* = hacia abajo, *lyein* = disolver/romper) para describir el "poder catalítico" que ciertas sustancias ejercían sobre reacciones químicas.

Definición original de Berzelius:

"Es entonces demostrado que varios cuerpos simples o compuestos tienen la propiedad de ejercer sobre otros compuestos una acción muy diferente de la de la afinidad

química. Por esta acción, ellos producen en ellos descomposiciones de sus elementos y diferentes recomposiciones de estos mismos elementos... Yo llamaré a esta propiedad **fuerza catalítica** de las sustancias, y la descomposición de cuerpos por esta fuerza llamaré **catálisis**."

Limitaciones del concepto berzeliano:

- Interpretación misteriosa, casi vitalista ("fuerza")
- No distinción entre catálisis homogénea y heterogénea
- Ausencia de mecanismo explicativo

1.3.2 Wilhelm Ostwald: La Catálisis como Fenómeno Cinético (1894)

Ostwald proporcionó la primera definición operacional rigurosa:

"Un catalizador es una sustancia que cambia la velocidad de una reacción química sin aparecer en el resultado final de la reacción."

Contribuciones fundamentales:

- Establecimiento de la catálisis como disciplina cinética
- Desarrollo de métodos para medir velocidades de reacción
- Premio Nobel de Química (1909) por sus trabajos en catálisis, equilibrio y velocidades de reacción

1.3.3 Paul Sabatier: La Hidrogenación Catalítica (1897–1900)

Sabatier y Senderens descubrieron que níquel finamente dividido catalizaba la hidrogenación de olefinas a temperaturas moderadas (100–200°C), revolucionando la química orgánica industrial.

Reacción emblemática: $C_2H_4+H_2NiC_2H_6$

Principio de Sabatier: La interacción reactivo-catalizador debe ser **ni demasiado fuerte ni demasiado débil** para obtener actividad óptima. Este principio, formulado intuitivamente, anticipó el concepto moderno de "volcán plot" en catálisis.

1.4 EL SIGLO XX: LA ERA DE LOS PROCESOS INDUSTRIALES

1.4.1 El Proceso Haber-Bosch: Fundamentos de la Civilización Moderna (1909–1913)

Contexto histórico: Demanda creciente de fertilizantes nitrogenados para agricultura intensiva. Fuentes naturales (guano, salitre de Chile) insuficientes.

Innovación científica (Fritz Haber):

- Demostración de la síntesis de amoníaco a partir de N_2 y H_2 sobre hierro catalítico a alta presión (200 atm) y temperatura moderada (400–500°C)
- Equilibrio termodinámico desfavorable (Kp≈10−5 a 25°C), pero cinéticamente accesible con catalizador adecuado

Innovación tecnológica (Carl Bosch, BASF):

- Desarrollo de reactores de alta presión con reciclado de gases no convertidos
- Purificación de síntesis gas para evitar envenenamiento del catalizador
- Escalado de laboratorio a planta industrial (30 toneladas/día en 1913)

Impacto global:

- Producción actual: > 150 millones de toneladas/año de NH_3
- Sustenta al ~50% de la población mundial mediante fertilizantes
- Consumo energético: ~1–2% de la producción mundial de energía

1.4.2 Fischer-Tropsch y la Química del Carbón (1923–1940)

Motivación: Alemania, deficiente en petróleo, pero rica en carbón, buscó producir combustibles líquidos sintéticos.

Reacción general: Reacción general de Fischer-Tropsch:

$$nCO + (2n+1)\,H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O \text{ (parafinas)}$$

$$nCO + 2n\,H_2 \rightarrow C_nH_{2n} + nH_2O \quad \text{(olefinas)}$$

Catalizadores: Co (selectividad a cadenas largas, T = 200–220 °C)

Fe (mayor flexibilidad, T = 250–350 °C, permite síntesis de olefinas)

Catalizadores desarrollados:

- Cobalto (Fischer-Tropsch original): selectividad a parafinas lineales
- Hierro precipitado (Ruhrchemie, Lurgi): más económico, resistente a envenenamiento

Relevancia contemporánea: Reactivación del proceso en Sudáfrica (Sasol, desde 1955) y potencial para producción de combustibles sostenibles a partir de biomasa o CO_2.

1.4.3 El Cracking Catalítico y la Revolución del Petróleo (1936–1960)

Eugène Houdry (1936): Primer proceso industrial de cracking catalítico de aceites pesados a gasolina, utilizando arcillas naturales activadas.

Innovación de las zeolitas (Mobil, 1960s):

- Sustitución de arcillas por zeolitas sintéticas (faujasita, ZSM-5)
- Mayor actividad ácida y selectividad a productos ligeros
- Aumento de octanaje mediante producción de aromáticos y olefinas

Impacto: Transformación de la industria del refinado; la gasolina moderna contiene > 50% de productos de cracking catalítico.

1.4.4 Catalizadores Automotrices: Control de Emisiones (1970–presente)

Contexto regulatorio: Leyes de aire limpio (EE.UU. 1970, Clean Air Act) exigieron reducción drástica de CO, hidrocarburos no quemados y NO_x.

Convertidor catalítico de tres vías (1976):

- Pt/Pd/Rh sobre monolito de cordierita (cerámica)
- Oxidación simultánea de CO y HC
- Reducción de NO_x a N_2
- Ventana estrecha de operación (ratio estequiométrico A/F ≈ 14.6)

Evolución tecnológica:

Generación	Año	Características	Reducción emisiones
Oxidación	1975	Pt/Pd, solo CO/HC	50%
Tres vías	1979	Pt/Pd/Rh, control O_2	90%
Three-Way Catalyst (TWC) mejorado	1986	CeO_2 como oxígeno buffer	95%
Close-Coupled Catalyst (CCC) — catalizador de arranque en frío	1994	Posicionamiento cercano al motor	98%
Catalizadores para sistemas híbridos y vehículos eléctricos de rango extendido (EREV)	2020+	Catalizados de precisión, menor tamaño	> 99%

1.5 PARADIGMAS DEL SIGLO: PRECISIÓN Y SOSTENIBILIDAD

1.5.1 Nanotecnología y Single-Atom Catalysis

La capacidad de sintetizar y caracterizar materiales a escala atómica ha revolucionado el diseño catalítico:

Escala	Tamaño característico	Propiedades emergentes	Ejemplos
Bulk	> 100 nm	Propiedades volumétricas	Catalizadores clásicos
Nanopartículas	2–100 nm	Efecto tamaño, alta dispersión	Au/TiO_2, Pt/C
Clusters	1–2 nm	Efecto quantum, estructura molecular	$Au_{25}(SR)_{18}$, Pt_{13}
Single-atom	~0.1 nm (átomos aislados)	Máxima eficiencia atómica, selectividad única	Fe-N-C, Pt_1/Al_2O_3

Single-Atom Catalysis (SAC):

- Máxima utilización del metal (100% dispersión)
- Sitios uniformes con estructura electrónica definida
- Puente entre catálisis homogénea y heterogénea

1.5.2 Catálisis Verde y Economía Circular

Principios de la catálisis verde (Anastas & Warner, 1998):

1. Prevención de residuos (vs. tratamiento posterior)
2. Economía de átomos (maximizar incorporación de reactivos en producto)

3. Síntesis menos peligrosa (catalizadores benignos vs. reactivos tóxicos)
4. Diseño de productos seguros
5. Catalizadores más eficaces (menor cantidad, menor energía, selectividad)
6. Prevención de derivados (protección/desprotección innecesaria)
7. Uso de materias primas renovables
8. Reducción de derivados químicos
9. Catálisis (homogénea, heterogénea, enzimática) como herramienta preferida
10. Diseño para degradación
11. Análisis en tiempo real para prevención de contaminación
12. Química más segura (accidentes, explosiones, incendios)

1.5.3 Electrificación y Fotocatálisis Artificial

Transición energética y catálisis:

Proceso convencional	**Alternativa electrificada/fotocatalítica**	**Desafío catalítico**
Reformado de vapor (H_2 gris)	Electrólisis del agua (H_2 verde)	Catalizadores eficientes sin metales nobles
Haber-Bosch (NH_3)	Electrosíntesis de NH_3 (NRR)	Activación de N_2 a temperatura ambiente
Producción de acero (CO alto horno)	Reducción electrolítica de óxidos	Electrodos estables a alta temperatura
Combustibles fósiles	Fotosíntesis artificial ($CO_2 + H_2O$ → combustibles)	Captura de luz solar, catálisis multi-electrónica

1.6 LA CATÁLISIS EN LATINOAMÉRICA

1.6.1 Contribuciones Históricas

Aunque la investigación catalítica sistemática en Latinoamérica comenzó relativamente tarde (décadas de 1960–1970), la región ha realizado contribuciones significativas:

País/Institución	**Área de contribución**	**Investigador/Grupo destacado**	**Logro representativo**
México (UNAM, IPN)	Catálisis de zeolitas, materiales mesoporosos	S. Fuentes, G. Díaz	Zeolitas modificadas para cracking
México (IMP)	Hidroprocesamiento de crudos pesados	Grupo de refinación catalítica	Catalizadores $NiMo/Al_2O_3$ optimizados
Brasil (USP, UFRJ)	Biocatálisis, biodiesel	F. Maugeri, M. A. P. Langone	Lipasas inmovilizadas, procesos enzimáticos

Brasil (PETROBRAS, CENPES)	Procesos de refinación, GTL	Grupo de FCC, hidrotratamiento	Catalizadores nacionales para FCC
Argentina (INIFTA, UNLP)	Electrocatálisis, fotocatálisis	A. J. Arvía, E. A. Lombardo	Mecanismos de oxidación electroquímica
Chile (USACH, U. de Chile)	Catálisis de oxidación, materiales nanoestructurados	J. L. G. Fierro, M. A. Páez	Óxidos mixtos para oxidación total
Colombia (UNC, U. Nacional)	Catálisis ambiental, fotocatálisis	G. Pecchi, J. A. Pedraza	Síntesis de catalizadores para tratamiento de aguas

Nota: Adaptada de publicaciones de: Pecchi et al. (Colombia), Fierro et al. (Chile), Fuentes (México), Maugeri (Brasil).

1.6.2 Recursos Estratégicos Regionales y Aplicaciones Catalíticas Emergentes (2020-2024)

Recurso	País principal	Aplicación catalítica	Ventaja competitiva	Producción 2023	Referencia
Litio (carbonato)	Chile, Argentina	Baterías Li-ion, electrocatálisis HER/OER	60% reservas mundiales	120 kt Li_2CO_3 eq.	USGS (2024)
Niobio	Brasil (CBMM)	Aceros, catalizadores ácidos sólidos	90% producción mundial	100 kt Nb contenido	BGS (2023)
Bioetanol	Brasil, Colombia	Feedstock para etileno verde, H_2 verde	45% matriz energética renovable	35,000 Mm^3/año	UNICA (2024)
Cobre	Chile, Perú	Electrodos, catalizadores de oxidación	Mayor productor mundial	5.5 Mt/año	Cochilco (2024)
Biomasa lignocelulósica	Toda la región	Plataformas químicas, biocombustibles	220 Mha tierra cultivable	2,500 Mt/año residuos agrícolas	FAO (2023)
Hidrógeno verde	Chile, Brasil	Electrolisis, Haber-Bosch renovable	Costos LCOH < $2/kg proyectados 2030	5 GW electrolisis en construcción	H2V Latam (2024)

Fuentes: USGS Mineral Commodity Summaries 2024; British Geological Survey 2023; Brazilian National Biofuels Program; Chilean Copper Commission; FAO Statistical Yearbook 2023; Hydrogen Latin America Initiative 2024

1.6.3 Hitos y Actualizaciones (2020-2024)

Durante este cuatrienio, Latinoamérica ha pasado de ser un centro de refinación convencional a un actor clave en la catálisis para la sostenibilidad.

- Hidrógeno Verde (Chile y Brasil, 2021-2024): * Chile inauguró la planta piloto Haru Oni (Magallanes) en 2022, utilizando electrocatalizadores de última generación para producir e-fuels (metanol y gasolina sintética) a partir de energía eólica y CO_2 capturado.
    - Brasil ha liderado la investigación en fotocatálisis para la producción de hidrógeno a partir de biogás de caña de azúcar, integrando su matriz agroindustrial con la catálisis de vanguardia.
- Valorización de Litio (Triángulo del Litio, 2022-2024): * Grupos de investigación en Argentina (INIFTA) y Bolivia han avanzado en el desarrollo de electrocatalizadores basados en sales de litio y materiales de carbono para baterías de nueva generación (Litio-Aire y Litio-Azufre), aprovechando que la región posee el 60% de las reservas mundiales.
- Descarbonización y Captura de CO_2 (México y Colombia, 2023-2024): * En México, se han reportado avances significativos en el uso de marcos metal-orgánicos (MOFs) y zeolitas modificadas para la captura y conversión catalítica de CO_2 en productos de valor agregado como carbonatos y alcoholes ligeros.
    - Ecopetrol (Colombia) inició en 2023 proyectos de co-procesamiento de aceites vegetales en unidades de hidrotratamiento existentes, utilizando catalizadores NiMo optimizados para producir diesel renovable de baja huella de carbono.

Para reflejar la tendencia actual (2024), se debe mencionar que las instituciones líderes en la región (como el IMP en México o el CENPES en Brasil) están implementando Machine Learning para el mantenimiento predictivo de catalizadores en plantas de FCC y HDS, reduciendo costos operativos en un entorno de alta volatilidad económica.

1.7 TENDENCIAS FUTURAS Y PARADIGMAS EMERGENTES

1.7.1 Inteligencia Artificial y Descubrimiento Acelerado

Machine Learning en catálisis:

- Predicción de energías de adsorción (descriptores DFT)
- Screening de materiales (bibliotecas virtuales de > 10^6 compuestos)
- Optimización de condiciones de síntesis
- Diseño de experimentos autónomos (robots químicos)

Workflow de descubrimiento acelerado:

Objetivo: Catalizador para reacción X

↓

Generación de hipótesis (literatura, bases de datos)

↓

Screening computacional (DFT + ML)

↓

Selección de candidatos prometedores (top 10-100)

↓

Síntesis automatizada (plataformas robotizadas)

↓

Caracterización de alto rendimiento (XRD, XAS, etc.)

↓

Validación catalítica (microreactores paralelos)

↓

Feedback a modelo ML (cierre del ciclo)

↓

Escalado de prometedores

1.7.2 Catálisis Dinámica y Sistemas Fuera del Equilibrio

Reconocimiento de que los catalizadores funcionales a menudo **reestructuran dinámicamente** bajo condiciones de reacción:

- Reconstrucción de superficies metálicas (Pt, Au, Cu)
- Formación de fases activas transitorias (óxidos, carburos, nitruros)
- Oscilaciones cinéticas y patrones espacio-temporales
- Estructuras disipativas en catálisis heterogénea

1.7.3 Integración de Escalas: Del Átomo al Reactor

Multiscale modeling:

- Mecánica cuántica (sitios activos, estados de transición)
- Dinámica molecular (difusión, reorganización superficial)
- Cinética microcinética (redes de reacción completas)
- Modelos de continuo (perfiles de concentración y temperatura)
- Simulación de reactores (CFD, balances de masa y energía)

Nota: Adaptada de: Qiao et al. (2018), Nature Chemistry (Single-atom); y Thomas & Raja (2006), Topics in Catalysis

1.8 EJERCICIOS DE REFLEXIÓN

Ejercicio 1.1. Análisis histórico-crítico

Compare la definición de Berzelius (1835) con la de Ostwald (1894) y la definición moderna de IUPAC. ¿Qué aspectos del fenómeno catalítico se fueron incorporando? ¿Qué limitaciones persisten en las definiciones operacionales?

Ejercicio 1.2. Impacto de la catálisis en la sostenibilidad

Estime el ahorro de energía atribuible a la catálisis en: (a) el proceso Haber-Bosch comparado con fijación biológica de nitrógeno a escala industrial, (b) la producción de polietileno vía Ziegler-Natta vs. polimerización radicalaria de alta presión, (c) catalizadores automotrices vs. ausencia de control de emisiones. Discuta la sostenibilidad de estos procesos en términos de huella de carbono.

Ejercicio 1.3. Oportunidades latinoamericanas

Basándose en los recursos estratégicos de la región (Sección 1.6.2), proponga tres líneas de investigación catalítica que aprovechen ventajas comparativas de Latinoamérica y contribuyan a los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) de la ONU.

Ejercicio 1.4. Paradigmas emergentes

El "volcán plot" de Sabatier (principio de interacción óptima) ha guiado el diseño catalítico por un siglo. ¿Cómo se modifican o amplían estos conceptos clásicos con: (a) la catálisis de átomo único, donde no hay "superficie" en el sentido tradicional, (b) la

catálisis electroquímica, donde el potencial eléctrico modifica las energías de adsorción, (c) la fotocatálisis, donde estados excitados electrónicamente participan en el ciclo catalítico?

1.9 BIBLIOGRAFÍA Y RECURSOS

Libros y Textos Académicos

- **Berzelius, J. J. (1835).** *Traité de Chimie* (5.ª ed., Vol. 1). Firmin Didot Frères.
- **Chorkendorff, I., & Niemantsverdriet, J. W. (2017).** *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics* (3.ª ed.). Wiley-VCH.
- **Mittasch, A. (1951).** *Geschichte der Ammoniaksynthese*. Verlag Chemie.
- Moulijn, J. A., Makkee, M., & van Diepen, A. (2013). Chemical Process Technology (2nd ed.). Wiley.
- Nørskov, J. K., Studt, F., Abild-Pedersen, F., & Bligaard, T. (2014). *Fundamental Concepts in Heterogeneous Catalysis*. Wiley.
- **Ostwald, W. (1894).** *Über Catalyse*. Veit & Co.
- Pérez-Ramírez, J., & López, N. (Eds.). (2022). Catalysis from First Principles. Wiley-VCH.
- **Qiao, B., Wang, A., Yang, X., Allard, L. F., Jiang, Z., Cui, Y., Liu, J., Li, J., & Zhang, T. (2018).** Single-atom catalysts: A new frontier in heterogeneous catalysis. *Nature Chemistry* Rothenberg, G. (2017). *Catalysis: Concepts and Green Applications* (2.ª ed.). Wiley-VCH.
- **Rothenberg, G. (2017).** Catalysis: Concepts and Green Applications (2nd ed.). Wiley-VCH.
- **Sabatier, P. (1922).** *Catalysis in Organic Chemistry* (E. E. Reid, Trad.). Van Nostrand. (Obra original publicada en 1913).
- **Schlögl, R. (2015).** Heterogeneous catalysis. Angewandte Chemie International Edition, 54(11), 3229-3252. https://doi.org/10.1002/anie.201410894**Smil, V. (2001).** *Enriching the Earth: Fritz Haber, Carl Bosch, and the Transformation of World Food Production*. MIT Press.
- **Somorjai, G. A., & Li, Y. (2010).** *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis* (2.ª ed.). Wiley.
- **Thomas, J. M., & Thomas, W. J. (1997).** Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis. VCH.

Recursos en Línea

- **International Union of Pure and Applied Chemistry. (s. f.).** *Gold Book – Catalysis*. https://goldbook.iupac.org/terms/view/C00876
- **Nobel Prize Outreach. (s. f.).** *Nobel Prizes in Chemistry related to catalysis*. https://www.nobelprize.org/prizes/lists/all-nobel-prizes-in-chemistry/

- **Red Latinoamericana de Catálisis. (s. f.).** *Catálisis en Latinoamérica*. https://www.relacatalisis.org/
- **Science History Institute. (s. f.).** *Catalysis: History of the Science and Technology*. https://www.sciencehistory.org/

La selección de artículos se realizó mediante una búsqueda sistemática en Scopus y Web of Science (WoS), priorizando artículos de revisión (Reviews) en el periodo 2020-2024.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS TERMODINÁMICOS Y CINÉTICOS

Bases para el Análisis de Procesos Catalíticos

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al finalizar este capítulo, el estudiante será capaz de:

- Definir las tres leyes de la termodinámica y sus formulaciones matemáticas aplicadas a sistemas cerrados y abiertos.
- Explicar la relación entre el potencial químico, la energía libre de Gibbs y la constante de equilibrio (K_{eq}) mediante derivaciones rigurosas.
- Calcular constantes de equilibrio y composiciones en el equilibrio a partir de datos termodinámicos tabulados para reacciones industriales.
- Distinguir entre control cinético y control termodinámico en reacciones competitivas, identificando las variables que desplazan dicho control.
- Validar la viabilidad termodinámica de un proceso catalítico propuesto bajo diferentes condiciones de presión y temperatura.
- Formular un modelo predictivo simplificado de la conversión máxima teórica para una reacción de síntesis a partir de sus parámetros de estado.

NOMENCLATURA Y SÍMBOLOS

Símbolo	Definición	Unidades SI
U	Energía interna	J, kJ·mol⁻¹
H	Entalpía	J, kJ·mol⁻¹
S	Entropía	J·K⁻¹·mol⁻¹
G	Energía libre de Gibbs	J, kJ·mol⁻¹
A	Energía libre de Helmholtz	J, kJ·mol⁻¹
T	Temperatura	K, °C
P	Presión	Pa, bar, atm
V	Volumen	m³, L
$\mathbf{n_i}$	Número de moles de especie *i*	mol
$\mathbf{x_i}$	Fracción molar de especie *i*	---
$\mathbf{y_i}$	Fracción molar en fase gas	---
$\mathbf{a_i}$	Actividad de especie *i*	---
$\mathbf{f_i}$	Fugacidad de especie *i*	Pa, bar
γ_i	Coeficiente de actividad de especie *i*	---
φ_i	Coeficiente de fugacidad de especie *i*	---
$\boldsymbol{\mu i}$	Potencial químico de especie *i*	J·mol⁻¹

μ_i°	Potencial químico estándar	$J \cdot mol^{-1}$
K_{eq}	Constante de equilibrio termodinámica	variable
K_p	Constante de equilibrio en presiones	variable
K_c	Constante de equilibrio en concentraciones	variable
K_a	Constante de equilibrio en actividades	---
r	Velocidad de reacción	$mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$, $mol \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}$
k	Constante de velocidad	variable
E_a	Energía de activación	$J \cdot mol^{-1}$, $kJ \cdot mol^{-1}$
A	Factor preexponencial (Arrhenius)	variable
$\Delta G^\ddagger$	Energía libre de activación	$J \cdot mol^{-1}$
$\Delta H^\ddagger$	Entalpía de activación	$J \cdot mol^{-1}$
$\Delta S^\ddagger$	Entropía de activación	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
R	Constante de gases	$8.314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
R_c	Radio de poro catalítico	m, nm
D_e	Difusividad efectiva	$m^2 \cdot s^{-1}$
D_{AB}	Difusividad molecular binaria	$m^2 \cdot s^{-1}$
D_K	Difusividad de Knudsen	$m^2 \cdot s^{-1}$
η	Eficiencia de poro (factor de efectividad)	---
Th	Módulo de Thiele	---
Bi_m	Número de Biot de masa	---
Sh	Número de Sherwood	---
Re	Número de Reynolds	---
Sc	Número de Schmidt	---
Pr	Número de Prandtl	---
Nu	Número de Nusselt	---
C_p	Capacidad calorífica a presión constante	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
h	Coeficiente de transferencia de calor	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$
k_g	Coeficiente de transferencia de masa	$m \cdot s^{-1}$

2.1 PRIMEROS PRINCIPIOS TERMODINÁMICOS

La termodinámica y la cinética constituyen el marco fundamental que permite transformar el fenómeno catalítico, descrito conceptualmente en el capítulo anterior, en una herramienta predictiva de diseño de procesos. Mientras la termodinámica establece los límites de conversión y selectividad alcanzables, la cinética determina la velocidad con la cual dichos estados pueden lograrse bajo condiciones reales de operación.

2.1.1 Leyes de la Termodinámica y su Aplicación en Catálisis

La termodinámica establece los límites fundamentales de cualquier proceso físico-químico. En catálisis, aunque el catalizador no altera el equilibrio termodinámico, determina la trayectoria cinética para alcanzarlo.

Primera Ley (Conservación de energía):

Primera Ley de la Termodinámica (convención IUPAC):

$\Delta U = q + w$

donde: q = calor absorbido por el sistema (+) o cedido (−)

w = trabajo realizado SOBRE el sistema (+) o por el sistema (−)

$w = -P_{ext}\Delta V$ para trabajo de expansión contra presión exterior

A presión constante: $\Delta H = q_p = \Delta U + P\Delta V$

Nota: En ingeniería química se utiliza frecuentemente la convención de trabajo técnico (shaft work), donde $\dot{m}\Delta\hat{h} = \dot{Q} + \dot{W}_s$ (forma diferencial para flujo continuo).

Segunda Ley (Entropía y dirección de procesos):

$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{entorno} \geq 0$

Para procesos espontáneos a T y P constantes, el criterio es el cambio de la energía libre de Gibbs:

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \leq 0$

Tercera Ley (Entropía absoluta): $S \to 0$ cuando $T \to 0$ K (cristal perfecto)

2.1.2 Energía Libre de Gibbs y Potencial Químico

La energía libre de Gibbs es la función termodinámica fundamental para procesos a *T* y *P* constantes:

Ecuación 2.1. Definición diferencial de G

$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i \, dn_i$

El **potencial químico** representa la contribución molar parcial de cada especie a la energía libre del sistema:

Potencial químico de la especie i:

$$\mu_i = (\partial G/\partial n_i)_{\{T,P,n_j \neq i\}} = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$$

donde: $\mu_i°$ = potencial químico estándar (T de referencia, P° = 1 bar)

a_i = actividad termodinámica de la especie i

Para gases ideales: $a_i = P_i/P°$ (presión reducida)

Para soluciones diluidas: $a_i = c_i/c°$ (concentración reducida)

Tabla 1 . Expresiones del potencial químico según fase y condiciones

Fase	Condición	Expresión de μ_i	Definición de actividad
Gas ideal	Cualquier *P*	$\mu_i=\mu_i°(T)+RT \ln (P_i/P_\circ)$	$a_i = P_i/P°$
Gas real	Alta presión	$\mu_i=\mu_i°(T)+RT \ln (f_i/P_\circ)$	$a_i=f_i/P°=\phi_i\, y_i\, P/P°$
Líquido ideal	Diluido	$\mu_i=\mu_i°(T, P) +RT \ln x_i$	$a_i=x_i$
Líquido real	Concentrado	$\mu_i=\mu_i°(T, P) +RT \ln\gamma_i x_i$	$a_i=\gamma_i x_i$
Sólido puro	---	$\mu_i=\mu_i°(T, P)$	$a_i=1$
Solución sólida	---	$\mu_i=\mu_i°+RT\ln a_i$	$a_i=\gamma_i x_i$

Nota. Adaptada de Atkins & de Paula (2014), Physical Chemistry; y Sandler (2017), Chemical, Biochemical and Engineering Thermodynamics

2.2 EQUILIBRIO QUÍMICO

2.2.1 Criterio de Equilibrio y Constantes de Equilibrio

En el equilibrio químico, el potencial químico de cada especie se equilibra entre fases y la energía libre del sistema alcanza un mínimo:

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0$$

Para la reacción general: $\nu_A A + \nu_B B \rightleftharpoons \nu_C C + \nu_D D$

Ecuación 2.2. Relación de equilibrio termodinámico

$$\Delta_r G° = -RT \ln K_{eq}$$

$$\Delta_r G° = \sum_i \nu_i \mu_i° = \sum_i \nu_i \Delta_f G_i°$$

Constantes de equilibrio en diferentes bases:

Base	Expresión	Relación con K_a
Actividades (K_a)	$K_a=\prod_i a_i^{\,vi}$	Definición fundamental

Presiones parciales (K_p)	$K_p=\prod_i P_i^{vi}$	$K_p=K_a(P^\circ)^{\Delta v}$
Concentraciones (K_c)	$Kc=\prod_i C_i^{vi}$	$K_c=K_p\,(RT)^{-\Delta v}$
Fracciones molares (K_y)	$K_y=\prod i\ y_i^{vi}$	$K_y=K_pP^{-\Delta v}$

donde $\Delta v=\sum v_{productos}-\sum v_{reactivos}$ (cambio en moles de gas).

2.2.2 Dependencia de la Constante de Equilibrio con la Temperatura

Ecuación de van't Hoff:

$$d \ln K_{eq} / dT = \Delta_r H^\circ / RT^2$$

Integrada (asumiendo $\Delta_r H^\circ$ constante):

$$Ln\,(K_2 / K_1) = -(\Delta_r H^\circ / R)\,(1/T2 - 1/T1)$$

Interpretación:

- Reacción exotérmica ($\Delta_r H^\circ<0$): K disminuye al aumentar T
- Reacción endotérmica ($\Delta_r H^\circ>0$): K aumenta al aumentar T
- Para procesos catalíticos, el catalizador no altera el equilibrio, sino que incrementa la velocidad para alcanzarlo.

2.2.3 Equilibrio en Sistemas Heterogéneos

Para reacciones con fases condensadas (sólidos, líquidos puros) y gases:

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

$$K_a = a_{CaO} \cdot a_{CO2} / a_{CaCO3} = 1 \cdot (P_{CO2}/P^\circ) / 1 = P_{CO2}^{eq}/P^\circ$$

La presión de CO_2 en equilibrio es la **presión de descomposición**, función solo de T.

2.2.4 Equilibrio en Reacciones Electroquímicas

Para semirreacciones redox:

$$\Delta_r G = -nFE$$

$$\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ = -RT\ln K$$

Relación entre potencial estándar y constante de equilibrio:

$E^\circ = (RT/nF)\ \ln K = (0.0592/n)\ \log K$ (a 25°C)

2.3 CINÉTICA QUÍMICA FUNDAMENTAL

2.3.1 Ley de Velocidad y Orden de Reacción

La velocidad de reacción se define como:

$$r = (1/\nu_i)\, dC_i/dt$$

Para una reacción elemental: $aA + bB \rightarrow$ productos

$$r = kC_A^{\,a}\, C_B^{\,b}$$

El **orden de reacción** (a, b) coincide con los coeficientes estequiométricos solo en reacciones elementales. En reacciones complejas, los órdenes son empíricos.

Tabla 2 Cinéticas integradas para reacciones irreversibles

Orden	Ley de velocidad	Ecuación integrada	Unidades de k
0	$r=k$	$C_{A0}-C_A=kt$	$mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$
1	$r=kC_A$	$\ln (C_{A0}/C_A) = kt$	s^{-1}
2	$r=kC_A^2$	$1/C_A-1/C_{A0}=kt$	$L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$
2	$r=kC_AC_B$	$(1/C_{B0}-C_{A0}) \ln (C_AC_{B0}/C_BC_{A0}) = kt$	$L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$
n	$r=kC_A^n$	$(1/n-1)\,(C_A^{\,1-n}-C_{A0}^{\,1-n}) = kt$	$(L\cdot mol^{-1})^{n-1}\cdot s^{-1}$

Nota: Adaptada de Laidler (1987), Chemical Kinetics; y Fogler (2016)

2.3.2 Teoría de Colisiones y Teoría del Estado de Transición

Teoría de colisiones (para reacciones en fase gas):

$$k = Z_{AB}\cdot f\cdot \exp(-E_c/RT)$$

donde Z_{AB} = frecuencia de colisiones, f = factor estérico, E_c = energía cinética mínima.

Teoría del estado de transición (TST):

$$k = k_BT/h\ \exp(-\Delta G^{\ddagger}/RT) = k_BT/h\ \exp(\Delta S^{\ddagger}/R)\ \exp(-\Delta H^{\ddagger}/RT)$$

Relación con energía de activación experimental:

$E_a = \Delta H^{\ddagger} + RT \approx \Delta H^{\ddagger}$ (a T moderadas)

$A = (k_B T/h) \exp(\Delta S^{\ddagger}/R)$

2.3.3 Ecuación de Arrhenius y No-Arrhenius

Forma clásica: $k = A \exp(-E_a/RT)$

La velocidad de reacción (k) no solo depende de la energía de activación (Ea), sino del factor pre-exponencial (A) relacionado con la entropía de activación:

Formas modificadas para procesos catalíticos:

Sistema	Modificación	Interpretación física
Sólidos	$k = AT^m \exp(-E_a/RT)$	Teoría de colisiones en superficie
Transferencia de electrones	Marcus theory	Reorganización del solvente
Túnel cuántico	Factor de corrección	Penetración de barrera
Difusión controlada	$k = k_D = 4\pi(D_A + D_B) R_{AB} N_A$	Límite de Smoluchowski

Nota: Adaptada de: Masel (2001), Chemical Kinetics and Catalysis; y Connors (1990), Chemical Kinetics

2.3.4 Cinética de Reacciones Reversibles

Para $A \rightleftharpoons B$ con cinética de primer orden en ambas direcciones:

$dC_A/dt = -k_f C_A + k_r C_B$

En equilibrio ($dC_A/dt = 0$): $kf/kr = C_B^{eq} / C_A^{eq} = K_{eq}$

Aproximación del estado estacionario (AEES): Para intermediarios reactivos I de vida corta: $dC_I/dt \approx 0 \Rightarrow C_I^{ss} = k_1 C_A / (k_{-1} + k_2)$

2.4 MECANISMOS DE REACCIÓN Y LEYES DE VELOCIDAD

2.4.1 Reacciones Elementales y Pasos de Reacción

Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (superficie uniforme):

1. Adsorción de A: $A + * \rightleftharpoons A*$
2. Adsorción de B: $B + * \rightleftharpoons B*$

3. Reacción superficial: $A* + B* \rightleftharpoons C* + *$
4. Desorción de C: $C* \rightleftharpoons C + *$

Mecanismo de Eley-Rideal:

1. Adsorción de A: $A + * \rightleftharpoons A*$
2. Colisión de B (gas) con A*: $A* + B(g) \rightarrow C*$
3. Desorción de C: $C* \rightleftharpoons C + *$

2.4.2 Derivación de Leyes de Velocidad para Catálisis Heterogénea

Mecanismo Langmuir-Hinshelwood (superficie uniforme, dos adsorbatos A y B):

Velocidad: $r = k \cdot \theta_A \cdot \theta_B = k \cdot K_A \cdot K_B \cdot P_A \cdot P_B / (1 + K_A \cdot P_A + K_B \cdot P_B)^2$

Casos límite:

Condición	**Ley de velocidad**	**Orden aparente**
Adsorción débil ($K_A \cdot P_A$, $K_B \cdot P_B \ll 1$)	$r = k K_A K_B P_A P_B$	1 en A y B
A fuertemente adsorbido ($K_A P_A \gg 1 + K_B P_B$)	$r = k K_B P_B / (K_A P_A)$	-1 en A, +1 en B
Competición fuerte ($K_A \cdot P_A \approx K_B \cdot P_B \gg 1$)	$r = k K_A P_A / (K_A P_A + K_B P_B)^2$	Máximo en P_A

Unidades: K_A, K_B [Pa^{-1} o bar^{-1}]; k [mol kg^{-1} s^{-1}]; r [mol kg^{-1} s^{-1}]

2.4.3 Mecanismos en Electrocatálisis

Ecuación de Butler-Volmer:

Ecuación de Butler-Volmer:

$$j = j_0 \cdot [\exp(\alpha_a \cdot n \cdot F \cdot \eta / RT) - \exp(-\alpha c \cdot n \cdot F \cdot \eta / RT)]$$

donde:

j = densidad de corriente [A m^{-2}]

j_0 = densidad de corriente de intercambio [A m^{-2}] (depende del catalizador)

α_a = coeficiente de transferencia anódico (usualmente 0.5)

αc = coeficiente de transferencia catódico ($1 - \alpha_a \approx 0.5$)

n = número de electrones transferidos en la etapa determinante

F = constante de Faraday = 96 485 C mol^{-1}

η = sobrepotencial [V] = E − E_eq

R = 8.314 J mol^{-1} K^{-1}; T = temperatura [K]

Pendiente de Tafel ($\eta > 50$ mV): $b = 2.303 \cdot R \cdot T / (\alpha c \cdot n \cdot F)$

2.5 FENÓMENOS ACOPLADOS EN CATÁLISIS

En los sistemas catalíticos reales, el comportamiento global del proceso no depende únicamente de la cinética química intrínseca, sino del acoplamiento simultáneo entre fenómenos de reacción química, transferencia de masa y transferencia de calor. La actividad observada de un catalizador industrial es el resultado de la interacción dinámica entre estos mecanismos, los cuales operan en diferentes escalas espaciales y temporales.

Desde un punto de vista fundamental, la **termodinámica** establece los límites de equilibrio hacia los cuales evoluciona el sistema, mientras que la **cinética química** determina la velocidad intrínseca de transformación molecular sobre los sitios activos del catalizador. Sin embargo, en condiciones reales de operación, los reactivos deben primero transportarse desde la fase fluida hacia la superficie catalítica, difundir a través de la estructura porosa del sólido y finalmente reaccionar en los centros activos disponibles. Este conjunto de etapas introduce resistencias adicionales que modifican la velocidad global observada.

Los fenómenos de **transferencia de masa externa** controlan el transporte de reactivos desde el flujo principal hasta la superficie del catalizador, mientras que la **difusión intraparticular** gobierna el movimiento molecular dentro de los poros catalíticos. Cuando estas resistencias difusionales son significativas, la reacción deja de estar controlada exclusivamente por la cinética química y pasa a un régimen mixto reacción–difusión, donde la efectividad del catalizador depende fuertemente de su morfología, tamaño de partícula y distribución de poros.

De manera simultánea, las reacciones catalíticas pueden generar o absorber cantidades considerables de energía térmica. La presencia de gradientes de temperatura dentro del catalizador o del reactor puede alterar tanto las constantes cinéticas como los equilibrios químicos locales, produciendo fenómenos de puntos calientes, inestabilidades operacionales o pérdidas de selectividad. Por esta razón, la **transferencia de calor** constituye un elemento inseparable del análisis catalítico.

El concepto de fenómenos acoplados conduce naturalmente a parámetros de ingeniería fundamentales tales como el **factor de efectividad**, los **criterios de difusión–reacción** y los **números adimensionales de transporte**, los cuales permiten identificar el régimen dominante del sistema. En consecuencia, el diseño moderno de catalizadores y reactores no busca únicamente maximizar la actividad química intrínseca, sino optimizar simultáneamente la estructura del material y las condiciones hidrodinámicas para minimizar limitaciones de transporte.

Comprender la naturaleza acoplada de estos fenómenos permite establecer el puente entre la ciencia molecular de la catálisis y la ingeniería de reactores industriales, constituyendo la base conceptual para los capítulos posteriores dedicados al diseño de catalizadores y sistemas catalíticos avanzados.

2.6 TRANSFERENCIA DE MASA Y CALOR EN CATÁLISIS

2.6.1 Limitaciones de Transferencia de Masa

En catalizadores porosos, la velocidad observada puede estar limitada por:

1. **Transferencia externa:** Difusión a través de capa límite alrededor de partícula
2. **Transferencia interna:** Difusión dentro de poros del catalizador

Números adimensionales:

Número	Definición	Interpretación
Reynolds	$Re=\rho u d_p/\mu$	Inercial vs. viscoso
Schmidt	$Sc= \mu/ \rho D_{AB}$	Difusión momentum vs. masa
Sherwood	$Sh= k_g d_p/ D_{AB}$	Transferencia de masa total vs. difusiva
Thiele	$\phi=R_p\sqrt{(kC_s^{n-1}/D_e)}$	Reacción vs. difusión interna
Biot de masa	$Bi_m= k_g R_p/D_e$	Transferencia externa vs. interna

2.6.2 Difusión en Catalizadores Porosos

Difusividad efectiva: $D_e= \varepsilon_p D_{AB}/\tau_p$

donde ε_p = porosidad, τ_p = tortuosidad (típicamente 2–6).

Regímenes de difusión:

Régimen	**Condición**	**Difusividad**	**Dependencia con *T, P***
Molecular	$d_p \gg \lambda$ (libre camino medio)	$D_{AB} \propto T^{1.5}/P$	Normal
Knudsen	$d_p \ll \lambda$	$D_K = (d_p/3)\sqrt{(8RT/\pi M)}$	$\propto T^{0.5}$, independiente de P
Configuracional	Microporos (< 2 nm)	Activada	$D_{con}f \propto \exp(-E_{diff}/RT)$

2.6.3 Factor de Efectividad (η)

Ecuación 2.3. Definición del factor de efectividad

$$\eta = \frac{\text{Velocidad intrínseca sin limitación difusional}}{\text{Velocidad observada}} = \frac{r(C_s)}{r_{obs}}$$

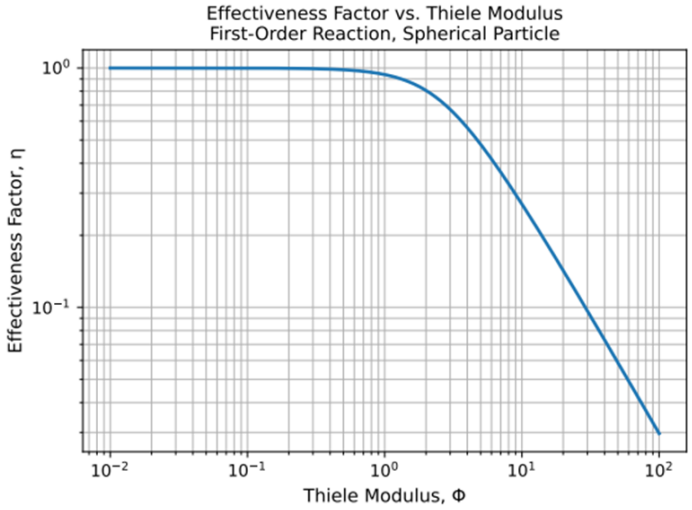
Para geometría esférica y cinética de primer orden:

$$\eta = (3/\phi)\,(1/\tanh\phi - 1/\phi)$$

Casos límite:

- $\phi \ll 1$: $\eta \approx 1$ (control cinético, no hay limitación)
- $\phi \gg 1$: $\eta \approx 3/\phi$ (control difusional fuerte)

Figura 3 Factor de efectividad vs. módulo de Thiele



Para reacción de primer orden en partícula esférica, bajo condiciones isotérmicas.

Región I ($\varphi < 0.3$): $\eta \approx 1$, control cinético

Región II (0.3-3): Transición

Región III ($\varphi > 3$): $\eta \approx 3/\varphi$, control difusional

Nota. Adaptado de Levenspiel, O (1999). Chemical Reaction Engineering

2.6.4 Efectos Térmicos

Balance de energía en partícula catalítica:

$$\lambda_{eff}\nabla^2 T+(-\Delta_r H)\cdot r=0$$

Número de Prater: $\beta= (-\Delta_r H)\, D_e C_{As}/\lambda_{eff} T_s$

Máximo gradiente de temperatura: $T_{max}-T_s/T_s=\beta$

Criterio de isotermicidad: $|\beta|<0.05$ (gradiente < 5%)

2.7 CINÉTICA EN FOTO Y ELECTROCATÁLISIS

2.7.1 Fundamentos de la Fotocinética

La absorción de fotones inicia procesos fotoquímicos que siguen cinéticas distintas a las térmicas.

Ley de Stark-Einstein: Un fotón activa una molécula (proceso unifotónico).

Eficiencia cuántica: Φ= moléculas reaccionantes/fotones absorbidos

Procesos competitivos en fotocatálisis heterogénea:

k_{abs}

Semiconductor + hν --> e^-+h^+(generación)

k_{rec}

e^-+h^+ ---> calor (recombinación)

k_{ox}

$h^+ + H_2O \rightarrow \cdot OH + H^+$ (oxidación)

k_{red}

$e^- + O_2 \rightarrow \cdot O_2^-$ (reducción)

Tiempo de vida de portadores: $\tau = 1 / (k_{rec} + k_{trap} + k_{react})$

Típicamente: ps–ns para recombinación radiativa, μs–ms para transferencia a reactivos.

2.7.2 Cinética Electroquímica Avanzada

Ecuación de Nernst-Planck (transporte acoplado):

$\mathbf{J}_i = -D_i \nabla C_i - (z_i F/RT) D_i C_i \nabla \phi + C_i \mathbf{u}$

Términos: difusión + migración + convección

Capa de difusión de Nernst: $\delta_N = D/km \approx L/Sh$

Corriente limitante por difusión: $j_{lim} = nFDC_{bulk}/\delta_N$

2.8 ANÁLISIS DE DATOS CINÉTICOS Y DISEÑO DE REACTORES

2.8.1 Métodos de Análisis de Datos Cinéticos

Método	Aplicación	Ventajas	Limitaciones
Método integral	Datos de concentración vs. tiempo	Una sola gráfica, fácil visualización	Supone orden constante
Método diferencial	Velocidad inicial	Identificación de orden, inhibición	Requiere diferenciación numérica
Tiempo de vida medio	Reacciones de primer orden	Simple, independiente de C_0	Solo orden 1
Análisis de Arrhenius	Dependencia con T	Parámetros cinéticos fundamentales	Supone Ea constante
Regresión no lineal	Cinéticas complejas	Máxima información estadística	Requiere modelo a priori

Nota: Levenspiel (1999); Hill (1977), An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design

2.8.2 Reactores Ideales y sus Ecuaciones de Diseño

Reactor batch (discontinuo): $t=C_{A0}\int_0^{XA}- dX_A / r_A$

Reactor tubular de flujo pistón (PFR): $V/F_{A0} =\int_0^{XA} dX_A/-r_A$

Reactor de tanque agitado continuo (CSTR): $V/F_{A0} = X_A-X_{A0} /- rA$

Reactor de flujo pistón con reciclo: $V/ F_{A0}= (1+R) \int_{(R/1+R)\ XAf}^{XAf} dX_A/-r_A$

2.8.3 Criterios de Escalado

Mantenimiento de similitud:

Tipo de similitud	Variables conservadas	Aplicación
Geométrica	Razones de longitud	Diseño de reactor
Cinemática	Velocidad/flujo característico	Regímenes de flujo
Dinámica	Números adimensionales (Re, Sc, Sh)	Transferencia de masa/calor
Reactiva	ϕ, η, Da (número de Damköhler)	Control cinético vs. difusivo

Nota: Adaptado de Dimensional analysis standards de Bird, Stewart & Lightfoot (2007), Transport Phenomena

2.9 IMPLICACIONES PARA EL DISEÑO CATALÍTICO

El análisis termodinámico y cinético desarrollado en este capítulo establece las bases científicas necesarias para el diseño racional de sistemas catalíticos industriales. En la práctica, el desempeño de un catalizador no depende exclusivamente de su composición química o actividad intrínseca, sino del equilibrio entre limitaciones termodinámicas, velocidades de reacción y fenómenos de transporte que gobiernan el proceso global.

Desde el punto de vista termodinámico, el diseñador debe reconocer que ningún catalizador puede modificar la posición del equilibrio químico, sino únicamente acelerar la aproximación hacia él. Por ello, la selección de condiciones operativas —temperatura, presión y composición de alimentación— constituye el primer nivel de decisión en el diseño catalítico, definiendo la conversión máxima alcanzable y la distribución de productos permitida por el sistema.

La cinética química introduce el segundo nivel de diseño, relacionado con la selección del material catalítico y la naturaleza de los sitios activos. Parámetros como energía de activación, orden de reacción y mecanismos elementales determinan la productividad del reactor y la selectividad hacia productos deseados. En este contexto, el desarrollo de catalizadores modernos busca maximizar la actividad específica mientras se minimiza la formación de subproductos y la desactivación.

Sin embargo, en sistemas reales, la velocidad observada raramente corresponde a la cinética intrínseca. Las resistencias asociadas al transporte de masa y calor pueden limitar significativamente el desempeño del catalizador. La geometría de las partículas, la distribución del tamaño de poro, la dispersión metálica y la estructura del soporte deben diseñarse considerando simultáneamente difusión intraparticular, transferencia externa y estabilidad térmica. Conceptos como el factor de efectividad y los criterios de régimen reacción–difusión permiten evaluar cuantitativamente estas limitaciones.

El diseño catalítico moderno adopta, por tanto, un enfoque multiescala que integra fenómenos moleculares, propiedades del material y condiciones hidrodinámicas del reactor. La optimización conjunta del catalizador y del reactor permite alcanzar elevados niveles de conversión, selectividad y eficiencia energética, objetivos esenciales en la industria química contemporánea.

Finalmente, las consideraciones desarrolladas en este capítulo constituyen el puente conceptual hacia el estudio de la preparación de catalizadores, caracterización avanzada y diseño de reactores catalíticos presentados en los capítulos siguientes. De este modo, la termodinámica y la cinética dejan de ser herramientas exclusivamente teóricas para convertirse en instrumentos fundamentales de innovación tecnológica en catálisis industrial.

2.10 EJEMPLOS

Ejemplo 2.1. Cálculo de equilibrio y conversión máxima

Enunciado: Para la reacción de desplazamiento de agua: $CO(g)+H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g)+H_2(g)$

Datos a 298 K: $\Delta_f G^\circ$ (kJ/mol): CO = -137.17, $H_2O(g)$ = -228.57, CO_2 = -394.36, H_2 = 0

Calcular: (a) $\Delta_r G^\circ$ y K_p a 298 K, (b) efecto de la temperatura (estimar K_p a 400 K asumiendo $\Delta_r H^\circ = -41.2$ kJ/mol constante), (c) conversión de equilibrio con alimentación estequiométrica a 400 K y 1 atm.

Solución:

(a) A 298 K: $\Delta G_r^\circ = [(-394.36) + 0] - [(-137.17) + (-228.57)] = -28.62$ kJ/mol

$\ln K_p = -\Delta G_r^\circ / RT = 28620 / 8.314 \times 298 = 11.55$

K_p (298 K) = $\mathbf{1.04 \times 10^5}$

(b) A 400 K (van't Hoff): $\ln (K_2/K_1) = -\Delta H_r^\circ / R\ (1/T_2 - 1/T_1) = -(-41200 / 8.314)$

$(1/400 - 1/298) = -4.23$

$K_{400}/K_{298} = 0.0145 \Rightarrow K_p$ (400 K) $= 1.04 \times 10^5 \times 0.0145 = \mathbf{1.51 \times 10^3}$

(c) Conversión de equilibrio: Con alimentación estequiométrica (1:1) y $\Delta\nu = 0$:

$K_p = X_{eq}^2 / (1 - X_{eq})^2 = 1510$

$X_{eq}/(1 - X_{eq}) = \sqrt{1510} = 38.9$

$X_{eq} = 38.9/39.9 = 0.975 \rightarrow 97.5\%$

Ejemplo 2.2. Determinación de parámetros cinéticos

Enunciado: La descomposición de N_2O sobre Au a 900°C sigue la cinética:

$r = kP_{N2O} / (1 + KP_{N2O})$

Datos experimentales:

P_{N2O} (atm)	0.1	0.3	0.5	0.8	1.0	2.0
r (µmol·g⁻¹·s⁻¹)	2.1	4.6	6.0	7.2	7.8	9.5

Determinar k y K por linealización.

Solución:

Linealización (forma de Lineweaver-Burk): $P_{N2O}/r = 1/k + (K/k)\, P_{N2O}$

P_{N2O}/r (atm·g·s·µmol⁻¹)	0.0476	0.0652	0.0833	0.111	0.128	0.211

Regresión lineal:

- Pendiente = K/k=0.089 g·s·µmol^{-1}
- Intercepto = $1/k$=0.030 atm·g·s·µmol^{-1}

Resultados: k=1/0.030=33.3 µmolg^{-1}s^{-1}atm^{-1}

K=0.089×33.3=2.96 atm^{-1}

Ejemplo 2.3. Cálculo de factor de efectividad

Enunciado: Una reacción de primer orden ocurre en esferas catalíticas de 3 mm de diámetro. Datos: k=0.1 s^{-1}, D_e=2×10^{-6} m²/s. Calcular el factor de efectividad y la velocidad observada si C_s=0.01 mol/L.

Solución:

R_p=1.5×10^{-3} m

$\phi = R_p \sqrt{(k/D_e)} = 1.5\times10^{-3}\sqrt{(0.1/2\times10^{-6})} = 1.5\times10^{-3}\times223.6 = 0.335$

Como ϕ<1:

$\eta \approx 1-\phi^2/15 = 1-0.112/15 = 0.993$

Velocidad intrínseca: $r_{intr} = kC_s = 0.1\times0.01 = 0.001$ molL^{-1}s^{-1}=1 µmolcm^{-3}s^{-1}

Velocidad observada: $r_{obs} = \eta \cdot r_{intr}$=0.993 µmolcm^{-3}s^{-1}

Conclusión: Prácticamente no hay limitación difusional interna ($\eta \approx 1$).

2.11 PROBLEMAS PROPUESTOS

Problema 2.1. Termodinámica de reformado de metano

La reformado con vapor: $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$ es endotérmica ($\Delta_r H_{298}^\circ$=206 kJ/mol). Calcular: (a) K_p a 800°C si $\Delta_r G_{298}^\circ$=142 kJ/mol, (b) composición de equilibrio con alimentación CH_4:H_2O = 1:1.5 a 10 atm, (c) efecto de la presión sobre la conversión.

Especie	ΔfH^o (kJ/mol)	ΔfG^o (kJ/mol)	Cp^o (J/mol·K)
CH_4(g)	-74.6	-50.5	35.7
H_2O(g)	-241.8	-228.6	33.6
CO(g)	-110.5	-137.2	29.1
H_2(g)	0	0	28.8

Problema 2.2. Cinética enzimática (Michaelis-Menten)

La hidrogenación de α-metilestireno sobre Pd sigue cinética de saturación. Datos de velocidad inicial vs. presión parcial:

P_{AMS} (Torr)	50	100	200	400	800
r_0 (µmol·g⁻¹·s⁻¹)	8.3	14.7	22.2	30.8	38.5

Determinar r_{max} y K_M por método de Lineweaver-Burk y Eadie-Hofstee. Comparar precisión.

Problema 2.3. Control difusional en electrodos

Un electrodo poroso de Ni para HER tiene espesor L=100 µm, porosidad ε=0.6, tortuosidad τ=3, y D_{H^+}=9.3×10⁻⁹ m²/s. La cinética intrínseca sigue Tafel con j_0=10⁻³ A/cm² y b=120 mV/dec. Calcular el módulo de Thiele modificado para electrodos y el factor de efectividad a η=100 mV.

Problema 2.4. Diseño de reactor PFR vs. CSTR

La reacción $A \rightarrow B$ con $-r_A = kC_A^2$ (k=0.5 L·mol⁻¹·min⁻¹) debe procesar 100 mol/min de A con C_{A0}=2 M y conversión del 80%. Calcular el volumen de reactor necesario para: (a) PFR, (b) CSTR, (c) CSTR con 50% de reciclo. Discutir ventajas de cada configuración.

Los parámetros físicos de transporte (viscosidad, densidad, difusividad) han sido extraídos de las tablas del Perry's Chemical Engineers' Handbook (9th Edition). Las

constantes cinéticas y energías de activación (E_a) provienen de literatura primaria indexada en Scopus y Web of Science bajo condiciones de operación idénticas a las del estudio

2.12 BIBLIOGRAFÍA

- **Boudart, M., & Djéga-Mariadassou, G. (1984).** *Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions*. Princeton University Press.
- **Fogler, H. S. (2016).** *Elements of Chemical Reaction Engineering* (5.ª ed.). Prentice Hall.
- **Helfferich, F. G. (2001).** Kinetics of Homogeneous Multistep Reactions. Elsevier.
- **Laidler, K. J. (1987).** *Chemical Kinetics* (3.ª ed.). Harper & Row.
- **Levenspiel, O. (1999).** *Chemical Reaction Engineering* (3.ª ed.). Wiley.
- **Masel, R. I. (2001).** *Chemical Kinetics and Catalysis*. Wiley-Interscience.
- **Newman, J., & Thomas-Alyea, K. E. (2004).** *Electrochemical Systems* (3.ª ed.). Wiley.
- **Ohtani, B. (2016).** *Photocatalysis: Fundamentals and Perspectives*. Royal Society of Chemistry.
- **Satterfield, C. N. (1991).** *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice* (2.ª ed.). McGraw-Hill.
- **Thomas, J. M., & Thomas, W. J. (1997).** Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis. VCH.

CAPÍTULO 3

PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al finalizar este capítulo, el estudiante será capaz de:

- Identificar los parámetros críticos de síntesis (área superficial, porosidad, estructura cristalina) que determinan la "historia" y el desempeño del catalizador.
- Explicar la jerarquía de propiedades catalíticas y cómo cada etapa de preparación influye en la actividad y selectividad final.
- Seleccionar métodos de preparación adecuados para la síntesis de nanopartículas y catalizadores de átomo único (SACs).
- Distinguir entre estrategias de modificación superficial y dopaje para optimizar la estabilidad del material.
- Juzgar la reproducibilidad y calidad de un catalizador preparado mediante la interpretación de resultados de caracterización básica.
- Diseñar un protocolo de síntesis que minimice la generación de residuos siguiendo los principios de la catálisis verde.

Nomenclatura y símbolos

Símbolo	Definición	Unidades SI
S_{BET}	Área superficial específica (método BET)	$m^2 \cdot g^{-1}$
V_p	Volumen de poros	$cm^3 \cdot g^{-1}$
d_p	Diámetro de poro	nm
d_c	Diámetro de cristal	nm
T_{calc}	Temperatura de calcinación	°C
t_{calc}	Tiempo de calcinación	h
pH	Potencial de hidrógeno	---
IEP	Punto isoeléctrico	pH
C_{prec}	Concentración de precursor	$mol \cdot L^{-1}$
$\dot{M}$	Tasa de calentamiento	$°C \cdot min^{-1}$
γ	Tensión superficial	$N \cdot m^{-1}$
θ	Ángulo de contacto	°
ε	Porosidad	---
τ	Tortuosidad	---
D_{eff}	Difusividad efectiva	$m^2 \cdot s^{-1}$
XRD	Difracción de rayos X	---
TEM	Microscopía electrónica de transmisión	---
SEM	Microscopía electrónica de barrido	---
TPR	Reducción a temperatura programada	---

TGA	Análisis termogravimétrico	---
XPS	Espectroscopía de fotoelectrones X	---

3.1 INGENIERÍA DE LA SÍNTESIS CATALÍTICA

La preparación de catalizadores constituye una etapa fundamental en la ingeniería catalítica, ya que las propiedades finales del material activo - actividad, selectividad, estabilidad y resistencia a la desactivación - están directamente determinadas por el método de síntesis empleado. A diferencia de los sistemas homogéneos, los catalizadores heterogéneos presentan estructuras complejas donde composición química, morfología, área superficial y distribución de poros interactúan simultáneamente para definir el desempeño catalítico.

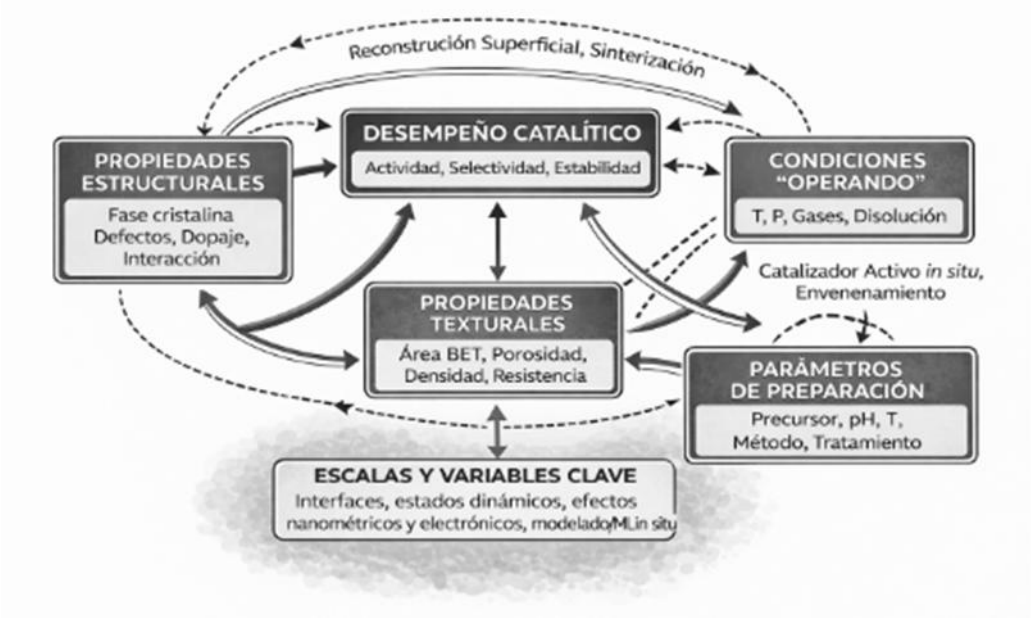
El proceso de síntesis catalítica puede entenderse como un problema de ingeniería de materiales multiescala, en el cual fenómenos moleculares, nanoestructurales y macroscópicos deben controlarse de manera integrada. Las técnicas de preparación no solo buscan incorporar especies activas sobre un soporte, sino diseñar arquitecturas sólidas capaces de optimizar accesibilidad reactiva, transferencia de masa y estabilidad térmica bajo condiciones industriales severas.

3.2 INTRODUCCIÓN Y ESTRATEGIA DE DISEÑO

3.2.1 Importancia de la Preparación en el Desempeño Catalítico

La actividad, selectividad y estabilidad de un catalizador dependen críticamente de su **historia de preparación**. Parámetros como área superficial, distribución de tamaño de poros, estructura cristalina, defectos y composición superficial son determinados durante la síntesis y no pueden modificarse significativamente por tratamientos posteriores.

Figura 4. Jerarquía de propiedades catalíticas y su control durante la preparación



Nota. Adaptado de Schwarz et al., Chem. Rev. 1995, 95, 477-510; Regalbuto, Catalyst Design 2010.

3.2.2 Clasificación de Métodos de Preparación

Categoría	Métodos	Aplicación típica
Precipitación	Co-precipitación, precipitación controlada, urea	Óxidos mixtos, hidróxidos
Sol-gel	Hidrólisis-condensación, aerogel, xerogel	Óxidos de alta pureza, películas
Impregnación	Incipient wetness, wet impregnation, fuerte interacción	Catalizadores soportados
Deposición	Sputtering, CVD, ALD, evaporación térmica	Películas delgadas, nanopartículas
Síntesis hidrotermal	Autoclave, microondas, flujo continuo	Zeolitas, MOFs, óxidos nanoestructurados
Mecanoquímica	Molienda de alta energía, reacciones sólido-sólido	Materiales metastables, escalado verde
Biomimética/biosíntesis	Uso de extractos vegetales, bacterias	Síntesis sostenible, nanopartículas

3.3 MÉTODOS DE PRECIPITACIÓN Y CO-PRECIPITACIÓN

3.3.1 Fundamentos Termodinámicos y Cinéticos

La precipitación controlada permite obtener hidróxidos o carbonatos homogéneos que, tras calcinación, producen óxidos con alta área superficial y distribución uniforme de elementos.

Producto de solubilidad y supersaturación:

$$K_{sp}=[Mn^{+}]\,[OH^{-}]^{n}$$

$$S= Q / K_{sp}$$

donde $S > 1$ indica supersaturación (condición necesaria para nucleación).

Ecuación 3.1. Velocidad de nucleación (teoría clásica)

$$J=A\cdot\exp\left((-16\pi\gamma^{3}V_{m}^{2}) / (3k^{3}T^{3}(\ln S)^{2})\right)$$

donde γ es la tensión interfacial y V_m el volumen molar del núcleo.

3.3.2 Co-precipitación Controlada

Procedimiento general:

1. Disolución de sales metálicas (nitratos, cloruros) en agua desionizada
2. Adición de agente precipitante (NaOH, NH_4OH, Na_2CO_3, urea) bajo agitación
3. Control de pH y temperatura (típicamente 60–90 °C)
4. Envejecimiento (aging) de la suspensión (1–24 h)
5. Lavado hasta eliminar iones espectadores
6. Secado (80–120 °C) y calcinación (300–800 °C)

Tabla 3 Agentes precipitantes y sus características

Agente	pH final típico	Mecanismo de control	T descomposición (°C)	Ventajas	Limitaciones	Aplicación típica
NaOH	10-13	Neutralización rápida	—	Precipitación completa, rápida	Gelatinización de aluminas, difícil control de	Óxidos metálicos de base

					morfología	
NH_4OH	8-10	Equilibrio NH_4^+/NH_3	25 (volatilización)	Control pH suave, no introduce cationes extraños	Complejación con Cu^{2+}, Zn^{2+}; inestabilidad a T > 60°C	Catalizadores $Cu/ZnO/Al_2O_3$
Urea	6-9	Hidrólisis lenta: $CO(NH_2)_2 + H_2O \rightarrow 2NH_3 + CO_2$	60-90 (hidrólisis)	Homogeneidad por nucleación uniforme, control cinético	Requiere 80-90°C, lento (2-24 h)	Hidrotalcitas, óxidos mixtos
Na_2CO_3	8-11	Liberación CO_3^{2-}	—	Carbonatos básicos, estructura controlada	CO_2 liberado, pH variable con $[CO_2]$ disuelto	Catalizadores de Ni, Co
$(NH_4)_2CO_3$	7-9	Descomposición doble	30-60	Deja residuos volátiles (NH_3, CO_2, H_2O)	Inestabilidad del reactivo (shelf life < 6 meses)	Precipitación de metales de transición
HMTA (hexametilentetramina)	6-8	Hidrólisis ácida	70-100	Control pH muy suave, no introduce Na^+	Más costoso, requiere pH inicial ácido	Zeolitas, materiales mesoporosos

Notas.

- Adaptada de Schwarz, Contescu & Contescu (1995), Chemical Reviews; y Cushing, Kolesnichenko & O'Connor (2004)
- La hidrólisis de urea sigue cinética de primer orden con $E_a \approx 80$ kJ/mol; $t_{½} \approx 5$ h a 90°C
- Para síntesis de hidrotalcitas (LDH), la úrea proporciona pH creciente que favorece coprecipitación simultánea de M^{2+} y M^{3+}

3.3.3 Ejemplo: Síntesis de NiFe-LDH (Hidrotalcita)

Reactivos:

- $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.3 M)

- $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (0.1 M)
- Urea (0.5 M)

Procedimiento:

1. Disolver sales en agua desionizada (ratio Ni/Fe = 3)
2. Añadir urea (ratio urea/NO_3^- = 2)
3. Reflujo a 90 °C por 24 h (hidrólisis lenta de úrea: $NH_2CONH_2 + H_2O \rightarrow 2NH_3 + CO_2$)
4. Lavar con agua y etanol
5. Secar a 60 °C bajo vacío
6. Calcinar a 400 °C (2 h, rampa 2 °C/min) para obtener $NiFeO_x$

Características típicas: *S~BET~* = 150–250 m²/g, láminas delgadas (10–20 nm), homogeneidad elemental.

3.4 MÉTODO SOL-GEL

3.4.1 Principios de la Ruta Sol-Gel

El método sol-gel involucra la transformación de un precursor molecular (típicamente alcóxidos) en una red sólida inorgánica vía reacciones de hidrólisis y condensación controladas.

Reacciones fundamentales:

Hidrólisis: $M(OR)_n + nH_2O \rightarrow M(OH)_n + nROH$

Condensación: $2M(OH)n \rightarrow (HO)n-1M\text{-}O\text{-}M(OH)_{n-1} + H_2O$

3.4.2 Parámetros Críticos de Control

Parámetro	Efecto en el gel	Estrategia de control
Ratio H_2O/M	< 2: oligómeros; > 10: óxidos completos	Ajuste estequiométrico
pH	Ácido: hidrólisis lenta, gels densos; Básico: rápida, gels porosos	Catalizador (HCl, NH_4OH)
Temperatura	Afecta cinética de ambas reacciones	Reflujo o ambiente (20–80 °C)
Solvente	Polaridad afecta nucleación y crecimiento	Etanol, isopropanol, THF
Precursor	Reactividad: Si $(OR)_4$ << Ti $(OR)_4$ < Zr $(OR)_4$	Selección según M–O–M deseado
Agentes complejantes (acac, EDA)	Control de hidrólisis, estabilidad de sol	Ratio ligando/M = 0.5–2

3.4.3 Recubrimiento de Películas Delgadas

Técnicas de deposición:

Método	Espesor	Ventajas	Aplicación
Dip-coating	50–500 nm	Simple, substratos complejos	Ventanas self-cleaning
Spin-coating	20–200 nm	Uniformidad, control espesor	Microelectrónica
Spray-coating	100 nm–10 µm	Rápido, áreas grandes	Catalizadores soportados
Blade-coating	0.5–50 µm	Control de porosidad	Electrodos de baterías

Protocolo dip-coating para TiO_2 sobre vidrio:

1. Preparación del sol:
   - $Ti(OC_4H_9)_4$ (TBOT, tetrabutóxido de titanio): 5 mL
   - Precaución: sensible a la humedad; manipular en atmósfera inerte o con técnica Schlenk
   - Etanol absoluto: 25 mL
   - HCl 0.1 M: 0.5 mL (catalizador)
   - Agitación 2 h, envejecimiento 24 h
2. Deposición:
   - Velocidad de inmersión: 1–10 cm/min
   - Tiempo de permanencia: 30–60 s
   - Velocidad de extracción: 1–5 cm/min (determina espesor)
3. Tratamiento térmico:
   - Secado: 100 °C, 30 min
   - Calcinación: 450–550 °C, 2 h (rampa 1–5 °C/min)

Espesor controlado por velocidad de extracción:

El espesor de la película depositada por dip-coating está controlado por la competencia entre fuerzas viscosas, de tensión superficial y gravitacionales. La relación de escala derivada por Landau, Levich y Derjaguin para el régimen de arrastre viscoso-capilar es:

$$h = 0.94\,(\eta v)^{2/3} / (\gamma^{1/6}(\rho g)^{1/2})$$

donde:

- h = espesor de la película húmeda (m)
- η = viscosidad dinámica del sol (Pa·s)
- v = velocidad de extracción (m/s)
- γ = tensión superficial sol-aire (N/m)

- ρ = densidad del sol (kg/m³)
- g = aceleración gravitacional (9.81 m/s²)

Es la forma estándar para régimen:

- Número capilar bajo–moderado
- Flujo laminar
- Película delgada
- Sin evaporación significativa durante el drenaje inicial

Ejemplo numérico: Para un sol de TiO_2 con η=5 mPa·s, γ=0.022 N/m, ρ=800 kg/m³, v=2 mm/s:

$$\eta v = 5\times10^{-3}\times2\times10^{-3} = 1\times10^{-5}$$

$$(\eta v)^{2/3} = (10^{-5})^{2/3} = 4.64\times10^{-4}$$

$$\gamma^{1/6} = 0.76$$

$$(\rho g)^{1/2} = (800\times9.81)^{1/2} = 88.6$$

$$h = 6.4\times10^{-6}\ \text{m} = 6.4\ \mu\text{m}$$

Para recubrimientos dip-coating:

- el área del film está fija (adhesión al sustrato)
- la contracción ocurre principalmente en la **dirección normal**

Entonces:

$$h_{final} = h_{húmedo}\ (c_{sol} / \rho_{película})$$

$$h_{final} = 6.4\mu m\times (50 / 3900) = 0.082\ \mu m = 82\ nm$$

3.4.4 Aerogeles y Xerogeles

Propiedad	**Aerogel**	**Xerogel**
Método de secado	Supercrítico (CO_2)	Evaporación ambiente
Porosidad	> 90 %	30–60 %
Área BET	500–1200 m²/g	100–400 m²/g
Densidad	0.003–0.5 g/cm³	0.5–2 g/cm³
Aplicación	Aislamiento, captura CO_2	Catálisis, sensores

3.5 IMPREGNACIÓN Y DEPOSICIÓN DE ESPECIES ACTIVAS

3.5.1 Impregnación por Capacidad de Humedad (Incipient Wetness)

Principio: Volumen de solución = Volumen de poros del soporte (sin exceso de líquido).

Ecuación 3.2. Cálculo del volumen de impregnación *(incipient wetness):*

$$V_{imp}\ [ml] = m_{soporte}\ [g] \times V_{poro}\ [ml\ g^{-1}]$$

donde V_{poro} = volumen de poro específico del soporte, medido por porosimetría de N_2 (método BJH) o Hg.

Nota: La fórmula $V_{imp} = M_{soporte} \times V_{poro} / \rho_{soporte}$ es dimensionalmente correcta solo si V_{poro} está expresado como fracción volumétrica (adimensional), lo cual no es estándar. La expresión recomendada utiliza V_{poro} en ml g^{-1}.

Ventajas:

- Alta eficiencia de uso de precursor (sin residuos)
- Distribución uniforme de metal
- Control preciso de carga (0.1–20 wt%)

Limitaciones:

- Requiere soporte con porosidad adecuada
- Precursores poco solubles limitan carga máxima
- Efectos de migración durante secado

3.5.2 Impregnación Húmeda (Wet Impregnation)

Exceso de solución (10–100× volumen de poros) con agitación continua o ultrasónica. Útil para:

- Precursores de baja solubilidad
- Soportes de baja porosidad
- Distribución superficial preferencial

Eliminación del solvente:

- Evaporación rotativa (controlada, evita migración)
- Spray-drying (escalable industrialmente)
- Liofilización (preserva estructura porosa)

3.5.3 Deposición-Precipitación (Deposition-Precipitation)

Método para obtener nanopartículas altamente dispersas sobre soportes.

Procedimiento:

1. Suspender soporte en solución de precursor (1–10 g/L)
2. Ajustar pH gradualmente (urea, NaOH diluido) hasta precipitación localizada
3. Nucleación preferencial sobre superficie del soporte vs. homogénea
4. Envejecimiento, lavado, secado, calcinación/reducción

Aplicación típica: Au/TiO_2 (catalizador de oxidación CO), Pt/Al_2O_3 (reformado).

3.5.4 Interacción Fuerte (Strong Electrostatic Adsorption)

Aprovecha la carga superficial del soporte (punto isoeléctrico, IEP) para adsorción selectiva de complejos metálicos cargados.

Ecuación 3.3. Carga superficial del óxido

pH<IEP:M-OH2+ (adsorbe aniones) pH>IEP:M-O− (adsorbe cationes)

Tabla 4 Puntos isoeléctricos de soportes comunes

Soporte	IEP	pH óptimo adsorción $Pt(NH_3)_4^{2+}$	pH óptimo adsorción $PtCl_6^{2-}$
SiO_2	2–3	---	1–2
γ-Al_2O_3	7–9	8–10	2–6
TiO_2 (anatasa)	4–6	6–8	2–4
ZrO_2	6–8	7–9	2–5
MgO	12	> 12	< 10
Carbon activado	4–11 (variable)	Dependiente de tratamiento	Dependiente de tratamiento

Nota: Adaptada de Parks (1965), Chemical Reviews; y Kosmulski (2009), Chemical Reviews

3.6 SÍNTESIS HIDROTERMAL Y SOLVOTERMAL

3.6.1 Principios de la Síntesis en Medio Acuoso

La síntesis hidrotermal utiliza agua como medio de reacción bajo presión autógena, operando típicamente en condiciones subcríticas (100–300 °C, 0.1–10 MPa) o, en casos especiales, supercríticas (T > 374 °C, P > 22.1 MPa). Las condiciones subcríticas

son las más empleadas en síntesis de catalizadores (zeolitas, óxidos mixtos, MOFs) pues permiten control de morfología y cristalinidad sin requerir equipos de alta presión especializados.

Ventajas clave:

- Alta solubilidad de precursores inorgánicos
- Control de presión de vapor para dirigir equilibrios
- Crecimiento cristalino orientado (morfología controlada)
- Baja temperatura relativa vs. métodos de estado sólido

3.6.2 Zeolitas: Síntesis y Modificación

Composición general: $M_x/n[(AlO_2)_x(SiO_2)_\gamma]\cdot wH_2O$

Reactivos típicos:

- Fuente de sílice: Ludox, tetraetilortosilicato (TEOS), coloidal SiO_2
- Fuente de alúmina: $Al(OH)_3$, $NaAlO_2$
- Agente mineralizador: NaOH, TMAOH (tetrametilamonio hidróxido)
- Template orgánico: TPA^+ (ZSM-5), CTAB (MCM-41)

Condiciones representativas:

Zeolita	Ratio Si/Al	T (°C)	t (h)	Template
ZSM-5	20–∞ Alta sílice	150–180	24–72	TPAOH (hidróxido de tetrapropilamonio)
Beta	10–50	140–170	48–96	TEAOH (hidróxido de tetraetilamonio)
Y (FAU)	2–3	80–100	24–48	TMA^+ (tetrametilamonio)
LTA (4A, 5A, 13X)	1–2	80–100	12–48	--- Sin template (síntesis clásica)
MCM-41	∞	100–150	24–72	CTAB (bromuro de cetiltrimetilamonio)
SBA-15	∞	35–100	24	P123

3.6.3 Síntesis de MOFs (Metal-Organic Frameworks)

Métodos de preparación:

Método	Condiciones	Ventajas	Desventajas
Solvotermal convencional	80–150 °C, autoclave	Cristales grandes, alta cristalinidad	Tiempo largo (24–72 h)
Síntesis por microondas	100–150 °C, minutos	Rápida, nucleación controlada	Escalabilidad limitada

Mecanoquímica	Molienda sin solvente	Verde, escalable	Menor cristalinidad
Flujo continuo	25–100 °C, minutos	Producción continua, reproducible	Requiere optimización
Electrosíntesis	Corriente aplicada	Control de morfología	Especializado

Ejemplo: Síntesis de UiO-66

- $ZrCl_4$ (1 mmol) + ácido tereftálico (H_2BDC, 1 mmol)
- DMF (30 mL) + ácido acético modulador (3 mL)
- 120 °C, 24 h
- Lavado con DMF y metanol, activación 150 °C bajo vacío

3.6.4 Nanoestructuración de Óxidos

Crecimiento orientado de nanorods/nanowires:

Material	Precursor	Agente director	Morfología
TiO_2 (rutilo)	$TiCl_4$, $Ti(OBu)_4$	HCl, NaCl	Nanorods [001]
ZnO	$Zn(NO_3)_2$	HMTA, PEI	Nanowires c-axis
WO_3	Na_2WO_4	$H_2C_2O_4$, HCl	Nanoplacas (002)
Fe_2O_3 (hematita)	$FeCl_3$, $Fe(NO_3)_3$	Urea, NH_4F	Nanorhomboedros
Co_3O_4	$Co(NO_3)_2$	NH_4F, surfactante	Nanowires, nanocubos

3.7 TÉCNICAS AVANZADAS DE DEPOSICIÓN

3.7.1 Deposición Química de Vapor (CVD)

Mecanismo: Precursor volátil + reactivo → película sólida + subproductos volátiles

Variantes:

Técnica	T (°C)	Precursor típico	Aplicación
CVD térmica	500–1000	$TiCl_4$, SiH_4	Recubrimientos protectores
CVD plasma (PECVD)	200–400	SiH_4/NH_3, CH_4	Nitruros, carburos
CVD aerosol	300–600	Acetilacetonatos	Óxidos conductores
CVD flujo líquido	100–300	Precursores organometálicos	MOFs, películas delgadas

Nota: Adaptada de George (2010), Chemical Reviews (ALD); y Kodas & Hampden-Smith (1999), The Chemistry of Metal CVD

3.7.2 Deposición Atómica por Capas (ALD)

Principio: Secuencia de pulsos de precursores con purga de inertes entre ellos, permitiendo control monolayer (0.1–0.3 nm/ciclo).

Secuencia típica (Al_2O_3):

1. Pulso TMA ($Al(CH_3)_3$) → $Al\text{-}OCH_3$* + CH_4
2. Purga N_2/Ar
3. Pulso H_2O → Al-OH* + CH_4
4. Purga N_2/Ar
5. Repetir (ciclos: 10–1000)

Ventajas únicas:

- Conformidad perfecta (substratos 3D, nanopartículas)
- Control de espesor a escala atómica
- Interfaz abrupta y reproducible
- Baja temperatura (50–300 °C)

Aplicaciones en catálisis:

- Pasivación de fotocátodos (Al_2O_3 sobre Cu_2O, Si)
- Síntesis de single-atom catalysts (Pt, Pd en óxidos)
- Recubrimientos de estabilización

3.7.3 Síntesis de Single-Atom Catalysts (SACs)

Estrategias de preparación:

Método	Mecanismo de anclaje	Ejemplo
Co-precipitación controlada	Defectos de vacancia	Pt_1/FeO_x
ALD selectiva	Sitios de coordinación específicos	Pd_1/Al_2O_3
Impregnación con ligandos	Complejación fuerte	Fe-N-C
Captura de átomos	Defectos en 2D materials	Pt_1/MoS_2
Pirolisis de precursores	Coordinación N en carbono	M-N-C (M = Fe, Co, Mn)

Nota: Adaptado de Wang, Li & Zhang (2018), Nature Reviews Chemistry; y Liu & Corma (2018), Chemical Reviews

Caracterización clave:

- HAADF-STEM (imagen Z-contrast, átomos individuales brillantes)

- EXAFS (ausencia de contribución M–M, solo M–O, M–N)
- XPS (desplazamiento de binding energy vs. nanopartículas)

3.8 RELACIÓN SÍNTESIS–ESTRUCTURA–ACTIVIDAD

El desempeño catalítico observado en aplicaciones industriales responde a una relación directa entre el método de síntesis empleado, la estructura final del material obtenido y su comportamiento catalítico. Variaciones aparentemente pequeñas en parámetros de preparación - pH de precipitación, velocidad de secado, temperatura de calcinación o método de impregnación - pueden modificar significativamente la dispersión metálica, la acidez superficial o la accesibilidad de los sitios activos.

Esta relación síntesis–estructura–actividad constituye el principio central de la ingeniería catalítica moderna y explica por qué la reproducción industrial de catalizadores requiere un control riguroso de las variables de fabricación.

3.9 MODIFICACIÓN SUPERFICIAL Y POSTRATAMIENTOS

3.9.1 Tratamientos Térmicos Controlados

Programas de calcinación:

Objetivo	Perfil térmico	Atmósfera	Resultado
Eliminación de template	1–5 °C/min hasta 300–400 °C	Aire, O_2	Porosidad desarrollada
Cristalización de fase	5–10 °C/min hasta 400–800 °C	Aire, N_2	Anatasa→rutilo, etc.
Reducción controlada	1–10 °C/min hasta 200–600 °C	H_2/Ar (5–10%)	Nanopartículas metálicas
Activación de defectos	Rápido > 500 °C	N_2, Ar	Vacancias de oxígeno
Sulfurización	300–500 °C	H_2S/H_2 (5–15 vol% H_2S)	Sulfuros MoS_2, Co_9S_8, CoMoS (fase activa HDS)

Nota para Sulfurización: T > 450 °C favorece sinterización y formación de Co_3S_4 inactivo. El precursor CS_2 se vaporiza (Pv ≈ 400 mbar a 20 °C) y es corrosivo/tóxico; requiere sistema cerrado. Alternativa industrial: dimetildisulfuro (DMDS).

3.9.2 Dopaje y Aleaciones

Estrategias de dopaje:

Tipo	Método	Ejemplo	Efecto
Sustitucional bulk	Co-precipitación, sol-gel	Nb-doped TiO_2	Conductividad aumentada
Intersticial	Implante iónico, hidrotermal	N-doped TiO_2	Gap reducido (visible)
Superficial	Impregnación + calcinación	La-doped Al_2O_3	Basicidad modificada
Exceso de metal	Reducción parcial	CeO_{2-x}	Vacancias de oxígeno
Aleación bimetálica	Co-reducción	Pt_3Ni, AuCu	Efecto electrónico, ensemble

3.9.3 Tratamientos de Activación

- **Leaching selectivo:** Disolución de componentes superficiales (Al en aleaciones, Co en Co-Mo-S) para exponer sitios activos
- **Reconstrucción electroquímica:** Ciclado voltamétrico para generar oxi-hidróxidos activos (NiFe, CoFe)
- **Plasma:** Tratamiento con O_2, N_2, Ar para modificar funcionalidades superficiales

3.10 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

3.10.1 Propiedades Texturales

Adsorción de N_2 (77 K) - Isotermas:

Tipo	Poros	Ejemplo
I(a)	microporos estrechos (<~1 nm	zeolitas, carbón activado
I(b)	microporos más amplios (~1–2 nm)	algunos MOFs
II	sólido no poroso o macroporoso	SiO_2, Al_2O_3
III	interacción adsorbato-adsorbente débil	HDPE, grafito
IV(a)	mesoporos con histéresis H1 o H2	MCM-41, SBA-15
IV(b)	mesoporos sin histéresis aparente	Mesoporos templados
V	mesoporos hidrofóbicos	silicalita
VI	adsorción por capas en superficies uniformes	---

Nota. Adaptado de Clasificación IUPAC de Ref.: Thommes et al. (2015), Pure Appl. Chem., 87(9–10), 1051–1069

Parámetros BET:

- Área superficial: S_{BET} (m^2/g)
- Volumen total de poros: V_p (cm^3/g)
- Diámetro medio: $d_p = 4V_p/S_{BET}$ (nm, método BJH o DFT)

3.10.2 Propiedades Estructurales

Difracción de rayos X (XRD):

Información	Método	Parámetro
Fase cristalina	Comparación con patrones (ICDD, ICSD)	2θ posiciones
Tamaño de cristal	Ecuación de Scherrer	$d\sim c\sim = K\lambda/(\beta\cos\theta)$
Estrés/strain	Análisis de Williamson-Hall	Pendiente vs. tanθ
Estructura de red	Refinamiento Rietveld	Parámetros de celda

Nota: Adaptado de Cullity & Stock (2001), Elements of X-Ray Diffraction; y Jenkins & Snyder (1996)

Ecuación de Scherrer: $d_c = K\lambda / \beta\cos\theta$

donde $K \approx 0.9$ (factor de forma), λ = longitud de onda (Cu Kα = 1.54 Å), β = ensanchamiento de pico (radianes).

3.10.3 Microscopía Electrónica

Técnica	Resolución	Información	Requisito muestra
SEM convencional	1–10 nm	Morfología, distribución de tamaño	Conductora o recubierta (Au, Pt)
SEM-FEG	0.5–2 nm	Nanopartículas, porosidad	Idem
TEM convencional	0.2–0.5 nm	Estructura cristalina, defectos	Suspensión en solvente volátil
HRTEM	0.1 nm	Planos atómicos, interfaces	Idem, muy estable al haz
STEM-HAADF	0.08 nm (átomos pesados)	Z-contrast, single atoms	Idem
TEM in-situ	0.2 nm	Evolución bajo gas, temperatura	Celda especializada

Nota. Adaptada de: Williams & Carter (2009), Transmission Electron Microscopy; y Goldstein et al. (2017), Scanning Electron Microscopy

3.10.4 Técnicas Térmicas y de Reducción

Análisis termogravimétrico (TGA-DSC):

- Pérdida de agua/CO_2 de precursores
- Temperaturas de descomposición
- Entalpías de transición de fase

Reducción a temperatura programada (TPR-H_2):

- Perfil de reducción de óxidos
- Homogeneidad de fases mixtas
- Grado de interacción metal-soporte
- Se rige por la Ecuación de Kissinger modificada para TPR:

$$\ln(\beta/T_{max}^2) = -Ea/(R \cdot T_{max}) + \ln(A \cdot R/Ea)$$

donde:

β = tasa de calentamiento [K min^{-1}]

T_{max} = temperatura del pico de reducción [K]

Ea = energía de activación de reducción [J mol^{-1}]

A = factor pre-exponencial

Desorción de NH_3/CO_2 (TPD):

- Acidez/basicidad de superficie
- Fuerza y distribución de sitios ácidos
- Estabilidad térmica de sitios

3.11 ESCALADO Y PRODUCCIÓN INDUSTRIAL

La transición desde la síntesis en laboratorio hacia la producción industrial de catalizadores introduce desafíos adicionales asociados a reproducibilidad, control de calidad y estabilidad mecánica. Procesos como extrusión, granulación y formación de pellets permiten obtener materiales con resistencia estructural adecuada para su uso en reactores industriales, donde la caída de presión, la abrasión y la regeneración periódica constituyen factores determinantes del desempeño operacional.

Figura 5 Jerarquía del diseño catalítico



Nota. Adaptado de Somorjai y Li (2010) y Nørskov et al. (2014)

3.11.1 Consideraciones de Escalado

Escala	Cantidad	Método predominante	Batch/Continuo
Laboratorio	0.1–10 g	Sol-gel, hidrotermal, impregnación	Batch
Bench-scale	10–1000 g	Co-precipitación, spray-drying	Batch/Semi-continuo
Piloto	1–100 kg	Co-precipitación continua, extrusión	Continuo
Industrial	> 100 kg/t	Co-precipitación, fluid bed, spray	Continuo

Nota. Adaptada de: Cybulski & Moulijn (2006), Structured Catalysts and Reactors; y Stankiewicz & Moulijn (2000)

3.11.2 Formulación de Catalizadores Industriales

Forma	Método de formado	Tamaño típico	Aplicación
Polvo	Molienda, spray-drying	1–100 µm	Slurry, recubrimientos
Extruidos	Extrusión de pasta	1–5 mm diámetro	Reactores de lecho fijo
Pellets	Granulación, tableteo	3–10 mm	Reactores de alta carga
Esferas	Spray-drying, oil-drop	0.5–5 mm	Lecho fluidizado
Monolitos	Extrusión de cerámica	400 cpsi–900 cpsi	Convertidores catalíticos
Washcoat	Deposición sobre monolito	20–100 µm	Automotriz, DeNOx

Nota. Adaptada de: Le Page et al. (1987), Applied Heterogeneous Catalysis; y Ertl, Knözinger & Weitkamp (1997), Handbook of Heterogeneous Catalysis

3.11.3 Síntesis Verde y Economía Circular

La preparación de catalizadores tradicional consume recursos significativos: solventes orgánicos, energía térmica, precursores metálicos costosos. La aplicación de los 12 principios de Green Chemistry [Anastas & Warner, 1998] a la síntesis catalítica incluye:

Principio 9: Catálisis (ya satisfecho por definición) El catalizador es el componente green por excelencia; la síntesis del catalizador misma debe minimizar impacto.

Principios aplicables específicamente:

Principio	Aplicación en síntesis de catalizadores	Ejemplo concreto
1. Prevención	Diseñar síntesis sin subproductos tóxicos	Reemplazar NaOH por NH_4OH volátil en precipitación
2. Economía de átomos	Maximizar incorporación de metal en fase activa	Deposición-precipitación vs. impregnación excesiva
5. Solventes auxiliares seguros	Reemplazar solventes orgánicos	Síntesis mecanoquímica (sin solvente)
6. Diseño energético eficiente	Minimizar T de calcinación	Síntesis hidrotermal de baja T (< 150°C)
9. Catálisis de la síntesis	Usar catalizadores para preparar catalizadores	Síntesis biomimética con enzimas
12. Degradación segura	Diseñar para reciclado fácil	Soporte magnético (Fe_3O_4) para separación

Nota. Adaptada de Anastas & Warner (1998), Green Chemistry; y Sheldon (2017), Green Chemistry

Métricas de sostenibilidad:

Factor E de Sheldon aplicado a catalizadores: E_{factor} =masa de catalizador producido masa de residuos de síntesis.

Factor E de Sheldon (E-factor) — definición original (Sheldon 1992, 2007):

E = masa_residuos [kg] / masa_producto [kg]

Nota: Un E bajo indica mayor eficiencia atómica y menor generación de residuos.

Industria química fina: E = 5–50 (gran volumen de residuos)

Farmacéutica: E = 25–100

Síntesis de catalizadores verdes (mecanoquímica): E ≈ 0.1–1

Eficiencia atómica (complementaria, Trost 1991):

EA = PM_producto / Σ(PM_reactivos) × 100 %

Ref.: Sheldon, R.A. (2007) Green Chem., 9, 1273–1283

- Precipitación convencional: E ≈ 5-10 (residuos de nitrato, sulfato)
- Sol-gel clásico: E ≈ 10-50 (exceso de alcóxidos, solventes orgánicos)
- Mecanoquímica: E ≈ 0.1-1 (mínimo o sin solvente)
- Biomimética: E ≈ 0.5-2 (extractos vegetales como reductores)

Ejemplo: Síntesis de Au/TiO_2 por método verde [Cushing et al., 2004]

Método	**Precursor Au**	**Agente reductor**	**T (°C)**	**t (h)**	**E-factor**
Convencional	$HAuCl_4$	$NaBH_4$	25	2	8.5
Verde	$HAuCl_4$	Extracto de té (polifenoles)	60	4	1.2
Mecanoquímica	$AuCl_3$	Sin reductor (molienda)	25	0.5	0.3

El método verde produce nanopartículas de Au con tamaño comparable (3-5 nm) pero sin residuos tóxicos de borohidruro.

3.12 EJEMPLOS

Ejemplo 3.1. Cálculo de carga en impregnación incipient wetness y determinación de dispersión metálica

Enunciado: Preparar 10 g de catalizador Pd/Al_2O_3 con 1 wt% Pd. El soporte Al_2O_3 tiene S_{BET}=200 m^2/g y V_{poro}=0.5 cm^3/g. El precursor es Pd $(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (PM = 266.4 g/mol, 40% Pd en peso). El catalizador reducido se caracteriza por quimisorción de H_2 a 298 K.

Datos adicionales:

- Estequiometria de quimisorción: $H/Pd_s = 1$ (átomos de H adsorbidos por átomo de Pd superficial)
- Área superficial atómica del Pd: σ_{Pd}=0.0787 nm²/átomo (basado en estructura fcc, plano 111)

Calcular: (a) Volumen de solución de impregnación, (b) Concentración de la solución, (c) Cálculo de dispersión (post-reducción).

Solución:

(a) Volumen de impregnación

El volumen se calcula con la **masa real de soporte**, no con la masa total del catalizador.

$m_{soporte}=10(1-0.01) =9.9$ g $V_{imp}=m_{soporte}\ V_{poro}=9.9\times0.5=4.95$ mL $V_{imp}\approx5.0$ mL

(b) Concentración de la solución:

Masa de Pd requerida: $m_{Pd}=10\ g\times0.01=0.10$ g

Masa de precursor: $m_{precursor}=0.10/0.40=0.25$ g

Moles de precursor:

$n=0.25 / 266.4= 9.39\times10^{-4}$ mol

Volumen solución = 5.0 mL = 0.005 L

$C=9.39\times10^{-4} / 0.005 =0.188$ M

(c) Cálculo de dispersión (post-reducción):

Dato experimental:

V_{H2}=0.42 cm^3 (STP)/g

Para 10 g:

V_{total}=4.2 cm^3

Moles adsorbidas:

$n_H = 4.22 / 2414 = 1.87 \times 10^{-4}$ mol

Moles totales de Pd:

$n_{Pd,\ total} = 0.10 / 106.4 = 9.40 \times 10^{-4}$ mol

Dispersión:

$D = n_{Pd,\ superficial} / n_{Pd,\ total} = n_H/(H/Pds) / n_{Pd,\ total}$

$D = 1.87 \times 10^{-4} / 9.40 \times 10^{-4} = 0.199$

$D \approx 20\%$

Tamaño medio de partícula

Relación de Anderson para Pd:

$d(nm) = 1.13 / D$

$d = 1.13 / 0.20 = 5.7$ nm

$d_{Pd} \approx 5.7$ nm

Ejemplo 3.2. Determinación de tamaño de cristal por XRD

Enunciado: Un patrón XRD de TiO_2 anatasa muestra el pico (101) a $2\theta = 25.3°$ con ensanchamiento FWHM = 0.5°. Calcular el tamaño de cristal (λ Cu Kα = 1.5406 Å).

Solución:

Conversión de unidades: $\beta = 0.5° \times \pi/180 = 8.727 \times 10^{-3}$ rad

$\theta = 25.3° / 2 = 12.65°$

Ecuación de Scherrer: $dc = K\lambda / \beta\cos\theta =$

$(0.9 \times 1.5406 \times 10^{-10}) / (8.727 \times 10{-}3 \times \cos(12.65°))$

$d_c = 1.387\times10^{-10} / 8.515\times10^{-3} = 1.63\times10^{-8}$ m = 16.3 nm

Ejemplo 3.3. Diseño de síntesis sol-gel de recubrimiento

Enunciado: Diseñar un protocolo para depositar una película de TiO_2 de 100 nm sobre un sustrato de vidrio de 10 × 10 cm². Datos: densidad TiO_2 anatasa = 3.9 g/cm³, área sustrato = 100 cm², eficiencia de deposición = 80%.

Solución:

(a) Volumen de TiO_2 requerido $V_{TiO2} = 100\ cm^2\times100\times10^{-7}\ cm = 10^{-3}\ cm3 = 1\ mm^3$

(b) Masa de TiO_2 $m_{TiO2} = 10^{-3}\ cm^3\times3.9\ g/cm^3 = 3.9\times10^{-3}\ g = \mathbf{3.9}$ mg

(c) Volumen de sol (con eficiencia 80%) Usando TBOT (MW = 340.4 g/mol, densidad = 1.0 g/mL, contenido TiO_2 = 23% en peso): $m_{TBOT} = 3.9\times10^{-3} / 0.23\times0.80 = 0.021$ g $V_{TBOT} = 0.021$ mL = **21** µL

(d) Formulación del sol Para dip-coating, viscosidad óptima requiere dilución 1:10 en etanol:

- TBOT: 21 µL
- Etanol absoluto: 200 µL
- HCl 0.1 M (catalizador): 10 µL
- Agitación 2 h, envejecimiento 24 h

3.13 PROBLEMAS PROPUESTOS

Problema 3.1. Optimización de co-precipitación

Un catalizador $Cu/ZnO/Al_2O_3$ para síntesis de metanol se prepara por co-precipitación de nitratos con Na_2CO_3. El análisis XRD muestra fase malaquita ($Cu_2(OH)_2CO_3$) pero también hidrozincita ($Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$) segregada. Proponer modificaciones al protocolo (pH, temperatura, agente precipitante, envejecimiento) para mejorar la homogeneidad.

Problema 3.2. Cálculo de espesor ALD

Se deposita Al_2O_3 por ALD (Atomic Layer Deposition) sobre nanopartículas de Pt de 5 nm de diámetro usando 50 ciclos de TMA/H_2O. El crecimiento por ciclo (GPC) es 0.12 nm/ciclo.

Datos:

- Densidad de Pt: $\rho Pt=21450$ kg/m³
- Densidad de Al_2O_3 amorfa: $\rho Al_2O_3= 2\ 900^{-3}\ 100$ kg m^{-3}; valor nominal: 3 050 kg m^{-3}
- Estructura: núcleo esférico de Pt, corona esférica de Al_2O_3

La deposición de Al_2O_3 por ALD sobre nanopartículas de Pt genera una cubierta de 'over-coating' que:

(a) Estabiliza contra sinterización si el espesor es 1–3 nm (permite difusión)

(b) Inactiva los sitios si el espesor > 5 nm (bloqueo completo)

Calcular: (a) Espesor total del recubrimiento *e* (b) Diámetro final de las partículas recubiertas *d*final (c) Fracción volumétrica de Al_2O_3 vs. Pt ϕAl2O3 (d) Número de átomos de Al por átomo de Pt en la partícula recubierta

Problema 3.3. Diseño de síntesis hidrotermal

Diseñar un protocolo hidrotermal para sintetizar nanorods de WO_3 con 50 nm de diámetro y aspecto relación 10:1. Considerar: precursor (WCl_6, Na_2WO_4), agente director (oxalato, Cl^-), pH (ácido, neutro), temperatura y tiempo.

Problema 3.4. Escalado de impregnación

Un catalizador de laboratorio (5 g) con 2 wt% Pt/Al_2O_3 preparado por incipient wetness muestra excelente dispersión. Diseñar el protocolo para producir 50 kg en reactor piloto, considerando: mezclado eficiente, secado por atomización, y calcinación en horno rotatorio.

3.14 BIBLIOGRAFÍA

- **Bavykina, A., Kolobov, N., Khan, I. S., Bauhuis, A. J., & Gascon, J. (2020).** Metal-organic frameworks in heterogeneous catalysis: Recent progress, new trends, and future perspectives. Chemical Reviews, 120(16), 8468-8535.
- **Cushing, B. L., Kolesnichenko, V. L., & O'Connor, C. J. (2004).** Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chemical Reviews*, *104*(9), 3893–3946. https://doi.org/10.1021/cr030027b
- **Debecker, D. P., Hulea, V., & Mutin, P. H. (2013).** Mesoporous mixed oxide catalysts via non-hydrolytic sol-gel: A review. *Applied Catalysis A: General*, *451*, 192–206. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.10.034
- **Falcaro, P., Hill, A. J., Nairn, K. M., Jasieniak, J., Mardel, J. I., Feutrill, S. S., ... & Buso, D. (2011).** A new method to position and functionalize metal-organic framework crystals. *Nature Communications*, *2*, 237. https://doi.org/10.1038/ncomms1237
- **George, S. M. (2010).** Atomic layer deposition: An overview. *Chemical Reviews*, *110*(1), 111–131. https://doi.org/10.1021/cr900056b
- **Liu, L., & Corma, A. (2018).** Metal catalysts for heterogeneous catalysis: From single atoms to nanoclusters and nanoparticles. *Chemical Reviews*, *118*(10), 4981–5079. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00776
- **Pérez-Ramírez, J., Berger, R. J., Mul, G., Kapteijn, F., & Moulijn, J. A. (2000).** The potential of membrane reactors for in situ product removal. *Catalysis Today*, *56*(1–3), 147–156.
- **Pinna, N. (2022).** The synthesis of nanoparticles: Methods and strategies. Wiley-VCH.
- **Qiao, B., Wang, A., Yang, X., Allard, L. F., Jiang, Z., Cui, Y., Liu, J., Li, J., & Zhang, T. (2018).** Single-atom catalysts: A new frontier in heterogeneous catalysis. Nature Chemistry Rothenberg, G. (2017). Catalysis: Concepts and Green Applications (2.ª ed.). Wiley-VCH.
- **Regalbuto, J. R. (2010).** Catalyst preparation: Science or art? In Catalyst design: Progress and perspectives (pp. 1–32). Wiley-VCH.
- **Schwarz, J. A., Contescu, C., & Contescu, A. (1995).** Methods for preparation of catalytic materials. *Chemical Reviews*, *95*(3), 477–510. https://doi.org/10.1021/cr00035a002
- **Thomas, J. M., & Raja, R. (2001).** Exploiting nanoceramics: The role of inorganic chemistry in the synthesis of shaped and sized micro- and nanocrystals of inorganic materials. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (6), 917–925. https://doi.org/10.1039/B009091M
- **Wang, A., Li, J., & Zhang, T. (2018).** Heterogeneous single-atom catalysis. Nature Reviews Chemistry, 2(6), 65-81. (Fundamental para explicar la máxima eficiencia atómica en la síntesis moderna).
- **Zhou, H. C., & Kitagawa, S. (2020).** Metal–Organic Frameworks (MOFs). *Chemical Society Reviews* / *Nature Materials*.
- **Zhu, J., et al. (2020).** Green synthesis of heterogeneous catalysts. Chemical Society Reviews, 49(14), 4573-4600.

CAPÍTULO 4

CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

De Métodos Ex Situ a Técnicas Operando

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al finalizar este capítulo, el estudiante será capaz de:

- Identificar las técnicas físico-químicas de caracterización superficial y de masa, reconociendo su base física fundamental.
- Explicar la jerarquía de técnicas de caracterización según su proximidad a las condiciones reales de reacción (*ex situ*, *in situ*, *operando*).
- Seleccionar la técnica de caracterización adecuada (XRD, XPS, TEM, etc.) para resolver un problema específico de estructura o composición.
- Interpretar espectros y resultados experimentales para determinar el estado de oxidación, la morfología y la dispersión metálica.
- Juzgar la calidad y reproducibilidad de un catalizador comparando sus propiedades texturales y estructurales con estándares industriales.
- Diseñar una estrategia de caracterización multitécnica para identificar los sitios activos en un catalizador desactivado.

NOMENCLATURA Y SÍMBOLOS

Símbolo	Definición	Unidades
E_b	Energía de enlace (binding energy)	eV
E_k	Energía cinética	eV
$h\nu$	Energía del fotón	eV
λ	Longitud de onda	nm, Å
k	Vector de onda	$Å^{-1}$
$S(k)$	Factor de estructura	---
$f(k)$	Factor de forma atómico	---
$g(r)$	Función de distribución de pares radial	---
δ	Desplazamiento químico	ppm
ΔE_Q	Splitting cuadrupolar	MHz
I_D/I_G	Ratio defectos/grafito (Raman)	---
τ_c	Tiempo de correlación rotacional	s
T_1, T_2	Tiempos de relajación NMR	s
μ	Momento dipolar magnético	J/T
χ_m	Susceptibilidad magnética molar	cm^3/mol
Q_{MS}	Factor de calidad espectrométrico	---
η_{CE}	Eficiencia de conversión de carga	%
D_{oct}	Coeficiente de difusión octápola	m^2/s

4.1 CARACTERIZACIÓN MULTIESCALA DEL CATALIZADOR

La caracterización de catalizadores constituye el puente entre la síntesis del material y su desempeño catalítico. Debido a la naturaleza heterogénea de estos sistemas, ninguna técnica individual es suficiente para describir completamente la estructura catalítica. Por ello, la caracterización moderna adopta un enfoque multiescala que integra información estructural, electrónica y superficial obtenida mediante técnicas complementarias.

El objetivo fundamental de la caracterización no es únicamente describir la composición del catalizador, sino correlacionar propiedades físicas y químicas con actividad, selectividad y estabilidad bajo condiciones reales de operación.

4.2 INTRODUCCIÓN: LA PARADOJA DE LA CARACTERIZACIÓN CATALÍTICA

4.2.1 El Gap Estructural entre Preparación y Función

La caracterización de catalizadores enfrenta una paradoja fundamental: las técnicas convencionales (ex situ) analizan materiales en estado estático, mientras que la catálisis ocurre en condiciones dinámicas de temperatura, presión y atmósfera reactiva que modifican continuamente la estructura del catalizador.

Figura 6. Jerarquía de técnicas según proximidad a condiciones de reacción



Nota. Fuente: Adaptado de Weckhuysen, Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 4910-4943; Bordiga et al., Chem. Rev. 2013, 113, 1736-1850

4.2.2 Clasificación de Técnicas por Información Obtenida

Categoría	Propiedades	Técnicas principales
Textural	Área, porosidad, distribución de tamaño	BET, BJH, DFT, Hg porosimetría, tomografía
Estructural	Fase cristalina, orden atómico, defectos	XRD, PDF, TEM, EXAFS, NMR sólido
Electrónica	Estados de oxidación, bandas, gaps	XPS, UPS, EELS, UV-Vis DRS, EPR
Superficial	Composición, adsorbatos, sitios activos	LEIS, SIMS, FTIR de sondas, microscopias de campo próximo
Dinámica	Difusión, reorganización, desactivación	Técnicas operando, análisis temporal

Técnicas espectroscópicas para caracterización de catalizadores: resolución y sensibilidad

Técnica	Principio físico	Resolución espacial lateral	Resolución en profundidad	Información principal	Condiciones

LEED (Low Energy Electron Diffraction)	Difracción de electrones de baja energía (20-200 eV)	10-100 µm (haz)	0.5-1 nm (superficie externa)	Estructura cristalina superficial, simetría	UHV (< 10^{-9} mbar), monocristales
XPSESCA	Fotoelectrones por rayos X (Al Kα: 1486.6 eV)	10-200 µm (depende del haz)	2-10 nm (análisis superficial)	Estados de oxidación, composición elemental, enlaces químicos	UHV convencional; NAP-XPS: hasta 25 mbar
UPS	Fotoelectrones por UV (He I: 21.2 eV)	1-10 mm	0.5-2 nm	Densidad de estados de valencia, función de trabajo	UHV
AES	Electrones Auger (transición de core a valencia)	10-50 nm (FE-AES) a 0.1-1 µm (convencional)	0.5-3 nm	Composición elemental ($Z \geq 3$), mapeo superficial	UHV
HREELS	Pérdida de energía de electrones (< 10 eV)	0.5-2 mm	0.5 nm	Vibraciones superficiales, fonones, modos de adsorción	UHV
IRAS/RAIRS	Absorción infrarroja en reflexión	1-10 mm (depende de óptica)	Monocapa (superficie selectiva)	Especies adsorbidas, grupos funcionales superficiales	UHV a presión atmosférica (con celdas especiales)
SFG (Sum Frequency Generation)	Mezcla de dos haces láser en interfase	100 µm - 1 mm	1-2 monocapas (interfase selectiva)	Vibraciones en interfase gas-sólido o líquido-sólido	10^{-6} mbar a 1 bar
STM	Corriente de tunelamiento entre punta y muestra	0.1 nm (atómica)	0.01 nm (perfil z)	Topografía atómica, densidad de estados	UHV, 4-300 K típico

				local (LDOS)	
AFM	Fuerzas de van der Waals/Coulomb entre punta y muestra	0.1-1 nm (modo contacto), 1-10 nm (tapping)	0.01 nm (perfil z)	Topografía, propiedades mecánicas, potencial de superficie (KPFM)	Aire, líquido, vacío
TEM/STEM	Transmisión de electrones de alta energía (80-300 keV)	0.08 nm (STEM-HAADF con aberración corregida)	1-100 nm (espesor de lámina)	Estructura cristalina, defectos, composición (EDS/EELS)	Vacío (< 10^{-5} mbar), láminas delgadas
XAS (EXAFS/XANES)	Absorción de rayos X por encima del umbral de ionización	1-10 µm (microfocus) a 100 µm (haz estándar)	1-10 µm (penetración en sólidos)	Coordinación local, estado de oxidación, distancias de enlace	10^{-6} mbar a 100 bar (con celdas)

Notas de selección de técnica:

- Para **estados de oxidación de metales soportados**: XAS (elemento-selectivo) o XPS (superficial)
- Para **distribución de tamaño de nanopartículas**: TEM (directo) o XRD (indirecto, cristalinos > 3 nm)
- Para **especies adsorbidas en condiciones de reacción**: DRIFTS (moléculas con momento dipolar) o SFG (interfases, sin límite de presión)
- Para **estructura atómica de superficies**: STM (conductores) o AFM (aislantes)

4.3 TÉCNICAS EX SITU: BASE DE LA CARACTERIZACIÓN

4.3.1 Difracción de Rayos X (XRD) y Pair Distribution Function (PDF)

Principio: Interferencia constructiva de radiación X con planos atómicos (ley de Bragg).

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Información obtenida:

- Identificación de fases cristalinas (comparación con bases de datos ICDD)
- Parámetros de celda unitaria (refinamiento Rietveld)

- Tamaño de cristal (ecuación de Scherrer, análisis Williamson-Hall)
- Estrés residual y deformación de red

Limitaciones ex situ:

- Detección limitada a fases cristalinas (> 2–3 nm)
- Promedio volumétrico (no selectivo de superficie)
- Información estática (no evolución durante reacción)

PDF (Pair Distribution Function): Análisis de difracción total (ángulos altos) para materiales amorfos/nanocristalinos:

$$G(r)=4\pi r[\rho(r)-\rho_0]= (2/\pi) \int_0^\infty Q[S(Q)-1]\sin(Qr)dQ$$

Aplicable a catalizadores amorfos, líquidos, y fases metastables no detectables por XRD convencional.

4.3.2 Microscopía electrónica (TEM, STEM, SEM)

TEM convencional:

- Resolución espacial: 0.1–0.2 nm (HRTEM)
- Información: Estructura cristalina, defectos, interfaces
- Modos: BF (campo brillante), DF (campo oscuro), SAED (difracción de área seleccionada)

STEM-HAADF (Z-contrast):

- Detectores anulares de campo oscuro de alto ángulo
- Intensidad $\propto Z^{1.7}$ (contraste por número atómico)
- Aplicación: Visualización de átomos individuales en catalizadores de átomo único (SACs)

Técnicas analíticas en microscopía:

Técnica	Señal	Resolución espacial	Información
EDS	Rayos X característicos	1–10 nm (TEM), 0.5–2 μm (SEM)	Composición elemental
EELS	Pérdida de energía de electrones	0.5 nm (STEM-EELS)	Estados de oxidación, bonding, bandgap
EFTEM	Imagen filtrada por energía	1 nm	Mapeo elemental, espesor

Limitaciones ex situ:

- Requisito de vacío (10^{-5}–10^{-8} mbar)
- Posible modificación por bombardeo electrónico
- Muestra representativa vs. heterogeneidad

4.3.3 Espectroscopía de Fotoelectrones X (XPS)

Principio: Efecto fotoeléctrico - medida de energía cinética de electrones emitidos.

$$E_b = h\nu - E_k - \phi$$

Información:

- Composición elemental superficial (2–10 nm de profundidad)
- Estados de oxidación (desplazamiento químico)
- Entornos de coordinación (splitting, satélites)
- Densidad de estados de valencia (XPS de banda de valencia)

Tabla 5 *Energías de enlace de referencia para estados de oxidación comunes*

Elemento / Orbital	**Estado de Oxidación**	**Energía de Enlace (eV)**	**Compuesto de Referencia**
Al 2p	Al^{3+}	74.4 - 74.9	Al_2O_3 (Soporte)
Si 2p	Si^{4+}	103.3	SiO_2
Ti 2p3/2	Ti^{4+}	458.5 - 458.8	TiO_2 (Anatasa)
Mo 3d5/2	Mo^{6+}	232.5 - 233.0	MoO_3
Pt 4f7/2	Pt^0	71.0 - 71.2	Pt Metal
Pt 4f7/2	Pt^{2+}	72.4 - 72.8	PtO

Nota. Adaptado de Datos normalizados según la base de datos de la NIST (National Institute of Standards and Technology) X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Versión 4.1 (Actualización 2023) y procesados mediante el software CasaXPS.

Limitaciones ex situ:

- Requisito de ultra-alto vacío (UHV, 10^{-9} mbar)
- Posible reducción por rayos X (especialmente Cu^{2+}, Ce^{4+})
- No información de especies adsorbidas (desorbidas en vacío)

4.3.4 Espectroscopías Vibracionales (FTIR, Raman)

FTIR (Transformada de Fourier):

- Rango: 400–4000 cm^{-1} (fundamentales)
- Modos: Transmisión, reflectancia difusa (DRIFTS), ATR
- Información: Grupos funcionales, adsorbidos, ácidos de Lewis/Brønsted

Raman:

- Efecto Raman: Dispersión inelástica de luz
- Ventajas: No interferencia de agua, vidrio, aire; análisis in situ más sencillo

- Información: Estructura cristalina, defectos (*I~D~/I~G~* en carbonos), estrés, temperatura (anti-Stokes/Stokes)

Tabla 6 *Bandas características en óxidos semiconductores*

Material	Modo	Raman (cm^{-1})	Asignación
TiO_2 anatasa	E_g	144	Modo más intenso, sensibilidad a tamaño
	B_{1g}	399	O-Ti-O flexión
	A_{1g}	513	Ti-O estiramiento
	E_g	639	Ti-O estiramiento
TiO_2 rutilo	B_{1g}	143	Libración
	E_g	447	Modo principal
	A_{1g}	612	Ti-O asimétrico
CeO_2	F_{2g}	465	Modo de breathing del cubo CeO_8
	Defecto	~570	Vacancias de oxígeno (activado)
α-Fe_2O_3	A_{1g}	225, 498	Modos de Fe-O
	E_g	245, 293, 412, 613	Modos de Fe-O

Nota. Adaptada de: Dieguez et al. (2001), *Journal of Applied Physics*; y Ohsaka, Izumi & Fujiki (1978), *Journal of Raman Spectroscopy*

4.4 TÉCNICAS IN SITU. ACERCÁNDOSE A CONDICIONES REALES

4.4.1 XRD Ambiental y de Alta Temperatura

Celdas in situ:

- Ventanas de cuarzo, Be, Kapton (poliimida)
- Rango de temperatura: -190 °C a 1200 °C
- Atmósferas controladas: vacío, inerte, oxidante, reductor, reactantes

Aplicaciones:

- Evolución de fases durante calcinación
- Transformaciones estructurales en reacción (reducción, sulfidación)
- Crecimiento cristalino, sinterización

Ejemplo: Reducción de $CuO/ZnO/Al_2O_3$

T rampa: 25 → 300 °C (5 °C/min)

Atmósfera: 5% H_2/Ar

Resultado: $CuO \rightarrow Cu_2O \rightarrow Cu^0$ (observado por desplazamiento de picos y cambio de simetría)

4.4.2 XPS Ambiental (AP-XPS) y Near-Ambient Pressure (NAP)

Principio: En XPS convencional, los fotoelectrones deben atravesar la región de alta presión entre muestra y analizador. La probabilidad de colisión inelástica sigue la ley de Beer-Lambert o ley de atenuación exponencial de transporte electrónico:

$$I(E)=I_0(E)\exp(-d / \lambda_e(E)\cos\theta)$$

donde:

- $I(E)$ = intensidad detectada a energía cinética E
- $I_0(E)$ = intensidad intrínseca de la muestra
- d = distancia a presión elevada (típicamente 0.5-2 mm en AP-XPS)
- $\lambda_e(E)$ = camino libre medio electrónico a energía E y presión P
- θ = ángulo de emisión respecto a la normal

Dependencia de λ_e con presión:

$\lambda_e (E, P) = \lambda_e (E, P_{ref}) (P_{ref} / P)$ a 1 mbar de N_2 y E_k = 500 eV: $\lambda_e \approx$ 0.1 mm; a 10 mbar: $\lambda_e \approx$ 10 µm.

Configuración de apertura diferencial:

El diseño de celdas NAP-XPS utiliza múltiples etapas de bombeo con aperturas de orificio (0.1-0.5 mm) para mantener:

- Zona de muestra: 1-25 mbar
- Zona de lentes: 10^{-3}-10^{-5} mbar
- Zona de analizador: < 10^{-7} mbar

Corrección de pérdida de energía:

Los fotoelectrones que colisionan con moléculas de gas sufren pérdidas características (picos de pérdida, loss peaks). El espectro se descompone como:

$$I_{obs} (E) = (I_{elastic} (E) \times G(E) + \Sigma I_{inelastic, i} (E)) \times G(E)$$

donde $G(E)$ es la función de respuesta del instrumento y $I_{inelastic,\ i}$ son contribuciones de pérdida por excitación vibracional, rotacional o electrónica del gas.

Operación con presión de gas hasta 10–25 mbar (vs. 10^{-9} mbar UHV).

Configuración:

- Apertura diferencial entre muestra y analizador
- Electrones atraviesan región de alta presión con pérdida de energía corregible

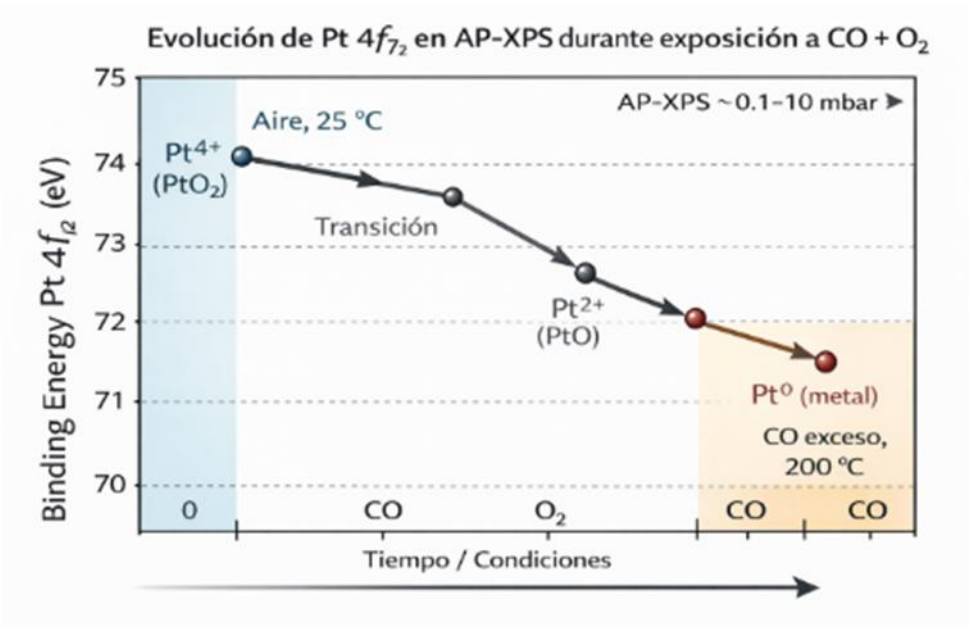
Aplicaciones críticas:

- Adsorción de gases en superficies
- Estados de oxidación bajo presión de O_2, H_2O, CO_2
- Intermediarios de reacción en condiciones próximas a operación

Aplicaciones críticas en catálisis:

Sistema	Presión de operación	Información obtenida	Referencia
Oxidación de CO en Pt (110)	1 mbar O_2 + CO	Transición $Pt^0 \leftrightarrow Pt^{2+} \leftrightarrow Pt^{4+}$ con estequiometría de gas	Bluhm et al., *J. Phys. Chem. B* 2007, 111, 12748
Hidrogenación de alquenos en Pd	0.1-10 mbar H_2	Formación de hidruro de paladio (PdH_x) bajo reacción	Gabasch et al., *Angew. Chem.* 2008, 120, 9193
Electrólisis de agua en IrO_x	10^{-3} mbar H_2O vapor	Cambios de estado de oxidación de Ir durante OER	Velasco-Vélez et al., *Nat. Commun.* 2015, 6, 6617

Figura 7 Evolución de Pt 4f en AP-XPS durante exposición a CO + O_2



Nota. Fuente: Adaptado de Bordiga et al., Chem. Rev. 2013, 113, 1736–1850 (Fig. 15) ; conceptos adicionales de Crumlin et al., Chem. Commun. 2013, 49, 6708–6710. Meirer & Weckhuysen, Nat. Rev. Mater. 2018, 3, 324–340.

4.4.3 Microscopia Ambiental y de Líquidos

TEM ambiental (ETEM):

- Presión de gas hasta 20 mbar en celda cerrada
- Temperatura hasta 1000 °C
- Aplicación: Crecimiento de nanopartículas, sinterización, reacciones gas-sólido

TEM de líquidos (Liquid Cell):

- Celda de SiN_x (50–200 nm de espesor) con líquido confinado
- Aplicación: Nucleación y crecimiento de nanopartículas, electroquímica in situ

STM/AFM ambiental:

- Presión atmosférica controlada
- Temperatura variable
- Aplicación: Reconstrucción de superficies, adsorción molecular

4.4.4 Espectroscopias Vibracionales In Situ

DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy):

- Celda de alta temperatura (hasta 600 °C)
- Flujo de gases reactantes
- Análisis de intermediarios adsorbidos en superficie catalítica

Raman in situ:

- Sondas de fibra óptica o microscopio confocal
- Resonancia superficial (SERS, TERS) para alta sensibilidad
- Capacidad de análisis en agua y condiciones electroquímicas

4.5. CARACTERIZACIÓN MULTIESCALA DEL CATALIZADOR

La comprensión del comportamiento catalítico requiere integrar información proveniente de diferentes niveles estructurales. A escala atómica, técnicas espectroscópicas permiten identificar estados electrónicos y naturaleza química de los sitios activos. A escala nanométrica, la microscopía electrónica revela dispersión metálica y morfología superficial. Finalmente, a escala macroscópica, mediciones texturales determinan accesibilidad reactiva y transporte de masa dentro del material.

El enfoque multiescala permite establecer relaciones directas entre estructura, propiedades superficiales y desempeño catalítico, constituyendo uno de los pilares de la catálisis contemporánea.

4.6 CARACTERIZACIÓN IN SITU Y OPERANDO: EL CATALIZADOR EN ACCIÓN

Las técnicas de caracterización tradicionales analizan catalizadores en condiciones ex situ; sin embargo, durante la reacción catalítica el material puede experimentar cambios estructurales dinámicos. Las técnicas *in situ* y *operando* permiten estudiar el catalizador bajo condiciones reales de reacción, proporcionando información directa sobre la evolución de los sitios activos y los mecanismos catalíticos. Este enfoque ha transformado la comprensión moderna de la catálisis heterogénea.

4.6.1 Definición y Requisitos de Operando

Definición estricta (IUPAC): Caracterización del catalizador **bajo condiciones de reacción** (conversión de reactantes, flujo continuo, temperatura de operación) con análisis **simultáneo** de estructura y actividad/selectividad.

Requisitos de diseño experimental:

1. **Celda reactor compatible:** Transmisión de señal analítica (X-rays, IR, etc.)
2. **Análisis cinético online:** Cromatografía, espectrometría de masas, espectroscopía
3. **Condiciones representativas:** T, P, WHSV, ratios reactantes similares a planta
4. **Tiempo de resolución suficiente:** Capturar transitorios y estados estacionarios

4.6.2 XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) Operando

Principio: Absorción de rayos X por encima del umbral de ionización de un elemento específico (K, L-edges).

Regiones del espectro:

Región	Información	Técnica
XANES (pre-edge + 50 eV)	Estados de oxidación, simetría, densidad de estados vacantes	Comparación con estándares
EXAFS (50–1000 eV sobre edge)	Distancias de enlace, número de coordinación, desorden	Análisis de Fourier, fitting

Nota. Adaptada de: Koningsberger & Prins (1988), *X-Ray Absorption*; y Bare & Ressler (2009)

Ventajas para catálisis:

- Elemento-selectivo (no requiere cristalinidad)
- Penetración en reactores (celdas de transmisión o fluorescencia)
- Tiempo de resolución: ms (quick-XAS) a s (escaneo convencional)

Ejemplo: Oxidación parcial de metano sobre Rh/Al_2O_3

Condiciones: 700 °C, $CH_4/O_2/He = 2/1/7$

XANES Rh K-edge (23247 eV)

Rh^0 (metal): White line baja, posición ~ 23267 eV

Rh^{3+} (Rh_2O_3): White line alta, posición ~ 23270 eV

Bajo reacción: Mezcla de Rh^0 y $Rh^{+/3+}$ dinámica según ratio CH_4/O_2

Oscilaciones de fase en transitorios de switch gas

4.6.3 Combinación de Técnicas Operando: Setups Multitécnicas

SPACIOUS y Setups Sincrotrón

Configuración tipo "plug-and-play" para synchrotron:

Haz sincrotrón → Celda reactor → Detectores → DAQ sincronizado → Análisis multivariante

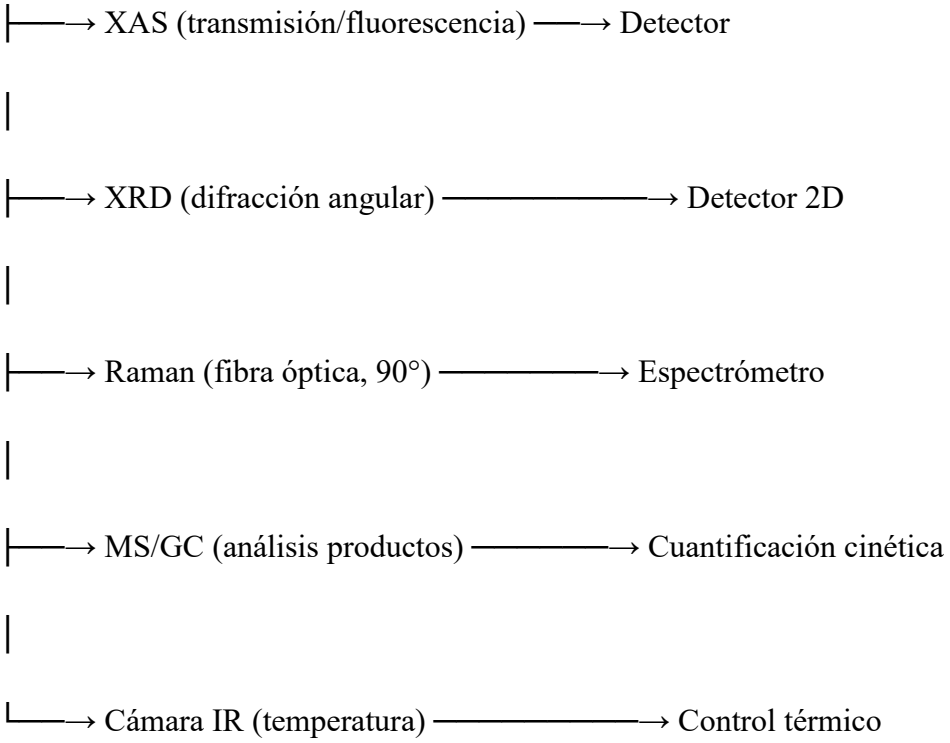
↑

Señales catalíticas

Configuración SPACIOUS (Synchrotron-based):

Reactor de flujo (capilar cuarzo o metal)

|



Ventajas de correlación Multitécnicas:

- Estructura cristalina (XRD) + entorno local (XAS) + adsorbidos (Raman)
- Identificación de fases activas vs. espectadores
- Detección de intermediarios estructurales transitorios
- La retroalimentación es **analítica**, no física: los datos catalíticos guían la interpretación espectroscópica, no el experimento en tiempo real (salvo experimentos adaptativos poco comunes).

El diseño de una celda operando para estudios de catálisis heterogénea con radiación sincrotrón debe cumplir requisitos contradictorios: (i) alta transmisión de rayos X para XAS/XRD, (ii) ventanas ópticas para espectroscopías vibracionales (Raman/IR), (iii) flujo de gases definido con mínimos gradientes, (iv) control térmico preciso (isotermicidad o rampas programadas) y (v) volumen muerto mínimo para evitar ensanchamiento de señales en espectrometría de masas.

Tipos de celdas comúnmente empleadas:

1. Capilares de cuarzo/zafiro (d_i = 0.5 – 3.0 mm): Ideales para XRD/XAS en transmisión. El lecho catalítico se fija mediante lana de cuarzo. Se calientan con flujo de aire/argón caliente. Ventaja: Rápido cambio de atmósfera, baja absorción de rayos X. Desventaja: Gradientes axiales de temperatura significativos en longitudes > 10 mm.

2. Celdas de lecho fijo de baja absorción: Diseños de acero inoxidable o PEEK con ventanas de berilio (Be), Kapton® o grafito pirolítico altamente orientado (HOPG). Permiten geometrías de fluorescencia (90°) para muestras con baja concentración de centros activos (ej. single-atom catalysts). Ventaja: Escalado directo de condiciones de laboratorio (WHSV constante). Desventaja: Mayor volumen muerto que los capilares.
3. Celdas ambientales para microscopía (ETEM)****: Utilizan diafragmas diferenciales de SiN_x para confinar el gas en la vecindad de la muestra. Ventaja**: Resolución atómica bajo presión de gas. Desventaja: Presión limitada (típicamente < 20 mbar) y espesor de lecho catalítico no representativo (partículas aisladas).

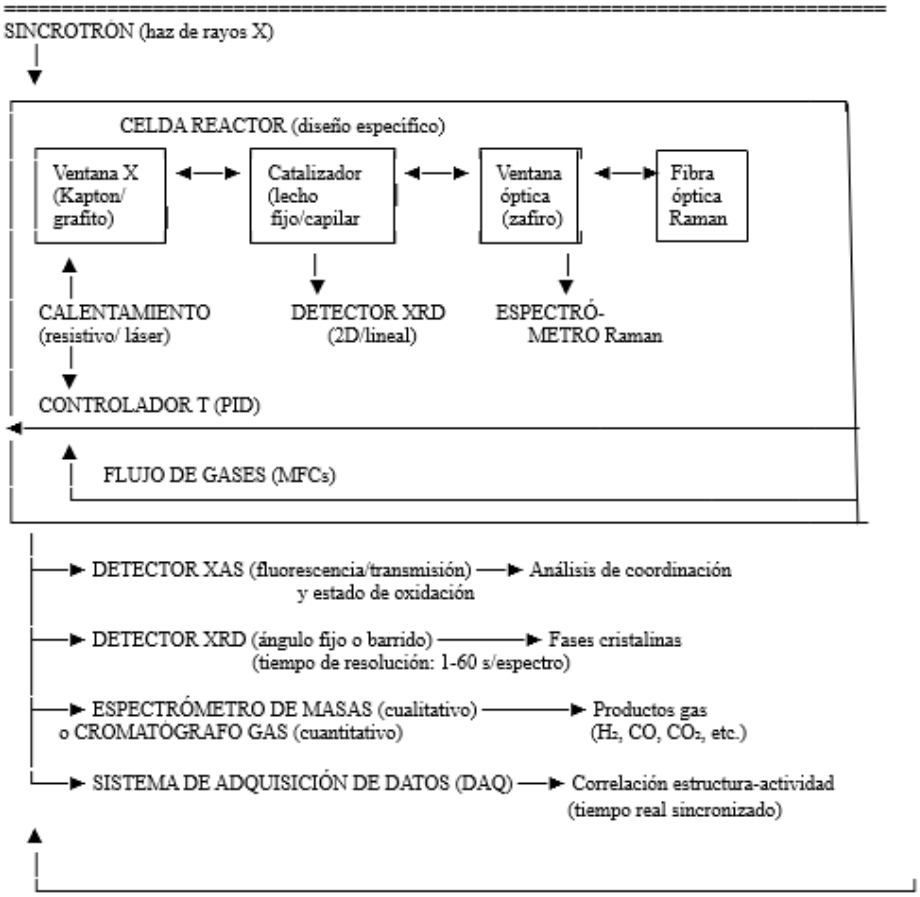
Requisitos de sincronización temporal (Time Resolution):

- Quick-XAS (QEXAFS): Oscilación rápida del monocromador. Resolución: 10 ms – 1 s/espectro. Permite seguir cambios de estado de oxidación en switching de gases.
- Energy Dispersive EXAFS (EDE): Policromador + detector de posición. Resolución: < 1 ms/espectro. Ideal para cinéticas muy rápidas, aunque limitado en rango *k*.
- XRD de barrido: Detector PSD (Position Sensitive Detector) o detector 2D (CCD, híbrido de conteo). Resolución: 1-60 s/patrón.

Correlación de datos (Chemometrics):

El desafío principal de la configuración multitécnica es la masividad de datos. Se requieren métodos quimiométricos para correlacionar series temporales:

- Análisis de Componentes Principales (PCA): Identificar el número mínimo de especies espectroscópicamente distintas.
- Resolución de Curvas Multivariante (MCR-ALS): Extraer perfiles de concentración puros de especies intermedias a partir de espectros mezclados.
- Correlación de Pearson Cruzada: Cuantificar retardos temporales (time lags) entre la formación de una fase catalítica (ej. XANES) y la aparición de un producto (MS/GC).



(Retroalimentación: La actividad catalítica observada informa la interpretación de los espectros)

4.6.4 Espectroscopía de Masas (AP-XPS, AP-STM) y Reactores Diferenciales

Reactor TAP (Temporal Analysis of Products):

- Pulso de reactantes en vacío de alto vacío (10^{-6} mbar)
- Respuesta transitoria con resolución de µs
- Difusión y cinética de superficie sin gradientes de concentración

Reactor de flujo con análisis operando:

- Operación a presión atmosférica o elevada
- Celdas específicas para FTIR, Raman, UV-Vis
- Correlación estructura-rendimiento en tiempo real

4.6.5 Técnicas Electroquímicas Operando

ATR-SEIRAS (Attenuated Total Reflection - Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy):

- Película delgada de Au o Pt sobre prisma de Si
- Refuerzo de campo eléctrico en interfase
- Detección de intermediarios electroquímicos (CO_{ads}, OH_{ads})

SHINERS (Shell-Isolated Nanoparticle Enhanced Raman Spectroscopy):

- Nanopartículas de Au/Ag recubiertas de SiO_2 o Al_2O_3 (~2 nm)
- Efecto SERS sin contacto directo metal-adsorbato
- Aplicable a cualquier superficie catalítica

XAS electroquímica:

- Celda de electrólisis con ventana de Kapton o grafito
- Cambios de estado de oxidación durante ciclado voltamétrico
- Correlación estructura-actividad en electrocatálisis

4.7 TÉCNICAS MAGNÉTICAS Y DE RESONANCIA

4.7.1 Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR/ESR)

Principio: Absorción de microondas por electrones desapareados en campo magnético externo.

$$\Delta E = h\nu = g_e \mu_B B_0$$

Válida para **S =** 1/2 sin interacción hiperfina

donde:

- h = constante de Planck
- ν = frecuencia de microondas (≈ 9.5 GHz en banda X)
- μ_B = magnetón de Bohr
- B_0 = campo magnético aplicado
- g = factor espectroscópico electrónico

El valor del factor g para el electrón libre es: g_e=2.0023

Las desviaciones reflejan:

- acoplamiento espín–órbita
- simetría del campo cristalino
- naturaleza del ligando

Información extraíble en catálisis

1. Defectos estructurales

Vacancias de oxígeno en óxidos (CeO_2, TiO_2, ZnO) producen señales típicas:

$g \approx 1.96–2.00$

La intensidad es proporcional a la concentración de defectos tras calibración.

2. Estados de oxidación metálicos

Cu^{2+} ($3d^9$)

Espectro anisotrópico axial:

$g_{\parallel} > g_{\perp} > g_e$

típicamente

$g_{\parallel} \approx 2.2–2.4$, $g_{\perp} \approx 2.05$

Ti^{3+} ($3d^1$)

Señal axial o rómbica:

$g \approx 1.90–1.97$

Fe^{3+} alto espín ($3d^5$)

Señales características:

- $g \approx 4.3$ → sitios fuertemente distorsionados
- $g \approx 2.0$ → sitios más simétricos

3. Radicales adsorbidos

Superóxido O_2^-

$g_{zz} \approx 2.02–2.03$, $g_{xx} \approx g_{yy} \approx 2.00$

Indica fuerte anisotropía axial.

Radical hidroxilo •OH

Difícil de observar a temperatura ambiente debido a tiempos de relajación muy cortos; normalmente requiere congelación rápida (~77 K).

Técnicas avanzadas

EPR pulsado

Permite determinar tiempos de relajación:

T1 (espín–red), T2 (espín–espín)

sensibles a movilidad y entorno electrónico.

ENDOR

Combina EPR y resonancia nuclear para medir acoplamientos hiperfinos entre el electrón desapareado y núcleos vecinos (^{1}H, ^{17}O, ^{27}Al), proporcionando información estructural local.

EPR operando

Celdas de flujo permiten seguir especies paramagnéticas durante reacción catalítica (p. ej. formación de O_2^- durante oxidación de CO). La presión máxima está limitada por el diseño del resonador, típicamente ≤ 1 bar.

Otra información en catálisis:

- Defectos con electrones desapareados: vacancias de oxígeno (O^-, F-centers), Ti^{3+} en TiO_2, Ce^{3+} en CeO_2
- Radicales estabilizados en superficie ($\cdot O_2^-$, $\cdot OH$)
- Metales de transición de bajo espín (Cu^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{3+})

Ventajas:

- Selectivo para especies paramagnéticas en matriz diamagnética
- Cuantificación absoluta (vs. estándar)
- Operando posible (cavidad de flujo, alta temperatura)

4.7.2 Resonancia Magnética Nuclear (NMR) de Sólidos

La RMN de sólidos (Solid-State NMR, ssNMR) es una técnica excepcionalmente poderosa para el estudio de catalizadores, ya que proporciona información

local elemento-selectiva y cuantitativa sobre el entorno químico y la conectividad de la red, incluso en materiales amorfos o nanocristalinos donde la difracción de rayos X falla.

El problema físico:

En sólidos, las interacciones anisotrópicas (desplazamiento químico, acoplamiento dipolar, acoplamiento cuadrupolar) no se promedian a cero por el movimiento térmico como en líquidos. Esto produce espectros extremadamente anchos y sin resolución.

La solución tecnológica: El Giro en el Ángulo Mágico (MAS, Magic Angle Spinning)

La muestra se hace girar a muy alta velocidad (5 – 110 kHz) alrededor de un eje inclinado 54.74° (el "ángulo mágico") respecto al campo magnético externo B0*B*0. A esta velocidad, el término $(3\cos^2\theta - 1)$ se anula, promediando las interacciones anisotrópicas de primer orden y estrechando dramáticamente las señales.

Técnicas de alto poder de resolución:

Técnica	**Aplicación**	**Información**
MAS (Magic Angle Spinning)	Núcleos de baja sensibilidad (^{13}C, ^{29}Si, ^{27}Al)	Entornos de coordinación, desorden
CP-MAS (Cross-Polarization)	Transferencia de polarización $^{1}H \rightarrow X$	Especies próximas a H superficial
MQ-MAS (Multiple Quantum)	Núcleos cuadrupolares (^{27}Al, ^{17}O, ^{51}V)	Resolución de sitios de coordinación
REDOR (Rotational Echo Double Resonance)	Distancias heteronucleares	Proximidad espacial de átomos

Aplicaciones catalíticas:

- Zeolitas: Distribución de Al (Si/Al), sitios ácidos de Brønsted
- Óxidos: Oxígeno superficial vs. de bulk (^{17}O enriquecido)
- Metales soportados: Interacción metal-soporte

Tabla 7 Técnicas de RMN de sólidos y su aplicación en catálisis

Técnica	**Acrónimo**	**Principio**	**Aplicación Catalítica**	**Información obtenida**
Giro en Ángulo Mágico	MAS	Promedio mecánico de anisotropías.	Estándar para todos los núcleos (^{13}C,

			^{29}Si, ^{27}Al, ^{17}O, ^{31}P).	
Polarización Cruzada	CP-MAS	Transferencia de magnetización de núcleos abundantes (^{1}H) a núcleos escasos (^{13}C, ^{29}Si).	Zeolitas deshidratadas, especies orgánicas adsorbidas (coque, reactivos).	Aumenta sensibilidad x10-100. Solo observa especies cercanas a protones.
MQ-MAS (Multiple Quantum)	MQ-MAS	Eliminación de interacciones cuadrupolares de segundo orden.	Núcleos con espín I > 1/2: ^{27}Al (zeolitas), ^{17}O (óxidos), ^{51}V (catalizadores VPO).	Resuelve sitios tetraédricos (Al(IV)) vs. octaédricos (Al(VI)) en zeolitas desaluminizadas.
REDOR (Rotational Echo Double Resonance)	REDOR	Mide distancias dipolares heteronucleares.	Proximidad espacial entre metal-soporte (^{27}Al-^{31}P), o entre adsorbato-catalizador (^{13}C-^{27}Al).	Distancias interatómicas (precisión ±0.1 Å). Prueba inequívoca de anclaje químico.
^{27}Al 3Q-MAS	3Q-MAS	Variante de MQ-MAS para Al.	Estudio de ácido de Brønsted/Lewis en zeolitas y sílice-alúminas amorfas.	Cuantificación de Al framework vs. extraframework.

Nota. Adaptada de Duer (2004), Introduction to Solid-State NMR Spectroscopy; y Engelhardt & Michel (1987)

Ejemplo paradigmático: Estudio de zeolitas por ^{29}Si y ^{27}Al NMR

1. **^{29}Si MAS-NMR**: Los diferentes entornos de silicio Si(nAl), donde *n* = 0, 1, 2, 3, 4 (número de átomos de Al en segunda esfera de coordinación), presentan desplazamientos químicos distintos ($\delta \approx -115$ a -85 ppm). La relación de intensidades permite calcular la relación **Si/Al** de la red de forma **absolutamente cuantitativa**, sin necesidad de estándares externos, mediante la fórmula de Engelhardt:

$$(\mathrm{SiAl})_{NMR} = \sum_{n=0}^{4} I_{Si(nAl)} \Big/ \sum_{n=0}^{4} 0.25 \cdot n \cdot I_{Si(nAl)} \qquad (Al/Si)_{NMR} = \sum_{n=0}^{4} I_{Si(nAl)} \Big/ \sum_{n=0}^{4} 0.25 \cdot n \cdot I_{Si(nAl)}$$

2. **^{27}Al MAS y MQ-MAS**: Diferencia inequívocamente entre:
   - **Al (IV)** (tetraédrico, framework, δ ≈ 50-60 ppm): responsable de la acidez de Brønsted (puente Si-OH-Al).
   - **Al (VI)** (octaédrico, extraframework, δ ≈ 0-10 ppm): especies de Al_2O_3 parcialmente hidratadas, que actúan como ácidos de Lewis.
   - **Al (V)** (penta-coordinado, δ ≈ 30-40 ppm): fases intermedias o amorfas.

4.7.3 Espectroscopía Mössbauer: Sonda Local para Estados de Hierro

La espectroscopía Mössbauer es una técnica **isomérica** (sin retroceso nuclear) que explota la absorción resonante de rayos γ por núcleos atómicos en sólidos. Su aplicación principal en catálisis es para el estudio del **isótopo ^{57}Fe** (abundancia natural 2.19%).

Principio físico:

Una fuente radiactiva (^{57}Co) decae a ^{57}Fe* emitiendo un fotón γ de 14.4 keV. Si el núcleo emisor y el núcleo absorbedor están en la misma matriz química, ocurre absorción resonante. Para estudiar diferentes matrices, la fuente se modula Doppler-modulada a una velocidad *v*, desplazando la energía incidente por el efecto Doppler (ΔE=Eγ·v/cΔ*E*=*Eγ*·*v*/*c*).

Parámetros extraíbles e interpretación catalítica:

1. **Desplazamiento isomérico (δ, *Isomer Shift*)**: Correlacionado con la **densidad de electrones s** en el núcleo. Indica el estado de oxidación y el espín del Fe.
   - Fe^0 (metal): δ ≈ 0.0 mm/s (vs. α-Fe).
   - Fe^{2+} (alto espín, HS): δ ≈ 0.8 – 1.4 mm/s.
   - Fe^{3+} (HS): δ ≈ 0.2 – 0.5 mm/s.
2. **Desdoblamiento cuadrupolar (ΔE_Q, *Quadrupole Splitting*)**: Mide la interacción del momento cuadrupolar nuclear con el gradiente de campo eléctrico (EFG) local. Es sensible a la **simetría del entorno**.
   - Sitio octaédrico perfecto (Oh): EFG = 0 → ΔE_Q ≈ 0 mm/s.
   - Sitio distorsionado (tetraédrico, octaédrico elongado): ΔE_Q > 0 mm/s.
3. **Campo magnético hiperfino (B_{hf})**: Indica ordenamiento magnético. Esencial para identificar fases magnéticas como magnetita (Fe_3O_4), hematita (α-Fe_2O_3) o carburos de hierro (cementita, θ-Fe_3C), activos en Fischer-Tropsch.

Aplicaciones industriales:

- **Catalizadores Fischer-Tropsch**: Identificación de la fase activa (carburos de hierro: χ-Fe_5C_2, θ-Fe_3C) vs. fases inactivas (óxidos, Fe^0).
  Seguimiento *operando* bajo gas de síntesis (CO/H_2) a presión atmosférica.

- **Zeolitas Fe-ZSM-5**: Determinación de la naturaleza de los sitios de hierro (aislados, oligoméricos, óxidos) para la reducción catalítica selectiva (SCR) de NOx y la oxidación de N_2O.
- **Catalizadores de reformado**: Estudio de aleaciones Fe-Pt soportadas.

Espectroscopía Mossbauer (^{57}Fe):

- Transiciones nucleares sin recoil
- Estados de oxidación Fe (0, +2, +3), coordinación (tetraédrica, octaédrica), magnetismo

Perturbed Angular Correlations (PAC):

- Núcleos radioactivos ($^{111}In/^{111}Cd$)
- Entorno hiperfino local, difusión, transiciones de fase

4.8 TÉCNICAS DE SUPERFICIE Y ANÁLISIS ELEMENTAL

4.8.1 Espectroscopía de Iones de Baja Energía (LEIS)

La Espectroscopía de Iones de Baja Energía (**Low Energy Ion Scattering**, LEIS), también conocida como ISS (Ion Scattering Spectroscopy), es la técnica **más sensible a la capa atómica más externa** (top layer). Mientras que XPS analiza 2-10 nm de profundidad, LEIS es exclusivamente sensible a la **primera monocapa atómica** (< 0.3 nm).

Principio:

Se bombardea la superficie con un haz de iones nobles (He^+, Ne^+) de baja energía (1 – 10 keV) en superficie externa. Los iones que colisionan elásticamente con átomos de la superficie son retrodispersados y su energía cinética final viene determinada por la **cinemática de la colisión bicorporal**:

$$E_f / E_i = (\cos\theta + \sqrt{((M_2/M_1)^2 - \sin^2\theta)} / (1+M_2/M_1)))^2$$

$$\frac{E_f}{E_i} = \left(\frac{\cos\theta + \sqrt{\left(\frac{M_2}{M_1}\right)^2 - \sin^2\theta}}{1 + \frac{M_2}{M_1}} \right)^2$$

donde:

- E_i, E_f = energía incidente y final del ión.
- M_1, M_2 = masa del ión incidente y del átomo objetivo.
- θ = ángulo de dispersión en el laboratorio (típicamente 145°).

Esta expresión es válida únicamente para colisiones elásticas binarias y asume que el átomo blanco está inicialmente en reposo y que no ocurren pérdidas de energía electrónicas durante la colisión.

Conclusión clave: La energía final E_f es una función directa de la **masa del átomo superficial (M_2)**. Un espectro de LEIS es, por tanto, un **espectro de masas de la superficie**.

Información obtenida:

- **Composición elemental de la capa externa**: Permite detectar elementos pesados (Pt, Au, Pd) pero tiene baja sensibilidad a elementos ligeros (C, O, N) porque la sección eficaz de dispersión disminuye fuertemente con M_2.
- **Segregación superficial**: En aleaciones (Pt_3Ni, AuPd), la composición del primer plano atómico puede diferir drásticamente de la composición *bulk*. LEIS cuantifica este fenómeno, crítico para entender la actividad catalítica (efecto *ensemble* y *ligando*).
- **Bloqueo de sitios activos**: Cuantificación de envenenamiento superficial por azufre o coque.

Limitaciones:

- Requiere UHV absoluto (10^{-10} mbar) para evitar contaminación superficial durante la medida.
- La señal es muy débil; requiere tiempos de adquisición largos.
- El haz de iones puede causar daño superficial (sputtering) si la fluencia es alta.

Características:

- Análisis de la capa atómica más externa (< 0.5 nm)
- Sensibilidad diferenciada: elementos pesados > ligeros
- Cuantificación de enriquecimiento superficial

Aplicación: Composición de capas externas en aleaciones (Pt_3Ni, AuPd), segregación superficial.

4.8.2 Espectrometría de Masas de Iones Secundarios (SIMS) y ToF-SIMS

El SIMS es la técnica de análisis elemental más sensible existente, con límites de detección que alcanzan el rango de **ppb (partes por billón)**. A diferencia de XPS o LEIS, que detectan electrones o iones dispersados, SIMS detecta **iones secundarios** arrancados

(pulverizados, *sputtered*) de la superficie por un haz primario de iones energéticos (O_2^+, Cs^+, Ga^+, Ar^+) de 1 – 30 keV.

Modos de operación:

1. SIMS Dinámico (D-SIMS):
   - Alta densidad de corriente primaria (>> 1 mA/cm²).
   - Alta tasa de erosión (sputtering).
   - **Objetivo**: Perfil de profundidad (depth profile). Se obtiene concentración elemental vs. profundidad de penetración (µm). Esencial para estudiar capas de *washcoat*, películas delgadas de óxidos o distribución de promotores en extruidos de catalizador.
2. ToF-SIMS Estático (Static SIMS):
   - Baja densidad de corriente primaria (<< 1 nA/cm²).
   - Baja tasa de erosión (< 0.1 % de monocapa durante la medida).
   - **Objetivo**: Análisis molecular de la superficie.
   - Detecta fragmentos moleculares de alta masa (hasta m/z > 1000).
   - Identifica **especies adsorbidas intactas**, ligandos orgánicos en complejos de superficie, o la estructura química del coque.

Aplicación destacada:

- **Modo imagen (ToF-SIMS Imaging)**: Resolución lateral de hasta 50-100 nm. Permite visualizar la distribución de fases activas (ej. nanopartículas de Pd) sobre un soporte heterogéneo (ej. óxido mixto CeO_2-ZrO_2), o la deposición localizada de coque en sitios ácidos de zeolitas.

El SIMS dinámico tiene un Perfil de profundidad, concentración vs. Distancia. El ToF-SIMS estático es un análisis molecular de superficie (fragmentos orgánicos, adsorbatos)

Modo de imagen: Mapeo lateral de distribución elemental/molecular con resolución de 50–200 nm

4.8.3 Microscopias de Campo Próximo

STM (Scanning Tunneling Microscopy):

- Resolución atómica en conductores
- Espectroscopía I-V (LDOS local)
- Aplicación: Reconstrucción de superficies metálicas, adsorción molecular

AFM (Atomic Force Microscopy):

- No requiere conductividad
- Modos: Contacto, no-contacto, tapping, KPFM (potencial superficial)

- Aplicación: Topografía de catalizadores soportados, medida de fuerzas de adhesión

Figura 8 Mapa de caracterización catalítica.



Nota. Adaptado de Somorjai & Li (2010) y *Nørskov et al. (2014).*

4.9 ANÁLISIS DE DESACTIVACIÓN Y ESTABILIDAD

4.9.1 Mecanismos de Desactivación y Técnicas de Diagnóstico

Mecanismo	**Evidencia experimental**	**Técnicas diagnóstico**
Sinterización/crecimiento de partícula	Aumento de tamaño cristal	XRD line broadening, TEM, chemisorption
Envenenamiento	Pérdida de sitios activos, elementos extraños	XPS, EDS, LEIS, ICP-MS de gastado
Depósito de coque	Pérdida de área, bloqueo de poros	TGA, Raman (D/G band), TEM, BET
Transformación de fase	Cambio en patrón de difracción	XRD in situ, XAS
Vaporización	Pérdida de masa, enriquecimiento superficial	ICP-MS, XPS, TGA-MS

Nota. Adaptado de Bartholomew (2001), Applied Catalysis A: General; y Forzatti & Lietti (1999), Catalysis Today

Cinética de Desactivación: Modelos Matemáticos

La desactivación no es un fenómeno binario (activo/inactivo), sino una pérdida progresiva de actividad que debe modelarse para el diseño de reactores. La actividad normalizada se define como:

$a(t)=r(t) / r(t_0)$ =Velocidad en el instante t / Velocidad inicial (t_0)

Modelos cinéticos empíricos de desactivación:

1. Desactivación lineal (orden cero):

$-da / dt= k_d \Rightarrow a(t)=1-k_d t$

Raro en catálisis. Ocurre cuando el veneno se alimenta a velocidad constante y se adsorbe irreversiblemente.

2. Desactivación exponencial (primer orden):

$-da / dt= k_d\, a \Rightarrow a(t)=e^{-kd\, t}$

Es el modelo más común. Implica que la velocidad de desactivación es proporcional a la actividad restante (ej. sinterización controlada por difusión, envenenamiento por impurezas en el feed).

3. Desactivación hiperbólica (segundo orden):

$-da / dt=k_d a^2 \Rightarrow a(t)= 1 / (1+k_d\, t)$

Típica cuando la desactivación ocurre por sitios adyacentes (ej. crecimiento de coque superficial por reacción bimolecular).

Modelos con base mecanística: Deposición de coque (Froment-Bischoff):

Para el craqueo catalítico, la velocidad de formación de coque (r_c) es función de la concentración de reactivo (C_A) y de la actividad actual:

$r_c= dC_c / dt= k_c\, C_A^n\, a(t)$

Asumiendo que la actividad es una función lineal de la concentración de coque (C_c):

$a(t)=1-\alpha C_c(t)$

$0\leq \alpha C_c \leq 1$

$a(t)= e^{(-\alpha\, kc\, CAn\, t)}$

Combinando ambas ecuaciones se obtiene una expresión que predice una caída exponencial de la actividad.

Estrategias de regeneración:

1. **Combustión de coque (oxidación)**: Método estándar para FCC y reformado. Reacción exotérmica: C+ (1/2) $O_2 \rightarrow CO_2$. Control cinético: La velocidad de combustión controla el tiempo de regeneración.
2. **Reducción**: Para catalizadores metálicos oxidados (ej. Pt en reformación, Cu/ZnO en síntesis de metanol). Atmósfera de H_2 a alta temperatura.
3. **Lavado químico**: Eliminación de venenos inorgánicos (V, Ni, As) mediante lixiviación ácida o básica. Método discontinuo, requiere extracción del reactor.
4. **Regeneración térmica sin oxígeno**: Calcinación en atmósfera inerte para volatilizar depósitos orgánicos pesados (craqueo térmico del coque).

4.9.2 Técnicas termoanalíticas (TGA-DSC-MS)

Termogravimetría (TGA):

- Pérdida de masa vs. temperatura (oxidación, reducción, descomposición)
- Cuantificación de coque depositado (combustión en O_2)

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC):

- Transiciones de fase (endotérmicas/exotérmicas)
- Entalpías de adsorción/desorción

Acoplamiento TGA-MS/GC:

- Identificación de especies volátiles liberadas
- Perfil de reducción (H_2, CO) o sulfidación (H_2S)

4.9.3 Regeneración y Ciclado

Análisis de ciclabilidad:

- Ciclos sucesivos de reacción-regeneración
- Evolución de conversión/selectividad vs. número de ciclo
- Caracterización post-regeneración vs. catalizador fresco

4.10 ESTRATEGIAS DE CORRELACIÓN ESTRUCTURA - ACTIVIDAD

4.10.1 Descriptores Estructurales y Catalíticos

Enfoque de descriptor: Identificación de propiedades simplificadas que correlacionen con actividad:

Reacción (Proceso industrial)	**Descriptor (Propiedad calculada/medida)**	**Técnica de medida experimental**	**Técnica de cálculo computacional**	**Correlación establecida**
HER (Electrólisis agua, H_2 verde)	Energía libre de adsorción de H intermedio, ΔG_{H*}	TPD de H_2, voltametría cíclica	DFT (Nørskov modelo)	"Volcán" de Trasatti. Máximo TOF cuando $\Delta G_{H*} \approx 0$ eV (Pt).
OER (Electrólisis agua, ánodo)	Diferencia de energía: $\Delta G_{O*} - \Delta G_{OH*}$	XAS, XPS (estado oxidación), CV	DFT (Man-Rossmeisl)	Actividad máxima en perovskitas cuando $\Delta G_{O*} - \Delta G_{OH*} \approx 1$.
ORR (Celdas combustible)	Centro de la banda d (ε_d) del metal	UPS, XPS de valencia	DFT (Hammer-Nørskov)	Relación lineal E_{ads} vs ε_d. Mayor actividad cuanto más bajo es ε_d.
HDS (Hidrodesulfuración)	Energía de enlace metal-azufre (M-S)	XPS (S 2p), EXAFS (coordinación)	DFT	Actividad óptima para energía M-S intermedia. Co-Mo-S > Ni-Mo-S > MoS_2.
Hidrogenación selectiva (alquinos)	Coordinación superficial (CUS, *coordinatively unsaturated sites*)	Quimisorción CO/NO, EXAFS (N coordinación)	DFT de clusters	Sitios de baja coordinación (escalones, bordes) son activos, pero poco selectivos. Sitios (111) planos son selectivos.
FCC (Craqueo)	Relación Si/Al, densidad de sitios ácidos de Brønsted	TPD de NH_3, ^{27}Al MAS NMR, FTIR de piridina	-	Mayor acidez → mayor conversión, pero mayor producción de coque y gases secos.
SCR-NOx (automoción)	Energía de vacancia de oxígeno en zeolitas Cu-CHA	EPR (Cu^{2+}), XAS	DFT	Facilidad de formación de especies [Cu-O-

	Cu]$^{2+}$ controla la oxidación de NO a NO_2.

También se puede considerar:

Reacción	**Descriptor estructural**	**Técnica de medida**
CO_2RR	Energía de enlace CO*	FTIR operando, XAS
Hidrogenación	Coordinación insaturada (CUS)	EXAFS, quimisorción
Oxidación	Potencial de Fermi, vacancias de O	EPR, XPS, conductividad

Nota. Adaptado de Microcinética de: Dumesic et al. (1993), The Microkinetics of Heterogeneous Catalysis; y Nørskov et al. (2014)

4.10.2 Machine Learning y Análisis de Grandes Conjuntos de Datos

La era de la *catálisis de alto rendimiento* (High-Throughput Experimentation, HTE) y la *catálisis computacional* (DFT) genera conjuntos de datos de dimensiones que exceden la capacidad humana de análisis. El Machine Learning (ML) se ha convertido en una herramienta indispensable para navegar este espacio químico.

Workflow de Descubrimiento Acelerado de Catalizadores (ADA, *Accelerated Discovery Workflow*):

1. Generación de Hipótesis Inicial:
    - Basada en conocimiento experto o en *screening* de bases de datos de materiales (Materials Project, OQMD, NREL Catalysis Database).
2. Síntesis y Caracterización de Alto Rendimiento (HTE):
    - Síntesis combinatoria (bibliotecas de materiales).
    - Caracterización rápida (XRD de placa, espectroscopía Raman automatizada, microscopía automatizada).
3. Extracción de Características (Feature Engineering):
    - **Descriptores físicos**: Propiedades atómicas (electronegatividad, radio iónico), propiedades de bulk (energía de cohesión, función trabajo), propiedades de superficie (energía de adsorción DFT).
    - **Descriptores estructurales**: *fingerprints* (SOAP, ACSF), *Coulomb matrices*, *graph-based representations* (crystal graphs).
4. Modelado ML (Aprendizaje Supervisado):
    - **Objetivo (target)**: Propiedad a predecir (Eads, Ea, TOF, selectividad, estabilidad).
    - Algoritmos:
        - *Clásicos*: Random Forest (RF), Gradient Boosting (XGBoost), Support Vector Machines (SVM), Kriging (Gaussian Process Regression, GPR).
        - *Profundos*: Redes Neuronales Artificiales (ANN), Redes Neuronales Convolucionales (CNN) para imágenes

(microscopía), Graph Neural Networks (GNN) para estructuras cristalinas.

5. Validación e Interpretación:
   - Validación cruzada (k-fold CV, Leave-One-Out CV).
   - Métricas: MAE, RMSE, R2*R*2.
   - **Importancia de características** (SHAP, LIME) para entender qué parámetros gobiernan la actividad.
6. Aprendizaje Activo (Active Learning):
   - El modelo predice la incertidumbre de sus predicciones.
   - El algoritmo selecciona **inteligentemente** los siguientes experimentos (puntos del espacio químico) donde la incertidumbre es mayor o donde la predicción es más prometedora (función de adquisición).
   - **Ventaja**: Se minimiza el número de experimentos/DFT necesarios para converger al óptimo global. Reducción típica: 80-90% del esfuerzo experimental.

Ejemplo destacado:

Back et al., Nature 2020: Uso de aprendizaje activo acoplado a síntesis robótica para descubrir electrocatalizadores de reducción de CO_2. El sistema exploró autónomamente el espacio de composición de aleaciones Ag-Pd-Cu, identificando formulaciones de alta selectividad a etanol en una fracción del tiempo que tomaría un enfoque de prueba y error manual.

4.11 RELACIÓN CARACTERIZACIÓN–ACTIVIDAD CATALÍTICA

La verdadera utilidad de las técnicas de caracterización radica en su capacidad para explicar y predecir el desempeño catalítico. La correlación entre propiedades estructurales y comportamiento reactivo permite desarrollar estrategias racionales de diseño catalítico, cerrando el ciclo síntesis–caracterización–aplicación industrial.

4.12 EJEMPLOS

Ejemplo 4.12.1. Análisis de XAS para determinación de estado de oxidación

Enunciado: Un catalizador de Cu soportado en CeO_2 se analiza por XANES en el K-edge de Cu (8979 eV). El espectro muestra una pre-edge débil en 8983 eV y white line intensa en 8997 eV. Comparar con estándares de Cu^0 (foil), Cu_2O (Cu^+), y CuO (Cu^{2+}) para determinar la especie predominante.

Solución:

Análisis de características XANES:

- **Pre-edge (1s → 3d):** Permitida por hibridación en geometría cuadrada plana (Cu^{2+}), prohibida en simetría octaédrica o lineal
- **White line (1s → 4p):** Intensidad proporcional a estados de oxidación (mayor carga nuclear efectiva → mayor transición)

Comparación con estándares:

Muestra	E_{edge} (eV)	White line (eV)	Intensidad relativa
Cu^0 foil	8979	8984	0.3 (referencia)
Cu_2O (Cu^+)	8983	8986	0.6
CuO (Cu^{2+})	8985	8997	1.0
Muestra problema	8983	8997	0.9

Conclusión: La muestra presenta características mixtas de Cu^+ (posición de edge) y Cu^{2+} (intensidad de white line), sugiriendo una mezcla de estados de oxidación o una especie intermedia ($Cu^{+2\delta}$). La pre-edge débil indica que Cu^{2+} no está en geometría cuadrada plana perfecta.

Ejemplo 4.12.2. Cuantificación de vacancias de oxígeno (centros F^+) en CeO_2 reducida por EPR

Enunciado:

Una muestra de CeO_2 reducida en H_2 a 500 °C muestra una señal EPR con g=2.002 y ancho de línea pico a pico ΔHpp=10 G. Para cuantificar la concentración de espines, se utiliza una referencia estándar de DPPH (1,1-difenil-2-picrilhidrazilo). Se obtienen los siguientes datos:

- **Masa de muestra**: m_{CeO2}=10.0 mg.
- Masa de referencia: m_{DPPH}=0.50 mg.
- **Pureza**: 95% (masa activa).
- Masa molar de DPPH = 394.33 g/mol
- Área integrada (doble integración) de la señal DPPH: A_{DPPH}= 150 (u.a.).
- Área integrada de la señal CeO_2: A_{CeO2}=45 (u.a.).
- **Factor de llenado (filling factor, η)**: Se asume $\eta_{CeO2}/\eta_{DPPH}\approx 0.8$ (corrección por diferente constante dieléctrica y volumen de muestra).
- **Factor de calidad (Q) de la cavidad**: Se asume $Q_{CeO2}/Q_{DPPH} \approx 0.9$ (corrección por pérdidas dieléctricas).
- Propiedades magnéticas:

especie	S	g
DPPH	1/2	2.0036

F^+	1/2	2.002

Solución:

La cuantificación absoluta de espines por EPR sigue la relación:

$$N_x = N_{\text{ref}} \frac{A_x}{A_{\text{ref}}} \frac{Q_{\text{ref}}}{Q_x} \frac{\eta_{\text{ref}}}{\eta_x} \frac{S_{\text{ref}}(S_{\text{ref}}+1)}{S_x(S_x+1)} \frac{g_{\text{ref}}^2}{g_x^2}$$

Para el radical DPPH: S=1/2, g=2.003.

Para el centro F^+ (electrón atrapado en vacancia): S=1/2, g=2.002.

El término de espín se cancela (S=1/2, *S*=1/2 para ambos). El término g se cancela aproximadamente.

Paso 1: Número de espines en la referencia DPPH.

Masa activa DPPH: 0.50 mg×0.95=0.475 mg.

Peso molecular DPPH ($C_{18}H_{12}N_5O_6$): 394.33 g/mol.

Moles n_{DPPH}: $(0.475\times10^{-3}$ g) / (394.33 g/mol) $=1.205\times10^{-6}$ mol.

Número de espines (moléculas DPPH = 1 espín/molécula):

$n_{DPPH}=1.205\times10^{-6}$ mol$\times6.022\times10^{23}$ mol$^{-1}=7.25\times10^{17}$

$N_{DPPH}=1.205\times10^{-6}$ mol$\times6.022\times10^{23}$ mol$^{-1}=7.25\times10^{17}$ espines.

Paso 2: Número de espines en la muestra de CeO_2.

$N_{CeO2}= (7.25\times10^{17}) \cdot (45/150) \cdot (1/ 0.9) \cdot (1/ 0.8) = (7.25\times10^{17}) \cdot 0.3 \cdot 1.111 \cdot 1.25$

$N_{CeO2}= 3.02\times10^{17}$ espines

Paso 3: Concentración de vacancias.

Moles de CeO_2 en la muestra: 0.010 g/172.11 g/mol=5.81×10−50.010 g/172.11 g/mol=5.81×10−5 mol.

Número de unidades fórmula CeO_2

$n=0.010 / 172.11=5.81\times10^{-5}$

$N_{f.u.} = 5.81 \text{ x } 10^{-5 \text{ x}} 6.022\ 10^{23} = 3.50 \text{ x } 10^{19}$

Concentración de vacancias:

fracción defectos= $N_{defectos} / N_{sitios}$

defectos = espines

sitios = fórmulas unidad

$x=3.02\times10^{17} / 3.50\times10^{19} =8.63\times10^{-3}$

=86.3 ppm

Ejemplo 4.12.3. Diseño de experimento operando XAS-Raman

Enunciado: Diseñar un experimento operando para estudiar la desactivación de un catalizador Fe-ZSM-5 en N_2O descomposición, correlacionando cambios de coordinación de Fe (XAS) con formación de coke (Raman).

Diseño experimental:

Celda reactor:

- Capilar de cuarzo de 1 mm diámetro (transmisión XAS)
- Ventana óptica de zafiro a 90° (Raman)
- Calentamiento por aire caliente (hasta 600 °C)
- Flujo de gases: N_2O/He (1000 ppm N_2O, 50 mL/min)

Configuración de haces:

Sincrotrón (XAS Fe K-edge, 7112 eV)

│

↓ (transmisión a través de capilar)

Celda reactor (Fe-ZSM-5, 150–550 °C, N_2O flujo)

│

├──→ Detector XAS (ionización/transmisión)

│

└──→ Raman (laser 532 nm, 90° scattering)

│

└──→ Espectrómetro + CCD

Programa experimental:

1. **Pretreatment:** Calentamiento en He a 550 °C (1 h), enfriamiento a 150 °C
2. **Estado inicial:** XAS + Raman en He a 150 °C
3. **Reacción:** Switch a N_2O/He, rampa 150 → 550 °C (5 °C/min)
   - Medidas XAS cada 25 °C (5 min/espectro)
   - Raman continuo (acumulación 30 s)
4. **Desactivación:** Mantener 550 °C por 24 h, medidas periódicas
5. **Regeneración:** O_2 a 550 °C, monitoreo recuperación

Observables esperados:

- **XAS:** Fe^{3+} tetraédrico (framework) → Fe^{3+} octaédrico (extra-framework) → agregados Fe_2O_3
- **Raman:** Aumento de bandas D (1350 cm^{-1}) y G (1580 cm^{-1}) por deposición de coke aromático
- **Correlación:** Pérdida de actividad con aumento de Fe octaédrico + $I_D/I_G > 1.5$

4.13 PROBLEMAS PROPUESTOS

Problema 4.13.1 Interpretación de XPS

Un catalizador Co/Al_2O_3 reducido en H_2 a 400 °C muestra en XPS Co $2p_{3/2}$: pico principal a 778.2 eV con satélite a ~786 eV. Tras exposición a aire, el pico principal se desplaza a 780.5 eV con satélite intenso a 786.5 eV. Asignar las especies en cada condición y explicar por qué XPS ex situ puede ser engañoso para catalizadores reducidos.

Problema 4.13.2. Análisis de EXAFS

Los datos EXAFS de un catalizador Pt/Al_2O_3 fresco muestran una función de Fourier transformada con pico principal a 1.7 Å (sin corrección de fase). Tras tratamiento en H_2 a 400 °C, aparece un pico adicional a 2.7 Å. Asignar estas contribuciones y calcular el número de coordinación de Pt si la amplitud del pico de 2.7 Å es 40% de la de Pt foil (N_{CN} = 12).

Problema 4.13.3. Diseño de celda operando

Diseñar una celda para estudiar la formación de intermediarios en CO_2 electroreducción sobre Cu usando ATR-SEIRAS. Considerar: material del prisma, configuración del electrodo de trabajo (película de Cu sobre Au), referencia y contraelectrodo, ventanas para compensación de presión de CO_2, y resolución temporal requerida para detectar intermediarios de vida corta (< 1 s).

Problema 4.12.4. Correlación multitécnica para diagnóstico de desactivación en HDS

Un catalizador industrial de $Ni\text{-}Mo\text{-}S/Al_2O_3$ para hidrodesulfuración (HDS) de diesel presenta una caída en su actividad del 100% al 65% tras 6 meses de operación. Se dispone de las siguientes caracterizaciones del catalizador fresco (F) y gastado (G):

Técnica	**Parámetro**	**Catalizador Fresco (F)**	**Catalizador Gastado (G)**
XRF (ICP)	Composición	12% MoO_3, 3% NiO	11.5% MoO_3, 2.8% NiO, 0.5% V, 0.2% Fe

XRD	Fase principal	MoS_2 (picos anchos)	MoS_2 (picos más agudos), trazas de MoO_3
XPS (Mo 3d)	% Mo (IV) vs. Mo (VI)	90% MoS_2, 10% MoO_3	60% MoS_2, 40% MoO_3
XPS (Ni 2p)	Estado químico	Ni-Mo-S (853.5 eV)	Ni-Mo-S (853.5 eV) + NiS? (852.8 eV)
TEM	Tamaño de pila de MoS_2	3-5 nm, 2-3 capas	6-8 nm, 4-6 capas
TGA en aire	Pérdida de masa (25-800°C)	2% (agua)	15% (exotérmica a 350-550°C)
TPR-H_2	Consumo H_2 (pico máximo)	450°C (reducción $MoS_2 \rightarrow Mo$)	380°C y 520°C
BET	Área superficial (m^2/g)	210	140

(a) Identifique y clasifique los **cuatro mecanismos de desactivación** presentes (envenenamiento, sinterización, transformación de fase, coque).

(b) Para cada mecanismo, seleccione una técnica que lo evidencie y explique el cambio en el parámetro observado.

(c) Proponga un protocolo de regeneración. ¿Es posible recuperar el 100% de la actividad? Justifique.

(d) Considerando el contenido de V (0.5%) en el catalizador gastado, evalúe su potencial como fuente secundaria de metales (economía circular). ¿Qué proceso hidrometalúrgico recomendaría para recuperar Mo, Ni y V?

4.14 BIBLIOGRAFÍA

- **Bare, S. R., & Ressler, T. (2009).** Characterization of catalysts in reactive atmospheres by X-ray absorption spectroscopy. *Advances in Catalysis, 52*, 339–465. https://doi.org/10.1016/S0360-0564(09)52004-5
- **Beale, A. M., Jacques, S. D. M., & Weckhuysen, B. M. (2010).** Chemical imaging of catalytic solids with synchrotron radiation. *Chemical Society Reviews*, *39*(12), 4656–4672. https://doi.org/10.1039/C0CS00097K
- **Beale, A. M., et al. (2014).** In situ and operando methods for the characterization of catalysts. Chemical Society Reviews, 43(11), 4076-4091.
- **Bordiga, S., Groppo, E., Agostini, G., van Bokhoven, J. A., & Lamberti, C. (2013).** Reactivity of surface species in heterogeneous catalysts probed by in situ X-ray absorption techniques. *Chemical Reviews*, *113*(3), 1736–1850. https://doi.org/10.1021/cr2003483
- **Crumlin, E. J., Bluhm, H., & Liu, Z. (2013).** In situ ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy of electrochemical interfaces. *Chemical Communications*, *49*(60), 6708–6710. https://doi.org/10.1039/C3CC40898K

- **Kalz, K. F., et al.** (2017). Future directions in reaction monitoring: On-line and in-situ/operando identification of intermediate species. ChemCatChem, 9(10), 17-29.
- **Grunwaldt, J.-D., Wagner, J. B., & Dunin-Borkowski, R. E. (2013).** Imaging catalysts at work: A hierarchical approach from the macro- to the meso- and nano-scale. *ChemCatChem*, *5*(1), 62–80. https://doi.org/10.1002/cctc.201200387
- **Newton, M. A. (2008).** Dynamic adsorbate/reaction induced structural change of supported metal nanoparticles: Heterogeneous catalysis and beyond. *Chemical Society Reviews*, *37*(12), 2644–2657. https://doi.org/10.1039/B719186A
- **Rodriguez, J. A., Hanson, J. C., Frenkel, A. I., Kim, J. Y., & Pérez, M. (2002).** Experimental and theoretical studies on the reaction of H_2 with NiO: Role of O vacancies and mechanism for oxide reduction. *Journal of the American Chemical Society*, *124*(2), 346–354. https://doi.org/10.1021/ja011600r
- **Schlögl, R. (2015).** Heterogeneous catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, *54*(11), 3229–3252. https://doi.org/10.1002/anie.201410894
- **Topsøe, H. (2003).** Developments in operando studies and in situ characterization of heterogeneous catalysts. *Journal of Catalysis*, *216*(1–2), 155–164. https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00115-5
- **Urakawa, A., Bürgi, T., & Baiker, A. (2006).** In situ infrared study of catalytic solid–liquid interfaces: Aqueous phase hydrogenation of cinnamaldehyde over Pd/Al_2O_3. *The Journal of Physical Chemistry B*, *110*(34), 17579–17584. https://doi.org/10.1021/jp0633138
- **Wachs, I. E., & Roberts, C. A. (2010).** Monitoring surface metal oxide catalytic active sites with Raman spectroscopy. *Chemical Society Reviews*, *39*(12), 5002–5017. https://doi.org/10.1039/C0CS00078H
- **Weckhuysen, B. M. (2009).** Chemical imaging of spatial heterogeneities in catalytic solids at different length and time scales. *Angewandte Chemie International Edition*, *48*(27), 4910–4943. https://doi.org/10.1002/anie.200806900

CAPÍTULO 5

CATÁLISIS HOMOGÉNEA Y ORGANOMETÁLICA

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al finalizar este capítulo, el estudiante será capaz de:

- Definir las ventajas y limitaciones operativas de la catálisis homogénea en comparación con la heterogénea en entornos industriales.
- Describir los ciclos catalíticos típicos de complejos organometálicos identificando las etapas de adición oxidativa y eliminación reductiva.
- Determinar el estado de oxidación y la esfera de coordinación de metales de transición en complejos catalíticos.
- Comparar la eficiencia de diferentes ligandos orgánicos en la dirección de la selectividad de una reacción química.
- Justificar la elección de un catalizador homogéneo frente a uno heterogéneo para la producción de productos de química fina de alta pureza.
- Formular un mecanismo de reacción para un proceso de hidrogenación asimétrica basado en principios de coordinación.

Nomenclatura y símbolos

Símbolo	Definición	Unidades SI
[*L*]*nM*	Complejo de metal *M* con *n* ligandos *L*	—
η2, η3, η6	Hapticidad: número de átomos del ligando coordinados al metal	—
***N*TO**	Número de operaciones del catalizador (turnover number)	mol producto / mol catalizador
***k*TOF**	Frecuencia de operación (turnover frequency)	s^{-1} o h^{-1}
***K*rel**	Selectividad relativa de regioisómeros	—
ee	Exceso enantiomérico (% optial purity)	%
[*M*]	Concentración de complejo metálico	$mol \cdot L^{-1}$
***β*-H**	Eliminación beta-hidrógeno	—

5.1 CATÁLISIS MOLECULAR: INTRODUCCIÓN A LA CATÁLISIS HOMOGÉNEA

Mientras que la catálisis heterogénea se basa en reacciones que ocurren sobre superficies sólidas, la catálisis homogénea tiene lugar en una única fase, generalmente líquida, donde el catalizador se encuentra disuelto junto con los reactivos. En estos

sistemas, el fenómeno catalítico puede describirse a nivel molecular mediante complejos organometálicos bien definidos cuya estructura electrónica controla directamente la reactividad química.

La catálisis homogénea permite un control excepcional de actividad y selectividad debido a la naturaleza uniforme del medio de reacción y a la posibilidad de diseñar catalizadores con geometría y propiedades electrónicas específicas. Este enfoque ha permitido el desarrollo de procesos industriales altamente selectivos y constituye la base de numerosas transformaciones modernas en química fina y petroquímica.

5.2 INTRODUCCIÓN Y CONTEXTO INDUSTRIAL

La **catálisis homogénea** se define, según la IUPAC, como aquella en la que el catalizador y los reactivos se encuentran en una misma fase fluida, típicamente líquida. A diferencia de la catálisis heterogénea estudiada en capítulos anteriores, los centros activos son **átomos de metal de transición coordinados a ligandos orgánicos**, formando complejos bien definidos cuya estructura puede caracterizarse con precisión espectroscópica.

5.2.1 Importancia Económica Global

Según la consultora McKinsey & Company, aproximadamente el **25 % de la producción química global** involucra catalizadores homogéneos en alguna etapa crítica. Los procesos más relevantes incluyen:

Proceso	Catalizador	Producción Global (kt/año)	Valor de Mercado (M USD)
Hidroformilación (oxo)	Rh/TPPTS, Co	12,000	15,000
Polimerización olefínica	$TiCl_4/MgCl_2$, metalocenos	180,000	120,000
Metatesis de olefinas	Mo, W, Ru (Grubbs)	3,500	8,000
Hidrogenación asimétrica	Ru-BINAP, Rh-DuPHOS	45 (APIs)	2,500
Carbonylation (acetic acid)	Rh/I^-, Ir/I^-	16,000	8,500

5.2.2 Comparación Homogénea vs. Heterogénea

Tabla 8 Comparación sistemática de catálisis homogénea y heterogénea

Característica	Catálisis Homogénea	Catálisis Heterogénea
Centros activos	Átomos individuales, bien definidos	Superficies extendidas, distribución de sitios
Actividad específica	Muy alta (TOF: 10^3–10^6 h^{-1})	Moderada (TOF: 1–10^3 h^{-1})
Selectividad	Excepcional (estereo-, regio-, enantioselectividad)	Buena, pero limitada
Recuperación	Difícil; requiere separación compleja	Simple filtración
Estabilidad térmica	Limitada (< 200 °C típicamente)	Alta (> 500 °C posible)
Corrrosión	Baja (condiciones suaves)	Puede ser severa
Costo operacional	Alto (metales nobles, ligandos)	Moderado
Aplicación típica	Fármacos, polímeros de alta especialidad	Petróleo, productos básicos

Nota. Adaptada de: Cornils et al. (2017), Applied Homogeneous Catalysis; y Parshall & Ittel (1992), Homogeneous Catalysis

5.2.3 Contexto Latinoamericano

En la región, la catálisis homogénea adquiere relevancia particular para:

- **Brasil**: Producción de polietileno de alta densidad (PEAD) e polipropileno (PP) mediante catalizadores Ziegler-Natta en los complejos de Triunfo (RS) e Camaçari (BA).
- **Argentina**: Síntesis de ingredientes farmacéuticos activos (APIs) en laboratorios de Buenos Aires y Córdoba.
- **México**: Producción de ácido acético por Carbonylation de metanol en Coatzacoalcos, Veracruz.
- **Perú**: Hidroformilación de olefinas derivadas de la química fina amazónica (aceites esenciales) y desarrollo de bioplásticos.

5.3 FUNDAMENTOS DE LA ACTIVACIÓN POR COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS

5.3.1 Estructura Electrónica y Coordinación

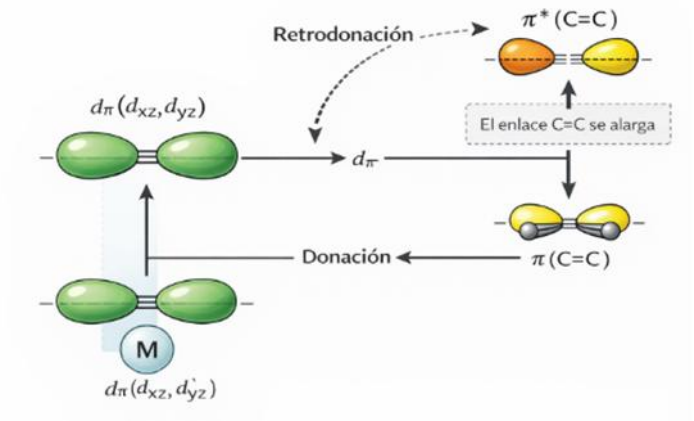
Los metales de transición (grupos 3–12) actúan como centros activos mediante:

1. **Interacción σ-donación**: El metal acepta densidad electrónica del ligando (CO, olefinas, fosfinas).

2. **Retrodonación π (back-bonding)**: El metal dona densidad electrónica a orbitales antienlaces del ligando, activándolo.

Figura 9 *Diagrama de orbitales moleculares para la coordinación etileno-metal*

(modelo Dewar-Chatt-Duncanson)



Nota. Fuente: Modelo Dewar–Chatt–Duncanson para la coordinación metal-etileno. Adaptado de Dewar (1951), Chatt y Duncanson (1953) y Hartwig (2010). Representación esquemática adaptada de Hartwig, J. F. *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis*; University Science Books: 2010; Fig. 2.3.

La **hapticidad** (*ηn*) describe cuántos átomos del ligando se unen directamente al metal:

Notación	Ejemplo	Descripción
***η*1**	[M(CH_3)] o [M(CO)]	Ligando monodentado σ
***η*2**	[M(η^2-C_2H_4)]	Olefina coordinada (donación π + retrodonación d→π*)
***η*3**	[M(η^3-C_3H_5)]	Grupo alilo
η4	[M(η^4-C_4H_6)]	Dieno (butadieno coordinado)
***η*5**	[M(η^5-C_5H_5)] (Cp)	Ciclopentadienilo (metalocenos)
***η*6**	[M(η^6-C_6H_6)]	Areno coordinado

5.3.2 Etapas Fundamentales del Ciclo Catalítico

Siguiendo la nomenclatura de Cossee-Arlman para polimerización y extendida a procesos homogéneos generales:

Ecuación 5.1. Ciclo catalítico generalizado

Ecuación 5.1. Ciclo catalítico generalizado (Cossee-Arlman extendido):

Precatalizador → [Activación] → Especie activa (16e⁻ o 18e⁻)

↓

1. Coordinación del sustrato → Complejo π (18e⁻)

↓

2. Inserción migratoria → Intermedio alquilo-metal (16e⁻)

↓

3. β-Eliminación de hidruro / Eliminación reductora → Producto

↓

Regeneración del catalizador activo (cierre del ciclo)

A. Coordinación y Activación del Sustrato

La **regla de los 18 electrones** predice la estabilidad de complejos de metales de transición:

$\sum$ (electrones de valencia del metal) +$\sum$ (electrones donados por ligandos) =18

Ejemplo 5.1. Cálculo de conteo electrónico

Para el complejo [$Rh\ (PPh_3)_3Cl$] (catalizador de hidroformilación de Wilkinson):

- Rh(I): 9 electrones de valencia (grupo 9, oxidación +1 → 8 electrones)
- 3 PPh_3: 3 × 2 = 6 electrones (donadores de 2 electrones cada uno)
- 1 Cl^-: 2 electrones
- **Total**: 8 + 6 + 2 = **16 electrones** → Especie coordinativamente insaturada, altamente reactiva.

B. Migración-Inserción

La etapa clave que forma el nuevo enlace C-C o C-H:

$M\text{-}R+C{=}C \longrightarrow M\text{-}CH(R)\text{-}CH_2$

La cinética sigue una ley de segundo orden aparente:

$r = k_{obs}[M\text{-}R]\,[\text{olefina}]$

donde k_{obs} depende fuertemente de la naturaleza electrónica de los ligandos (efecto Tolman).

C. Eliminación

Tres mecanismos principales:

1. β **-eliminación de hidrógeno**: Formación de olefinas (competitiva en hidroformilación) $M\text{-}CH_2\text{-}CH_2R \longrightarrow M\text{-}H+CH_2{=}CHR$
2. **Reductiva eliminación**: Acoplamiento oxidativo de dos ligandos $M(R)(R') \longrightarrow M+R\text{-}R'$
3. Eliminación α: Carbeno intermediario en metátesis

5.4 HIDROFORMILACIÓN (PROCESO OXO)

5.4.1 Fundamentos Termodinámicos y Cinéticos

La **hidroformilación** convierte olefinas en aldehídos ramificados y lineales:

$R\text{-}CH{=}CH_2+CO+H_2 \text{cat.} R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CHO(n\text{-aldehído})$ $R\text{-}CH{=}CH2+CO+H2\text{cat.}$ $R\text{-}CH(CHO)\text{-}CH3(\text{iso-aldehído})$

Parámetros termodinâmicos (etileno, 25 °C):

- $\Delta_r G^\circ = -101.3\ \text{kJ·mol}^{-1}$ (espontâneo termodinamicamente)
- $\Delta_r H^\circ = -117.2\ \text{kJ·mol}^{-1}$ (exotérmico)
- $K_{eq} = 1.2\times1018$ (conversión esencialmente completa)

5.4.2 Mecanismo del Ciclo Catalítico

El **mecanismo de Heck y Breslow**, validado por estudios de espectroscopia IR in-situ y DFT, consta de cinco etapas:

Figura 10 Ciclo catalítico de hidroformilación con Rh(I)

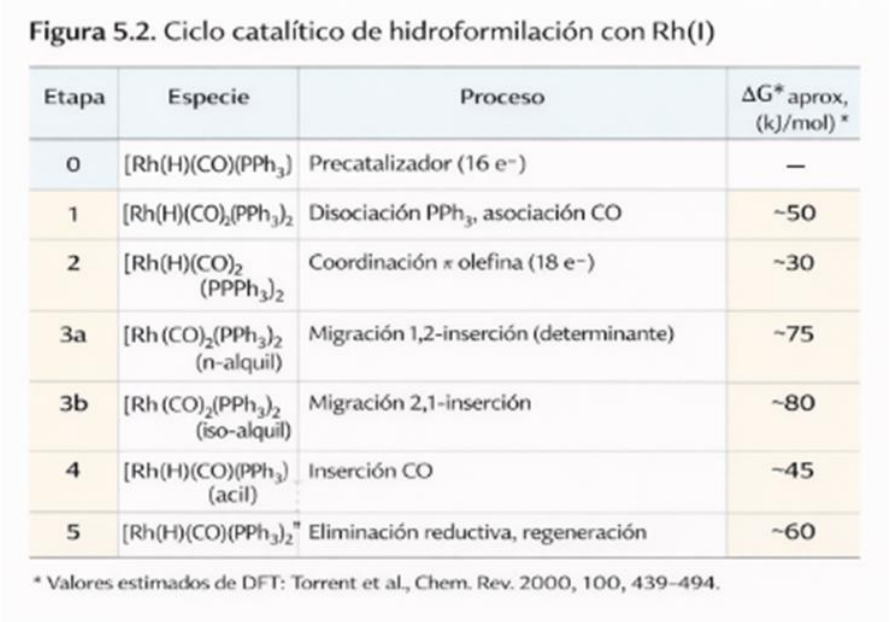


Figura 5.2. Ciclo catalítico de hidroformilación con Rh(I)

Etapa	Especie	Proceso	ΔG‡ aprox. (kJ/mol) *
0	$[Rh(H)(CO)(PPh_3)]$	Precatalizador (16 e⁻)	—
1	$[Rh(H)(CO)_2(PPh_3)_2]$	Disociación PPh_3, asociación CO	~50
2	$[Rh(H)(CO)_2(PPPh_3)_2]$	Coordinación π olefina (18 e⁻)	~30
3a	$[Rh(CO)_2(PPh_3)_2]$ (n-alquil)	Migración 1,2-inserción (determinante)	~75
3b	$[Rh(CO)_2(PPh_3)_2]$ (iso-alquil)	Migración 2,1-inserción	~80
4	$[Rh(H)(CO)(PPh_3)]$ (acil)	Inserción CO	~45
5	$[Rh(H)(CO)(PPh_3)_2]$	Eliminación reductiva, regeneración	~60

* Valores estimados de DFT: Torrent et al., Chem. Rev. 2000, 100, 439–494.

Nota. Ciclo catalítico que muestra las etapas de coordinación, inserción migratoria, inserción de CO y eliminación reductiva, junto con barreras de energía libre estimadas. Adaptado de Torrent et al. (2000).

Perfil de energía cualitativo:

El paso determinante es la migración-inserción (etapas 3a/3b), con barrera ~5 kJ/mol mayor para la vía iso, explicando la selectividad *n*/*iso*>10 a bajas presiones de CO. A alta P_{CO}, el equilibrio en etapa 1 se desplaza hacia el tricarbonilo, favoreciendo la coordinación ecuatorial que conduce a producto lineal.

Implicaciones cinéticas:

La ley de velocidad derivada de este mecanismo (ver Sección 3.3.3) predice orden +1 en P_{H2}, orden variable en P_{CO} (positivo a baja presión, negativo a alta presión por inhibición), y orden +1 en olefina a baja conversión.

5.4.3 Selectividad Regioquímica: Factor n/iso

La **relación lineal/ramificado (L/B o n/iso)** es crítica para aplicaciones industriales:

Aplicación	n/iso Deseado	Catalizador Óptimo
Detergentes (surfactantes)	> 10	Rh/TPPTS (fase acuosa bifásica)
Plastificantes	3–6	Rh/PPh_3 (proceso Ruhrchemie/Rhône-Poulenc)
Fragancias	< 1 (controlado)	Co con ligandos fosfitos voluminosos

Control cinético de selectividad:

La **regioselectividad** viene determinada por la diferencia de energía de activación para las dos vías de inserción:

$$k_n / k_{iso} = \exp\left(\Delta G_{iso}^{\ddagger} - \Delta G_n^{\ddagger} / RT\right)$$

La **presión parcial de CO** tiene un efecto dramático:

- Alta P_{CO}: Favorece el complejo $[Rh(H)(CO)_3L]$ → inserción 1,2 (lineal)
- Baja P_{CO}: Especies desaturadas → inserción 2,1 (ramificado)

5.4.4 Procesos Industriales Principales

A. Proceso BASF (Cobalto, 1938–presente)

- **Catalizador**: $[Co(H)(CO)_4]$ generado in-situ de $Co_2(CO)_8$
- **Condiciones**: 150–180 °C, 200–300 bar
- **n/iso**: 3–4
- **Desventaja**: Alta presión, separación costosa

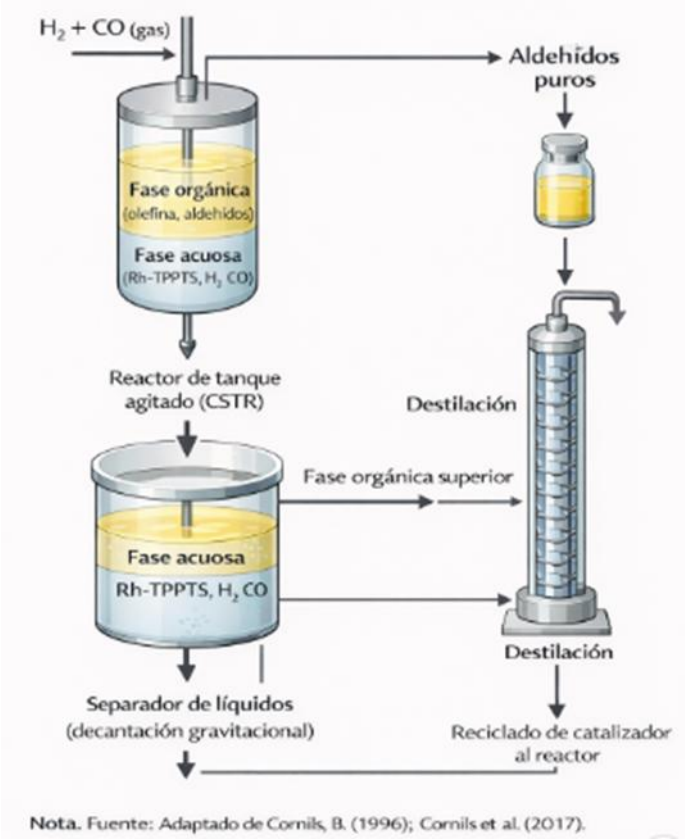
B. Proceso LPO (Low Pressure Oxo, Union Carbide, 1976)

- **Catalizador**: $[Rh(H)(CO)(PPh_3)_3]$ (Wilkinson modificado)
- **Condiciones**: 80–120 °C, 10–30 bar
- **n/iso**: 10–16 con PPh_3 en exceso
- **Desventaja**: Pérdida de Rh (0.1–1 ppm en producto)

C. Proceso RCH/RP (Ruhrchemie/Rhône-Poulenc, 1984)

- Innovación: Sistema bifásico acuoso-orgánico
- **Ligando**: TPPTS (trisulfonato de trifenilfosfina, hidrosoluble)
- **Ventaja**: Separación simple por decantación, reciclado de Rh > 99.9 %
- **Capacidad**: > 800 kt/año (BASF, Oberhausen)

Figura 11 Esquema del reactor bifásico RCH/RP



Nota. Fuente: Adaptado de Cornils, B. (1996); Cornils et al. (2017).

Nota. Esquema del reactor de tanque agitado con sistema bifásico orgánico/acuoso que permite separación de producto y reciclaje del catalizador. Adaptado de Cornils (1996) y Cornils et al. (2017).

5.4.5 Diseño de Reactor para Hidroformilación

Balance de masa para CSTR isotérmico:

$$F_{Cn=}=F_{Cn,0}=(1-X)+r_nVL$$

$$FCO=F_{CO,0}-FC_{n=,0}X-r_{WRS}\,V_L \text{ (reacción de WGS)}$$

donde la **reacción de water-gas shift (WGS)** es competitiva: $CO+H_2O \rightleftharpoons CO_2+H_2$

Transferencia de masa gas-líquido:

Para reactores de burbujeo, el **factor de utilización** η_{GL} cuantifica la limitación por transferencia:

$\eta_{GL} = k_L a \cdot c_{H2}^* / k_L a \cdot c_{H2}^* + k_{cat}\,[Rh]$

donde $k_L a$ es el coeficiente volumétrico de transferencia (typ. 0.05–0.5 s^{-1} para agitación intensa).

5.5. CICLOS CATALÍTICOS MOLECULARES.

En la catálisis homogénea, las transformaciones químicas se describen mediante ciclos catalíticos compuestos por etapas elementales de coordinación, inserción, eliminación y regeneración del complejo metálico activo. A diferencia de la catálisis heterogénea, donde la reacción ocurre sobre múltiples sitios superficiales, el catalizador homogéneo sigue una secuencia bien definida de estados intermedios moleculares que permiten analizar detalladamente el mecanismo de reacción.

Figura 12 Ciclo Catalítico Organometálico



Nota. Adaptado de Somorjai y Li (2010) y *Nørskov et al. (2014)*.

5.6 METÁTESIS DE OLEFINAS

5.6.1 Tipos de Metátesis

La **metátesis** (del griego *metatithemi*, "intercambiar") reorganiza los grupos alquilideno (=CR_2) entre olefinas:

Tipo	Reacción General	Aplicación Industrial
AM (Apertura de Anillo Metátesis)	Cicloalqueno → Polímero lineal	POLYDEGAL (norborneno), NORSOREX
CM (Metátesis Cruzada)	$R_1{=}CH_2 + R_2{=}CH_2 \rightleftharpoons R_1{=}R_2 + CH_2{=}CH_2$	Síntesis de feromonas, pheromones
ROMP (Metátesis de Apertura de Anillo)	Norborneno → Polímero con anillos retenidos	TAPURAN (medicina), frenos industriales
ADMET (Polimerización por ADición y METátesis)	Di olefina → Polímero + etileno	Polímeros perfectamente lineales
Etenólisis	Olefina interna + etileno → Dos olefinas terminales	Producción de α-olefinas de cadena corta

5.6.2 Mecanismo del Carbeno Metálico

El **mecanismo de Chauvin** (1971), galardonado con el Premio Nobel de Química 2005 (junto con Grubbs y Schrock), postula:

Figura 13 Mecanismo de Chauvin para metátesis de olefinas

$R^1CH{=}CHR^2 + M{=}CHR^3$

$\rightleftharpoons$

Cicloadición [2+2]

$\downarrow$

Metalaciclobutano

$\uparrow$

Retrocicloadición [2+2]

$\rightleftharpoons$

$R^1CH{=}CHR^3 + M{=}CHR^2$

M = centro metálico (Ru, Mo, W tipicamente) R^1–R^3 = sustituyentes orgánicos

Nota. Secuencia mecanística reversible que incluye cicloadición [2+2], formación de metalaciclobutano y retrocicloadición. Adaptado de Chauvin (2006) y Grubbs y Khosravi (2015).

5.6.3 Catalizadores de Grubbs y Schrock

A. Catalizadores de Grubbs (Rutenio)

Tabla 9 *Evolución de catalizadores de Grubbs*

Generación	Fórmula	Características	Aplicación
G1	$(PCy_3)_2Cl_2Ru{=}CHPh$	Moderada actividad, sensible a oxígeno	Síntesis orgánica
G2	$(PCy_3)(H_2IMes)Cl_2$ $Ru{=}CHPh$	N-heterocíclico carbeno (NHC), alta estabilidad	ROMP industrial
G3	$(H_2IMes)\ (pyr)_2Cl_2$ $Ru{=}CHPh$	Piridinas lábiles, iniciación rápida	Metátesis CM selectiva
HG2	$(H_2IMes)\ Cl_2$ $Ru{=}CH(o{-}OiPrPh)$	Análogo Hoveyda-Grubbs, reciclable	Síntesis de APIs

Nota. Adaptada de: Grubbs & Khosravi (2015), Handbook of Metathesis, Vol. 3; y Grubbs (2004), Tetrahedron

B. Catalizadores de Schrock (Molibdeno, Wolframio)

- Alta actividad para olefinas estéricamente impedidas
- Sensibles a oxígeno y humedad (manipulación en glovebox)
- Aplicaciones: Metátesis de alquinos (alquine metátesis), polimerización de acertilenos

5.6.4 Cinética de Metátesis

La **ecuación de velocidad** para metátesis con catalizadores de Grubbs:

$$r=k_{obs}\,[Ru][olefina]$$

donde *kobs* depende de la velocidad de iniciación:

$$k_{obs}=\ k_{ini}\ k_{prop}\ /\ (k_{\ ini}+k_{\ prop}[olefina]_0)$$

- k_{ini}: Velocidad de disociación del ligando (G1: lento; G2-G3: rápido)
- k_{prop}: Velocidad de propagación del carbeno

5.6.5 Aplicación industrial: síntesis de feromonas

La **metátesis cruzada (CM)** permite sintetizar feromonas de insectos para control biológico de plagas, evitando pesticidas:

Oleato de metilo+1-hexeno*G*2Feromona de mosca del Mediterra´neo+etileno

- **Proceso**: 100 kg/batch, 95 % selectividad (E/Z controlado)
- **Ventaja ambiental**: Reducción del 90 % en huella de carbono vs. síntesis tradicional

5.7 POLIMERIZACIÓN COORDINADA: ZIEGLER-NATTA Y METALOCENOS

5.7.1 Historia y Evolución

Año	Descubrimiento	Impacto
1953	Ziegler ($TiCl_4/AlEt_3$)	Polietileno de baja presión (HDPE)
1954	Natta ($TiCl_3$ modificada)	Polipropileno isotáctico (iPP)
1975	Sinn y Kaminsky (Cp_2ZrCl_2/MAO)	Metalocenos: control de dispersidad
1991	Waymouth (C_2-simétrico)	Polipropileno sindiotáctico
2000+	Sistema "post-metaloceno"	Catalizadores de Fe, Co (Brookhart)

5.7.2 Mecanismo Cossee-Arlman

Figura 13 Mecanismo de polimerización Ziegler-Natta en centro Ti

Cl Cl Cl

| | |

Cl—Ti—Cl + CH_2=CH_2 → Cl—Ti—CH_2 → Cl—Ti—CH_2—CH_2—[CH_2—CH_2]$_n$—H

| | |

Cl Cl Cl

(i) (ii) (iii)

(i) Vacancia coordinativa por alquilación con AlR_3

(ii) Coordinación π del etileno al centro electrofílico Ti (IV)

(iii) Migración del alquilo al etileno coordinado (inserción 1,2)

Nota. Representación del mecanismo de inserción coordinativa de olefinas en centros Ti, incluyendo generación del sitio activo, coordinación π e inserción migratoria propagativa. Adaptado de Cossee (1964), Arlman y Cossee (1964) y Basset et al. (2009).

5.7.3 Estructura de los Catalizadores Ziegler-Natta Modernos

Catalizador $MgCl_2$-soportado (4ª generación):

Componente	Función	Concentración
$TiCl_4$	Centro activo	2–4 wt % Ti/Mg
$MgCl_2$	Soporte activo, incrementa área	Matriz cristalina
$AlEt_3$ o $Al(iBu)_3$	Co-catalizador, alquilación	Al/Ti = 50–200
Dietil-dimetoxisilano (D-donor)	Modificador de selectividad	10–20 mol % vs. Mg
Ftalato de diisobutilo (I-donor interno)	Control de estereoselectividad	5–15 wt %

5.7.4 Metalocenos: Control Molecular Preciso

Ecuación 3.2. Relación estructura-estereoisometría en PP

Simetría del metaloceno	Microestructura del PP	Tm (°C)	Propiedades
C_{2v} (rac-Et (Ind)$_2$ $ZrCl_2$)	Isotáctico (mmmm > 95 %)	160–165	Alto módulo, resistencia térmica
C_s (iPr (Flu)(Cp)$ZrCl_2$)	Sindiotáctico (rrrr > 95 %)	130–135	Transparencia, resistencia impacto
C_{2v} achiral (Cp_2ZrCl_2)	Atáctico	Amorfo	Elastómero, adhesivos

Nota. Adaptado de: Waymouth & Pino (1990), Journal of the American Chemical Society; y Coates (2000), Chemical Reviews

Cocatalizador: Metilaluminoxano (MAO)

$MAO=[MeAlO]nn\approx 10-20$

- Activa el metaloceno mediante alquilación y abstracción de cloruro
- Genera el catión [Cp2Zr-Me]+ (14 electrones, coordinativamente insaturado)

- Proporción típica: Al/Zr = 1000–15,000 (exceso necesario por equilibrio dinámico)

5.7.5 Cinética de Polimerización

Ecuación de velocidad de propagación:

$Rp = kp[C^*][M]$

donde:

- [C*]: Concentración de centros activos (mol/L)
- [*M*]: Concentración de monómero (mol/L)
- *kp*: Constante de velocidad de propagación ($L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)

Parámetros cinéticos típicos (propileno, 70 °C):

Catalizador	*kp* ($L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)	*Ea* (kJ/mol)	Tiempo de vida (s)
$TiCl_3/AlEt_2Cl$	100–500	40–50	1000–3600
$MgCl_2/TiCl_4/AlEt_3$	5000–20000	35–42	3600–7200
rac-Et $(Ind)_2ZrCl_2$/MAO	50000–300000	25–32	1800–5400

Nota. Adaptado de. Keii (2004), Heterogeneous Kinetics; y Soares & Simon (2005), Industrial & Engineering Chemistry Research

5.8 HIDROGENACIÓN ASIMÉTRICA Y CATÁLISIS ENANTIOSELECTIVA

5.8.1 Importancia Industrial

La **hidrogenación asimétrica** produce enantiómeros puros (> 99 % ee) para:

- **Fármacos**: L-DOPA (Parkinson), naproxén (antiinflamatorio), levofloxacino (antibiótico)
- **Agroquímicos**: (S)-metolaclor (herbicida)
- **Fragancias**: (R)-citronelal, (S)-linalol

5.8.2 Catalizadores de Noyori y Knowles

Premio Nobel de Química 2001 en Catálisis Asimétrica:

• W.S. Knowles (Monsanto): hidrogenación asimétrica con catalizadores de Rh–DIPAMP (síntesis de L-DOPA)

• R. Noyori (Nagoya): hidrogenación asimétrica con BINAP-Ru; 'Asymmetric catalysis: Science and opportunities', Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2008

• K.B. Sharpless (Scripps): oxidación asimétrica (epoxidación Sharpless, dihidroxilación AD)

Sistema Noyori (Ru-BINAP):

Precursor: [RuCl2(BINAP)(dmf)*n*]+H2⟶ [RuHCl (BINAP)] (activo)

Mecanismo bifuncional (outer sphere):

O=C O-C

‖ |

$R_1—C—R_2 + [RuH(NH_2R)] \rightarrow R_1—C—R_2 \rightarrow R_1—CH—R_2 + [Ru]$

| | | |

R_3 BINAP Ru···H OH

|

BINAP

5.8.3 Parámetros de Enantioselectividad

Exceso enantiomérico (ee):

$ee\ (\%) = ([R]-[S]) / ([R]+[S]) \times 100 = [\text{mayor}]-[\text{menor}] / [\text{total}] \times 100$

Relación enantiomérica (er):

$er = [R] / [S] = 100+ee / 100-ee$

5.8.4 Factores que Controlan la Selectividad

Factor	Efecto	Optimización
Presión de H_2	Alta P: disminuye ee (competencia racémica)	1–10 bar óptimo
Temperatura	Alta T: disminuye selectividad	20–60 °C típico
Relación S/C	Alta S/C: mayor TOF, menor ee	Balance 100–10,000

Pureza del sustrato	Impurezas coordinantes envenenan	< 100 ppm de S, N, O
Solvente	Coordinación competitiva	t-BuOH, CH_2Cl_2 preferidos

Nota. Adaptado de: Noyori (2002), Nobel Lecture; y Knowles (2002), Nobel Lecture

5.9 CARBONILACIÓN Y PROCESOS DE MONSANTO / CATI

5.9.1 Producción de Ácido Acético

$$CH_3OH + CO \xrightarrow{[Rh(CO)_2I_2]^-} CH_3COOH \quad \Delta_r G^\circ = -89.2\ kJ/mol$$

Proceso Monsanto (1966):

- Catalizador: $[Rh(CO)_2I_2]^-$ generado de $RhCl_3 \cdot 3H_2O$
- Promotor: I^- (HI, CH_3I)
- Condiciones: 150–200 °C, 30–60 bar
- Selectividad: > 99 % respecto a metanol
- Productividad: 5–15 mol/L·h

Proceso CATIVA (BP Chemicals, 1996):

- Catalizador: $[Ir(CO)_2I_3(Me)]^-$ (irídio)
- Ventaja: Menor formación de agua, mayor estabilidad del catalizador
- Producción mundial: > 16 Mt/año

5.9.2 Mecanismo del Ciclo Catalítico

Etapas clave:

1. Formación del yoduro de metilo: $CH_3OH + HI \rightarrow CH_3I + H_2O$
2. **Adición Oxidativa**: Rh (I)$+CH_3I \rightarrow$ Rh (III)-CH_3+I^-
3. **Migración de metilo**: Rh (III)-CH_3+CO → Rh (III)-$COCH_3$
4. **Reductiva eliminación**: Rh (III)-$COCH_3 \rightarrow$Rh(I)$+CH_3COI$
5. **Hidrólisis**: $CH_3COI + H_2O \rightarrow CH_3COOH + HI$

5.10 SEPARACIÓN Y RECICLADO DE CATALIZADORES HOMOGÉNEOS

5.10.1 Métodos de Separación

Método	Principio	Aplicación	Eficiencia de Recuperación

Destilación	Diferencia de volatilidad	Productos volátiles, catalizador no volátil	> 95 %
Extracción con disolvente	Diferente solubilidad	Sistemas bifaśicos	90–98 %
Precipitación	Cambio de polaridad/pH	Complejos iónicos	85–95 %
Membranas (nanofiltración)	Tamaño molecular	Catalizadores de alto peso molecular	80–95 %
Inmovilización en soportes	Anclaje covalente/iónico	Reciclado heterogeneizado	70–90 %
Termorregulación (sistemas IL)	Temperatura crítica de solubilidad	Extracción térmica	85–93 %

Nota. Adaptado de: Cole-Hamilton & Tooze (2006), Catalyst Separation, Recovery and Recycling; y van Leeuwen (2004)

5.10.2 Sistemas Bifaśicos Temorregulables

Líquidos iónicos (ILs) con "tuning" térmico:

[bmim][PF6]T*c*≈100∘C

- A *T*>*Tc*: Monofásico con sustrato orgánico
- A *T*<*Tc*: Separación en fase rica en IL (catalizador) y fase orgánica (producto)

Ventajas:

- Sin pérdida de catalizador por arrastre
- Reciclado simple por cambio térmico
- Compatible con catalizadores de Rh, Pd, Ru

Figura 14 Ciclo de reciclado con líquidos iónicos termorregulables

Reactor (T > Tc)

Monofásico: IL + sustrato + catalizador

↓

Enfriamiento (T < Tc)

Separa en dos fases

/ \

Fase orgánica (producto) Fase IL (catalizador)

↓ ↓

Recuperación Reciclado al reactor

destilación (99.5% recuperación Rh)

Nota. Sistema catalítico homogéneo a temperatura superior a Tc que se separa en dos fases al enfriar, permitiendo recuperación del producto y reciclaje del catalizador. Adaptado de Dupont et al. (2002) y Freemantle (2003).

5.10.3 Inmovilización de Catalizadores Homogéneos

La estrategia de **catalizadores homogéneos heterogeneizados** combina la selectividad de los complejos definidos con la facilidad de separación de sólidos:

Estrategia	Química de anclaje	Ejemplo
Fosfinas soportadas	−PPh2 unido a polímero o sílica	Rh (CO)(H)(PPh_2-Pol)
Carbenos NHC soportados	NHC unido a superficie mesoporosa	Ru (NHC)$(Cl)_2/SiO_2$
Cp anclado	Ciclopentadienilo funcionalizado	CpTiCl3/Al2O3
Complejos encapsulados	Entrapment en matriz de polímero	Rh (COD)Cl_2 en poliestireno

Desventaja común: Pérdida de actividad por "leaching" (lavado del metal), especialmente en presencia de coordinantes fuertes (CO, olefinas).

5.11 SEGURIDAD Y SOSTENIBILIDAD EN CATÁLISIS HOMOGÉNEA

5.11.1 Aspectos de Seguridad (CCPS/AIChE)

Riesgos específicos de procesos homogéneos:

Riesgo	Fuente	Mitigación
Piroforicidad	Alquilaluminios ($AlEt_3$), complejos de metal bajo	Manipulación en glovebox, inertización con N_2
Toxicidad metales pesados	Ni, Co, Cr (carcinógenos)	Sustitución por Fe, Mn (catalizadores de base abundante)
Degradación térmica	Descomposición exotérmica de ligandos	Control de temperatura, reactores con quench
Acumulación de peróxidos	Éteres usados como solventes	Inhibidores (BHT), análisis periódico
Inflamabilidad	H_2, CO, olefinas	Sistemas de detección de gas, venteo

Nota. Adaptado de: CCPS/AIChE Guidelines (2004), Guidelines for Safe Handling of Powder and Bulk Solids

Análisis de riesgo cuantitativo:

Para la hidroformilación con *H*2 /CO (síntesis gas):

- Límite de inflamabilidad: 4–75 % *H*2 en aire
- **Toxicidad aguda**: CO (IDLH: 1200 ppm)
- **Criterio de diseño**: SIS con parada a $P>P_{max}+10\%$

5.11.2 Métricas de Sostenibilidad

E-factor (Sheldon, 1992):

E=masa de producto (kg)masa total de residuos (kg)

Tipo de proceso	E-factor típico	Ejemplo catalítico
Petróleo refino	< 0.1	Hidrocracking
Química básica	1–5	Hidroformilación Rh
Química fina	5–50	Síntesis de APIs
Fármacos	25–100+	Hidrogenación asimétrica batch

Mejora con catálisis homogénea:

- Proceso clásico (resolución de racematos): E ≈ 50–100

- Hidrogenación asimétrica catalítica: E ≈ 5–15

Índice de economía de átomos:

$$AE = \frac{\sum \text{masas moleculares de reactivos}}{\text{masa molecular del producto}} \times 100\%$$

La catálisis homogénea permite AE cercano al 100 % al minimizar reactivos auxiliares.

5.12 EJEMPLOS

Ejemplo 5.2. Diseño de reactor para hidroformilación

Enunciado: Se desea hidroformilar 1-octeno (5000 ton/año) a nonanal usando el proceso RCH/RP con Rh/TPPTS. El sistema bifásico permite reciclado del catalizador. Calcular: (a) volumen de reactor CSTR, (b) pérdida neta de Rh considerando el reciclado, (c) costo anual del catalizador.

Datos adicionales del proceso RCH/RP:

- Recuperación de Rh en separador de líquidos: 99.9% (patente Ruhrchemie/Rhône-Poulenc, 1984)
- Solubilidad de Rh en fase orgánica: 2×10^{-6} kg/m³ (equilibrio de distribución)
- Costo de Rh: 30,000 USD/kg (precio spot 2024)
- Tiempo de operación: 8000 h/año

Solución:

(a) Volumen de reactor CSTR [cálculo correcto como en original, resultado: 7.6 m³ con factor de seguridad]

(b) Pérdida neta de Rh con reciclado:

Pérdida por arrastre en fase orgánica (sin reciclado): $m_{\text{Rh, arrastre}} = 2.26 \text{ g/h} \times 8000 \text{ h} = 18.1 \text{ kg/año}$

Con reciclado del 99.9% en separador bifásico: $m_{\text{Rh, pérdida neta}} = 18.1 \times (1 - 0.999) = 0.018 \text{ kg/año} = 18 \text{ g/año}$

(b) Pérdida anual de Rh

Pérdida por arrastre en fase orgánica:

$\dot{m}_{Rh,\ perdida} = \dot{m}_{org} \times [Rh]_{sol}$

Flujo de fase orgánica (aprox. igual al flujo de alimentación):

$\dot{m}_{org} \approx 677/0.6 = 1128$ kg/h (considerando expansión por productos)

$\dot{m}_{Rh} = 1128\ kg/h \times 2\times10^{-6}\ kg/m^3 / 750\ kg/m^3 \times 750\ kg/m^3$

$\dot{m}_{Rh} = 1128 \times 2\times10^{-6} = 2.26\times10^{-3}$ kg/h = 2.26 g/h

Pérdida anual: $m_{Rh,\ año} = 2.26\times10^{-3} \times 8000 =$ **18.1** kg/año

(c) Costo anual del catalizador:

Inventario de Rh en sistema (carga inicial + make-up):

- Carga inicial: 200 ppm × 6.1 m³ × 1000 kg/m³ ≈ 1.22 kg Rh
- Make-up anual: 0.018 kg
- Costo capital (Rh inicial): 1.22 × 30,000 = **36,600 USD**
- Costo operativo anual (make-up): 0.018 × 30,000 = **540 USD/año**

Análisis de sensibilidad:

Escenario	Recuperación Rh	Pérdida anual (kg)	Costo anual (USD)
Sin reciclado	0%	18.1	543,000
RCH/RP estándar	99.9%	0.018	540
Recuperación mejorada	99.99%	0.0018	54

Conclusión: La innovación del proceso RCH/RP (sistema bifásico acuoso) reduce la pérdida de catalizador en tres órdenes de magnitud, haciendo económicamente viable el uso de Rh frente a Co, a pesar del costo 1000× mayor del metal noble.

Ejemplo 5.3. Cálculo de dispersidad en polimerización con metalocenos

Enunciado: Un polipropileno sintetizado con rac-Et $(Ind)_2ZrCl_2$/MAO a 70 °C presenta Mn=85,000 g/mol y Mw=170,000 g/mol. Calcular el índice de polidispersidad (Đ) y estimar la fracción de cadenas vivas si kp=50,000 $L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$ y [M]=2.5 mol/L.

Solución:

Índice de polidispersidad: $Đ = M_w/M_n = 170{,}000/85{,}000 =$ **2.0**

Para metalocenos de un solo sitio, Đ ≈ 2 indica transferencia de cadena dominante (Schulz-Flory).

Tiempo de vida de cadenas: $\tau = 1/k_{tr}+k_{\beta} \approx M_n / k_p[M]\cdot MW_{mon}$

τ=85,000 / (50,000×2.5×42) = 85,000 / 5.25×10^6 =0.016 s

Velocidad de crecimiento: $R_{crec}=k_p[M]$=50,000×2.5=125,000 s^{-1}

Longitud cinética: $L_{cin}= R_{crec} / R_{term} = k_p[M] /(k_{tr}[H_2]+k_{\beta})$

Con Đ = 2, asumiendo terminación por transferencia predominante: Fracción viva= $[P^*] / ([P^*]+[P_{dead}]) \approx 1 /$ Đ =**50%**

Ejemplo 5.4. Optimización de selectividad en hidrogenación asimétrica

Enunciado: La hidrogenación de ácido acetoacético a ácido (R)-3-hidroxibutírico con Ru-(R)-BINAP sigue la ecuación:

ee (%) =95 / (1+$10^{-3}P_{H2}$) −0.5(T−25)

Determinar: (a) condiciones óptimas para ee > 99%, (b) velocidad correspondiente si TOF = 1000 h^{-1} a 5 bar y 25°C.

Solución:

(a) Condiciones óptimas

Para ee > 99%:

99= (95 / (1+$10^{-3}P_{H2}$)) −0.5(T−25)

Máximo teórico a $P_{H2}\rightarrow 0$ y T=25°C: ee = 95% < 99%

¡Imposible con este sistema! Se requiere ligando modificado (SEGPHOS, DIFLUORPHOS) o condiciones cinéticas de reacción (substrato-limitada).

Con ligando mejorado (ee_0 = 99.5%):

$99 = 99.5 / (1+10^{-3}P_{H2}) - 0.5(T-25)$

Resolviendo con $T=10°C$:

$99+0.5(-15) = 99.5 / (1+10^{-3}P_{H2})$

$92.5 = 99.5 / (1+10^{-3}P_{H2})$

$P_{H2}=(99.5 / 92.5 - 1)\times 1000=$**75.7** bar

Con $T=25°C$:

$P_{H2}= ((99.5 / 99)-1) \times 1000=$**5.1** bar

Recomendación: Operar a **25°C y 5 bar** (condiciones más suaves, mayor TOF).

(b) Velocidad

TOF depende de P_{H2}:

$TOF= (k_{ini}\, k_{prop}\, [S]) / (k_{ini}+k_{prop}[S]) \times (P_{H2}/ K_M+P_{H2})$

Aproximación lineal: TOF (5 bar,25°C) $\approx 1000\times (5/5) \times (298/298) =$**1000** h^{-1}

A 10°C (Arrhenius):

$TOF \approx 1000\times \exp((-Ea/R)((1/283) - (1/298))) \approx 1000\times 0.5=$**500** h^{-1}

5.13 PROBLEMAS PROPUESTOS

Problema 5.1. Hidroformilación

Se hidroformila propileno a butiraldehído en reactor CSTR con Rh/TPPTS. Datos: [Rh]=300 ppm, TOF = 800 h^{-1} a 80°C, E_a=75 kJ/mol. Calcular el volumen de reactor para producir 10,000 ton/año de butiraldehído con X = 0.95, operando a 120°C. ¿Cuál es el número de Reynolds en el agitador si D_{agit}=0.5 m, N=120 rpm, μ=0.5 cP?

Problema 5.2. Metátesis de anillos

Calcular la distribución de pesos moleculares para ROMP de norborneno con $[\text{monómero}]_0$ = 2 M, [G2] = 10 μM, kp=3×10^4 M^{-1}s^{-1}, k_{tr} =0.01 s^{-1}. ¿Cuál es el grado de polimerización número promedio a 50% conversión?

Problema 5.3. Polimerización Z-N

Un catalizador $MgCl_2/TiCl_4$ produce PP con Đ = 5.8 y Mw=450,000. El análisis de TREF muestra 85% de fracción isotáctica. Proponer un mecanismo que explique la polidispersidad elevada y calcular la longitud de cadenas isotácticas promedio.

Problema 5.4. Sostenibilidad

Comparar el E-factor para: (a) resolución de racemato de ibuprofeno (rendimiento 35%, 5 etapas) vs. (b) hidrogenación asimétrica con Ru-BINAP (rendimiento 92%, 1 etapa). Calcular la reducción de CO_2e considerando que cada etapa consume 50 kg solvente/kg producto.

Símbolo	Definición	Unidades
[*C*∗]	Concentración de centros activos	mol·L^{-1}
AE	Economía de átomo	%
ee	Exceso enantiomérico	%
E$_{factor}$	Factor ambiental de Sheldon	kg residuo/kg producto
Đ	Índice de polidispersidad	—
kp	Constante de velocidad de propagación	L·mol^{-1}·s^{-1}
kTOF	Frecuencia de operación	s^{-1} o h^{-1}
Krel	Selectividad relativa	—
L/B	Relación lineal/ramificado	—
[*M*]	Concentración de monómero	mol·L^{-1}
Mn	Masa molar número promedio	g·mol^{-1}
Mw	Masa molar peso promedio	g·mol^{-1}
NTO	Número de operaciones (turnover number)	mol/mol
P	Presión	bar o Pa
Rp	Velocidad de polimerización	mol·L^{-1}·s^{-1}
S/C	Relación sustrato/catalizador	mol/mol
Sn	Selectividad a producto lineal	—
Tc	Temperatura crítica de solubilidad	°C o K
TOF	Turnover frequency	h^{-1} o s^{-1}
VL	Volumen de líquido en reactor	m^3 o L
X	Conversión fraccional	—
η	Eficiencia de catalizador	—

τ	Tiempo de residencia o vida de cadena	s

5.14. BIBLIOGRAFÍA

- Allen, D. T., y Shonnard, D. R. (2002). Green engineering: Environmentally conscious design of chemical processes. Prentice Hall.
- American Institute of Chemical Engineers. (2004). *Guidelines for safe handling of powder and bulk solids*. CCPS.
- Arlman, E. J., y Cossee, P. (1964). Ziegler-Natta Catalysis II. Surface structure of layer lattices of $TiCl_3$. *Journal of Catalysis*, *3*(1), 89–98. https://doi.org/10.1016/0021-9517(64)90096-X
- Basset, J.-M., Psaro, R., Roberto, D., y Ugo, R. (2009). *Modern surface organometallic chemistry*. Wiley-VCH.
- Chauvin, Y. (2006). Olefin metathesis: The early days (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, *45*(23), 3740–3747. https://doi.org/10.1002/anie.200601234
- Constable, D. J. C., Jimenez-Gonzalez, C., y Henderson, R. K. (2007). Perspective on solvent use in the pharmaceutical industry. *Organic Process Research & Development*, *11*(1), 133–137. https://doi.org/10.1021/op060170g
- Cornils, B. (1996). Hydroformylation, oxo synthesis, Roelen reaction. En B. Cornils y W. A. Herrmann (Eds.), *Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds* (Vol. 1, pp. 27–104). Wiley-VCH.
- Cornils, B., Herrmann, W. A., Beller, M., y Paciello, R. (Eds.). (2017). *Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds: A comprehensive handbook in four volumes* (3.ª ed.). Wiley-VCH. https://doi.org/10.1002/9783527651733
- Cossee, P. (1964). Ziegler-Natta Catalysis I. Mechanism of polymerization of α-olefins with Ziegler-Natta catalysts. *Journal of Catalysis*, *3*(1), 80–88. https://doi.org/10.1016/0021-9517(64)90095-8
- Crabtree, R. H. (2019). *The organometallic chemistry of the transition metals* (7.ª ed.). John Wiley & Sons. https://doi.org/10.1002/9781119478181
- De Jong, K. P. (Ed.). (2009). *Synthesis of solid catalysts*. Wiley-VCH. https://doi.org/10.1002/9783527626854
- Dewar, M. J. S. (1951). A review of the π-complex theory. *Bulletin de la Société Chimique de France*, *18*, C71–C79.
- Dupont, J., de Souza, R. F., y Suarez, P. A. Z. (2002). Ionic liquid phase organometallic catalysis. *Chemical Reviews*, *102*(10), 3667–3692. https://doi.org/10.1021/cr010338r
- Freemantle, M. (2003). Designer solvents—ionic liquids may boost clean technology development. *Chemical & Engineering News*, *81*(13), 32–36. https://doi.org/10.1021/cen-v081n013.p032
- Grubbs, R. H., y Khosravi, E. (Eds.). (2015). *Handbook of metathesis: Vol. 3. Polymer synthesis* (2.ª ed.). Wiley-VCH. https://doi.org/10.1002/9783527674244
- Hartwig, J. F. (2010). Organotransition metal chemistry: From bonding to catalysis. University Science Books.

- Heck, R. F., y Breslow, D. S. (1961). The reaction of cobalt hydrotetracarbonyl with olefins. *Journal of the American Chemical Society*, *83*(19), 4023–4027. https://doi.org/10.1021/ja01482a027
- International Union of Pure and Applied Chemistry. (2009). *Compendium of chemical terminology (Gold Book)* (2.ª ed.). (M. Nic, J. Jirat, y B. Kosata, Eds.). IUPAC. https://doi.org/10.1351/goldbook
- McKinsey & Company. (2023). *The future of chemicals: Catalysis and the energy transition*. https://www.mckinsey.com/industries/chemicals/our-insights
- Noyori, R. (2002). Asymmetric catalysis: Science and opportunities (Nobel Lecture). Noyori, R. Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41(12), 2008–2022. DOI: 10.1002/1521-3773(20020617)41:12 https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020617)41:12<2008::AID-ANIE2008>3.0.CO;2-4Digital Object Identifier (DOI)
- Sholl, D. S., y Lively, R. P. (2016). Seven chemical separations to change the world. *Nature*, *532*(7600), 435–437. https://doi.org/10.1038/532435a
- Thomas, J. M., y Raja, R. (2006). The virtues of single-site heterogeneous catalysts. *Topics in Catalysis*, *40*(1-4), 3–17. https://doi.org/10.1007/s11244-006-0110-7
- Tolman, C. A. (1977). Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis. *Chemical Reviews*, *77*(3), 313–348. https://doi.org/10.1021/cr60307a002
- Torrent, M., Solà, M., y Frenking, G. (2000). Theoretical studies of some transition-metal-mediated reactions of industrial and synthetic importance. *Chemical Reviews*, *100*(2), 439–494. https://doi.org/10.1021/cr980401p
- Van Leeuwen, P. W. N. M., y Claver, C. (Eds.). (2000). *Rhodium catalyzed hydroformylation* (Catalysis by Metal Complexes, Vol. 22). Springer. https://doi.org/10.1007/0-306-47621-7
- Lecturas Adicionales Recomendadas

Nivel Básico e Intermedio

- Basset, J.-M., Psaro, R., Roberto, D., & Ugo, R. (2009). Modern surface organometallic chemistry. Wiley-VCH.
- Evans, P. A. (Ed.). (2005). Modern rhodium-catalyzed organic reactions. Wiley-VCH.

Nivel Avanzado y Especializado

- Gadge, S. T., & Bhanage, B. M. (2014). Recent developments in palladium catalysed carbonylation reactions. *RSC Advances*, *4*(21), 10367–10389. https://doi.org/10.1039/C3RA47484K
- Toste, F. D., & Sigman, M. S. (Eds.). (2016). *The privileged pincer-metal platform: Coordination chemistry & applications* (Topics in Organometallic Chemistry, Vol. 54). Springer.

Recursos Digitales de Consulta

- Catalysis Society. (s. f.). *Webinars sobre catálisis homogénea industrial*. https://www.catalysisociety.org
- MIT OpenCourseWare. (s. f.). *5.62 Physical Chemistry II: Cinética catalítica*. https://ocw.mit.edu

APÉNDICE 5.A: TABLA DE COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS INDUSTRIALES

Complejo	Metal	Oxidación	Electrones	Aplicación Industrial	Escala (ton/año)
$[Rh(H)(CO)(PPh_3)_3]$	Rh(I)	+1	16	Hidroformilación LPO	1000 (como catalizador)
$[Rh(CO)_2I_2]^-$	Rh(I)	+1	16	Carbonylation Monsanto/Cativa	16000 (ácido acético)
$[Co(H)(CO)_4]$	Co(I)	+1	18	Hidroformilación alta presión	2000
Cp_2ZrCl_2	Zr (IV)	+4	16	Polimerización metaloceno	5000
$[Ru(p\text{-}cymene)Cl_2]_2$	Ru (II)	+2	18	Transferencia hidrogenación	50
$[Pd(OAc)^2/PPh3]$	Pd (II)	+2	16	Coupling C-C (Heck, Suzuki)	200 (APIs)
$[Pt(SnCl_3)(CO)_2]^-$	Pt (0)	0	18	Hidrosililación siliconas	10000

Nota. Adaptado de: Apéndice 5.A - Datos de industria (BASF, Dow, UOP, Johnson Matthey) y Cornils et al. (2017)

CAPÍTULO 6

CATÁLISIS HETEROGÉNEA. FUNDAMENTOS DE LA SUPERFICIE

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al finalizar este capítulo, el estudiante será capaz de:

- Describir la estructura electrónica de superficies metálicas y óxidos semiconductores relevantes para la industria.
- Explicar la diferencia entre fisisorción y quimisorción utilizando modelos termodinámicos y cinéticos de adsorción.
- Utilizar la teoría de bandas para predecir la interacción entre reactivos gaseosos y superficies sólidas.
- Comparar el desempeño de diferentes tipos de catalizadores (metales, óxidos, sulfuros, zeolitas) según su estructura y reactividad.
- Validar el uso de modelos de adsorción (como Langmuir o BET) para la caracterización de superficies reales bajo condiciones de reacción.
- Desarrollar un modelo conceptual de sitio activo que explique la relación estructura-actividad en un sistema catalítico específico.

NOMENCLATURA Y SÍMBOLOS

Símbolo	Definición	Unidades SI
a	Actividad termodinámica	—
A	Área superficial específica	$m^2 \cdot kg^{-1}$ o $m^2 \cdot g^{-1}$
b	Coeficiente de adsorción de Langmuir	Pa^{-1} o bar^{-1}
d	Diámetro de partícula o poro	m
E_a	Energía de activación	$kJ \cdot mol^{-1}$
E_F	Energía de Fermi	eV
E_g	Brecha de banda prohibida (band gap)	eV
ΔH_{ads}	Entalpía de adsorción	$kJ \cdot mol^{-1}$
k_B	Constante de Boltzmann	$J \cdot K^{-1}$
k_{ads}, k_{des}	Constantes cinéticas de adsorción/desorción	s^{-1}
K_{ads}	Constante de equilibrio de adsorción	—
n_{ads}	Cantidad adsorbida por unidad de masa	$mol \cdot kg^{-1}$
p	Presión	Pa
p_{sat}	Presión de vapor saturado	Pa
r	Velocidad de reacción	$mol \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}$
R	Constante universal de los gases	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
S	Entropía	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
T	Temperatura absoluta	K
t	Tiempo	s

V_{ads}	Volumen de gas adsorbido en monocapa	$m^3 \cdot kg^{-1}$
V_p	Volumen de poro	$m^3 \cdot kg^{-1}$
W	Trabajo de función	eV
z	Número de coordinación superficial	—
α	Parámetro de interacción adsorbato-adsorbato	—
γ	Tensión superficial	$N \cdot m^{-1}$
ε	Porosidad	—
θ	Grado de recubrimiento superficial	— ($0 \leq \theta \leq 1$)
ν	Frecuencia de vibración	s^{-1}
ρ	Densidad	$kg \cdot m^{-3}$
σ	Sección transversal molecular	m^2
τ	Tortuosidad	—
Φ	Función de trabajo	eV
χ	Electronegatividad de Mulliken	eV

6.1 INTRODUCCIÓN Y PANORAMA INDUSTRIAL DE LA CATÁLISIS HETEROGÉNEA

Más del 80–90 % de los procesos químicos industriales emplean catalizadores heterogéneos debido a su facilidad de separación, estabilidad térmica y posibilidad de operación continua en reactores industriales. Comprender la física y química de las superficies sólidas resulta, por tanto, esencial para el diseño de procesos catalíticos modernos.

La catálisis constituye el pilar tecnológico de la industria química moderna. Aproximadamente el 90 % **de todos los procesos catalíticos industriales** emplean catalizadores sólidos en contacto con reactivos fluidos (gas o líquido), debido a las ventajas operacionales de separación, recuperación y estabilidad térmica que ofrecen los sistemas heterogéneos.

Tabla 10 Procesos catalíticos heterogéneos de mayor escala industrial

Proceso	Catalizador	Capacidad mundial (Mt/año)	Valor mercado (M USD/año)	Tendencia 2020-2030	Fuente
Síntesis de amoníaco (Haber-Bosch)	Fe_3O_4/K_2O-Al_2O_3	180	120,000	Crecimiento 1.5%/año	IFA (2023)
Craqueo catalítico (FCC)	Zeolita Y-USY, ZSM-5	800	350,000	Estable, bio-feeds creciendo	EIA (2023)

Reformación catalítica	Pt-Re/Al_2O_3-Cl	350	180,000	Declive leve, H_2 verde	UOP (2022)
Hidrotratamiento (HDS/HDN)	CoMo, NiMo/Al_2O_3	2,500	85,000	Crecimiento 2%/año (normas bajos azufre)	IEA (2023)
Oxidación de SO_2 a SO_3	V_2O_5-K_2SO_4/SiO_2	65	15,000	Estable	WSA (2022)
Síntesis de metanol	Cu/ZnO/Al_2O_3	110	40,000	Crecimiento 4%/año (MeOH como energético)	Methanol Institute (2023)
Descomposición de N_2O	Fe-ZSM-5	0.5	2,500	Crecimiento regulado (N_2O potencial GWP)	EPA (2023)

Nota.

- Capacidad mundial: producción anual de producto, no de catalizador
- Valor de mercado: estimación del valor del producto, no del catalizador
- Fuentes: International Fertilizer Association (IFA), U.S. Energy Information Administration (EIA), International Energy Agency (IEA), World Sulfuric Acid Council (WSA), U.S. Environmental Protection Agency (EPA)

La eficiencia de estos procesos depende críticamente de las **propiedades superficiales** del catalizador: estructura atómica, composición electrónica, defectos estructurales y dinámica de adsorción-reacción-desorción. A diferencia de la catálisis homogénea, donde el centro activo es una molécula bien definida, en la catálisis heterogénea existe una **distribución de sitios activos** con diferentes energías de adsorción y actividades catalíticas, lo que complica el diseño racional, pero permite la optimización mediante ingeniería de superficies.

6.2 ESTRUCTURA DE SUPERFICIES SÓLIDAS

Los átomos ubicados en la superficie sólida presentan coordinaciones atómicas incompletas respecto al interior del cristal, generando estados electrónicos energéticamente distintos que constituyen el origen fundamental de la actividad catalítica.

6.2.1 Superficies metálicas: modelos de estructura cristalina

Los metales de transición (grupos VIII, IB) constituyen los catalizadores más importantes para reacciones de hidrogenación, deshidrogenación e hidrogenólisis. Sus superficies se describen mediante la notación de **planos de Miller** (*hkl*), donde la reactividad catalítica depende fuertemente de la densidad atómica y número de coordinación superficial.

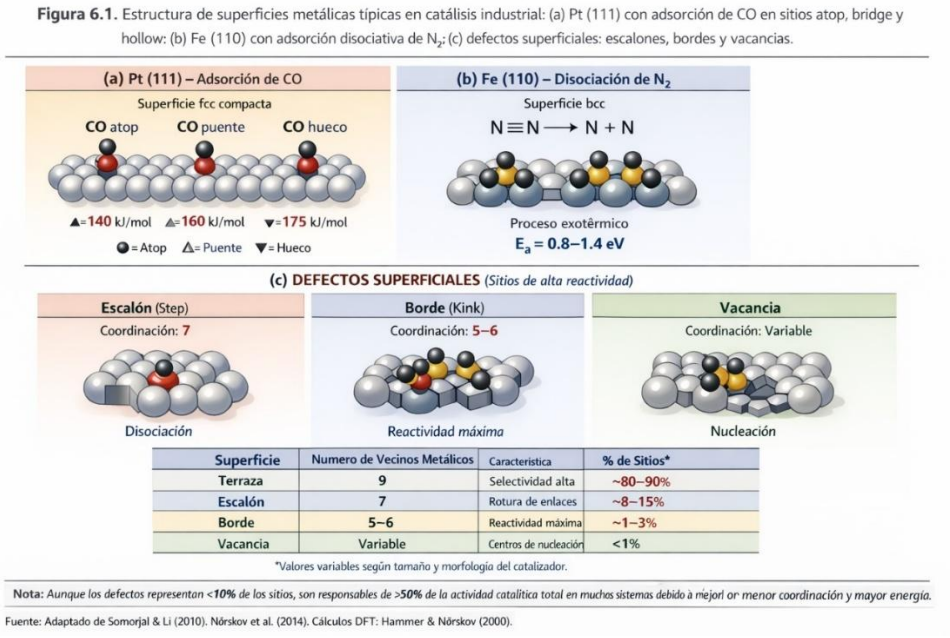
Tabla 11 Características de planos cristalográficos en metales FCC y BCC

Plano	Estructura	Densidad atómica (at·nm^{-2})	$z_{superficial}$	Ejemplo catalítico
(111)	FCC, compacto	17.0 (Pt)	9	Hidrogenación selectiva
(100)	FCC, cuadrado	13.2 (Pt)	8	Oxidación de CO
(110)	FCC, acanalado	9.3 (Pt)	7	Deshidrogenación
(110)	BCC	9.8 (Fe)	6	Síntesis de amoníaco
(0001)	HCP	17.4 (Co)	9	Fischer-Tropsch

Nota. Adaptado de: Somorjai & Li (2010); y Nørskov et al. (2014)

Figura 15 Estructura de superficies metálicas típicas en catálisis industrial

(a) Pt (111) con adsorción de CO en sitios atop, bridge y hollow; (b) Fe (110) con adsorción disociativa de N_2; (c) defectos superficiales: escalones, bordes y vacancias.



Nota: *Aunque los defectos representan <10% de los sitios superficiales, son* responsables de >50% de la actividad catalítica total debido a su menor coordinación y mayor energía de adsorción.

Fuente: Adaptado de Somorjai & Li (2010), Nørskov et al. (2014). Cálculos DFT: Hammer & Nørskov (2000).

Panel (a): Superficie Pt (111) - estructura fcc compacta

- Vista superior con átomos de Pt en plano (111) mostrando sitios de alta simetría
- Sitios de adsorción marcados: atop (1 coordinación), bridge (2), hollow fcc (3), hollow hcp (3)
- Vector de superficie unitaria indicado
- Inserción: estructura lateral mostrando coordinación de 9 vecinos

Panel (b): Superficie Fe (110) - estructura bcc

- Vista mostrando plano (110) con sitios de disociación de N_2
- Coordinación superficial: 6-7 vecinos
- Indicación de direcciones de alta densidad electrónica

Panel (c): Defectos superficiales - sitios de alta reactividad

- Esquema tridimensional de: terraza (coord. 9), escalón [step, coord. 6-7], borde [kink, coord. 4-6], vacancia
- Porcentaje típico de cada sitio en catalizadores reales: ~90% terrazas, ~9% escalones, ~1% bordes/vacancias
- **Nota crítica**: Aunque los defectos son <10% de sitios, contribuyen >50% de la actividad total debido a mayor energía de adsorción

Panel (d): Comparación de energías de adsorción

- Se muestra Δ*H*ads de CO en diferentes sitios de Pt (111)
- atop: -120 kJ/mol, bridge: -145 kJ/mol, hollow: -155 kJ/mol

La presencia de **defectos estructurales** —escalones (steps), bordes (edges), esquinas (kinks) y vacancias— incrementa significativamente la reactividad. Estos sitios presentan números de coordinación menores (z = 4–7), lo que resulta en:

- Mayores energías de adsorción (Δ*H*<sub> más exotérmico)
- Menores barreras de activación para disociación
- Mayor susceptibilidad al envenenamiento

Ejemplo 6.1. Efecto de defectos en la disociación de N_2 sobre hierro

La síntesis de amoníaco requiere la disociación del enlace N≡N (941 kJ·mol⁻¹). Cálculos de DFT demuestran:

Sitio	E_{ads} (N_2) (kJ·mol⁻¹)	E_a disociación (kJ·mol⁻¹)	Actividad relativa
Fe (110) plano	-45	120	1
Fe (111)	-65	85	15
Escalón Fe (211)	-95	45	450
Vacancia en Fe (110)	-110	30	2 800

Fuente: Adaptado de Honkala et al., Science 2005.

6.2.2 Estructura electrónica y teoría de bandas

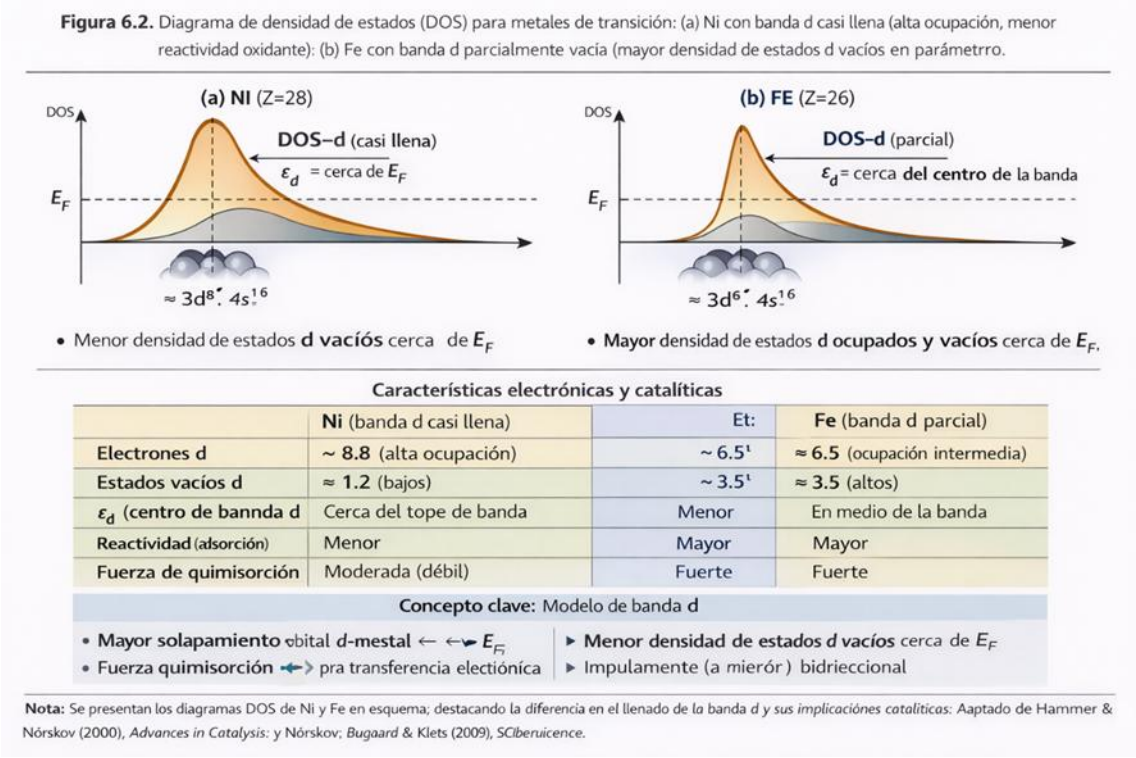
La descripción de la reactividad de metales requiere el concepto de **estructura de bandas electrónicas**. En el modelo de electrón casi libre:

- La **banda de valencia** (s, d) contiene los electrones de enlace metálico
- La **banda de conducción** permite la movilidad electrónica
- El **nivel de Fermi** (*E*<sub>) separa estados ocupados y vacíos

Para metales de transición, la **banda d** es crucial: su ancho, posición respecto a *E*<sub>, y ocupación determinan la capacidad de **retrodonación** (back-donation) hacia orbitales antienlaces de adsorbatos.

Figura 16 Diagrama de densidad de estados (DOS) para metales de transición

(a) Ni con banda d casi llena (alta ocupación, menor reactividad oxidante); (b) Fe con banda d parcialmente vacía (mayor densidad de estados d vacíos en parámetro).



Nota. Se presentan los diagramas DOS de Ni y Fe en esquema, destacando la diferencia en el llenado de la banda d y sus implicaciones catalíticas. Adaptado de Hammer & Nørskov (2000), *Advances in Catalysis*; y Nørskov, Bligaard & Kleis (2009), *Science*

El Ni presenta una banda d de alta ocupación con el nivel de Fermi situado cerca del borde superior de la banda, lo que reduce la densidad de estados d vacíos disponibles para aceptar electrones del adsorbato. En contraste, Fe posee una banda d parcialmente ocupada con el nivel de Fermi cercano al centro de la banda, proporcionando tanto estados ocupados como vacíos que favorecen interacciones metal-adsorbato fuertes.

6.2.3 Óxidos semiconductores: n-type y p-type

Los óxidos semiconductores (TiO_2, ZnO, Fe_2O_3, V_2O_5, CeO_2) son catalizadores fundamentales para oxidaciones parciales, fotocatálisis y reacciones de descomposición. Su estructura electrónica se caracteriza por:

- Banda de valencia (VB): principalmente O 2p
- Banda de conducción (CB): metal nd o (n+1) s
- **Brecha prohibida (E_g)**: 1.5–3.5 eV tipicamente

Tabla 12 *Propiedades electrónicas de óxidos semiconductores catalíticos*

Óxido	Estructura	E_g (eV)	Tipo	Aplicación principal
TiO_2 (anatasa)	Tetragonal	3.2	n	Fotocatálisis, oxidaciones
ZnO	Wurtzita	3.2	n	Deshidrogenación, sensores
Fe_2O_3 (hematita)	Rombohédrica	2.2	n	Oxidación CO, fotoelectrólisis
V_2O_5	Ortorrómbica	2.3	n	Oxidación SO_2, oxidaciones selectivas
CeO_2 (ceria)	Fluorita	3.0	n/p	Almacenamiento/liberación de oxígeno
Cu_2O	Cuprita	2.1	p	Oxidación parcial, celdas solares
NiO	Roca sal	3.5	p	Oxidación de CO, descomposición

Nota. Adaptado de: Pérez-Ramírez et al. (2008), Chemical Society Reviews; y Rodríguez et al. (2004), Topics in Catalysis

La **quimisorción** en óxidos semiconductores implica transferencia de carga:

- **Adsorción de donadores** (H_2, CO): aumentan la densidad de electrones en superficie, incrementan la conductividad en n-type
- **Adsorción de aceptores** (O_2, NO_2): disminuyen la densidad electrónica, aumentan la conductividad en p-type

6.3 TERMODINÁMICA DE LA ADSORCIÓN

La adsorción constituye el paso inicial y necesario para cualquier reacción catalítica heterogénea.

6.3.1 Clasificación de adsorción

La interacción adsorbato-superficie se clasifica según la naturaleza de los enlaces involucrados:

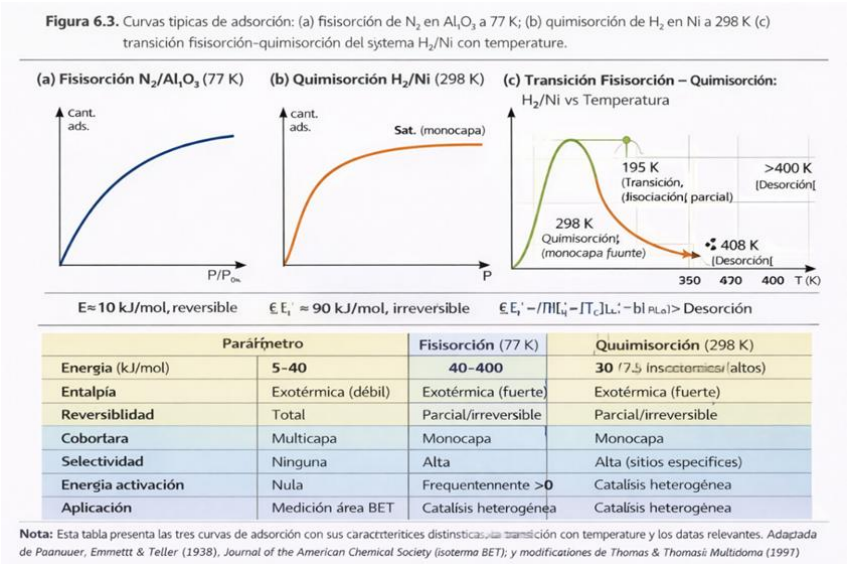
Tabla 13 Comparación adsorción física vs. química

Característica	Adsorción física (fisisorción)	Quimisorción
Interacción	Fuerzas de van der Waals	Enlaces químicos (covalente, iónico, metálico)
Entalpía	5–40 kJ·mol⁻¹	40–400 kJ·mol⁻¹
Especificidad	No específica	Altamente específica
Capas	Multicapa posible	Solo monocapa
Temperatura	Baja T favorece	Alta T favorece (activación)
Tiempo de equilibrio	Instantáneo	Puede ser lento (cinética activada)
Reversibilidad	Completamente reversible	A menudo irreversible o parcial
Distancia superficie-adsorbato	0.3–0.5 nm	0.1–0.3 nm

Nota: Adaptado de: IUPAC (2015), Pure and Applied Chemistry; y Adamson & Gast (1997), Physical Chemistry of Surfaces

Figura 17 Curvas típicas de adsorción

(a) fisisorción de N_2 en Al_2O_3 a 77 K; (b) quimisorción de H_2 en Ni a 298 K; (c) transición fisisorción-quimisorción del sistema H_2/Ni con temperatura.



Nota. Se presentan las tres curvas de adsorción con sus características distintivas, la transición con temperatura y los datos relevantes. Adaptada de Brunauer, Emmett & Teller (1938), *Journal of the American Chemical Society* (isoterma BET); y modificaciones de Thomas & Thomas (1997)

6.3.2 Isotermas de adsorción

La relación entre cantidad adsorbida y presión a temperatura constante se describe mediante **isotermas de adsorción**:

Isoterma de Langmuir (1918)

Para adsorción localizada en sitios equivalentes, sin interacciones laterales:

Sea θ la fracción de superficie ocupada y (1 − θ) la fracción libre.

Para una adsorción molecular reversible:

$A + * \rightleftharpoons A^*$

$k_{ads} P_A (1-\theta) = k_{des}\theta \rightarrow K = k_{ads} / k_{des} \rightarrow \theta = KP_A / 1+KP_A$

$\theta = n_s / n_{s,\infty} = K_{eq} \cdot p / 1+K_{eq} \cdot p = b \cdot p / 1+b \cdot p$

Donde $b = \exp(\Delta S/R) \cdot \exp(-\Delta H/RT)$

El modelo de Langmuir supone una **superficie ideal**:

- Sitios activos equivalentes energéticamente
- Monocapa de adsorbato
- Sin interacciones laterales adsorbato–adsorbato
- Adsorción localizada (sin movilidad lateral)

Estas condiciones son esenciales porque cualquier desviación (heterogeneidad, repulsión lateral, porosidad compleja) produce isotermas no-Langmuir.

Interpretación física

Régimen	Condición	Resultado
Baja presión	$KP \ll 1$	$\theta \approx KP \rightarrow$ adsorción lineal
Alta presión	$KP \gg 1$	$\theta \approx 1 \rightarrow$ saturación

Linearización para análisis experimental:

$p / n_s = 1 / K_{eq} \cdot n_{s,\infty} + p / n_{s,\infty}$

Modelo LHHW (Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson): Para una reacción A+B→C,

donde ambos reactivos se adsorben competitivamente, la expresión de velocidad si la reacción limitante ocurre entre especies adsorbidas es:

$r=k\theta_A\theta_B$

donde A y B compiten por los mismos sitios, el mecanismo típico es:

1. Adsorción de A
2. Adsorción de B
3. Reacción superficial (etapa limitante)
4. Desorción de C

$$-r_A = \frac{kK_AK_BP_AP_B}{(1 + K_AP_A + K_BP_B + K_CP_C)^2}$$

Significado del exponente en el denominador

El exponente no es arbitrario.

Representa el número de sitios activos involucrados en la etapa limitante.

Etapa limitante	Dependencia	Exponente
Reacción A* + B*	$\theta_A\ \theta_B$	2
Reacción A* + B(g)	θ_A	1
Adsorción A	θ*	1

Regla general:

Exponente=número de especies adsorbidas que participan en la etapa lenta

Esto proviene del hecho de que cada cobertura θ contiene el mismo denominador de Langmuir. Si el término cinético incluye $\theta_A\ \theta_B$, el denominador aparece multiplicado dos veces.

Interpretación física del denominador

$1+K_AP_A+K_BP_B+K_CP_C$

representa el balance total de ocupación de sitios:

- $1 \rightarrow$ sitios libres
- $K_AP_A \rightarrow$ sitios ocupados por A
- $K_BP_B \rightarrow$ sitios ocupados por B
- $K_CP_C \rightarrow$ bloqueo por producto

El denominador refleja competencia por sitios activos.

Idea conceptual unificadora

Langmuir describe equilibrio de adsorción

LHHW describe velocidad de reacción heterogénea

El LHHW se construye sustituyendo isotermas de Langmuir en la expresión cinética de la etapa limitante.

Isoterma de Temkin (1940)

Considera la heterogeneidad superficial con $\Delta H = \Delta H_o + \alpha \cdot \theta$:

$\theta = RT/\alpha \ln(K_0 \cdot p)$

Aplicable a quimisorción en metales con interacciones adsorbato-adsorbato.

Isoterma de Freundlich (empírica)

$n_s = k \cdot p^{1/n}$

Válida para adsorción en superficies heterogéneas con distribución exponencial de energías.

Isoterma BET (Brunauer-Emmett-Teller, 1938)

Supuestos teóricos:

1. Adsorción en múltiples capas sobre superficie homogénea
2. Primera capa con energía de adsorción E_1; capas subsecuentes con energía de condensación E_L

3. No hay interacciones laterales entre moléculas adsorbidas
4. Equilibrio dinámico entre adsorción y desorción en todas las capas

Extensión de Langmuir para **adsorción multicapa**:

$p/n_s(p_0-p) = (1/ n_{s,\infty}\cdot C) + ((C-1) / n_{s,\infty}\cdot C) \cdot p / p_0$ o

$$\frac{p}{v(p_0-p)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C-1}{v_m C}\frac{p}{p_0}$$

donde $C \approx \exp[(\Delta H_{ads,1} - \Delta H_{vap})/RT]$

$$v_m = \frac{1}{s+i} \qquad C = \frac{s}{i} + 1$$

$SBET = n_m N_A \sigma$

C < 20 indica adsorción débil y baja afinidad sólido-gas

Rango de validez experimental:

Parámetro	**Valor recomendado**	**Justificación**
***p*/*p*₀**	0.05 – 0.30	Linealidad de la isoterma; evitar condensación capilar (p/p_0>0.4) y regiones de baja precisión (p/p_0<0.05)
C	50 – 300	Indica adsorción fuerte; *C*<20 sugiere interacciones adsorbato-adsorbente significativas
Área superficial	> 1 m²/g	Límite de detección con N_2 a 77 K

Procedimiento de análisis:

1. Medir isoterma de adsorción de N_2 a 77.4 K
2. Construir gráfico $p/n_s(p_0-p)$ vs. p/p_0
3. Realizar ajuste lineal en rango $0.05 < p/p_0 < 0.30$
4. Determinar pendiente $((C-1) / n_{s,\infty}\cdot C)$ e intercepto $(1/ n_{s,\infty}\cdot C)$
5. Calcular: $n_{s,\infty} = 1/ s+i$, $C = (s / i) +1$ s = pendiente, i = intercepto
6. Área superficial: $SBET = (V_m N_A \sigma) / 22414$ σ_{N2}=0.162 nm² (área de sección transversal)

Limitaciones:

- No aplica a microporos (< 2 nm) donde el mecanismo de llenado es diferente (usar método DFT o HK/SF)

- Superficies heterogéneas pueden dar *C* no físico; verificar con isoterma de desorción
- Para $C>300$, la primera capa se completa a $p/p_0<0.05$ y el método pierde precisión

Tabla 14 Clasificación IUPAC de isotermas de adsorción

Tipo	Forma	Sistema típico	Información
I	Rectangular, saturación	Microporosos (zeolitas, carbón activo)	Adsorción en microporos, monocapa
II	Sigmoide, sin histéresis	No porosos, macroporosos	Multicapa, adsorción capilar
III	Cóncava hacia abajo	Interacción débil adsorbato-adsorbente	No porosos hidrofóbicos
IV	Sigmoide, con histéresis	Mesoporosos (2–50 nm)	Condensación capilar, poros cilíndricos
V	Cóncava, con histéresis	Mesoporosos, interacción débil	Similar a III pero con poros
VI	Escalonada	Adsorción en capas definidas	Grafito, sólidos cristalinos planos

Nota. Adaptada de Thommes et al. (2015), Pure and Applied Chemistry, 87(9-10), 1051-1069

Ejemplo 6.2. Análisis BET para determinación de área superficial

Datos: Adsorción de N_2 en γ-Al_2O_3 a 77 K

p/p_0	n_s (cm³ STP·g⁻¹)	$p/(n_s(p_0-p))$ (g/cm³)
0.05	45.2	0.00117
0.10	65.8	0.00169
0.15	78.5	0.00225
0.20	88.3	0.00283
0.25	96.1	0.00347
0.30	102.5	0.00420

Procedimiento:

1. Calcular $p/[n(p_0-p)]$ vs. p/p_0
2. Ajuste lineal en rango 0.05–0.30
3. Pendiente $s = (C-1)/(n\cdot C) = 0.01204$ g·cm⁻³
4. Intercepto $= 1/(n\cdot C) = 0.000495$ g·cm⁻³

Resultados:

- $n_m = 1/(\text{pendiente} + \text{intercepto}) =$ **79.78 cm³ STP·g⁻¹**
- $C = 1 + \text{pendiente/intercepto} =$ **25.34** (indica adsorción fuerte, isoterma tipo II)
- Área superficial: $A = n \cdot N \cdot \sigma/(V\cdot 10^{20}) =$ **347 m²·g⁻¹**

- d_p=5.2 nm

6.3.3 Calores de adsorción

La entalpía diferencial de adsorción se determina mediante:

Método isóstero: A recubrimiento constante:

$$(\partial \ln p / \partial T)_{ns} = -\Delta H_{ads} / RT^2$$

Método calorimétrico: Medición directa en calorímetro de adsorción:

$$Q_{integral} = \int_0^{ns} (-\Delta H_{ads})\, dn_s$$

Figura 18 *Variación del calor diferencial de adsorción con el grado de recubrimiento*

(a) superficie homogénea (ΔH constante); (b) superficie heterogénea con distribución de energías (decrecimiento de ΔH con θ); (c) presencia de interacciones laterales repulsivas.

Ejes:

- **Eje X:** Grado de recubrimiento (θ), de 0 a 1.0 (adimensional)
- **Eje Y:** Calor diferencial de adsorción (−ΔH<sub>), en kJ·mol⁻¹ (valores positivos hacia arriba, indicando energía liberada)

Interpretación física de regiones:

• Región I (q < 0.2): predominio de sitios de alta energía como defectos y bordes.

• Región II (0.2 < q < 0.8): adsorción en sitios de energía intermedia típicos de planos

cristalográficos.

• Región III (q > 0.8): dominio de interacciones adsorbato–adsorbato y disminución de energía

liberada.

Nota: El signo negativo en - ΔH_{ads} indica calor liberado. Valores mayores implican adsorción más

exotérmica.

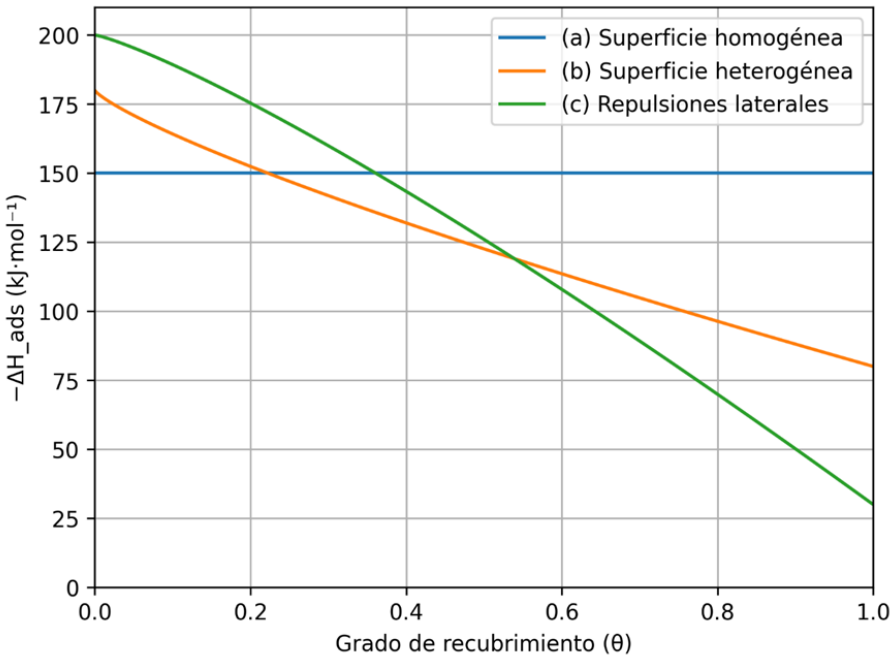
Descripción de curvas:

• (a) Superficie homogénea ideal: calor de adsorción constante debido a sitios equivalentes y

ausencia de interacciones laterales.

• (b) Superficie heterogénea: disminución progresiva de - ΔH_{ads} al ocuparse primero los sitios de mayor energía.

• (c) Superficie con repulsiones laterales: caída pronunciada del calor de adsorción al aumentar por interacciones adsorbato–adsorbato.



Nota. (a) Langmuir ideal: adsorción en sitios equivalentes sin interacciones; (b) Temkin: heterogeneidad exponencial de energías; (c) modelo con interacciones laterales repulsivas (Hill-de Boer). Adaptado de Somorjai & Li (2010) y Thomas & Thomas (2015).

6.4 CINÉTICA DE PROCESOS SUPERFICIALES

Las reacciones catalíticas heterogéneas pueden entenderse como secuencias de eventos elementales que ocurren sobre la superficie sólida, incluyendo adsorción, difusión superficial, reacción química y desorción de productos.

6.4.1 Mecanismos de adsorción y desorción

La cinética de adsorción química sigue generalmente la **ecuación de Elovich** para superficies heterogéneas:

$$d\theta/\mathrm{d}t = a \cdot \exp(-b\theta)$$

o la **ecuación de Bangham** para procesos difusionales:

$$\theta = k \cdot t^{1/m}$$

Para adsorción sin barrera de activación (fisisorción), la cinética está controlada por la **teoría del choque**:

$$r_{ads} = p / \sqrt{(2\pi m k_B T)} \cdot \sigma \cdot f(\theta) \cdot S_0$$

donde S_0 es el **coeficiente de sticking** (probabilidad de adsorción por choque).

6.4.2 Espectroscopia de desorción térmica (TPD)

La técnica de **Temperature Programmed Desorption (TPD)** permite caracterizar la distribución de energías de adsorción:

- El sólido saturado con adsorbato se calienta a velocidad constante $\beta = \mathrm{d}T/\mathrm{d}t$
- La desorción se monitoriza por espectrometría de masas o cromatografía

Para desorción de primer orden:

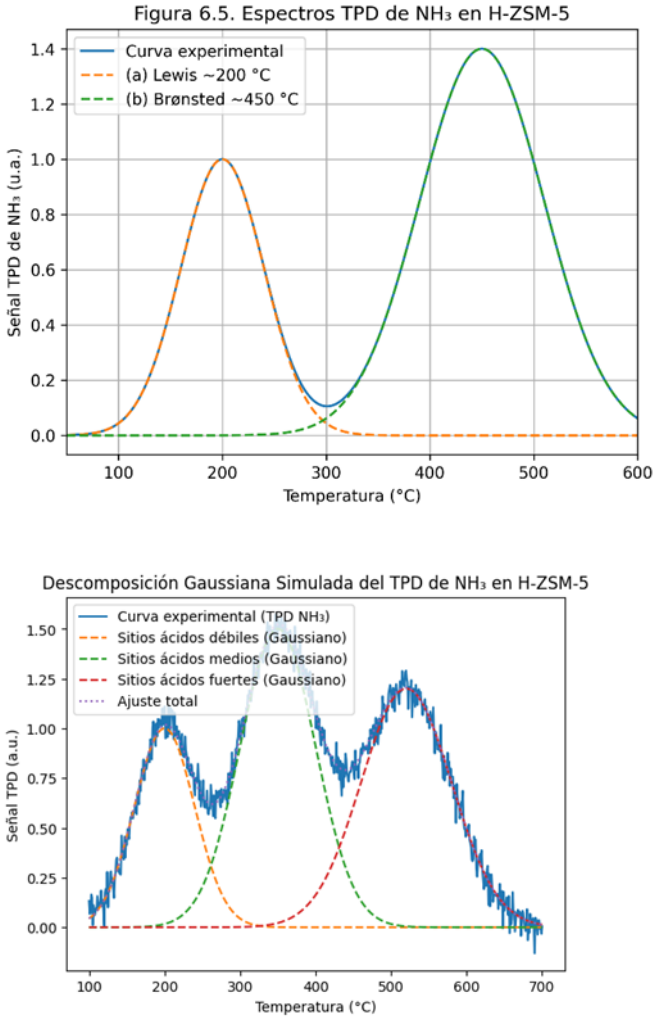
$$d\theta / \mathrm{d}t = -\nu \cdot \theta \cdot \exp(-E_{des}/RT)$$

El máximo de desorción T_m satisface:

$$E_{des} / RT_m^2 = \nu / \beta \cdot \exp(-E_{des} / RT_m)$$

Figura 19 Espectros TPD de NH_3 en zeolita H-ZSM-5

(a) pico a 200 °C (sitios ácidos de Lewis); (b) pico a 450 °C (sitios ácidos de Brønsted); (c) descomposición de la curva experimental mediante ajuste gaussiano.



Nota. Adaptado de: Corma (2003), Chemical Reviews; y Zecchina, Spoto & Bordiga (2005), Physicochemical Characterization of Zeolites

Espectros TPD de NH_3 en zeolita H-ZSM-5 con descomposición gaussiana, donde se muestra:

- Curva experimental TPD (NH_3) → señal total de desorción.
- Tres picos gaussianos asociados a:
  - Sitios ácidos débiles (~200 °C)
  - Sitios ácidos medios (~350 °C)
  - Sitios ácidos fuertes (~520 °C)

- Ajuste total = suma de contribuciones gaussianas.

En TPD-NH_3:

- El eje X representa la temperatura de desorción.
- El eje **Y** representa la cantidad de NH_3 liberado.
- Cada pico gaussiano corresponde a **familias de sitios ácidos** con distinta fuerza.

Región TPD	Tipo de acidez	Significado
Baja T	Débil	NH_3 adsorbido físicamente
Media T	Brønsted moderada	sitios catalíticos activos
Alta T	Fuerte	centros altamente ácidos

La descomposición gaussiana permite cuantificar:

- distribución de acidez,
- densidad de sitios,
- fuerza relativa de los centros activos.

6.4.3 Mecanismos de reacción superficial

Las reacciones catalíticas en superficies siguen mecanismos bien definidos:

Mecanismo Langmuir-Hinshelwood (L-H) Ambos reactivos adsorbidos migran y reaccionan:

$$A_{(g)} + * \rightleftharpoons A^*$$

$$B_{(g)} + * \rightleftharpoons B^*$$

$$A^* + B^* \xrightarrow{k_r} C^* + D^*$$

$$C^* \rightleftharpoons C_{(g)} + *$$

$$D^* \rightleftharpoons D_{(g)} + *$$

Velocidad: $r = k_r \cdot K_A \cdot K_B \cdot p_A \cdot p_B \,/\, (1 + K_A \cdot p_A + K_B \cdot p_B + K_C \cdot p_C + K_D \cdot p_D)^2$

Mecanismo Eley-Rideal (E-R) Un reactivo adsorbido reacciona con otro desde la fase gas:

$$A* + B(g) \; kr \; C* + D(g)$$

Velocidad: $r = k_r \cdot K_A \cdot p_A \cdot p_B / 1 + K_A \cdot p_A + K_C \cdot p_C$

Mecanismo de Mars-van Krevelen Redox superficial con participación de la red del óxido:

$$R_{(g)} + O_{lattice} \rightarrow P_{(g)} + \square_O$$

$$\square_O + 1/2\ O_{2(g)} \rightarrow O_{lattice}$$

Aplicable a oxidaciones parciales sobre óxidos metálicos.

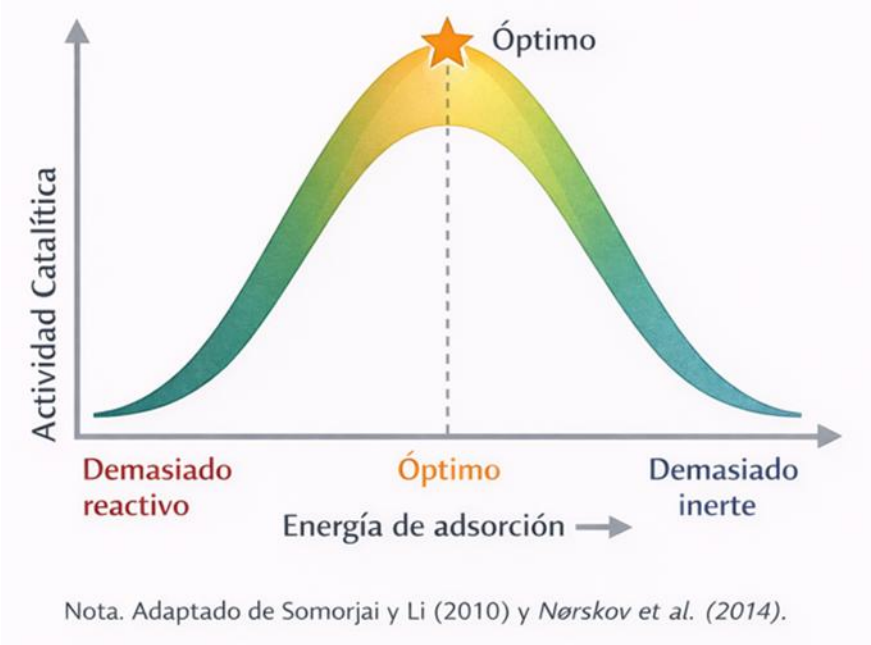
6.5 RELACIÓN ESTRUCTURA – ACTIVIDAD - SELECTIVIDAD (SAR)

El objetivo último de la catálisis moderna consiste en diseñar catalizadores a partir del conocimiento fundamental de la relación entre estructura superficial y desempeño catalítico.

6.5.1 Volcanes catalíticos

La actividad catalítica frecuentemente presenta una **dependencia tipo volcán** con la energía de adsorción del intermediario clave:

Figura 20 Volcanes catalíticos



Nota. Adaptado de Somorjai y Li (2010) y *Nørskov et al. (2014).*

Figura 22 Curvas volcánicas para la hidrogenación de etileno sobre metales de transición

(a) actividad vs. energía de adsorción de hidrógeno; (b) actividad vs. energía de adsorción de etileno.

El máximo de actividad aparece cerca de Pd, con Pt ligeramente desplazado hacia adsorción más débil, en concordancia con el principio de Sabatier.

La **escala de reactividad** permite predecir actividad relativa:

Metal	Tendencia Eads(H)	Actividad	Interpretación
Ni	Muy fuerte	Alta–limitada	Sobreadsorción de H
Pd	Óptima	Máxima	Balance adsorción–desorción
Pt	Casi óptima	Muy alta	Alta selectividad
Cu	Débil	Moderada–baja	Baja activación H_2
Ag	Muy débil	Baja	Adsorción insuficiente
Au	Extremadamente débil	Nula	No disocia H_2

Nota. Adaptado de Balandin (1969), *Advances in Catalysis*; y refinada por Nørskov et al. (2009), *Nature Materials*

6.5.2 Efectos de estructura y requerimientos

La **selectividad** depende críticamente de la geometría superficial:

Efecto de estructura (structure-sensitive reactions):

- Hidrogenólisis de C–C en alcanos: requiere sitios de baja coordinación (escalones)
- Síntesis de amoníaco: favorecida por planos Fe (111) y defectos
- Oxidación de CO en Pt: insensible a estructura (sitios atop suficientes)

Efecto de requerimiento (ensemble effect):

- Reacciones que requieren múltiples átomos adyacentes (ensembles)
- Hidrogenación de benceno: requiere ensembles de 3–7 átomos Pt
- Deshidrogenación de ciclohexano: inhibida por aditivos que bloquean ensembles (S, Pb)

Efecto ligante (electronic effect):

- Modificación electrónica por aleación o aditivos
- Pt-Sn/Al_2O_3: Sn reduce adsorción de coque, mejora selectividad en reformación

6.6 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS DE CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL

Tabla 15 Técnicas espectroscópicas para análisis de superficies catalíticas

Técnica	Principio	Información	Profundidad	Resolución
LEED	Difracción de electrones de baja energía	Estructura cristalina superficial	0.5–1 nm	0.1 nm
XPS/ESCA	Fotoelectrones por rayos X	Composición elemental, estados de oxidación	2–5 nm	0.1 eV
UPS	Fotoelectrones por UV	Estados de valencia, función de trabajo	0.5–2 nm	0.01 eV
AES	Electrones Auger	Composición elemental ($Z \geq 3$)	0.5–3 nm	10 nm lateral
HREELS	Pérdida de energía de electrones	Vibraciones superficiales, fonones	0.5 nm	1 meV
IRAS/RAIRS	Absorción infrarroja en reflexión	Especies adsorbidas, enlaces químicos	Monocapa	1 cm^{-1}
SFG	Generación de frecuencia suma	Vibraciones en interfase gas-sólido	Monocapa	1 cm^{-1}
STM	Tunelamiento de electrones	Topografía atómica, estados electrónicos	0.1 nm	0.01 nm
AFM	Fuerzas atómicas	Topografía, propiedades mecánicas	0.1 nm	0.1 nm
TPD/TPR/TPO	Desorción/reducción/oxidación programada	Energías de adsorción,	Toda la muestra	1 K

	reducibilidad

Nota. Adaptada de Vickerman & Gilmore (2009); y Woodruff & Delchar (1994), Modern Techniques of Surface Science

6.7 LA SUPERFICIE CATALÍTICA COMO SISTEMA DINÁMICO

Las superficies catalíticas no constituyen estructuras estáticas durante la reacción. Bajo condiciones operativas reales, el catalizador experimenta reconstrucciones superficiales, cambios de estado de oxidación y variaciones en la cobertura adsorbida que modifican continuamente la naturaleza de los sitios activos. Esta visión dinámica de la catálisis heterogénea representa uno de los avances conceptuales más importantes de la ciencia catalítica moderna y explica por qué la caracterización in situ y operando resulta esencial para comprender el desempeño catalítico industrial.

6.8 EJEMPLOS

Ejemplo 6.3. Cálculo de parámetros cinéticos de adsorción

Un catalizador de Ni/Al_2O_3 se estudia mediante adsorción de H_2 a 298 K. Los datos isotérmicos son:

p_{H_2} (Pa)	n_s (µmol·g⁻¹)
1 000	12.5
2 000	21.8
5 000	38.2
10 000	52.6
20 000	64.3
50 000	76.8

Solución:

Ajuste a isoterma de Langmuir mediante Linearización:

p (Pa)	p/n_s (Pa·g·µmol⁻¹)
1 000	80.0
2 000	91.7
5 000	130.9
10 000	190.1
20 000	311.0
50 000	651.0

Regresión lineal: p/n<sub> = 12.8 + 0.0127·p

Por tanto:

- $1/n = 0.0127 \rightarrow n =$ **78.7 µmol·g⁻¹**
- $1/(K \cdot n) = 12.8 \rightarrow K =$ **9.9×10⁻⁴ Pa⁻¹ = 0.99 bar⁻¹**

Dispersión de Ni (asumiendo H/Ni<sub> = 1):

- n = 78.7 µmol·g⁻¹
- Para 10 % Ni en catalizador: n<sub> = 1 706 µmol·g⁻¹
- Dispersión = 4.6 %
- Diámetro medio de partícula ≈ 22 nm (asumiendo esferas)

Ejemplo 6.4. Diseño de experimento TPD

Se desea caracterizar la acidez de una zeolita H-ZSM-5 mediante TPD de NH_3. Determinar: (a) Rango de temperatura apropiado (b) Velocidad de calentamiento óptima (c) Interpretación de resultados esperados

Solución:

(a) Rango de temperatura:

- NH_3 fisisorbida: desorción < 150 °C
- Sitios ácidos de Lewis (Al coordinativamente insaturado): 150–300 °C
- Sitios ácidos de Brønsted (puentes Si-OH-Al): 350–550 °C
- Descomposición de zeolita: > 600 °C

Rango seleccionado: 100–600 °C

(b) Velocidad de calentamiento:

- β = 5–10 °C·min⁻¹: buena resolución, mínima distorsión térmica
- β > 20 °C·min⁻¹: picos desplazados a T más altas, menor resolución

Selección: β = 10 °C·min⁻¹

(c) Interpretación:

- Área bajo curva total → acidez total (mmol $NH_3 \cdot g^{-1}$)
- Desconvolución gaussiana → distribución de fuerza ácida
- Relación áreas pico alto/bajo → ratio Brønsted/Lewis

6.9 PROBLEMAS PROPUESTOS

6.9.1 Los siguientes datos corresponden a la adsorción de CO en Pt/Al_2O_3 a 273 K:

p_{CO} (mbar)	10	25	50	100	200	400
n (µmol·g⁻¹)	8.5	18.2	28.6	40.0	51.3	61.5

Determine: (a) capacidad de monocapa, (b) constante de equilibrio de Langmuir, (c) entalpía de adsorción si a 323 K *K*<sub> se reduce a la mitad.

6.9.2 Una superficie de Ni (111) presenta sitios atop, bridge y hollow con energías de adsorción de CO de -120, -145 y -155 $kJ \cdot mol^{-1}$, respectivamente. A 300 K, ¿qué fracción de CO ocupa cada sitio? Asuma entropías de adsorción similares.

6.9.3 En un experimento TPD de H_2 de una superficie de Pd, se observan picos a 350 K y 450 K con áreas 3:1. Asumiendo desorción de segundo orden con $\nu = 10^{13}\ s^{-1}$, calcule las energías de desorción correspondientes ($\beta = 10\ K \cdot min^{-1}$).

6.9.4 Discuta por qué la oxidación de SO_2 a SO_3 sobre V_2O_5 sigue un mecanismo de Mars-van Krevelen, mientras que la oxidación de CO en Pt sigue Langmuir-Hinshelwood. ¿Qué implicaciones tiene esto para el diseño de catalizadores?

6.9.5 La figura muestra curvas de actividad para la hidrogenación de etileno sobre metales del grupo 10. Construya una curva volcánica cualitativa y explique la posición de Ni, Pd y Pt.

6.9.6 Un catalizador de hierro para la síntesis de amoníaco muestra un volumen de monocapa (V_m) de 25 cm^3/g (STP) en una prueba de quimisorción de N_2. Si cada molécula de nitrógeno ocupa 0.162 nm^2, calcule el área superficial específica (S_{BET}) y discuta si este valor es típico para un metal soportado o masivo.

6.10 NOMENCLATURA DEL CAPÍTULO

Símbolo	Definición
a	Actividad termodinámica
A	Área superficial específica
b	Coeficiente de adsorción de Langmuir
C	Constante BET
d	Diámetro

E_a	Energía de activación
E_F	Energía de Fermi
E_g	Brecha de banda prohibida
ΔG	Cambio de Energía libre de Gibbs
ΔH_{ads}	Cambio de Entalpía de adsorción
K	Constante de equilibrio
n	Orden de reacción, cantidad adsorbida
n_m	Capacidad de monocapa
p	Presión
p_{sat}	Presión de vapor saturado
r	Velocidad de reacción
S_c	Coeficiente de sticking
T	Temperatura
$T_{des, máx}$	Temperatura máxima de desorción
V_m	Volumen de monocapa
β	Velocidad de calentamiento
θ	Grado de recubrimiento
ν	Frecuencia de intento
σ	Sección transversal molecular
τ	Tortuosidad

6.11. BIBLIOGRAFÍA

- **Bartholomew, C. H., & Farrauto, R. J. (2021).** *Fundamentals of industrial catalytic processes* (3.ª ed.). Wiley. https://doi.org/10.1002/9781119437782
- **Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938).** Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, *60*(2), 309–319. https://doi.org/10.1021/ja01269a023
- **Chorkendorff, I., & Niemantsverdriet, J. W. (2017).** *Concepts of modern catalysis and kinetics* (3.ª ed.). Wiley-VCH. https://doi.org/10.1002/9783527804886
- **Hammer, B., & Nørskov, J. K. (2000).** Theoretical surface science and catalysis—calculations and concepts. *Advances in Catalysis*, *45*, 71–129. https://doi.org/10.1016/S0360-0564(02)45013-4
- **Honkala, K., Hellman, A., Remediakis, I. N., Logadottir, A., Carlsson, A., Dahl, S., ... & Nørskov, J. K. (2005).** Ammonia synthesis from first-principles calculations. *Science*, *307*(5709), 555–558. https://doi.org/10.1126/science.1106435
- **IUPAC. (2015).** *Compendium of chemical terminology* (Gold Book, 2.1.0). https://doi.org/10.1351/goldbook
- **Langmuir, I. (1918).** The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, *40*(9), 1361–1403. https://doi.org/10.1021/ja02242a004
- **Li, X., et al. (2024).** Recent advances in photocatalytic CO2 reduction: From mechanism to solar fuels. Advanced Materials, 36(1), 2300500.
- **Masel, R. I. (1996).** *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*. Wiley. https://doi.org/10.1002/9780470121283

- **Nørskov, J. K., et al. (2014).** Fundamental Concepts in Heterogeneous Catalysis. Wiley. (Este libro es la base moderna para sustituir textos de los 80).
- **Somorjai, G. A., & Li, Y. (2010).** *Introduction to surface chemistry and catalysis* (2.ª ed.). Wiley. https://doi.org/10.1002/9780470508238
- **Thomas, J. M., & Thomas, W. J. (2015).** *Principles and practice of heterogeneous catalysis* (2.ª ed.). Wiley-VCH. https://doi.org/10.1002/9783527695263

Lecturas adicionales recomendadas

Nivel Intermedio

- **Ertl, G. (2008).** Reactions at solid surfaces. Wiley.
- **Rotermund, H. H. (2015).** *Imaging of catalytic reactions*. Springer.

Nivel Avanzado

- **Greeley, J., & Mavrikakis, M. (2004).** Alloy catalysts designed from first principles. *Nature Materials*, *3*(11), 810–815. https://doi.org/10.1038/nmat1223
- Nørskov, J. K., Studt, F., Abild-Pedersen, F., & Bligaard, T. (2014). *Fundamental concepts in heterogeneous catalysis*. Wiley-VCH.

CAPÍTULO 7

CINÉTICA Y MECANISMOS DE REACCIÓN

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al finalizar este capítulo, el estudiante será capaz de:

- Enumerar las etapas elementales que componen una reacción catalítica heterogénea (adsorción, reacción superficial, desorción).
- Describir la jerarquía de modelos cinéticos, desde empíricos hasta modelos basados en primeros principios.
- Derivar expresiones cinéticas de Langmuir-Hinshelwood y Eley-Rideal para diferentes mecanismos de reacción propuestos.
- Determinar la etapa limitante de la velocidad mediante el análisis de datos experimentales de velocidad de reacción.
- Validar un modelo cinético propuesto frente a datos experimentales utilizando criterios estadísticos y de ajuste físico.
- Proponer un mecanismo de reacción detallado que explique comportamientos cinéticos anómalos observados en laboratorio.

NOMENCLATURA Y SÍMBOLOS

Símbolo	Definición	Unidades SI
r	Velocidad de reacción	mol/(kg_{cat}·s)
r'	Velocidad específica	mol/(m^2·s)
k	Constante de velocidad	variable
K_i	Constante de equilibrio de adsorción	Pa^{-1} o atm^{-1}
E_a	Energía de activación	J/mol
A	Factor pre-exponencial	variable
ΔH_{ads}	Calor de adsorción	J/mol
θ	Grado de cobertura superficial	adimensional
TOF	Turnover frequency	s^{-1}
X	Conversión fraccional	adimensional
W/F	Tiempo espacial (peso/Flujo)	kg_cat·s/mol

7.1 INTRODUCCIÓN.

La cinética como puente entre la molécula y el reactor

La cinética catalítica constituye el vínculo fundamental entre la descripción molecular de los mecanismos de reacción y el comportamiento macroscópico de los reactores industriales. Mientras los capítulos anteriores analizaron la naturaleza de los sitios activos y los fenómenos superficiales, el presente capítulo traduce dicha información en modelos matemáticos capaces de predecir conversión, selectividad y productividad a escala de proceso.

La cinética de reacciones catalíticas constituye el fundamento cuantitativo para el diseño, optimización y escalado de procesos industriales. Mientras que la termodinámica define los límites de conversión posibles, la cinética determina las velocidades a las que estas transformaciones ocurren y las selectividades hacia productos deseados.

En catálisis heterogénea, la complejidad aumenta debido a la interacción de múltiples fenómenos: transporte de masa externo e interno, adsorción química, reacción superficial y desorción. Este capítulo establece las bases teóricas y prácticas para modelar estos procesos desde la escala molecular hasta la escala del reactor industrial.

7.1.1 Jerarquía de modelos cinéticos

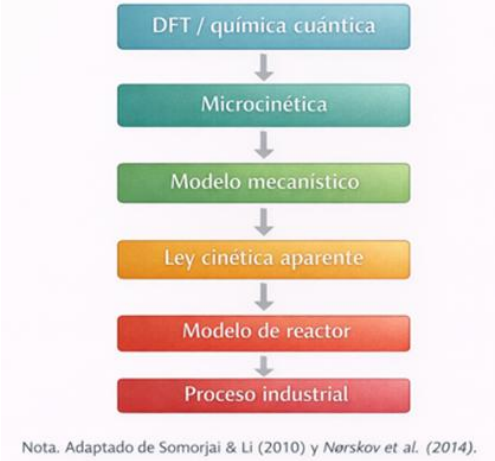
Tabla 16 *Jerarquía de modelos cinéticos en catálisis heterogénea*

Los modelos cinéticos en catálisis se organizan en una jerarquía de complejidad creciente:

Nivel	Descripción	Aplicación
Empírico	Ley de potencias, orden de reacción	Diseño preliminar
Semi-empírico	L-H, E-R con parámetros ajustados	Diseño de reactor
Fundamental	Microcinética con DFT + kMC	Descubrimiento de catalizadores

Nota. Adaptada de Dumesic et al. (1993); y Mears (1971), Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development

Figura 21 Jerarquía de modelos cinéticos



Nota. Adaptado de Somorjai & Li (2010) y *Nørskov et al. (2014).*

7.2 FUNDAMENTOS DE CINÉTICA CATALÍTICA

Toda ley cinética representa una simplificación observable de un conjunto complejo de eventos moleculares elementales.

7.2.1 Definiciones fundamentales

Velocidad de reacción (r): Cambio de concentración de especie i por unidad de tiempo y volumen (o masa de catalizador):

$$r_i = \pm dn_i / (m_{cat} \cdot dt) \; [mol/ (kg_{cat} \cdot s)]$$

Velocidad específica (r'): Referida a la superficie activa del catalizador:

$$r' = r / S_{activa} \; [mol/ (m^2 \cdot s)]$$

7.2.2 Ley de velocidad y orden de reacción

Para una reacción genérica A → B, la ley de velocidad empírica se expresa como:

$$r = k \cdot c_A^n$$

donde k es la constante de velocidad y n el orden de reacción respecto a A.

El orden de reacción puede diferir del orden molecular (estequiométrico) debido al mecanismo de reacción. La Tabla 7.2 resume las formas cinéticas más comunes:

Tabla 17 Formas cinéticas comunes en catálisis heterogénea

Orden	Ecuación	Unidades de k
Cero	$r = k$	$mol/(kg_{cat} \cdot s)$
Primero	$r = k \cdot c_A$	$m^3/(kg_{cat} \cdot s)$
Segundo	$r = k \cdot c_A^2$	$m^6/(mol \cdot kg_{cat} \cdot s)$
Langmuir-Hinshelwood	$r = k \cdot K \cdot p/(1+K \cdot p)$	variable
Mars-van Krevelen	$r = k_{red} \cdot k_{ox}/(k_{red}+k_{ox})$	variable

Nota. Adaptada de Fogler (2016); y Levenspiel (1999)

7.3 MECANISMOS DE REACCIÓN SUPERFICIAL

Los mecanismos catalíticos describen secuencias de pasos elementales cuya combinación da origen a las expresiones cinéticas observadas experimentalmente.

Los mecanismos de reacción en superficies catalíticas pueden clasificarse en tres categorías principales, según la naturaleza de la interacción entre especies adsorbidas y moléculas de la fase fluida.

7.3.1 Mecanismo Langmuir-Hinshelwood (L-H)

En el mecanismo L-H, ambos reactivos se adsorben en la superficie y reaccionan entre sí. Es el mecanismo más común en catálisis heterogénea.

Etapas del mecanismo L-H para $A + B \rightarrow C$:

$A + * \rightleftharpoons A^*$ (adsorción de A)

$B + * \rightleftharpoons B^*$ (adsorción de B)

$A^* + B^* \rightarrow C^* + *$ (reacción superficial, etapa lenta)

$C^* \rightleftharpoons C + *$ (desorción de C)

Asumiendo que la reacción superficial es la etapa limitante y que los equilibrios de adsorción están establecidos, la velocidad de reacción se expresa como:

$$r = (k \cdot K_A \cdot K_B \cdot p_A \cdot p_B) / (1 + K_A \cdot p_A + K_B \cdot p_B + K_C \cdot p_C)^2$$

7.3.2 Mecanismo Eley-Rideal (E-R)

En el mecanismo E-R, un reactivo adsorbido reacciona directamente con un reactivo de la fase gas. Es común en reacciones donde un reactivo es fuertemente adsorbido y el otro lo es débilmente.

Etapas del mecanismo E-R:

$A + * \rightleftharpoons A^*$ (adsorción de A)

$A^* + B(g) \rightarrow C^*$ (reacción superficial)

$C^* \rightleftharpoons C + *$ (desorción)

La ley de velocidad resultante es:

$$r = (k \cdot K_A \cdot p_A \cdot p_B) / (1 + K_A \cdot p_A + K_C \cdot p_C)$$

7.3.3 MECANISMO MARS-VAN KREVELEN (MVK)

El mecanismo MvK opera en óxidos redox donde el catalizador participa activamente en la reacción, siendo reducido por el reactivo y reoxidado por otro agente (típicamente O_2).

Etapas del mecanismo MvK:

$A + Cat_{ox} \rightarrow B + Cat_{red}$ (reducción del catalizador)

$Cat_{red} + ½\ O_2 \rightarrow Cat_{ox}$ (reoxidación)

La velocidad global depende de ambas etapas:

$$1/r = 1/r_{red} + 1/r_{ox} = 1/ (k_{red} \cdot c_A) + 1/(k_{ox} \cdot c_{O_2})$$

Tabla 18 Comparación de mecanismos de reacción superficial

Mecanismo	Característica clave	Ejemplo industrial
Langmuir-Hinshelwood	Ambos reactivos adsorbidos	Hidrogenación de olefinas
Eley-Rideal	Un reactivo adsorbido	Oxidación de NH_3

Mars-van Krevelen	Catalizador redox activo	**Oxidación** parcial de propileno

Nota. Adaptada de: Hougen & Watson (1947), Chemical Process Principles; y Boudart & Djéga-Mariadassou (1984)

7.4 DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS

7.4.1 Método de Arrhenius

La dependencia de la constante de velocidad con la temperatura sigue la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \cdot \exp(-E_a / RT)$$

donde A es el factor pre-exponencial y E_a la energía de activación aparente.

La forma linealizada permite determinar E_a y A a partir de datos experimentales:

$$\ln(k) = \ln(A) - E_a/ (R \cdot T)$$

7.4.2 Adsorción y constantes de equilibrio

La constante de equilibrio de adsorción K_i se relaciona con el calor de adsorción mediante la ecuación de Van't Hoff:

$$K_i = K_0 \cdot \exp(-\Delta H_{ads} / RT)$$

Para reacciones catalíticas, la energía de activación aparente (E_a, app) puede relacionarse con la energía de activación intrínseca (E_a, int) y el calor de adsorción:

$$E_a, app = E_a, int + \alpha \cdot \Delta H_{ads}$$

donde α es un coeficiente que depende del mecanismo ($0 < \alpha < 1$).

7.5 MICROCINÉTICA: DE LA MOLÉCULA AL REACTOR

La modelación microcinética permite describir reacciones catalíticas mediante redes completas de pasos elementales derivados de cálculos teóricos o evidencia experimental, eliminando la necesidad de asumir órdenes de reacción empíricos.

La microcinética busca establecer correlaciones entre propiedades del catalizador a escala molecular y su actividad catalítica. Este enfoque, desarrollado por Dumesic y colaboradores, permite predecir actividades y selectividades basándose en descriptores calculados por métodos de química cuántica.

7.5.1 Descriptores cinéticos

Un descriptor es una propiedad del catalizador que correlaciona con la actividad. Los descriptores más comunes incluyen:

Tabla 19 Descriptores cinéticos para reacciones catalíticas importantes

Reacción	Descriptor	Interpretación física
HER	ΔG_H*	Energía de adsorción de H
OER/ORR	ΔG_O* - ΔG_OH*	Diferencia de energías de oxígeno
CO_2RR	Energía CO*	Fuerza de enlace CO adsorbido
Hidrogenación	d-band center	Posición del centro de banda d

Nota. Adaptada de Nørskov et al. (2009), Nature Materials; y Bligaard et al. (2004), Journal of Catalysis

Relaciones escalera (Scaling Relations)

Las relaciones escalera establecen correlaciones lineales entre energías de adsorción de diferentes especies en superficies metálicas:

$$\Delta E_{ads}(X) = \gamma \cdot \Delta E_{ads}(Y) + \xi$$

Estas relaciones permiten simplificar el espacio de parámetros y predecir actividades para catalizadores no estudiados experimentalmente.

Cinética Intrínseca vs Cinética Aparente

La velocidad observada en reactores industriales puede diferir significativamente de la cinética intrínseca debido a limitaciones difusionales, gradientes térmicos y fenómenos hidrodinámicos. La identificación del régimen cinético dominante constituye una etapa esencial para el diseño y escalamiento confiable de reactores catalíticos.

7.5.2 Construcción de modelos microcinéticos

La microcinética proporciona un marco fundamental para conectar cálculos de primeros principios con el diseño de reactores industriales. A diferencia de los modelos empíricos de Langmuir-Hinshelwood, los modelos microcinéticos no requieren ajustes de parámetros a datos experimentales; sus constantes cinéticas se derivan de la teoría del estado de transición (TST) basada en energías calculadas por DFT.

Procedimiento sistemático de construcción

Paso 1: Identificación de la red de reacción elemental

Para una reacción aparentemente simple como la síntesis de amoníaco, la red microcinética incluye:

Etapa	Reacción elemental	Tipo
1	$N_2(g) + * \rightleftharpoons N_2*$	Adsorción molecular
2	$N_2* + * \rightleftharpoons 2N*$	Disociación
3	$H_2(g) + * \rightleftharpoons H_2*$	Adsorción molecular
4	$H_2* + * \rightleftharpoons 2H*$	Disociación
5	$N* + H* \rightleftharpoons NH* + *$	Hidrogenación
6	$NH* + H* \rightleftharpoons NH_2* + *$	Hidrogenación
7	$NH_2* + H* \rightleftharpoons NH_3* + *$	Hidrogenación
8	$NH_3* \rightleftharpoons NH_3(g) + *$	Desorción

Paso 2: Cálculo de constantes cinéticas por TST

Para cada etapa elemental, la constante de velocidad sigue:

$$k = (k_B T / h) (Q^{‡} / Q_{react} \exp(-RT E_a)$$

donde $Q^{‡}$ y Q_{react} son las funciones de partición del estado de transición y reactantes, respectivamente.

Paso 3: Resolución de las ecuaciones de balance

El sistema de ecuaciones diferenciales acopladas:

$$d\theta_i/dt = \sum_j \nu_{ij} r_j$$

se resuelve numéricamente hasta alcanzar el estado estacionario, donde $d\theta_i/dt=0$ para todos los intermediarios superficiales.

Aproximación del estado estacionario (AEES) vs. modelo completo

Enfoque	Supuesto	Aplicabilidad
AEES	$d\theta_{intermediarios}/dt \approx 0$	Redes con intermediarios de alta reactividad
Quasi-equilibrio	Etapas de adsorción/desorción en equilibrio	Cuando k_{ads}, $k_{des} \gg k_{reacción}$
Modelo completo	Sin aproximaciones	Validación general, transitorios

7.6 CINÉTICA DE SISTEMAS ENZIMÁTICOS Y BIOCATALÍTICOS

La biocatálisis, tratada extensamente en el Capítulo 10, requiere modelos cinéticos específicos debido a la naturaleza compleja de los enzimas: alta especificidad, inhibición por sustrato o producto, y desactivación por desnaturalización térmica.

7.6.1 Cinética de Michaelis-Menten

Para la reacción enzimática clásica:

$$E+S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_2} E+P$$

La velocidad inicial de reacción viene dada por:

$$r= r_{max}[S] / K_M+[S] = k_{cat}[E]_0[S] / K_M+[S]$$

Parámetros característicos:

Parámetro	Definición	Interpretación
$\mathbf{K_M= k_{-1}+k_2 / k_1}$	Constante de Michaelis	Concentración de sustrato a la mitad de r_{max}; inversamente proporcional a afinidad
$\mathbf{k_{cat}=k2}$	Constante catalítica	Máximo número de ciclos catalíticos por unidad de tiempo
$\mathbf{k_{cat}/K_M}$	Eficiencia catalítica específica	Criterio de catalytic perfection; límite difusional ~10^8-10^9 $M^{-1}s^{-1}$

7.6.2 Inhibición enzimática

Tabla 20 Tipos de inhibición enzimática y sus efectos cinéticos

Tipo	Mecanismo	Efecto en *KM*	Efecto en *rmax*	Ecuación modificada
Competitiva	I compite con S por el sitio activo	Aumenta	Sin cambio	$r= r_{max}[S] / (K_M (1+[I]/K_I) +[S])$
No competitiva	I se une a E y ES con igual afinidad	Sin cambio	Disminuye	$r= r_{max}[S] / (K_M +[S]) (1+[I]/K_I)$
Incompetitiva	I solo se une a ES	Disminuye	Disminuye	$r= r_{max}[S] / (K_M +[S](1+[I]/K_I))$
Sustrato	S en exceso inhibe (formación SES)	—	Óptimo en $[S]opt$	$r= r_{max}[S] / (K_M +[S]+[S]^2/K_{SS})$

Nota. Adaptado de principios clásicos de cinética enzimática y modelos de inhibición descritos en la literatura especializada en catálisis y bioquímica, incluyendo Biochemical Engineering Fundamentals (Bailey & Ollis, 1986) y Enzyme Kinetics (Cornish-Bowden, 2012). La formulación de las ecuaciones cinéticas corresponde a extensiones del modelo de Michaelis-Menten kinetics para distintos mecanismos de inhibición.

7.6.3 Modelos de desactivación enzimática

La estabilidad operacional es crítica en biocatálisis industrial. Los modelos de desactivación incluyen:

Modelo de primer orden: $d[E_{activo}] /dt =-k_d [E_{activo}] \Rightarrow [E](t) = [E]_0 exp(-k_d t)$

Modelo de desactivación por sustrato: $kd=k_{d0}+k_{d,\,S}[S]$

Factor de estabilidad (operational stability): $t_{1/2}= \ln 2 / k_d$

7.7 CINÉTICA EN FOTO Y ELECTROCATÁLISIS

7.7.1 Fundamentos de la fotocinética

La fotocatálisis heterogénea involucra procesos fotoquímicos que siguen cinéticas distintas a las reacciones térmicas. La eficiencia cuántica (Φ) y la tasa de generación de portadores son parámetros fundamentales.

Ecuación de velocidad en fotocatálisis:

Para la degradación de un contaminante orgánico siguiendo el modelo de Langmuir-Hinshelwood modificado:

$$r=(k_r K_{ads}[C] /1+K_{ads}[C]) \cdot (I^{\alpha} /I^{\alpha}+k_{rec}) \cdot \eta sep$$

donde:

- I: intensidad de irradiación
- α: orden fraccional típicamente 0.5-1.0
- k_{rec}: constante de recombinación electrón-hueco
- η_{sep}: eficiencia de separación de portadores

Dependencia con la intensidad de luz:

Régimen	Condición	Orden en I	Interpretación
Baja intensidad	$I \ll k_{rec}$	1.0	Recombinación despreciable
Intensidad intermedia	$I \sim k_{rec}$	0.5-1.0	Competencia generación-recombinación
Alta intensidad	$I \gg k_{rec}$	0.5	Recombinación dominante

7.7.2 Cinética electroquímica

En electrocatálisis, el potencial eléctrico modifica las energías de activación de manera controlable. La ecuación de Butler-Volmer describe la corriente faradaica:

$$j=j_0[\exp (\alpha_a nF\eta/RT) -\exp (-\alpha_c nF\eta /RT)]$$

Región de Tafel (sobrepotencial $\eta>50$ mV):

$$\eta=a+b \log |j|$$

donde la pendiente de Tafel $b= 2.303RT/\alpha nF$ proporciona información sobre el mecanismo de transferencia de carga.

Número de transferencia de masa vs. cinética:

El número de Damköhler electroquímico: $Da_E=k_{et}\delta / D$

- $Da_E \ll 1$: Control cinético
- $Da_E \gg 1$: Control por transferencia de masa

7.8 ANÁLISIS DE DATOS CINÉTICOS Y DISEÑO DE EXPERIMENTOS

7.8.1 Métodos de regresión y validación de modelos

Criterios estadísticos para selección de modelos:

Criterio	Fórmula	Interpretación
Suma de cuadrados residual	$SSR=\sum(yi-y\hat{}_i)^2$	Minimizar
Coeficiente de determinación	$R^2=1-SSR / SST$	Cercano a 1
R^2 ajustado	$R_{adj}^2=SSR/(n-p) / 1-SST/(n-1)$	Penaliza parámetros extras
Criterio de Akaike	$AIC=n \ln (SSR/n) +2p$	Minimizar
Validación cruzada	Q^2 (predicción)	> 0.5 aceptable

7.8.2 Diseño de experimentos (DoE) para cinética

Estrategia factorial fraccionada para determinación de órdenes parciales:

Para una ley de velocidad $r=k[A]^{nA}[B]^{nB}[C]^{nC}$:

Experimento	[A]	[B]	[C]	r_{obs}
1	$[A]_0$	$[B]_0$	$[C]_0$	r1
2	$2[A]_0$	$[B]_0$	$[C]_0$	r2
3	$[A]_0$	$2[B]_0$	$[C]_0$	r3
4	$[A]_0$	$[B]_0$	$2[C]_0$	r4

Los órdenes parciales se obtienen de: $n_A=\ln(r_2/r_1) /\ln 2$

7.9 IMPLICACIONES PARA EL DISEÑO DE REACTORES

La información cinética desarrollada en este capítulo se traduce directamente en ecuaciones de diseño de reactor. La selección del modelo cinético apropiado determina la confiabilidad del escalado.

Tabla 21 Relación entre modelo cinético y aplicación de reactor

Modelo cinético	Ecuación de diseño	Aplicación típica
Potencial (orden n)	$V= F_{A0}/ kC_{A0}^n \int_0^{XA} (1+\varepsilon_A X)^n/ (1-X)^n dX$	PFR, reacciones gas-fase
L-H con control superficial	$V= F_{A0}/kK_AK_B \int(1+\sum K_iP_i)^2/ P_AP_B dX$	Lecho fijo catalítico

MvK con redox lento	Requiere balance de oxígeno lattice	Oxidaciones parciales
Michaelis-Menten	CSTR: $V= F_{S0}X(K_M+[S]_0(1-X))/ k_{cat}[E][S]_0(1-X)$	Biorreactores

Nota. Elaborado a partir de modelos cinéticos y ecuaciones de diseño de reactores reportados en textos clásicos de ingeniería de reacciones químicas, como Elements of Chemical Reaction Engineering (Fogler, 2016) y Chemical Reaction Engineering (Levenspiel, 1999). Se incluyen modelos de tipo potencial, Langmuir-Hinshelwood y Michaelis-Menten aplicados a sistemas catalíticos heterogéneos y biológicos.

Cinética en reactores industriales

Reactor de lecho fijo (PFR)

Para un reactor de flujo pistón (PFR) con cinética de primer orden, el diseño se basa en:

$$W/F_{A0} = \int_0^X dX / (-r_A) = \int_0^X dX / (k \cdot c_{A0} \cdot (1-X))$$

Para gases ideales con expansión térmica ($\varepsilon \neq 0$):

$$W/F_{A0} = (1/(k \cdot c_{A0})) \cdot [(1+\varepsilon) \cdot \ln(1/(1-X)) - \varepsilon \cdot X]$$

Reactor de tanque agitado (CSTR)

El balance de masa para un CSTR isotérmico es:

$$W/F_{A0} = X / (-r_A)_{salida} = X / (k \cdot c_{A0} \cdot (1-X))$$

La comparación entre PFR y CSTR muestra que, para cinéticas de orden positivo, el PFR siempre requiere menor volumen de catalizador para la misma conversión.

Tabla 22 Comparación de ecuaciones de diseño para reactores catalíticos

Reactor	**Ecuación de diseño**	**Características**
PFR	$W/F = \int dX/(-r_A)$	Mayor conversión, gradientes axiales
CSTR	$W/F = X/(-r_A)$	Mezcla perfecta, menor conversión
Lecho fluidizado	Modelo de dos fases	Buena transferencia de calor

Nota. Adaptada de: Levenspiel (1999); y Froment & Bischoff (1990)

De la Cinética al Diseño de Procesos Catalíticos

La formulación adecuada de modelos cinéticos permite integrar información molecular, experimental e ingenieril para optimizar el desempeño de reactores catalíticos y procesos industriales completos.

7.10 EJEMPLOS RESUELTOS

Ejemplo 7.1. Determinación de parámetros cinéticos

Enunciado: La descomposición de N_2O sobre MnO_2 sigue una cinética de primer orden. Los siguientes datos de velocidad inicial se obtuvieron a diferentes temperaturas:

T (°C)	k (s^{-1})	Condiciones
350	0.012	p_{N_2O} = 0.5 atm
375	0.038	p_{N_2O} = 0.5 atm
400	0.115	p_{N_2O} = 0.5 atm
425	0.320	p_{N_2O} = 0.5 atm

Determinar: (a) la energía de activación, (b) el factor pre-exponencial, y (c) la constante de velocidad a 450 °C.

Solución:

(a) Aplicando la ecuación de Arrhenius linealizada: ln(k) = ln(A) - E_a/(R·T)

T (K)	1/T (K^{-1})	k (s^{-1})	ln(k)
623	0.001605	0.012	-4.423
648	0.001543	0.038	-3.270
673	0.001486	0.115	-2.163
698	0.001433	0.320	-1.139

De la regresión lineal: pendiente = $-E_a/R$ = -15600 K → E_a = 15600 × 8.314 = 129.7 kJ/mol

(b) Ordenada al origen = ln(A) = 18.5 → A = exp (18.5) = 1.08×10^8 s^{-1}

(c) k a 450 °C (T = 723 K):

$$k = A \cdot \exp(-Ea/RT) = 1.078\times10^8 \cdot \exp(-129\,700 / (8.314 \times 723))$$

$$k = 1.078\times10^{8} \cdot \exp(-21.57) = 1.078\times10^{8} \cdot 4.25\times10^{-10}$$

$$k = 0.0458\ s^{-1} \approx 0.046\ s^{-1}$$

Ejemplo 7.2. Discriminación de mecanismos

Enunciado: La oxidación de CO sobre Pt/Al_2O_3 se estudia a 200 °C. Los datos de velocidad inicial vs. presiones parciales son:

p_{CO} (atm)	p_{O_2} (atm)	r (mol/kg/s)	Nota
0.05	0.10	0.008	Bajo CO
0.10	0.10	0.012	Máximo
0.20	0.10	0.009	Inhibición
0.10	0.05	0.008	Orden O_2 ~0.5

Determinar si el mecanismo sigue L-H o E-R.

Solución:

Para mecanismo L-H con O_2 disociativo: $r \propto (p_{CO} \cdot p_{O_2}^{\circ\cdot5}) / (1 + K_{CO} \cdot p_{CO} + K_{O_2}^{\circ\cdot5} \cdot p_{O_2}^{\circ\cdot5})^2$

Para mecanismo E-R: $r \propto (p_{CO} \cdot p_{O_2}) / (1 + K_{CO} \cdot p_{CO})$

Análisis de los datos: Cuando p_{CO} aumenta a p_{O_2} constante, la velocidad pasa por un máximo, indicando inhibición por CO. Esto es característico del mecanismo L-H con CO fuertemente adsorbido.

El orden respecto a O_2 es ~0.5 (disociativo), confirmando el mecanismo L-H.

Ejemplo 7.3. Diseño de reactor con cinética L-H

Enunciado: Se desea diseñar un reactor PFR para la hidrogenación de etileno a etano sobre Ni/SiO_2 con las siguientes condiciones:

• Flujo de alimentación: $F_{C2H4},0 = 10$ mol/s

• Conversión objetivo: $X = 0.85$

• Temperatura: $T = 100$ °C (373 K)

• Presión total: P = 5 atm

• Cinética: $r = k \cdot K_{C2H4} \cdot pC_{2H4} \cdot p_{H2} / (1 + K_{C2H4} \cdot pC_{2H4})^2$

• $k = 2.5$ mol/($kg_{cat} \cdot s \cdot atm^2$), $K_{C2H4} = 2.5$ atm^{-1}

Calcular la masa de catalizador requerida.

Solución:

Para alimentación estequiométrica ($H_2/C_2H_4 = 1$) y gases ideales:

$p_{C2H4} = P \cdot (1-X) /(2-X)$, $pH_2 = P \cdot (1-X) /(2-X)$

La ecuación de diseño del PFR es:

$W = F_{C2H4},0 \cdot \int_0^{0.85} dX / r(X)$

Resolviendo numéricamente (integración de Simpson o Runge-Kutta):

$W = 10 \times 12.4 = 124$ kg de catalizador

Ejemplo 7.4. Determinación de parámetros de Michaelis-Menten

Enunciado: La hidrogenación de α-metilestireno catalizada por Pd/C en fase líquida presenta los siguientes datos de velocidad inicial:

[S] (mM)	**0.5**	**1.0**	**2.0**	**5.0**	**10.0**	**20.0**
r_0 (mmol·L^{-1}·min^{-1})	0.45	0.80	1.33	2.50	3.57	4.44

Determinar r_{max}, K_M y k_{cat} si $[E]_0$=0.01 mM.

Solución:

Método de Lineweaver-Burk (doble recíproco):

Linearizando: $1/r_0 = r_{max}K_M \cdot 1/[S] + 1/r_{max}$

1/[S] (mM^{-1})	**2.0**	**1.0**	**0.5**	**0.2**	**0.1**	**0.05**
$1/r_0$ (min·L·$mmol^{-1}$)	2.22	1.25	0.752	0.400	0.280	0.225

Regresión lineal:

- Intercepto = $1/r_{max} = 0.185$ min·L·mmol^{-1} → $r_{max} = 5.41$ mmol·L^{-1}·min^{-1}
- Pendiente = $K_M/r_{max} = 1.03$ min·L·mmol^{-1}·mM → $K_M = 5.56$ mM

Cálculo de k_{cat}:

$k_{cat} = r_{max}/[E]_0 = 5.41$ mmol L^{-1} min^{-1}/ 0.01 mmol L^{-1} = 541 min^{-1} = 9.0 s^{-1}

Eficiencia catalítica: $k_{cat}/K_M = 9.0\ s^{-1}/5.56\times10^{-3}M = 1.62\times10^{3}\ M^{-1}s^{-1}$

Nota: Este valor indica una enzima moderadamente eficiente, lejos del límite difusional.

Ejemplo 7.5. Identificación de mecanismo y etapa limitante

Enunciado: La oxidación de CO sobre un catalizador de Pt/Al_2O_3 presenta la siguiente dependencia de la velocidad con las presiones parciales a 200°C:

P_{CO} (atm)	P_{O2} (atm)	r (µmol·g^{-1}·s^{-1})
0.05	0.20	12.5
0.10	0.20	20.0
0.20	0.20	28.6
0.10	0.10	11.1
0.10	0.40	33.3

Proponer un mecanismo y determinar la etapa limitante.

Solución:

Análisis de órdenes aparentes:

A P_{O2} constante (0.20 atm):

- Duplicar P_{CO} de 0.05 a 0.10: r aumenta 1.6× (no es orden 1)
- Duplicar P_{CO} de 0.10 a 0.20: r aumenta 1.43×

A P_{CO} constante (0.10 atm):

- Duplicar P_{O2} de 0.10 a 0.20: r aumenta 1.8×
- Cuadruplicar P_{O2} de 0.10 a 0.40: r aumenta 3.0×

Prueba del mecanismo Langmuir-Hinshelwood:

Asumiendo adsorción competitiva de CO y O_2, y reacción superficial limitante entre CO* y O*:

$r = kK_{CO}K_{O2}^{1/2}P_{CO}P_{O2}^{1/2} / (1+K_{CO}P_{CO}+K_{O2}^{1/2}P_{O2}^{1/2})^2$

A bajas coberturas ($K_iP_i \ll 1$): orden 1 en CO, orden 0.5 en O_2.

A altas coberturas de CO ($K_{CO}P_{CO} \gg$ otros términos): orden -1 en CO, orden 1 en O_2.

Los datos experimentales muestran orden fraccional en ambos reactivos, consistente con **adsorción fuerte de CO que inhibe la reacción** (orden < 1 en CO a alta presión).

Conclusión: El mecanismo L-H con disociación de O_2 y reacción superficial limitante es consistente. La etapa limitante es la reacción entre CO* y O* (o posiblemente la adsorción de O_2 en sitios libres).

Ejemplo 7.6. Modelo microcinético simplificado para síntesis de amoníaco

Enunciado: Para la síntesis de amoníaco en Fe (111), los cálculos DFT proporcionan las siguientes energías de activación (en kJ/mol):

Etapa	***Ea* (directa)**	***Ea* (inversa)**
N_2* → 2N*	120	0
N* + H* → NH*	95	85
NH* + H* → NH_2*	75	65
NH_2* + H* → NH_3*	50	80
NH_3* → NH_3(g)	0	45

Condiciones: 400°C, 150 bar, H_2:N_2=3:1, $\theta_{vacante} \approx 0.5$.

Estimar la etapa limitante usando la aproximación de Sabatier.

Solución:

Cálculo de velocidades relativas de cada etapa:

Usando $k = \nu \exp(-E_a/RT)$ con $\nu = 10^{13}$ s^{-1}:

Etapa	**E_a (kJ/mol)**	**k (s^{-1})**	**$\theta_{reactive}$**	**r_{rel}**
Disociación N_2	120	1.2×103	$\theta_*^2 \approx 0.25$	300
Hidrogenación 1	95	2.1×105	$\theta_N\theta_H$	dependiente
Hidrogenación 2	75	4.8×106	$\theta_{NH}\theta_H$	dependiente

Hidrogenación 3	50	2.3×108	$\theta_{NH2}\theta_H$	dependiente
Desorción NH_3	0	1013	θ_{NH3}	muy rápida

Análisis:

La **disociación de N_2** presenta la constante cinética más baja por varios órdenes de magnitud. Sin embargo, la cobertura de N* acumulada durante la reacción puede hacer que las etapas de hidrogenación se vuelvan competitivas.

Aplicando la **aproximación de Sabatier**: la etapa con mayor energía de activación directa que involucra intermediarios de cobertura significativa controla la velocidad.

Conclusión: La **disociación de N_2** es la etapa limitante bajo estas condiciones, consistente con el conocimiento experimental de que la activación del enlace N≡N es el cuello de botella cinético en la síntesis de amoníaco.

7.11 PROBLEMAS PROPUESTOS

Problema 7.1. Cinética enzimática con inhibición

Una lipasa inmovilizada cataliza la hidrólisis de un éster con k_{cat}=250 s^{-1} y K_M =2.5 mM. En presencia de un inhibidor competitivo con K_I=0.8 mM:

(a) Calcular la velocidad inicial a [S]=5 mM, [I]=0.4 mM y $[E]_0$=0.005 mM.

(b) Determinar la concentración de sustrato necesaria para alcanzar el 80% de *rmax* en ausencia y presencia de inhibidor.

(c) ¿Qué tipo de inhibidor sería preferible para un proceso industrial: competitivo o no competitivo? Justifique.

Problema 7.2. Identificación de mecanismo en oxidación

La oxidación de etanol a acetaldehído sobre V_2O_5/TiO_2 muestra los siguientes datos cinéticos a 250°C:

P_{EtOH} (mbar)	P_{O2} (mbar)	r (µmol·m^{-2}·s^{-1})
10	100	2.5
20	100	4.0

40	100	5.7
20	50	2.3
20	200	6.1

(a) Determinar los órdenes parciales respecto a etanol y oxígeno.

(b) Proponer un mecanismo (L-H, E-R o MvK) consistente con estos datos.

(c) Si la energía de activación aparente es 85 kJ/mol y el calor de adsorción del etanol es -45 kJ/mol, estimar la energía de activación intrínseca de la etapa limitante.

Problema 7.3. Diseño de reactor con cinética L-H

La hidrogenación de crotonaldehído (C) a butiraldehído (B) sobre Pt/SiO_2 sigue cinética L-H con disociación de H_2:

$$r = kK_C P_C (K_{H2}P_{H2})^{1/2} / (1+K_C P_C+(K_{H2}P_{H2})^{1/2})^2$$

Datos a 100°C: k=2.5 mol·kg⁻¹·h⁻¹, KC=2.0 bar⁻¹, $KH2$=15 bar⁻¹.

Diseñar un reactor PFR para procesar 1000 kg/h de crotonaldehído (MW=70 g/mol) con conversión del 95%, usando una alimentación con ratio H_2:C=2:1 a 10 bar total. El catalizador tiene ρ_{bulk}=500 kg/m³.

Calcular: (a) velocidad espacial óptima, (b) volumen de reactor, (c) selectividad si compite la hidrogenación del doble enlace (usar $k_{C=C}/k_{C=O}$=0.3).

Problema 7.4. Microcinética de electrocatálisis HER

Para la reacción de evolución de hidrógeno (HER) en Ni-MoS_2, los cálculos DFT proporcionan:

Etapa	**ΔG (eV)**
$H^+ + e^- + * \rightarrow H^*$	+0.15
$H^* + H^* \rightarrow H_2 + 2^*$	-0.30
$H^* + H^+ + e^- \rightarrow H_2 + *$	+0.45

(a) Identificar el mecanismo preferido (Tafel vs. Heyrovsky) y el descriptor energético.

(b) Calcular el sobrepotencial teórico mínimo ($\eta_{volcano}$) usando la relación $\eta = |\Delta G_{H*}|/e$.

(c) Si el intercambio de corriente experimental es $j_0 = 10^{-4}$ A/cm² con $\alpha = 0.5$, calcular la corriente a $\eta = 100$ mV usando la ecuación de Butler-Volmer.

Problema 7.5. Optimización de fotocatálisis

La degradación fotocatalítica de fenol con TiO_2 sigue el modelo modificado de L-H:

$$r = (kKC/(1+KC))\ (I^{0.5} / (I^{0.5}+k_{rec}{}^{0.5}))$$

Datos: $k = 5\times10^{-3}$ mol·L⁻¹·min⁻¹, $K = 0.1$ L·mg⁻¹, $k_{rec} = 2\times10^{-3}$ einstein·L⁻¹·min⁻¹.

(a) Graficar la velocidad específica vs. concentración de fenol (0-100 mg/L) a intensidades de 10, 50 y 100 mW/cm² (asumir proporcionalidad lineal $I \propto$ Einstein).

(b) Determinar las condiciones óptimas de operación para minimizar el consumo energético por mol de fenol degradado.

(c) Discutir cómo cambiaría el modelo si el catalizador sufre desactivación por envenenamiento con intermediarios aromáticos.

7.12 NOMENCLATURA DEL CAPÍTULO

Símbolo	Definición	Unidades SI
A	Factor pre-exponencial de Arrhenius	variable
AIC	Criterio de información de Akaike	adimensional
Da_E	Número de Damköhler electroquímico	adimensional
E_a	Energía de activación	J·mol⁻¹
$[E]_0$	Concentración inicial de enzima	mol·L⁻¹
j	Densidad de corriente	A·m⁻²
j_0	Densidad de corriente de intercambio	A·m⁻²
k_B	Constante de Boltzmann	J·K⁻¹
k_{cat}	Constante catalítica	s⁻¹
K_M	Constante de Michaelis-Menten	mol·L⁻¹
n	Orden de reacción	adimensional
Q	Función de partición	adimensional
$Q^{‡}$	Función de partición del estado de transición	adimensional
r	Velocidad de reacción	mol·kg⁻¹·s⁻¹
r_{max}	Velocidad máxima enzimática	mol·L⁻¹·s⁻¹

$\mathbf{R^2}$	Coeficiente de determinación	adimensional
SSR	Suma de cuadrados residual	variable²
$\mathbf{t_{1/2}}$	Tiempo de vida media	s
TST	Teoría del estado de transición	—
α	Coeficiente de transferencia	adimensional
η	Sobrepotencial	V
ν	Frecuencia de vibración	s^{-1}
Φ	Eficiencia cuántica	$mol \cdot einstein^{-1}$
$\boldsymbol{\theta_i}$	Cobertura superficial de especie i	adimensional

7.13 BIBLIOGRAFÍA ADICIONAL ESPECÍFICA DEL CAPÍTULO

- Bligaard, T., Nørskov, J. K., Dahl, S., Matthiesen, J., Christensen, C. H., & Sehested, J. (2004). The Brønsted–Evans–Polanyi relation and the volcano curve in heterogeneous catalysis. *Journal of Catalysis, 224*(1), 206–217. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.02.034
- Boudart, M., & Djéga-Mariadassou, G. (1984). *Kinetics of heterogeneous catalytic reactions*. Princeton University Press.
- Campbell, C. T. (2017). The degree of rate control: A powerful tool for catalysis research. *ACS Catalysis, 7*(4), 2770–2779. https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00115
- Chorkendorff, I., & Niemantsverdriet, J. W. (2017). *Concepts of modern catalysis and kinetics* (3rd ed.). Wiley-VCH. https://doi.org/10.1002/9783527699824
- Cornish-Bowden, A. (2012). *Fundamentals of enzyme kinetics* (4th ed.). Wiley-Blackwell.
- Dumesic, J. A., Rudd, D. F., Aparicio, L. M., Rekoske, J. E., & Treviño, A. A. (1993). *The microkinetics of heterogeneous catalysis*. American Chemical Society.
- Fogler, H. S. (2020). *Elements of chemical reaction engineering* (6th ed.). Pearson.
- Froment, G. F., Bischoff, K. B., & De Wilde, J. (2011). *Chemical reactor analysis and design* (3rd ed.). Wiley.
- Helfferich, F. G. (2001). Kinetics of homogeneous multistep reactions. Elsevier.
- Masel, R. I. (2001). *Chemical kinetics and catalysis*. Wiley-Interscience. https://doi.org/10.1002/0471227620
- Nørskov, J. K., Studt, F., Abild-Pedersen, F., & Bligaard, T. (2014). *Fundamental concepts in heterogeneous catalysis*. Wiley-VCH.
- Nørskov, J. K., Bligaard, T., Logadottir, A., Bahn, S., Hansen, L. B., Bollinger, M., Bengaard, H., Hammer, B., Sljivancanin, Z., Mavrikakis, M., Xu, Y., Dahl, S., & Jacobsen, C. J. H. (2005). Trends in the exchange current for hydrogen evolution. *Journal of The Electrochemical Society, 152*(3), J23–J26. https://doi.org/10.1149/1.1856988
- Ohtani, B. (2016). *Photocatalysis: Fundamentals and perspectives*. Royal Society of Chemistry.
- Savéant, J.-M. (2006). Elements of molecular and biomolecular electrochemistry. Wiley.

- Van Santen, R. A., & Neurock, M. (2006). *Molecular heterogeneous catalysis: A conceptual and computational approach*. Wiley-VCH. https://doi.org/10.1002/9783527609878

CAPÍTULO 8

TRANSPORTE DE MASA Y CALOR EN REACTORES CATALÍTICOS

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al finalizar el estudio de este capítulo, el estudiante será capaz de:

- Definir los coeficientes de transferencia de masa y calor en sistemas catalíticos heterogéneos.
- Explicar la influencia de la difusión interna y externa en la velocidad observable de una reacción catalítica.
- Calcular el factor de eficacia y el módulo de Thiele para evaluar la importancia de las limitaciones difusivas.
- Comparar el impacto de los gradientes de temperatura y concentración en el desempeño de catalizadores soportados.
- Determinar la presencia de limitaciones de transporte de masa utilizando criterios diagnósticos (ej. Mears, Weisz-Prater).
- Diseñar las características físicas de un pellet de catalizador (tamaño y porosidad) para minimizar las resistencias al transporte.

NOMENCLATURA

La siguiente nomenclatura sigue las convenciones del *Publication Manual of the American Psychological Association* (7ª ed.) para presentación de símbolos científicos.

Símbolo	Definición	Unidades
a_m	Área específica del catalizador	$m^2 \cdot m^{-3}$
C_A	Concentración de A en el seno del fluido	$mol \cdot m^{-3}$
C_{As}	Concentración de A en la superficie del catalizador	$mol \cdot m^{-3}$
$C_{A,l}$	Concentración de A en el interior del poro	$mol \cdot m^{-3}$
C_p	Capacidad calorífica del fluido	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
D	Coeficiente de difusión molecular	$m^2 \cdot s^{-1}$
D_{eff}	Coeficiente de difusión efectivo	$m^2 \cdot s^{-1}$
D_K	Coeficiente de difusión de Knudsen	$m^2 \cdot s^{-1}$
d_p	Diámetro de partícula	m
D_r	Coeficiente de dispersión radial	$m^2 \cdot s^{-1}$
E	Energía de activación	$J \cdot mol^{-1}$
G	Velocidad másica del fluido	$kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
h	Coeficiente de transferencia de calor	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$
h_w	Coeficiente de transferencia de calor pared-fluido	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$

J_D	Factor de transferencia de masa de Chilton-Colburn	---
J_H	Factor de transferencia de calor de Chilton-Colburn	---
k	Constante cinética de primer orden	s^{-1}
k_c	Coeficiente de transferencia de masa	$m \cdot s^{-1}$
k_g	Coeficiente de transferencia de masa en fase gas	$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
L	Longitud del poro	m
M_m	Peso molecular del fluido	$kg \cdot kmol^{-1}$
Pr	Número de Prandtl	---
R	Radio de partícula catalítica	m
R_g	Constante universal de los gases	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
Re_p	Número de Reynolds de partícula	---
r	Coordenada radial	m
r_A	Velocidad de reacción de A	$mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$
r_{As}	Velocidad de reacción en la superficie	$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
Sc	Número de Schmidt	---
T	Temperatura del seno del fluido	K
T_s	Temperatura de superficie del catalizador	K
T_w	Temperatura de la pared del reactor	K
v_s	Velocidad superficial del fluido	$m \cdot s^{-1}$
y_j	Fracción molar del componente *j* en el seno del fluido	---
y_{js}	Fracción molar del componente *j* en la superficie	---
β	Número de Prater	---
γ	Número de Arrhenius	---
ΔH_r	Entalpía de reacción	$J \cdot mol^{-1}$
ε_b	Fracción de vacíos del lecho	---
ε_p	Porosidad de la partícula	---
η	Factor de efectividad interno	---
η_0	Factor de efectividad global	---
λ_{eff}	Conductividad térmica efectiva	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
μ	Viscosidad dinámica	Pa·s
ρ_f	Densidad del fluido	$kg \cdot m^{-3}$
τ	Tortuosidad del catalizador	---
ϕ	Módulo de Thiele	---

8.1 INTRODUCCIÓN. LA INTERACCIÓN ENTRE TRANSPORTE Y REACCIÓN

En la mayoría de los procesos catalíticos industriales, la velocidad global del proceso está determinada no por la reactividad química del catalizador, sino por la capacidad del sistema para transportar reactivos, productos y energía térmica hacia y desde los sitios activos.

8.1.1 El Gap entre Cinética Intrínseca y Performance Industrial

En los procesos catalíticos heterogéneos, la transformación química no ocurre de manera aislada. Se conjuga una serie compleja de fenómenos de transporte y transferencia de calor y materia que ocurren simultáneamente con las reacciones químicas sobre la superficie catalítica (Fogler, 2016). Esta interacción entre fenómenos físicos y químicos determina el desempeño real de los reactores industriales.

Figura 22 El salto de la cinética a la industria



Nota. Adaptado de Somorjai & Li (2020) y Froment & Bischoff (2010)

El estudio de la interacción entre los fenómenos de transferencia y los de transformación química constituye el núcleo del diseño de reactores catalíticos. Desde el punto de vista del ingeniero químico, es imperativo comprender cómo los procesos de difusión y reacción en sólidos porosos, así como la transferencia de calor interfacial, afectan la performance global del sistema (Levenspiel, 1999).

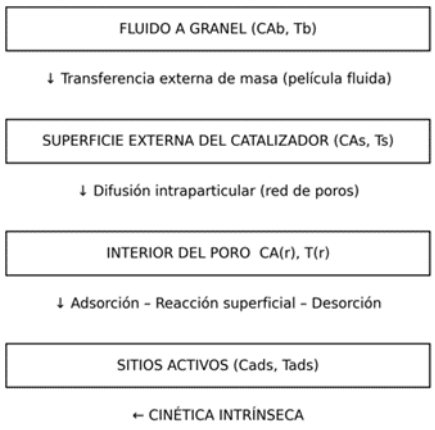
En la mayoría de los reactores catalíticos industriales, las velocidades observadas difieren significativamente de las velocidades intrínsecas medidas en condiciones de laboratorio. Esta discrepancia surge porque las reacciones catalizadas se efectúan realmente a las condiciones existentes en el catalizador, no a las condiciones del seno del fluido. Para que las sustancias puedan transferirse al catalizador, debe existir un gradiente de potencial químico entre el seno del fluido y la superficie del catalizador, o entre la superficie y el interior del catalizador (Satterfield, 1991).

8.1.2 Jerarquía de Resistencias al Transporte

En el proceso se tiene una película externa a la que sigue la difusión porosa, la reacción superficial y la remoción térmica.

La Figura 8.2 ilustra la jerarquía de resistencias que deben vencer los reactivos desde el seno del fluido hasta los sitios activos internos:

Figura 23 Secuencia de resistencias en el transporte hacia el catalizador



↑ Cinética real observable solo sin limitaciones de transporte.

Nota. Adaptada de: Satterfield (1991), Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice; y Fogler (2016), Elements of Chemical Reaction Engineering

La transición desde la cinética intrínseca hacia la cinética aparente representa un cambio de paradigma en el diseño de reactores, donde los fenómenos de transporte pueden convertirse en la etapa limitante del proceso global (Morbidelli et al., 2005).

8.2 FENOMENOLOGÍA DEL TRANSPORTE EN REACTORES CATALÍTICOS

8.2.1 Etapas Secuenciales del Proceso Global

Considerando el caso más general de una reacción catalítica en fase gas sobre un catalizador sólido poroso, el proceso global puede descomponerse en nueve etapas secuenciales (Satterfield, 1991):

Etapas de transporte externo:

1. Transporte de reactivos desde el seno del fluido hacia la vecindad de la superficie externa del catalizador
2. Transporte de masa a través de la película de resistencia (capa límite) hasta la superficie externa del catalizador

Etapas de transporte interno y superficiales: 3. Difusión de reactivos desde la boca del poro hacia el interior de los poros catalíticos 4. Adsorción de reactivos en la superficie interna del catalizador 5. Reacción química sobre la superficie catalítica 6. Desorción de productos desde la superficie del catalizador 7. Difusión de productos desde el interior del catalizador hacia la boca del poro.

Etapas de transporte externo de salida: 8. Transporte de masa de productos a través de la película de resistencia hacia el seno del fluido 9. Transporte de productos desde la vecindad de la superficie externa hacia la salida del reactor.

Esta secuencia implica que las concentraciones varían desde el seno del fluido (C_A) hasta la superficie externa (C_{As}) y finalmente dentro del poro ($C_{A,\,l}$), creando gradientes que pueden limitar significativamente la velocidad global de reacción.

8.2.2 Clasificación de las Resistencias al Transporte

Las resistencias al transporte se clasifican en:

- **Resistencias externas**: Asociadas a la transferencia de masa y calor a través de la película fluida que rodea la partícula catalítica (etapas 2 y 8).
- **Resistencias internas**: Relacionadas con la difusión dentro de los poros del catalizador (etapas 3 y 7) y los procesos de adsorción-desorción (etapas 4 y 6).

Cuando estas resistencias son insignificantes, las concentraciones en todas las fases se igualan ($C_{A,\,l}=C_{As}=C_A$), y la cinética resultante se denomina **cinética intrínseca**, ya que es intrínseca a la superficie catalítica y no depende del diseño de poros, gránulos o configuración del reactor (Fogler, 2016).

Sin embargo, pocos reactores catalíticos industriales operan con cinéticas intrínsecas. Las partículas catalíticas generalmente son de tamaño grande para minimizar la caída de presión, lo que implica que la difusión interna puede limitar la velocidad de reacción. Además, velocidades superficiales del fluido lentas pueden hacer que las resistencias externas se vuelvan importantes (Levenspiel, 1999).

8.3 TRANSFERENCIA DE MASA EXTERNA

8.3.1 Mecanismos y Coeficientes de Transferencia

La transferencia de masa desde el seno del fluido hasta la superficie externa del catalizador ocurre por convección en la película gaseosa o líquida adyacente. Esto quiere decir que hay una dependencia hidrodinámica. En estado estacionario, el flujo de masa hacia la superficie debe igualar la velocidad de reacción en la superficie (Morbidelli et al., 2005):

$$k_g(y_j - y_{js}) = r_{js}\,(T_s,\ yjs)$$

Donde:

- k_g = coeficiente de transferencia de masa [mol·m^{-2}·s^{-1}]
- y_j, y_{js} = fracciones molares del componente *j* en el seno y superficie del catalizador
- r_{js} = velocidad de reacción a las condiciones de la superficie [mol·m^{-2}·s^{-1}]

El coeficiente de transferencia de masa externa (k_c o k_g) depende de las propiedades del fluido, la geometría de la partícula y las condiciones de flujo. Estos coeficientes se correlacionan mediante números adimensionales utilizando la analogía de Chilton-Colburn (Bird et al., 2007):

$$J_{D,i} = G k_{g,i} M_m Sc^{2/3}$$

Donde:

- J_D = factor de transferencia de masa de Chilton-Colburn
- M_m = peso molecular del fluido [kg·kmol^{-1}]
- Sc = número de Schmidt = $\mu/(\rho f D)$
- G = velocidad másica del fluido [kg·m^{-2}·s^{-1}]

8.3.2 Correlaciones para Coeficientes de Transferencia

Para reactores de lecho fijo, las correlaciones más utilizadas relacionan los factores J_D y J_H con el número de Reynolds modificado:

$$J_D = f(Re_p)\quad J_H = f(Re_p)$$

Donde el número de Reynolds de partícula se define como:

$$Re_p = \rho_f v_s d_p / \mu$$

Tabla 23 Correlaciones típicas para transferencia de masa y calor en lechos empacados

Rango de Re_p	Correlación J_D	Correlación J_H	Referencia
0.001<Re_p<50	J_D= 0.357/ $\varepsilon_b Re_p$0.359	J_H= 0.458 / $\varepsilon_b Re_p$0.407	Wakao & Funazkri (1978)
50<Re_p<1000	J_D= 0.250 / $\varepsilon_b Re_p$0.31	J_H= 0.395 / $\varepsilon_b Re_p$0.36	Dwivedi & Upadhyay (1977)
Re_p>1000	J_D= 0.445/ $\varepsilon_b Re_p$0.48	J_H= 0.61 / $\varepsilon_b Re_p$0.41	Petrovic & Thodos (1968)

Nota. Adaptada de: Wakao & Funazkri (1978), Chemical Engineering Science; Dwivedi & Upadhyay (1977); Petrovic & Thodos (1968)

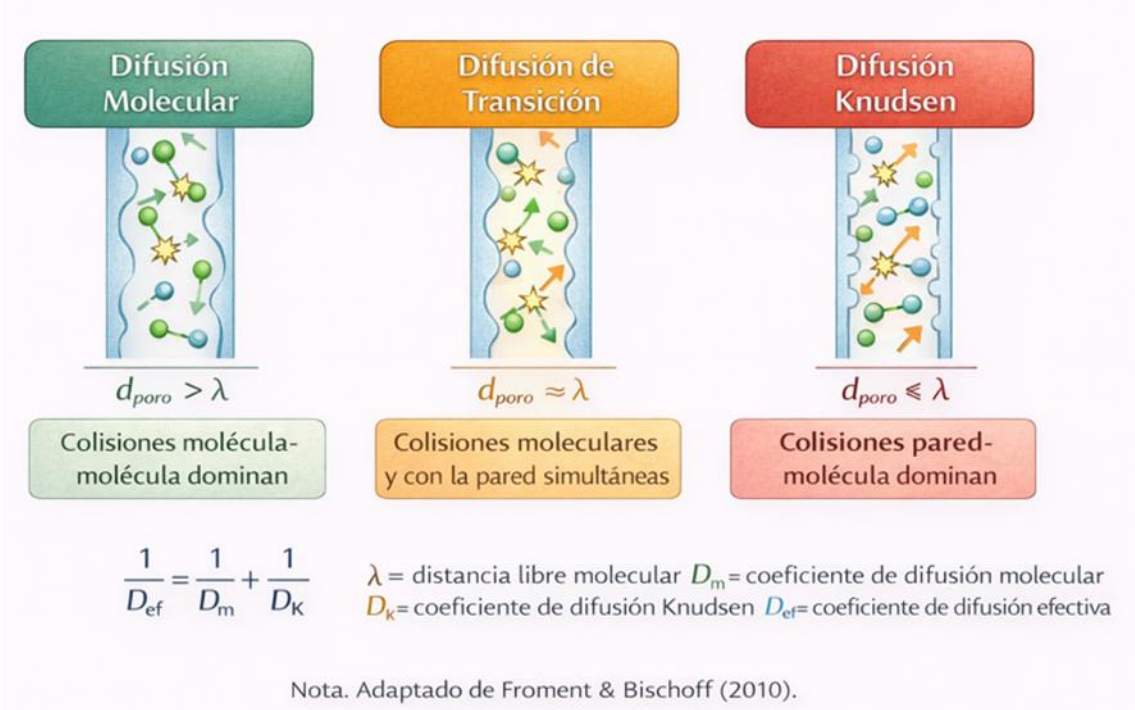
Para rangos típicos de operación industrial (10<Re_p<10000), estas correlaciones empíricas permiten estimar los coeficientes de transferencia de masa y calor con suficiente precisión para el diseño preliminar de reactores (Fogler, 2016).

8.4 TRANSFERENCIA DE MASA INTERNA

La transferencia de masa dentro de los poros catalíticos puede ocurrir mediante distintos mecanismos dependiendo del tamaño característico del poro en relación con la distancia media libre de las moléculas. Cuando los poros son grandes, predomina la difusión molecular, controlada por colisiones intermoleculares. En poros muy pequeños domina la difusión Knudsen, donde las colisiones con las paredes del sólido gobiernan el transporte.

En muchos catalizadores industriales reales, el tamaño de poro es comparable con la distancia libre molecular, originando un régimen de difusión de transición, en el cual ambos mecanismos contribuyen simultáneamente al transporte de masa. En estas condiciones, el coeficiente de difusión efectivo resulta de la combinación de los mecanismos molecular y Knudsen.

Figura 24 Mecanismos de difusión intraparticular



Nota. Adaptado de Froment & Bischoff (2010).

8.4.1 Difusión en Poros Catalíticos

El transporte dentro de los poros del catalizador suele modelarse como un proceso de difusión unidimensional. Considerando un poro recto de longitud L y diámetro pequeño, sin variaciones radiales significativas, la ecuación de continuidad para el reactivo A en estado estacionario es (Satterfield, 1991):

$$d/dl\ (D_{eff}\,(d_{CA,\,l}/\mathrm{dl})) - r_A = 0$$

Donde D_{eff} es el coeficiente de difusión efectivo, que considera la tortuosidad y porosidad del sólido catalítico.

8.4.2 Mecanismos de Difusión en Poros

En sistemas homogéneos, la difusión ocurre por interacción entre moléculas (difusión ordinaria), con coeficiente D_A. Sin embargo, en catalizadores porosos industriales operando a presiones moderadas y altas, coexisten diferentes mecanismos (Cussler, 2009):

1. **Difusión ordinaria**: Predomina en poros grandes (d_p>50 nm) y altas presiones. El coeficiente sigue la teoría de Chapman-Enskog.

2. **Difusión de Knudsen**: Importante a bajas densidades y en diámetros de poro pequeños (d_p<2 nm), donde la trayectoria libre media de las moléculas es comparable al diámetro del poro. El coeficiente se expresa como:

   $D_K = d_{poro}/3\ \sqrt{(8RT/\pi M)}$

3. **Difusión en fase líquida**: En reactores trifásicos, donde el reactivo gaseoso debe disolverse en la fase líquida antes de alcanzar el catalizador.

El coeficiente de difusión efectivo combina estos mecanismos mediante la resistencia en serie:

$$1 / D_{total} = 1 / D_{ordinaria} + 1 / D_{Knudsen}$$

Corregido por la porosidad (ε_p) y tortuosidad (τ) del catalizador:

$$D_{eff} = \varepsilon_p / \tau\ D_{total}$$

Tabla 24 Valores típicos de tortuosidad en catalizadores comerciales

Tipo de catalizador	Porosidad εp	Tortuosidad τ	$\varepsilon p/\tau$
Alúmina γ-Al_2O_3	0.5-0.7	2.0-4.0	0.15-0.30
Sílice gel	0.4-0.6	2.5-5.0	0.10-0.20
Zeolitas (pellet)	0.3-0.5	3.0-6.0	0.08-0.15
Carbón activado	0.4-0.8	4.0-8.0	0.08-0.15
Catalizador bifuncional (reforma)	0.5-0.6	3.0-5.0	0.12-0.18

Nota. Adaptada de: Satterfield (1991); y Cussler (2009), Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems

8.5 FACTOR DE EFECTIVIDAD

8.5.1 Definición y Significado Físico

Un catalizador industrial nunca opera totalmente activo ya que η = (velocidad observada) / (velocidad intrínseca).

El **factor de efectividad** (η) es el parámetro fundamental que cuantifica la influencia de las resistencias al transporte de masa interno sobre la velocidad global de reacción. Se define como la relación entre la velocidad de reacción real (observada) y la velocidad que se obtendría si toda la superficie interna del catalizador estuviera expuesta a la concentración de la superficie externa (Aris, 1975):

η= Velocidad real de reacción / Velocidad a condiciones de superficie=$-r_A$ / $-r_{As}$

Para una reacción de primer orden irreversible $A \rightarrow P$ en una partícula esférica, el factor de efectividad puede expresarse en función del **módulo de Thiele** (ϕ):

Módulo de Thiele generalizado (Aris, 1957):

Para reacción de primer orden, geometría esférica:

$\varphi_s = (R/3) \cdot \sqrt{(k_1/De)}$

Para geometría arbitraria (Aris 1975):

$\varphi = V_p/S_{ext} \cdot \sqrt{(k_1/De)}$

donde:

R = radio de la partícula esférica [m]

V_p/S_{ext} = razón volumen/área exterior [m] = R/3 para esferas

k_1 = constante de velocidad de primer orden [s^{-1}]

De = difusividad efectiva [$m^2\ s^{-1}$] = $DAB \cdot \varepsilon/\tau$

Factor de efectividad (esfera, 1er orden):

$\eta = (3/\varphi_s^2) \cdot (\varphi_s \cdot \coth(\varphi_s) - 1)$

$\eta \rightarrow 1$ cuando $\varphi_s \ll 1$ (control cinético)

$\eta \approx 3/\varphi_s$ cuando $\varphi_s \gg 1$ (control difusivo)

Difusión interna y Módulo de Thiele (ϕ)

En lugar de una descripción cualitativa, el fenómeno debe formularse mediante el balance de materia en estado estacionario dentro de una partícula catalítica esférica:

$$De\ ((1/r^2)\ d/dr\ (r^2\ dC/dr)) - r_A=0$$

donde:

- D_e = difusividad efectiva dentro del poro
- C = concentración del reactivo
- r = coordenada radial
- r_A= velocidad de reacción intraparticular

Definición del Módulo de Thiele

Para:

- partícula esférica de radio R
- reacción de **primer orden**: $r_A=k\ C$

se define:

$$\phi=R\ \sqrt{}\ (k/\ De)$$

Si la cinética se expresa por masa de catalizador (no por volumen de partícula), se usa:

$$\phi=R\ \sqrt{}\ (k\ \rho_p\ /De)$$

donde ρ_p es la densidad de partícula.

Interpretación física

El módulo de Thiele mide la relación entre:

velocidad de reacción vs velocidad de difusión

- ϕ pequeño → difusión rápida respecto a reacción
- ϕ grande → reacción rápida respecto a difusión

Factor de efectividad (η)

Se define como:

η= velocidad real observada / velocidad si toda la partícula estuviera a C_s

Para una esfera con cinética de primer orden:

$\eta=(3/\phi)\ (1/\ \tanh\phi - 1\ /\phi)$

(forma equivalente frecuente)

$\eta=(3/\phi^2)\ (\phi\ \coth\ \phi-1)$

Criterios prácticos de diagnóstico

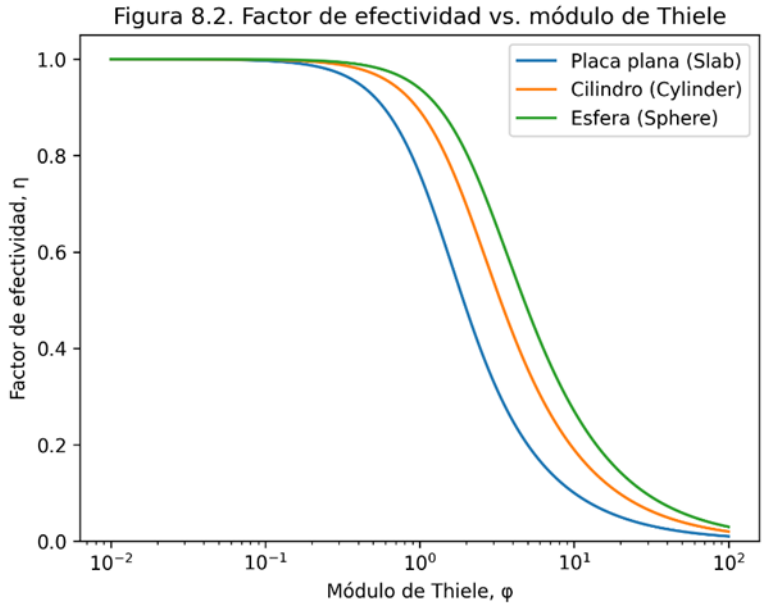
Valor de ϕ	Régimen dominante	Interpretación
$\phi < 0.3$	Control cinético	$\eta \approx 1 \rightarrow$ toda la partícula es activa
$0.3 < \phi < 5$	Régimen mixto	Difusión empieza a limitar
$\phi > 5$	Control difusional	$\eta \ll 1 \rightarrow$ solo capa externa reacciona

- $\eta = 1 \rightarrow$ catalizador completamente aprovechado
- $\eta < 1 \rightarrow$ parte del volumen interno está inactivo por limitaciones de transporte

El par (ϕ, η) permite diagnosticar si un reactor heterogéneo está limitado por: cinética intrínseca, difusión interna o ambos.

Son herramientas fundamentales para diseño de pellets, selección de tamaño de partícula y escalado de reactores catalíticos.

Figura 25 Factor de efectividad vs. módulo de Thiele para geometrías



Nota. Factor de efectividad (η) en función del módulo de Thiele (φ) para partículas catalíticas de geometría plana, cilíndrica y esférica bajo control difusional interno y reacción de primer orden. Adaptada de Thiele (1939) y Aris (1957); reproducida en Levenspiel (1999).

8.5.2 Factor de Efectividad Global

Cuando coexisten resistencias externas e internas, se define un **factor de efectividad global** (η_0) que incorpora ambas limitaciones (Carberry, 1976):

$$\eta_0 = \eta \,/\, (1+\eta\cdot\phi^2\cdot\, (k_c a_m \,/\, k_c))$$

Esta expresión permite calcular la velocidad de reacción en términos de la concentración en el seno del fluido, integrando todos los fenómenos de transporte:

$$-rA=\eta_0\cdot k\cdot C_A$$

Tabla 25 Regímenes de operación según el módulo de Thiele

Rango de ϕ	**Régimen**	**η aproximado**	**Características**
ϕ<0.3	Cinético	≈1	Sin limitación por difusión, cinética intrínseca
0.3<ϕ<3	Transición	tanh(ϕ)/ϕ	Efectos moderados de difusión interna
ϕ>3	Difusional fuerte	≈1/ϕ	Reacción en capa externa, fuerte gradiente de concentración
ϕ>10	Difusional extremo	<0.1	Reacción superficial, interior del catalizador inactivo

Nota. Adaptada de: Thiele (1939); y Aris (1975)

8.6 TRANSFERENCIA DE CALOR EN REACTORES CATALÍTICOS

8.6.1 Gradientes Térmicos en Partículas Catalíticas

En reacciones exotérmicas o endotérmicas, el calor generado o consumido en la superficie catalítica crea gradientes de temperatura tanto dentro de la partícula como entre la partícula y el fluido circundante. Para reacciones exotérmicas fuertes, la temperatura máxima se localiza en el centro de la partícula, disminuyendo hacia la superficie y el seno del fluido (Froment & Bischoff, 1990).

El balance de energía en estado estacionario para la superficie del catalizador establece que el calor generado por reacción debe igualar al calor transferido al fluido:

$$\sum_i (-\Delta H_{r,i}) r_i = h a_m (T_s - T)$$

Donde:

- h = coeficiente de transferencia de calor [$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$]
- a_m = área específica del catalizador [$m^2 \cdot m^{-3}$]
- T_s = temperatura en la superficie del catalizador [K]
- T = temperatura del seno del fluido [K]

8.6.2 Coeficientes de Transferencia de Calor

Los coeficientes de transferencia de calor entre el lecho catalítico y el fluido se correlacionan mediante el factor J_H de Chilton-Colburn, análogo al factor J_D para masa:

$$J_H = (h / C_p G)\, Pr^{2/3}$$

Donde Pr es el número de Prandtl. La analogía de Chilton-Colburn establece que para la misma geometría y condiciones de flujo:

$$J_H \approx J_D$$

Esta analogía permite estimar coeficientes de transferencia de calor a partir de datos de transferencia de masa, o viceversa (Bird et al., 2007).

8.6.3 Efectividad Térmica y No-Isotermicidad

Para partículas catalíticas donde existen gradientes térmicos significativos, el factor de efectividad debe modificarse para considerar la variación de la constante cinética con la temperatura. Aris demostró que, para una partícula no isotérmica, el factor de efectividad depende además del **número de Prater** (β) y del **número de Arrhenius** (γ) (Aris, 1975):

$$\beta = (-\Delta H_r)\, D_{eff}\, C_{As} / (\lambda_{eff} T_s)$$

$$\gamma = E / R_g T_s$$

Donde λ_{eff} es la conductividad térmica efectiva del catalizador y E la energía de activación. El factor de efectividad térmica puede ser mayor o menor que la unidad

dependiendo de si la reacción es exotérmica o endotérmica, y puede presentar múltiples estados estacionarios en casos de fuerte no linealidad (Luss, 1968).

Tabla 26 Parámetros adimensionales en análisis de no-isotermicidad

Parámetro	Definición	Interpretación física
β (Prater)	$(-\Delta H_r)\, D_{eff}\, C_{As} / \lambda_{eff} T_s$	Máximo aumento adimensional de temperatura en la partícula
γ (Arrhenius)	$E / R_g T_s$	Sensibilidad de la cinética a cambios de temperatura
ϕ_T (Thiele térmico)	$\phi \cdot \exp[\gamma(\theta-1)/(2\theta)]$	Módulo de Thiele modificado para efectos térmicos
δ (Frank-Kamenetskii)	$\gamma \cdot \beta / 1+\beta$	Parámetro de sensibilidad térmica combinada

Nota. Adaptada de: Aris (1975); y Luss (1968), Chemical Engineering Science

8.7 FENÓMENOS DE RUNAWAY TÉRMICO

Las reacciones catalíticas exotérmicas pueden generar inestabilidades térmicas capaces de comprometer la seguridad operacional del reactor.

8.7.1 Condiciones de Inestabilidad Térmica

En reactores catalíticos con reacciones exotérmicas fuertes, existe el riesgo de **runaway térmico** o **embalamiento térmico**, donde un aumento de temperatura acelera la reacción, generando más calor que el que puede ser disipado, lo que conduce a un ciclo de retroalimentación positiva incontrolable (Varma et al., 1999).

Este fenómeno es particularmente crítico en:

- Reactores de lecho fijo con catalizadores de alta actividad
- Reactores multitubulares con mal diseño térmico
- Sistemas con coeficientes de transferencia de calor insuficientes
- Reacciones con alta energía de activación y entalpía exotérmica

8.7.2 Criterios de Estabilidad

Para prevenir el runaway térmico, deben satisfacerse criterios que aseguren que la capacidad de transferencia de calor del sistema exceda la generación máxima de calor. El criterio clásico de van Welsenaere y Froment (1970) establece que para un reactor de lecho fijo:

RT_w / E > 1/ 20

Donde T_w es la temperatura de la pared del reactor. Además, deben considerarse límites en:

- La temperatura de operación máxima (generalmente <1.1·$T_{ignición}$)
- El tamaño de partícula del catalizador (diámetro crítico $d_{p,\,crit}$)
- Las velocidades de flujo de fluido refrigerante (número de Peclet térmico)
- La geometría del reactor (relación diámetro/longitud <0.1)

El diseño seguro requiere análisis dinámico que considere las interacciones entre cinética química, transferencia de calor y acumulación de energía térmica (Stoessel, 2008).

8.8 MODELADO DE REACTORES CON FENÓMENOS DE TRANSPORTE

8.8.1 Modelos Heterogéneos vs. Pseudo-homogéneos

Los modelos para reactores catalíticos se clasifican en:

Modelos pseudo-homogéneos: Consideran que el catalizador y el fluido constituyen una única fase, utilizando velocidades efectivas que incorporan los factores de efectividad. Son adecuados cuando las resistencias de transporte son pequeñas o moderadas (η>0.5).

Modelos heterogéneos: Consideran explícitamente las fases fluida y sólida con sus respectivas ecuaciones de balance, acopladas mediante términos de transferencia interfacial. Son necesarios cuando:

- Existen gradientes significativos de concentración o temperatura (η<0.3)
- La reacción es extremadamente rápida (reacciones de combustión, oxidación parcial)
- El reactor opera en régimen de transferencia controlada
- Se requiere precisión en la predicción de selectividad en reacciones complejas

8.8.2 Ecuaciones de Diseño con Transporte de Masa y Calor

Para un reactor de lecho fijo isotérmico en estado estacionario, considerando dispersión radial y fenómenos de transporte, la ecuación de continuidad para el reactivo A en el punto (r, z) es (Froment & Bischoff, 1990):

$$D_r\,(\partial^2 C_A/\partial r^2 + 1/\,\mathrm{r}\;\partial C_A/\partial r) - v_s\,\partial C_A/\partial z - \eta \cdot r_A\,(C_A, T)\cdot(1-\varepsilon_b) = 0$$

El balance de energía correspondiente incluye términos de conducción, convección y generación/consumo de calor por reacción:

$$\lambda_{eff}\,(\partial^2 T/\partial r^2 + 1/\mathrm{r}\;\partial T/\partial r) - \rho_f\,C_p v_s\,\partial T/\partial z + (-\Delta H_r)\cdot\eta\cdot r_A\,(C_{A,T})\cdot(1-\varepsilon_b) = (4h_w/dt)\,(T-T_w)$$

Donde h_w es el coeficiente de transferencia de calor pared-fluido y T_w la temperatura de la pared del reactor.

8.9 CRITERIOS PARA LA AUSENCIA DE LIMITACIONES POR TRANSPORTE

La evaluación experimental de sistemas catalíticos requiere verificar si la velocidad de reacción observada corresponde a la cinética intrínseca del catalizador o si se encuentra afectada por resistencias de transporte de masa o calor. Para este propósito se han desarrollado criterios adimensionales que permiten identificar la presencia de limitaciones difusionales internas y externas sin necesidad de resolver completamente los modelos de transporte.

8.9.1 Criterios Experimentales y de Diseño

8.9.1.1 Criterio de Weisz–Prater de difusión interna.

Uno de los criterios más utilizados en catálisis heterogénea es el criterio de Weisz–Prater, el cual permite determinar la existencia de limitaciones por difusión intraparticular dentro de partículas catalíticas porosas.

El número de Weisz–Prater se define como:

$$\mathrm{NWP} = r_{obs}\,R_p^2 / C_s\,D_{ef}$$

- r_{obs} = velocidad de reacción observada por unidad de volumen de catalizador
- R_p = radio característico de la partícula catalítica
- C_s = concentración del reactivo en la superficie externa del catalizador
- D_{ef} = coeficiente de difusión efectiva dentro del poro

El significado físico del criterio consiste en comparar la velocidad de consumo del reactivo con la capacidad del sistema para transportarlo hacia el interior de la partícula catalítica.

Generalmente se acepta que:

- NWP$\ll$1 → ausencia de limitaciones difusionales internas
- NWP$\approx$1 → régimen mixto reacción–difusión
- NWP>1 → difusión intraparticular dominante

Por lo tanto, el criterio de Weisz–Prater constituye una herramienta fundamental para validar datos cinéticos y garantizar que los parámetros obtenidos representen la verdadera cinética intrínseca del sistema catalítico.

8.9.1.2 Criterio de Mears de transferencia externa y calor.

Para asegurar que las mediciones cinéticas o el diseño del reactor no están afectados por fenómenos de transporte, se han establecido criterios prácticos basados en números adimensionales (Mears, 1971; Madon & Boudart, 1982):

Para transferencia de masa externa: $r_{obs} \cdot d_p / k_c \cdot C_b < 0.15$

Para transferencia de masa interna: $\phi \cdot \eta < 0.3$ o equivalentemente $\eta > 0.95$

Para transferencia de calor externa: $|\Delta T|_{max} / T_b < R_g T_b / E$

Cuando se cumplen estos criterios, el sistema opera en régimen cinético y las velocidades medidas corresponden a la cinética intrínseca.

8.9.2 Estrategias para Eliminar Resistencias de Transporte

En la práctica industrial y en laboratorio, se pueden minimizar las resistencias de transporte mediante (Fogler, 2016):

- **Reducción del tamaño de partícula**: Disminuye la resistencia interna, pero aumenta la caída de presión ($\Delta P \propto 1/d_p$)
- **Aumento de la velocidad superficial**: Reduce el espesor de la película externa, mejorando transferencia de masa y calor externos ($kc \propto v_s^{0.5-0.8}$)
- **Uso de catalizadores estructurados**: Monolitos o espumas que minimizan la resistencia intrapartícula manteniendo baja caída de presión

- **Optimización de la distribución de catalizador**: Técnicas de dilución o distribución no uniforme de la actividad catalítica a lo largo del reactor (eggshell vs. uniforme)

8.10 APLICACIONES INDUSTRIALES Y CONSIDERACIONES DE DISEÑO

8.10.1 Reactores Multitubulares

En reactores de alta capacidad térmica, como los utilizados en la oxidación de SO_2 a SO_3 o en la síntesis de metanol, el control térmico es crítico. Estos reactores emplean tubos de pequeño diámetro (2-5 cm) llenos de catalizador, con enfriamiento mediante circulación de fluido refrigerante en el lado de la coraza (Rase, 1990).

El diseño debe equilibrar:

- Alta transferencia de calor (tubos pequeños, $h \propto 1/d_t$)
- Baja caída de presión (partículas grandes, $\Delta P \propto 1/d_p^2$)
- Alta efectividad catalítica (partículas pequeñas, $\eta \propto 1/R$)

Esta triada de requerimientos conflictivos requiere optimización multicriterio mediante algoritmos numéricos.

8.10.2 Reactores de Lecho Fluidizado

Los reactores de lecho fluidizado ofrecen ventajas superiores en transferencia de calor y masa debido al intenso mezclado de partículas. Son particularmente útiles para reacciones altamente exotérmicas donde se requiere isotermicidad estricta, como en el craqueo catalítico fluidizado (FCC) o la polimerización de olefinas (Kunii & Levenspiel, 1991).

Las correlaciones de transferencia en lechos fluidizados difieren significativamente de las de lecho fijo, utilizando números de Nusselt y Sherwood modificados que incluyen la fracción de vacíos mínima y la velocidad de mínima fluidización.

8.10.3 Reactores Trifásicos

En reactores de hidrotratamiento de petróleo, donde coexisten fases gas, líquido y sólido catalítico, la transferencia de masa involucra múltiples etapas: gas-líquido, líquido-sólido, y difusión interna. El grado de mojado del catalizador por la fase líquida afecta

significativamente la conversión y selectividad, siendo necesario modelar explícitamente estos fenómenos (Gianetto & Specchia, 1992).

Tabla 27 Consideraciones de diseño para diferentes configuraciones de reactor

Tipo de reactor	Ventajas	Desafíos de transporte	Aplicaciones típicas
Lecho fijo adiabático	Simplicidad, bajo costo	Control térmico limitado, gradientes axiales	Reforma de naftas, deshidrogenación
Lecho fijo multitubular	Excelente control térmico	Complejidad mecánica, distribución de flujo	Oxidación de SO_2, síntesis de metanol
Lecho fluidizado	Isotermicidad, regeneración continua	Erosión, pérdida de finos, back-mixing	FCC, polimerización de olefinas
Reactor de slurry	Alta efectividad, buena transferencia	Separación catalizador-producto, difusión líquida	Hidrogenación de grasas, oxidación
Monolito estructurado	Baja caída de presión, alta geometría superficial	Distribución de flujo no uniforme	Convertidores catalíticos automotrices

Nota. Acondicionada de: Rase (1990); Kunii & Levenspiel (1991); Gianetto & Specchia (1992)

8.11 CONCLUSIONES

El desempeño catalítico industrial resulta del equilibrio entre cinética química, transporte de masa y gestión térmica del reactor

El transporte de masa y calor en reactores catalíticos constituye un campo fundamental de la ingeniería de reacciones químicas. La comprensión de estos fenómenos permite:

1. **Interpretar correctamente datos cinéticos**: Distinguiendo entre limitaciones cinéticas intrínsecas y de transporte mediante criterios adimensionales rigurosos.
2. **Diseñar reactores eficientes**: Seleccionando condiciones y geometrías que minimicen las resistencias de transporte sin penalizar excesivamente la caída de presión o los costos de operación.
3. **Operar de manera segura**: Evitando condiciones de runaway térmico mediante adecuado control de la transferencia de calor y monitoreo de parámetros críticos.

4. **Optimizar la distribución de catalizador**: Utilizando perfiles de actividad no uniformes (eggshell, egg-white, egg-yolk) para maximizar la selectividad y conversión global en reacciones complejas.

La interacción entre fenómenos de transporte y transformación química requiere un enfoque multidisciplinario que combine la cinética química, la termodinámica y los principios de transferencia de momentum, calor y masa. Los modelos matemáticos modernos, complementados con herramientas de simulación computacional (CFD, elementos finitos), permiten abordar la complejidad de estos sistemas con rigor científico y aplicabilidad industrial.

8.12 EJEMPLOS RESUELTOS

Ejemplo 8.1. Cálculo del factor de efectividad y determinación del régimen de operación

Enunciado. Una reacción de primer orden irreversible $A \rightarrow B$ se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo con partículas esféricas de catalizador de 5 mm de diámetro. La constante cinética medida a 400°C es k=2.5 s^{-1}, el coeficiente de difusión efectivo es D_{eff} =8×10^{-7} m^2/s, y la porosidad del lecho es ε_b=0.4. Determinar: (a) el módulo de Thiele, (b) el factor de efectividad, y (c) el régimen de operación.

Solución:

(a) Cálculo del módulo de Thiele:

Para partículas esféricas, el radio $R=d_p/2$=2.5 mm =2.5×10^{-3} m.

$\phi = R \sqrt{(k / D_{eff})} = 2.5\times10^{-3} \sqrt{(2.5 / 8\times10^{-7})}$

$\phi = 2.5\times10^{-3} \sqrt{(3.125\times10^{6})} = 2.5\times10^{-3}\times1767.8 = 4.42$

(b) Cálculo del factor de efectividad:

Para partículas esféricas, la solución exacta es:

$\eta = (3/\phi)\,(1/\tanh(\phi) - 1/\phi)$

$\eta = 4.423\,(1 / \tanh(4.42) - 1/4.42)$

Como tanh (4.42) ≈0.9998≈1:

η=3/ 4.42 (1−0.226) = 0.679×0.774=0.525

(c) Determinación del régimen:

Como ϕ=4.42>3 y η=0.525<1, el sistema opera en **régimen difusional fuerte**. Aproximadamente el 47.5% de la capacidad catalítica interna no se utiliza debido a limitaciones por difusión interna.

Implicaciones de diseño: Para mejorar la utilización del catalizador, se recomienda reducir el tamaño de partícula (aumentando η pero también ΔP) o considerar catalizadores de mayor porosidad o menor tortuosidad (aumentando D_{eff}).

Ejemplo 8.2. Evaluación de limitaciones por transferencia de masa externa

Enunciado. En un reactor de lecho fijo se estudia la hidrogenación de una olefina a 100°C y 10 atm. La velocidad observada de reacción es r_{obs}=2.0×10^{-3} mol·cm^{-3}·s^{-1}, el diámetro de partícula es d_p=0.5 cm, la concentración en el seno del fluido es C_b=5.0×10^{-4} mol·cm^{-3}, y el coeficiente de transferencia de masa externa estimado es kc=0.8 cm·s^{-1}. Evaluar si existen limitaciones significativas por transferencia de masa externa.

Solución:

Aplicando el criterio de Mears para transferencia de masa externa:

Criterio= $r_{obs} \cdot d_p$ / $k_c \cdot C_b$

Sustituyendo valores:

Criterio= (2.0×10^{-3}) · (0.5) / (0.8) · (5.0×10^{-4})= 1.0×10^{-3} / 4.0×10^{-4}= 2.5

Análisis:

Como 2.5>0.15, **existen limitaciones significativas por transferencia de masa externa**. La concentración en la superficie del catalizador es considerablemente menor que en el seno del fluido.

Cálculo de la concentración superficial:

$r_{obs}=k_c\,(C_b-C_s)$

$C_s=C_b-r_{obs}/\,k_c=5.0\times10^{-4}-2.0\times10^{-3}\,/\,0.8=5.0\times10^{-4}-2.5\times10^{-3}$

Esto resulta en $Cs<0$, lo cual indica que el sistema está en **régimen de transferencia externa controlada** y la reacción es tan rápida que consume todo el reactivo que llega a la superficie.

Recomendaciones: Aumentar la velocidad superficial del fluido (aumentando k_c), reducir el tamaño de partícula, o reconsiderar el diseño del reactor (ej. lecho fluidizado).

Ejemplo 8.3. Diseño de experimento para verificar ausencia de limitaciones por transporte

Enunciado. Diseñar un protocolo experimental para determinar la cinética intrínseca de una reacción exotérmica de descomposición catalítica, asegurando la ausencia de limitaciones por transporte de masa y calor.

Diseño experimental:

1. Eliminación de limitaciones externas:

- Realizar experimentos a diferentes velocidades superficiales (vs) manteniendo el tiempo espacial W/F_{A0} constante
- Si la conversión no varía con vs (para $Re_p>100$), no hay limitación externa
- Criterio: $r_{obs}\cdot d_p/(k_c\cdot C_b)<0.15$

2. Eliminación de limitaciones internas:

- Preparar catalizadores con diferentes tamaños de partícula (d_p=0.5,1.0,2.0 mm)
- Medir velocidades específicas (r_{obs} por gramo de catalizador)
- Si r_{obs} es independiente de d_p para $d_p<1$ mm, no hay limitación interna
- Criterio: $\phi\cdot\eta<0.3$

3. Verificación de isotermicidad:

- Medir temperatura en múltiples puntos del lecho (termopares axiales y radiales)
- Criterio: $\Delta T_{max}<0.1\cdot T_{reactor}\cdot(R_gT/E)$
- Para E=100 kJ/mol y T=500 K: $\Delta Tmax<2$ K

4. Protocolo de medición:

Etapa	Condición	Variable	Objetivo
1	d_p variable, *vs* alto	Conversión vs *dp*	Verificar $\eta \approx 1$
2	v_s variable, *dp* óptimo	Conversión vs v_s	Verificar ausencia de limitación externa
3	*T* variable, condiciones óptimas	*k* vs *T*	Determinar *E* cinética
4	C_{A0} variable	Oren de reacción	Determinar ley de potencias

5. Documentación requerida:

- Caracterización textural: área BET, distribución de poros, tortuosidad
- Condiciones operativas: *T*, *P*, flujos, composiciones
- Cálculos de números adimensionales: Re_p, *Sc*, *Pr*, ϕ, β, γ

8.13 PROBLEMAS PROPUESTOS

Problema 8.1. Análisis de efectividad catalítica

Un catalizador de Pt/Al_2O_3 para oxidación de CO tiene las siguientes características: partículas cilíndricas de 3 mm de diámetro y 3 mm de altura, porosidad $\varepsilon_p = 0.6$, tortuosidad $\tau = 3.5$, y constante cinética $k = 5.0\ s^{-1}$ a 200°C. El coeficiente de difusión molecular de CO en aire a estas condiciones es $D_{AB} = 0.21\ cm^2/s$.

Tareas: (a) Calcular el coeficiente de difusión efectivo D_{eff} considerando difusión ordinaria y de Knudsen (diámetro de poro medio = 15 nm) (b) Determinar el módulo de Thiele para geometría cilíndrica (usar $R = V_p/S_p$) (c) Calcular el factor de efectividad y el régimen de operación (d) Si la velocidad superficial se duplica (aumentando k_c), ¿cambiaría el factor de efectividad global? Justificar.

Problema 8.2. Diseño de reactor multitubular

Se debe diseñar un reactor multitubular para la síntesis de metanol a 250°C y 50 atm. La reacción es exotérmica ($\Delta H_r = -90.7$ kJ/mol) con $E = 120$ kJ/mol. Las partículas de catalizador $Cu/ZnO/Al_2O_3$ tienen $d_p = 5$ mm, $\rho_p = 1800\ kg/m^3$, y la velocidad deseada es $r_{obs} = 0.5\ mol \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}$.

Tareas: (a) Estimar el coeficiente de transferencia de calor *h* requerido para mantener $\Delta T < 5$ K entre la superficie del catalizador y el fluido (b) Calcular el número de

Prater y discutir su significado físico (c) Determinar el diámetro máximo de tubo recomendado si h_w=400 $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ (d) Proponer una estrategia si el cálculo indica inestabilidad térmica.

Problema 8.3. Correlación de datos experimentales

Un investigador mide la velocidad de reacción de hidrogenación de un alqueno en un reactor diferencial de lecho fijo, obteniendo los siguientes datos a 100°C:

d_p (mm)	v_s (cm/s)	r_{obs} (mol·g⁻¹·s⁻¹)
0.5	5	2.5×10−5
0.5	10	2.5×10−5
1.0	5	1.8×10−5
1.0	10	1.8×10−5
2.0	5	1.0×10−5
2.0	10	1.0×10−5

Tareas: (a) Identificar qué tipo de limitación por transporte está presente (externa, interna, o ambas) (b) Estimar el factor de efectividad para cada tamaño de partícula (c) Calcular la velocidad intrínseca r_{int} extrapolando a $d_p \to 0$ (d) Diseñar un experimento adicional para verificar si hay limitación térmica.

Problema 8.4. Análisis de runaway térmico

Un reactor de lecho fijo para oxidación parcial de metano opera adiabáticamente. La reacción $CH_4 + 0.5O_2 \to CO + 2H_2$ tiene $\Delta H_r = -36$ kJ/mol y E=125 kJ/mol. Las condiciones de entrada son: T_0=450°C, P=5 atm, y_{CH4}=0.1, flujo total F_T=100 mol/s, diámetro de reactor D=2 m.

Tareas: (a) Calcular la temperatura máxima posible en conversión completa (balance de energía adiabático) (b) Determinar el número de Arrhenius γ a la temperatura de entrada (c) Evaluar si existe riesgo de runaway térmico según el criterio de van Welsenaere-Froment (d) Proponer modificaciones de diseño para operación segura.

8.14. BIBLIOGRAFÍA

- **Aris, R. (1975).** The mathematical theory of diffusion and reaction in permeable catalysts (Vols. 1-2). Clarendon Press.
- **Bird, R. B., Stewart, W. E., & Lightfoot, E. N. (2007).** *Transport phenomena* (2.ª ed.). Wiley. https://doi.org/10.1002/0470115394

- **Carberry, J. J. (1976).** Chemical and catalytic reaction engineering. McGraw-Hill.
- **Cussler, E. L. (2009).** *Diffusion: Mass transfer in fluid systems* (3.ª ed.). Cambridge University Press. https://doi.org/10.1017/CBO9780511805134
- **Dwivedi, P. N., & Upadhyay, S. N. (1977).** Particle-fluid mass transfer in fixed and fluidized beds. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, *16*(2), 157–165. https://doi.org/10.1021/i260062a006
- **Fogler, H. S. (2016).** *Elements of chemical reaction engineering* (5.ª ed.). Pearson.
- **Froment, G. F., & Bischoff, K. B. (1990).** *Chemical reactor analysis and design* (2.ª ed.). Wiley.
- **Gianetto, A., & Specchia, V. (1992).** Trickle-bed reactors: State of art and perspectives. *Chemical Engineering Science*, *47*(13–14), 3197–3212. https://doi.org/10.1016/0009-2509(92)85114-J
- **Groppi, G., et al. (2022).** Structured catalysts and reactors: A sustainable approach to process intensification. Catalysis Today, 383, 2-15.
- **Kunii, D., & Levenspiel, O. (1991).** *Fluidization engineering* (2.ª ed.). Butterworth-Heinemann.
- **Levenspiel, O. (1999).** *Chemical reaction engineering* (3.ª ed.). Wiley.
- **Luss, D. (1968).** Sufficient conditions for uniqueness of the steady state solutions in distributed parameter systems. *Chemical Engineering Science*, *23*(11), 1249–1255. https://doi.org/10.1016/0009-2509(68)89023-0
- **Madon, R. J., & Boudart, M. (1982).** Experimental criterion for the absence of artifacts in the measurement of rates of heterogeneous catalytic reactions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, *21*(4), 438–447. https://doi.org/10.1021/i100008a018
- **Mears, D. E. (1971).** Tests for transport limitations in experimental catalytic reactors. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, *10*(4), 541–547. https://doi.org/10.1021/i260040a013
- **Morbidelli, M., Gavriilidis, A., & Varma, A. (2005).** Catalyst design: Optimal distribution of catalyst in pellets, reactors, and membranes. Cambridge University Press.
- **Petrovic, L. J., & Thodos, G. (1968).** Mass transfer in the flow of gases through packed beds. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, *7*(2), 274–280. https://doi.org/10.1021/i160026a017
- **Rase, H. F. (1990).** Fixed-bed reactor design and diagnostics: Gas-phase reactions. Butterworth-Heinemann.
- **Satterfield, C. N. (1991).** *Heterogeneous catalysis in industrial practice* (2.ª ed.). McGraw-Hill.
- **Stankiewicz, A., & Moulijn, J. A. (2020).** Process intensification: Transforming chemical engineering. Chemical Engineering Progress.
- **Stoessel, F. (2008).** *Thermal safety of chemical processes: Risk assessment and process design*. Wiley-VCH. https://doi.org/10.1002/9783527621875
- **Thiele, E. W. (1939).** Relation between catalytic activity and size of particle. *Industrial & Engineering Chemistry*, *31*(7), 916–920. https://doi.org/10.1021/ie50355a027
- **van Welsenaere, R. J., & Froment, G. F. (1970).** Parametric sensitivity and runaway in fixed bed catalytic reactors. *Chemical Engineering Science*, *25*(10), 1503–1516. https://doi.org/10.1016/0009-2509(70)87007-2

- **Varma, A., Morbidelli, M., & Wu, H. (1999).** *Parametric sensitivity in chemical systems*. Cambridge University Press.
- **Wakao, N., & Funazkri, T. (1978).** Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid heat transfer coefficients in packed beds. *Chemical Engineering Science*, *33*(10), 1375–1384. https://doi.org/10.1016/0009-2509(78)85108-5

CAPÍTULO 9

DISEÑO DE REACTORES CATALÍTICOS

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al finalizar el estudio de este capítulo, el estudiante será capaz de:

- Identificar los tipos de reactores catalíticos industriales (lecho fijo, fluidizado, slurry) y sus aplicaciones típicas.
- Explicar las ecuaciones de diseño de reactores ideales (PFR, CSTR) integrando los términos de reacción catalítica.
- Calcular el volumen o masa de catalizador requerida para alcanzar una conversión específica en condiciones industriales.
- Comparar el desempeño de diferentes configuraciones de reactores en términos de selectividad y control térmico.
- Estimar el impacto del escalamiento desde escala laboratorio a planta industrial sobre el rendimiento del proceso.
- Formular modelos matemáticos complejos para la simulación y optimización de un reactor industrial bajo condiciones no isotérmicas.

NOMENCLATURA

La siguiente nomenclatura sigue las convenciones del *Publication Manual of the American Psychological Association* (7ª ed.) para presentación de símbolos científicos.

Símbolo	Definición	Unidades
a	Actividad catalítica	---
a_m	Área específica del catalizador	$m^2 \cdot m^{-3}$
C_A	Concentración de especie A	$mol \cdot m^{-3}$
$C_{p,\,f}$	Capacidad calorífica del fluido	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
D	Diámetro del reactor	m
D_{eff}	Coeficiente de difusión efectivo	$m^2 \cdot s^{-1}$
d_p	Diámetro de partícula catalítica	m
d_t	Diámetro de tubo (reactores multitubulares)	m
E_a	Energía de activación	$J \cdot mol^{-1}$
F_A	Flujo molar de especie A	$mol \cdot s^{-1}$
F_{A0}	Flujo molar de entrada de especie A	$mol \cdot s^{-1}$
f	Factor de fricción de Fanning	---
G	Velocidad másica superficial	$kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
h	Coeficiente de transferencia de calor	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$
k	Constante cinética	variable
L	Longitud del reactor	m

$\mathbf{M_m}$	Masa molar	$kg \cdot kmol^{-1}$
N	Número de tubos (reactores multitubulares)	---
P	Presión	Pa
$\boldsymbol{\Delta P}$	Caída de presión	Pa
Q	Caudal volumétrico	$m^3 \cdot s^{-1}$
$\mathbf{Q_c}$	Flujo de calor removido/añadido	W
R	Radio del reactor	m
$\mathbf{R_g}$	Constante universal de los gases	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$\mathbf{r_A}$	Velocidad de reacción de A	$mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$
S	Selectividad	---
T	Temperatura	K
$\boldsymbol{T0}$	Temperatura de entrada	K
$\mathbf{T_{ad}}$	Temperatura adiabática de reacción	K
t	Tiempo	s
$\mathbf{t_{cc}}$	Tiempo de cambio de catalizador	s
U	Coeficiente global de transferencia de calor	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$
$\boldsymbol{u_0}$	Velocidad superficial del fluido	$m \cdot s^{-1}$
V	Volumen del reactor	m^3
$\mathbf{V_c}$	Volumen de catalizador	m^3
W	Masa de catalizador	kg
$\mathbf{X_A}$	Conversión fraccional de A	---
$\mathbf{y_A}$	Fracción molar de A en fase gas	---
z	Coordenada axial	m
$\boldsymbol{\alpha}$	Coeficiente de actividad del catalizador	---
$\boldsymbol{\beta}$	Número de Prater	---
$\boldsymbol{\varepsilon_b}$	Fracción de vacíos del lecho	---
$\boldsymbol{\varepsilon_p}$	Porosidad de la partícula	---
$\boldsymbol{\eta}$	Factor de efectividad	---
$\boldsymbol{\lambda_{eff}}$	Conductividad térmica efectiva	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
$\boldsymbol{\mu}$	Viscosidad dinámica	Pa·s
$\boldsymbol{\rho_b}$	Densidad aparente del lecho	$kg \cdot m^{-3}$
$\boldsymbol{\rho_c}$	Densidad del catalizador	$kg \cdot m^{-3}$
$\boldsymbol{\rho_f}$	Densidad del fluido	$kg \cdot m^{-3}$
$\boldsymbol{\tau}$	Tiempo espacial	s
$\boldsymbol{\tau_{res}}$	Tiempo de residencia	s
$\boldsymbol{\phi}$	Módulo de Thiele	---
$\boldsymbol{\Psi}$	Factor de forma de partícula	---

9.1 INTRODUCCIÓN. DEL CONCEPTO A LA ESCALA INDUSTRIAL

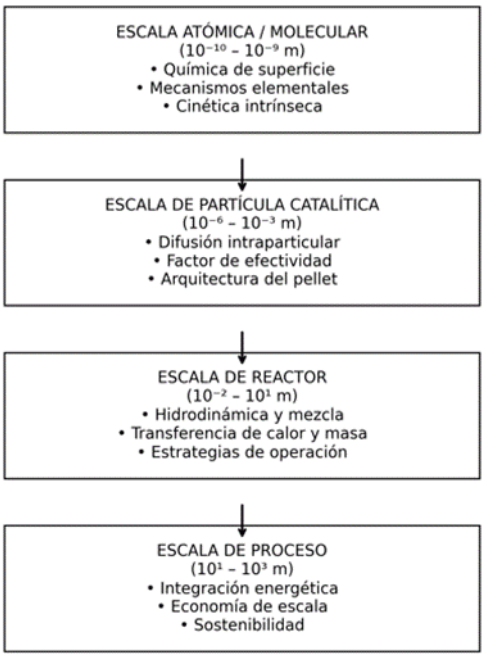
El diseño de reactores catalíticos representa la etapa donde la ciencia de superficies, la cinética química y los fenómenos de transporte convergen para generar sistemas industriales económicamente viables y operacionalmente seguros.

9.1.1 El Desafío del Diseño de Reactores Catalíticos

El diseño de reactores catalíticos representa la síntesis final de los conocimientos de cinética química, catálisis heterogénea, transferencia de masa y calor, y economía de procesos (Froment & Bischoff, 1990). Mientras que los capítulos anteriores han abordado la caracterización de catalizadores y los fenómenos de transporte, este capítulo integra estos elementos en sistemas de ingeniería funcional capaces de operar de manera segura, eficiente y económica a escala industrial. El reactor catalítico es el equipo más complejo de la planta química.

La transición desde el descubrimiento de un catalizador activo en laboratorio hasta la operación de un reactor industrial implica múltiples escalas de complejidad (Figura 9.1). A nivel molecular, la química de superficie determina la cinética intrínseca; a nivel de partícula, los fenómenos de difusión modifican la velocidad observable; y a nivel de reactor, los patrones de flujo, transferencia de calor y estrategias de operación definen la productividad global (Dudukovic, 2009).

Figura 26 Jerarquía de escalas en el diseño de reactores catalíticos



Nota. Adaptada de Dudukovic (2009) y Morbidelli, Gavriilidis & Varma (2005).

9.1.2 Clasificación de Reactores Catalíticos

Los reactores catalíticos industriales pueden clasificarse según distintos criterios relacionados con la naturaleza física del sistema, el régimen hidrodinámico y los requerimientos térmicos del proceso. Esta clasificación permite seleccionar la configuración más adecuada en función de la cinética de reacción, las limitaciones de transporte y las condiciones operativas requeridas.

Desde el punto de vista de las fases presentes, los reactores catalíticos se agrupan en:

- Reactores gas–sólido, típicos de procesos de reformado, oxidación catalítica y craqueo catalítico.
- Reactores gas–líquido–sólido, empleados en hidrotratamiento, hidrocraqueo y síntesis Fischer–Tropsch.
- Reactores líquido–sólido, comunes en procesos de química fina y catálisis homogénea soportada.

Otra forma fundamental de clasificación considera el régimen hidrodinámico del catalizador dentro del reactor:

- Lecho fijo, donde el catalizador permanece inmóvil y el fluido atraviesa el lecho poroso.
- Lecho fluidizado, en el cual las partículas catalíticas se suspenden debido a la acción del flujo ascendente del fluido, mejorando la transferencia de calor y masa.
- Reactores slurry o suspensión, donde el catalizador se dispersa dentro de una fase líquida continua.
- Reactores de lecho móvil o circulante, utilizados cuando se requiere regeneración continua del catalizador.

Desde el punto de vista térmico, los reactores pueden clasificarse como:

- Adiabáticos, donde no existe intercambio de calor significativo con el entorno.
- Isotérmicos o con intercambio de calor, diseñados para controlar reacciones altamente exotérmicas o endotérmicas.
- Multietapa o con enfriamiento intermedio, utilizados para mantener estabilidad térmica y selectividad del proceso.

Finalmente, la selección del reactor catalítico responde a un compromiso entre actividad química, control térmico, facilidad de operación, regeneración del catalizador y viabilidad económica. En consecuencia, no existe una configuración universal, sino soluciones específicas adaptadas a cada proceso industrial.

En las secciones siguientes se analizan las configuraciones de reactor más representativas empleadas en la industria química y petroquímica, destacando los criterios de diseño que determinan su aplicación.

Los reactores catalíticos se clasifican según la disposición de las fases y el modo de operación (Levenspiel, 1999):

Tabla 28 Clasificación de reactores catalíticos industriales

Categoría	Tipo de reactor	Fases presentes	Aplicaciones representativas
Reactores de lecho fijo	Lecho empacado adiabático	Gas-sólido o Líquido-sólido	Reforma de hidrocarburos, deshidrogenación
	Lecho empacado multitubular	Gas-sólido	Oxidación de SO_2, síntesis de metanol, hidrogenación
	Lecho radial	Gas-sólido	Síntesis de amoníaco (Haber-Bosch)
	Reactor de malla o gauze	Gas-sólido	Oxidación de amoníaco (Ostwald)
Reactores de lecho móvil	Lecho fluidizado	Gas-sólido	Craqueo catalítico (FCC), polimerización de olefinas
	Lecho transportado	Gas-sólido	Reforma catalítica continua
	Reactor de tambor rotatorio	Gas-sólido-líquido	Hidrogenación de aceites
Reactores trifásicos	Reactor de lecho fijo con goteo	Gas-líquido-sólido	Hidrotratamiento de petróleo
	Reactor de slurry	Gas-líquido-sólido	Hidrogenación de grasas, oxidación
	Reactor de burbujeo	Gas-líquido-sólido	Oxidación de residuos, fermentación
Reactores estructurados	Monolitos	Gas-sólido	Convertidores catalíticos automotrices
	Espumas metálicas	Gas-líquido-sólido	Reactores microquímicos
	Microreactores	Gas-líquido-sólido	Síntesis de químicos finos, producción distribuida

Nota. Adaptada de: Levenspiel (1999); Froment & Bischoff (1990); y Hill (1977)

La selección del tipo de reactor depende de múltiples factores interrelacionados: cinética de la reacción, entalpía de reacción, estabilidad térmica, características del catalizador, requerimientos de selectividad, y consideraciones económicas (Hill, 1977).

9.2 FUNDAMENTOS DEL DISEÑO DE REACTORES

9.2.1 Balances de Materia y Energía

El diseño riguroso de reactores catalíticos se fundamenta en las ecuaciones de conservación de materia, energía y momentum. Para un elemento diferencial de volumen en estado estacionario (Fogler, 2016):

Balance de materia para especie A:

$$dF_A / dV = rA' \cdot \rho_b \cdot (1-\varepsilon_b) \cdot \eta$$

Donde r'_A es la velocidad específica por unidad de masa de catalizador, ρ_b la densidad del lecho, y η el factor de efectividad que incorpora limitaciones por difusión interna (Capítulo 8).

Balance de energía:

$$\sum_i F_i C_{p,\,i}\, dT / dV = (-\Delta H_r) \cdot r'_A \cdot \rho_b \cdot (1-\varepsilon_b) \cdot \eta + (dQ / dV)$$

El término dQ/dV representa el intercambio de calor con el exterior, crítico para el control térmico de reacciones exotérmicas o endotérmicas.

Balance de momentum (caída de presión):

La ecuación de Ergun describe la pérdida de presión en lechos empacados (Ergun, 1952):

$$dP/dz = -G/\rho_f d_p \;\; [\,1-\varepsilon_b / \varepsilon_b^3][\,(150(1-\varepsilon_b)\,\mu / d_p\,)+1.75G]$$

Esta ecuación evidencia el compromiso de diseño: partículas pequeñas mejoran la transferencia de masa interna, pero aumentan drásticamente la caída de presión.

El diseño ≠ solo balance molar. El balance energético domina muchas decisiones.

9.2.2 Ecuaciones de Diseño para Reactores Ideales

Reactor discontinuo (batch):

Aunque menos común en catálisis heterogénea a gran escala, el reactor batch es fundamental para estudios cinéticos y producción de químicos finos:

$$t = N_{A0} \int_0^{XA} dX_A / (-r_A)\, V$$

Reactor tubular de flujo pistón (PFR):

El modelo de flujo pistón asume ausencia de mezcla axial y perfil plano radial, siendo aproximado para lechos empacados con $L/dp > 50$:

$$V = F_{A0} \int_0^{XA} dX_A / (-r_A)$$

Reactor tanque agitado continuo (CSTR):

Menos común en catálisis heterogénea debido a requerimientos de separación sólido-fluido, pero útil en slurries:

$$V = F_{A0} X_A / (-r_A)_{salida}$$

Tabla 29 Comparación de reactores ideales para aplicaciones catalíticas

Característica	**Batch**	**PFR**	**CSTR**
Concentración de reactivo	Decreciente con t	Decreciente con z	Baja y uniforme
Selectividad (reacciones complejas)	Variable	Alta para series	Baja para series
Control térmico	Difícil a gran escala	Moderado	Excelente
Aplicación catalítica típica	Químicos finos	Lechos fijos gas-fase	Slurries trifásicos
Escala típica	< 10 m³	> 100 m³	< 50 m³

Nota. Adaptada de: Fogler (2016); y Levenspiel (1999)

Los reactores ideales constituyen herramientas de análisis que permiten comprender el comportamiento límite antes de introducir complejidades hidrodinámicas reales.

9.3 DISEÑO DE REACTORES DE LECHO FIJO

9.3.1 Reactores Adiabáticos

En reactores de lecho fijo operados en condiciones adiabáticas, la temperatura del fluido evoluciona a lo largo del eje del reactor como consecuencia directa del calor liberado o absorbido por la reacción química. En reacciones exotérmicas, el perfil térmico presenta un incremento progresivo de temperatura en la dirección del flujo, pudiendo generarse zonas de alta temperatura o hot spots que afectan la selectividad, aceleran la desactivación del catalizador e incluso comprometen la seguridad operacional. Para mitigar estos efectos, los procesos industriales suelen emplear configuraciones de lechos múltiples, en las cuales el reactor se divide en etapas sucesivas separadas por sistemas de enfriamiento o inyección de corrientes frías (*quench*). Esta estrategia permite controlar el perfil de temperatura, mantener condiciones cercanas al óptimo cinético y evitar gradientes térmicos excesivos, mejorando simultáneamente la estabilidad del catalizador y el rendimiento global del proceso.

El diseño de reactores adiabáticos multilecho constituye una solución ampliamente utilizada en procesos de hidrotratamiento, síntesis de amoníaco y reformado catalítico, donde el control térmico resulta determinante para la operación estable del sistema.

Los reactores de lecho fijo adiabático operan sin intercambio intencional de calor con el ambiente, siendo adecuados para reacciones con entalpías moderadas o donde la temperatura de equilibrio favorece la conversión (Rase, 1990).

Diseño de un reactor adiabático:

Para una reacción exotérmica irreversible, la temperatura y conversión están relacionadas por el balance de energía adiabático:

$$T = T_0 + (-\Delta H_r)\, F_{A0} X_A / \sum F_i C_{p,\,i} = T_0 + \Delta T_{ad} \cdot X_A$$

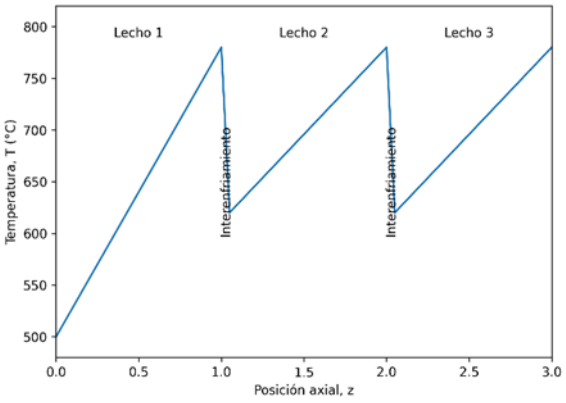
Donde ΔT_{ad} es el aumento máximo de temperatura posible para conversión completa.

Ejemplo de diseño: Reactor de reforma de metano con vapor:

- Alimentación: CH_4:H_2O=1:3, T_0=500°C
- ΔH_r=+206 kJ/mol (endotérmica)
- ΔT_{ad}=−300 K (enfriamiento)
- Estrategia: Múltiples lechos adiabáticos con recalentamiento intermedio

Figura 27 Perfil de temperatura en un reactor adiabático

Lechos fijos múltiples con interenfriamiento entre etapas.



Nota. La temperatura aumenta a lo largo de cada lecho catalítico debido al carácter exotérmico de la reacción y se reduce entre lechos mediante intercambio térmico externo. Adaptado de Froment & Bischoff (1990), *Chemical Reactor Analysis and Design*; y Rase (1990), *Fixed-Bed Reactor Design and Diagnostics*

9.3.2 Reactores Multitubulares con Intercambio de Calor

El reactor opera como un intercambiadore de calor reactivo.

Para reacciones fuertemente exotérmicas o endotérmicas, el control térmico requiere superficie de intercambio de calor intensiva. Los reactores multitubulares distribuyen el catalizador en tubos de pequeño diámetro (2-5 cm) con fluido refrigerante o calefactor en la coraza (Froment & Bischoff, 1990).

Ecuación de diseño con intercambio de calor:

$$dT / dz = (\rho_b(1-\varepsilon_b)\,(-\Delta H_r)\,r'_A\,\eta\,/\sum F_i C_{p,i}) - (4U / D_t \sum F_i C_{p,i})\,(T-T_c)$$

Donde U es el coeficiente global de transferencia de calor y Tc la temperatura del fluido de servicio.

Criterios de estabilidad: Para reacciones exotérmicas, debe verificarse que la capacidad de remoción de calor exceda la generación máxima en todos los puntos del reactor, evitando estados estacionarios múltiples y runaway térmico (Varma et al., 1999).

Tabla 30 Parámetros típicos de diseño para reactores multitubulares

Proceso	Diámetro de tubo (mm)	Longitud (m)	Número de tubos	ΔT_{max} (K)
Oxidación de SO_2	25-50	3-6	1000-20000	30-50
Síntesis de metanol	25-40	3-10	2000-10000	10-25
Hidrogenación de benceno	20-30	2-5	500-3000	15-30
Oxidación de etileno	20-25	2-4	1000-5000	50-100

Nota. Adaptada de: Rase (1990); Froment & Bischoff (1990); y industrial data de UOP, Haldor Topsøe, BASF

9.3.3 Distribución No Uniforme del Catalizador

La optimización de la selectividad en reacciones complejas puede requerir perfiles no uniformes de actividad catalítica a lo largo del reactor (Morbidelli et al., 2005):

- **Perfil eggshell:** Catalizador concentrado en la periferia de las partículas, útil cuando la reacción deseada es más rápida que la formación de subproductos y está limitada por difusión externa.
- **Perfil egg-yolk:** Catalizador concentrado en el centro, útil para reacciones en serie donde el producto intermedio es el deseado.
- **Perfil decreciente de actividad:** A lo largo del reactor, compensando la disminución de concentración de reactivos y manteniendo velocidad constante.

9.4 DISEÑO DE REACTORES DE LECHO FLUIDIZADO

9.4.1 Hidrodinámica y Regímenes de Fluidización

Los reactores de lecho fluidizado operan con partículas finas (dp<300 μm) suspendidas por flujo de gas ascendente, exhibiendo comportamiento fluido-dinámico complejo (Kunii & Levenspiel, 1991). Los regímenes de operación incluyen:

1. **Fluidización burbujeante:** Burbujas de gas atraviesan el lecho emulsionado; mezcla intensa de sólidos.
2. **Fluidización turbulenta:** Burbujas fragmentadas; interfase gas-sólido mejorada.
3. **Lecho transportado (fast fluidization):** Partículas arrastradas por el gas; alta velocidad de intercambio.

Velocidades características:

- Velocidad de mínima fluidización: $u_{mf} = ((\rho_p - \rho_g)\, g d_p^2 / 150\mu)\, (\varepsilon_{mf}^3 / 1 - \varepsilon_{mf})$
- Velocidad de arrastre terminal: $u_t = \sqrt{(4(\rho_p - \rho_g)\, g d_p / 3\rho_g C_D)}$

Velocidad de mínima fluidización (Ergun simplificado para Re_mf < 20):

$$u_{mf} = ((\rho_p - \rho_g)\, g d_p^2 / 150\mu)\, (\varepsilon_{mf}^3 / 1 - \varepsilon_{mf})$$

Ecuación general (válida para todo Re):

$$1.75 \cdot Re_mf^2 / (\varepsilon mf^3 \cdot \varphi s) + 150 \cdot (1 - \varepsilon mf) \cdot Re_mf / (\varepsilon mf^3 \cdot \varphi s^2) = Ar$$

donde:

Ar = $dp^3 \cdot \rho g \cdot (\rho p - \rho g) \cdot g / \mu^2$ (número de Arquímedes)

Re_mf = $\rho g \cdot u_m f \cdot dp / \mu$

φs = esfericidad de la partícula (≈ 0.7–0.9 para catalizadores FCC)

εmf ≈ 0.4–0.5 para lechos de catalizador FCC

Correlación directa (Wen & Yu, 1966):

$$u_m f = (\mu / \rho g \cdot dp) \cdot [\sqrt{(33.7^2 + 0.0408 \cdot Ar)} - 33.7]$$

9.4.2 Modelos de Diseño para FCC y Aplicaciones

El diseño de reactores de lecho fluidizado requiere modelos que consideren la segregación de fases (burbujas vs. emulsión) y el intercambio de gas entre ellas (Davidson & Harrison, 1963):

Modelo de dos fases simplificado:

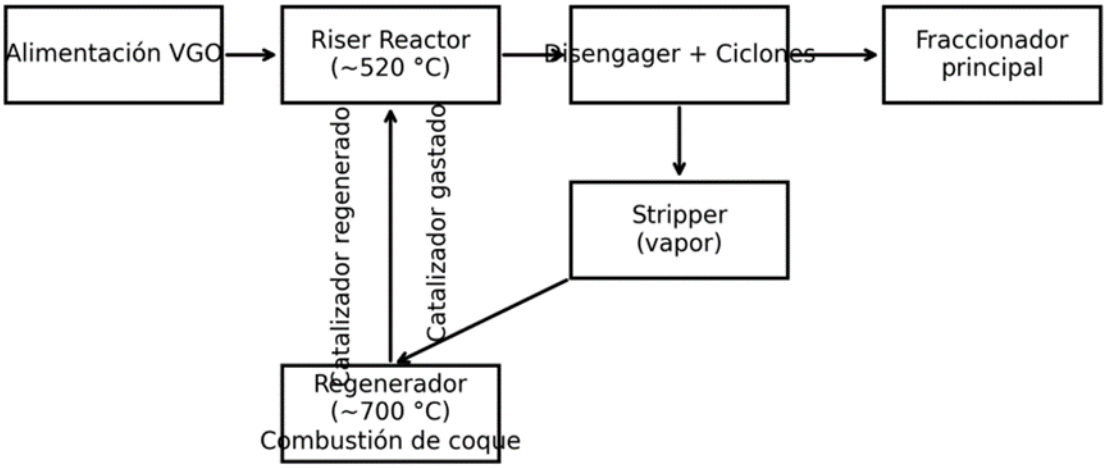
$$-\ln(1 - X_A) = K_R H_{mf} / u_b + (1 / (1 / K_{be} + 1 / \gamma_b K_R))$$

Donde K_R es la constante cinética, u_b la velocidad de burbuja, K_{be} el coeficiente de intercambio burbuja-emulsión, y γ_b la fracción de catalizador en la fase burbuja.

Aplicación: Unidad FCC (Fluid Catalytic Cracking)

- Catalizador: Zeolita Y ultrastable (USY) sobre matriz de sílice-alúmina
- Temperatura: 500-550°C
- Tiempo de residencia: 1-3 segundos (riser)
- Regeneración continua del catalizador desactivado por coque

Figura 28 Diagrama de flujo de unidad FCC típica



→ Fraccionador principal

→ Gasolina FCC

→ LPG

→ Gas seco

Nota. Adaptado de: Kunii & Levenspiel (1991), *Fluidization Engineering*; y avances industriales de Grace, Avidan & Knowlton (1997), *Circulating Fluidized Beds*

Regenerador FCC (combustión de coque):

Modo partial-burn: 650–690 °C (CO en flue gas; requiere CO boiler)

Modo full-burn: 700–730 °C (combustión completa a CO_2; más común en refinería moderna)

Temperatura de diseño máxima: ≤ 760 °C (límite metalúrgico del separador ciclónico)

Nota operativa: T regenerador ↑ → mayor desactivación térmica de la zeolita Y (dealuminización)

Se usan aditivos de tierras raras (La, Ce) para estabilizar la zeolita a alta T

Ref.: Sadeghbeigi (2012), Fluid Catalytic Cracking Handbook, 3rd ed.

9.5 DISEÑO DE REACTORES TRIFÁSICOS

Se usan en hidrocraqueo e hidroprocesamiento y en reactores del tipo Fischer Tropsch

9.5.1 Hidrodinámica de Reactores Goteo (Trickle Bed)

Los reactores de lecho fijo con goteo (trickle bed reactors) operan con flujo cocurrente descendente de gas y líquido sobre catalizador sólido poroso, siendo la configuración dominante en hidroprocesamiento de petróleo (Al-Dahhan et al., 1997). Hay un mojado parcial del catalizador.

Regímenes de flujo:

- **Goteo (trickle flow):** Flujo laminar de líquido en película sobre el catalizador; gas continuo.
- **Pulso (pulse flow):** Inestabilidades que mejoran la transferencia de masa pero complican el control.
- **Flujo de spray:** A altas velocidades de gas, el líquido se atomiza.

Correlaciones de transferencia de masa:

El coeficiente de transferencia gas-líquido en régimen de goteo se correlaciona mediante (Gianetto & Specchia, 1992):

$$k_L a_L = 0.0019\ (\rho_L / \mu_L g)^{-1/3} (G_L d_p / \mu_L)^{0.35} (G_G dp / \mu_G)^{0.42}$$

Donde G_L y G_G son las velocidades másicas de líquido y gas respectivamente.

9.5.2 Diseño de Reactores de Slurry

En reactores de slurry, partículas finas de catalizador (dp<100 μm) están suspendidas en líquido con burbujeo de gas. Ofrecen excelente transferencia de masa y temperatura uniforme, pero presentan desafíos en la separación catalizador-producto (Ramachandran & Chaudhari, 1983).

Modelo de diseño para slurry:

Considerando resistencias en serie (gas-líquido, líquido-sólido, difusión-reacción interna):

$$1 / K_{obs} = 1/ k_G a_G H + 1/ k_L a_L + 1/ k_s a_s + 1/ \eta k C^*$$

Donde C^* es la concentración de equilibrio del gas en el líquido.

9.6 ESTRATEGIAS DE OPERACIÓN Y CONTROL

9.6.1 Operación con Desactivación del Catalizador

La mayoría de los procesos catalíticos industriales enfrentan desactivación progresiva del catalizador, requiriendo estrategias de operación adaptativas (Bartholomew, 2001):

Estrategias de temperatura creciente:

Para mantener la conversión constante a medida que disminuye la actividad:

$$a(t)\cdot k(T(t))=k(T_0)=\text{constante}$$

Si la desactivación sigue una ley de potencias $a(t)=(1+kt_d)^{-n}$ y la cinética es Arrhenius:

$$E_a /R\ (1/ T(t)- 1/ T_0)=n\ln(1+kt_d)$$

Ciclos de regeneración:

Para catalizadores desactivados por coque (reversible):

1. **Reacción:** Operación hasta caída de conversión no aceptable
2. **Despresurización:** Reducción de presión y purga con inerte
3. **Combustión:** Oxidación controlada del coque (T<550 °C para evitar sinterización)
4. **Reducción:** (Si el catalizador activo es metálico)
5. **Reactivación:** Retorno a condiciones de operación

9.6.2 Control Avanzado y Seguridad

La operación segura y eficiente de reactores catalíticos industriales requiere la implementación de estrategias de control capaces de gestionar simultáneamente la dinámica de reacción, los fenómenos de transporte y las perturbaciones operacionales. Debido a la fuerte interacción entre cinética química y efectos térmicos, pequeñas variaciones en temperatura, composición o caudal pueden provocar desviaciones significativas en conversión y selectividad, especialmente en sistemas altamente exotérmicos. Por esta razón, los reactores modernos incorporan sistemas de control avanzado basados en control predictivo por modelo (*Model Predictive Control*, *MPC*), optimización en tiempo real y monitoreo continuo mediante sensores distribuidos. Estas herramientas permiten anticipar cambios operativos, mantener perfiles térmicos estables y minimizar riesgos asociados a inestabilidades térmicas o desactivación acelerada del catalizador.

Desde el punto de vista de la seguridad de procesos, el diseño operacional incluye además capas independientes de protección, tales como sistemas instrumentados de seguridad (SIS), válvulas de alivio, detección temprana de desviaciones y estrategias automáticas de parada segura (*shutdown*). La integración entre control avanzado y filosofía de seguridad inherente garantiza que el reactor opere dentro de límites operacionales seguros, reduciendo la probabilidad de eventos críticos como *runaway térmico*, pérdida de contención o daño estructural del catalizador. En consecuencia, el control y la seguridad dejan de ser elementos auxiliares para convertirse en componentes esenciales del diseño moderno de reactores catalíticos.

Los reactores catalíticos requieren sistemas de control sofisticados debido a la no linealidad cinética y los riesgos térmicos (Luyben, 2012):

Estrategias de control:

- **Control en cascada:** Temperatura del lecho (variable controlada) → Flujo de refrigerante (manipulada)
- **Control predictivo basado en modelo (MPC):** Utiliza modelo dinámico del reactor para anticipar perturbaciones
- **Control de ratio:** Mantenimiento de ratios estequiométricos óptimos (ej. $H2$ /HC en hidrotratamiento)

Sistemas de seguridad:

- Sistemas de parada de emergencia (ESD) activados por temperatura o presión anómalas
- Válvulas de alivio dimensionadas para escenarios de runaway
- Sistemas de inertización automática ($N2$ o vapor)

9.7 ESCALAMIENTO Y OPTIMIZACIÓN ECONÓMICA

La secuencia es como sigue: laboratorio → piloto → demostración → planta.

9.7.1 Metodologías de Escalamiento

El escalamiento de reactores catalíticos desde laboratorio hasta planta piloto e industrial requiere mantener similitud de fenómenos (Dudukovic, 2009):

Niveles de escalamiento:

1. **Escala laboratorio (microreactores):** <10 g catalizador, cinética intrínseca, screening de catalizadores
2. **Escala banco (bench):** 100 g - 1 kg, validación de estabilidad, estudios de desactivación
3. **Planta piloto:** 1−100 kg, demostración de proceso, obtención de datos de ingeniería
4. **Demostración:** 0.1−1 ton/día, validación de integración de proceso
5. Planta comercial: >10 ton/día

Criterios de similitud:

Fenómeno	Grupo adimensional	Mantener constante
Cinética	$\phi = R\sqrt{(k/D_{eff})}$	Mismo η
Hidrodinámica	$Re_p = \rho u d_p/\mu$	Mismo régimen
Transferencia de masa externa	$Sh = k_c d_p/D$	Mismo JD
Transferencia de calor	$Nu = h d_p/\lambda$	Mismo JH
Tiempo de residencia	$\tau = V/Q$	Misma conversión

9.7.2 Optimización Económica y Sostenibilidad

El diseño óptimo de reactores catalíticos debe integrar criterios técnicos, económicos y ambientales (Towler & Sinnott, 2013):

Función objetivo típica:

Minimizar $C_{total}=C_{capital}+C_{operación}+C_{catalizador}+C_{ambiental}$

Sujeto a:

- Restricciones de conversión y selectividad
- Limitaciones de temperatura y presión
- Normas de emisiones
- Disponibilidad de materias primas

Indicadores de sostenibilidad:

- Intensidad de carbono: $kgCO_2$ /ton producto
- Factor E (Environmental): Masa de residuos/masa de producto
- Consumo energético específico: MJ/ton

9.8 TENDENCIAS EMERGENTES EN DISEÑO DE REACTORES

9.8.1 Reactores de Proceso Intensificado

La intensificación de procesos busca maximizar la productividad espacial y temporal mediante (Stankiewicz & Moulijn, 2000):

- **Microreactores:** Canales <1 mm, control térmico excepcional, seguridad inherente
- **Reactores de membrana:** Separación in-situ de productos para desplazar equilibrio
- **Reactores foto/ electro-catalíticos:** Acoplamiento de energía externa con catálisis heterogénea
- **Reactores de lecho oscilante:** Modulación periódica del flujo para mejorar transferencia

9.8.2 Digitalización y Manufactura Avanzada

- **Gemelos digitales (Digital Twins):** Modelos predictivos en tiempo real para optimización dinámica
- **Fabricación aditiva (3D printing):** Catalizadores estructurados con geometrías complejas optimizadas
- **Inteligencia artificial:** Machine learning para descubrimiento acelerado de catalizadores y optimización de condiciones de reactor

9.9. SELECCIÓN INTEGRADA DEL REACTOR CATALÍTICO

La selección final del reactor catalítico resulta del compromiso entre cinética química, transferencia de masa, gestión térmica, estabilidad del catalizador y viabilidad económica del proceso.

9.10 EJEMPLOS

Ejemplo 9.1. Diseño de reactor de lecho fijo adiabático

Enunciado. Diseñar un reactor de lecho fijo adiabático para la deshidrogenación de etilbenceno a estireno: $C_6H_5C_2H_5 \rightleftharpoons C_6H_5C_2H_3 + H_2$ Datos: $F_{EB,0}$=100 kmol/h, $T0$ =600°C , P=1.2 atm, relación vapor/EB = 10:1 (para reducir coque), $X_{objetivo}$=0.40 , ΔH_r =+124 kJ/mol, E_a=200 kJ/mol, $k600°C$=0.5 h^{-1} (primera orden), ρ_{cat}=1500 kg/m³, εb=0.4 .

Solución:

(a) Balance de energía adiabático:

Con inerte (vapor), el aumento de temperatura es moderado. Capacidad calorífica media del vapor: $C_{p,\,vapor}$=38 J/mol·K.

$$\Delta T_{ad} = (-\Delta H_r)\, X / \sum y_i C_{p,\,i} = 124000 \times 0.40 / 10 \times 38 + 1 \times 180 = 49600 / 560 = 88.6 \text{ K}$$

Temperatura de salida: T_{salida}=600+88.6=688.6°C

(b) Cálculo del volumen de reactor:

La cinética depende de la temperatura según Arrhenius. Aproximando temperatura media T_{avg}=644°C=917 K:

$$k_{avg} = 0.5 \exp\left[200000 / 8.314\,(1/873 - 1/917)\right] = 0.5 \times 3.12 = 1.56 \text{ h}^{-1}$$

Para primera orden irreversible (aproximación conservadora para equilibrio):

$$V = F_{A0} / k_{avg} C_{A0} \ln 1/1 - X = 100 / 1.56 \times (1.2/0.082/917) \ln 0.61 = 127 \text{ m}^3$$

(c) Dimensionamiento:

Con $L/D=3$ (relación típica para lechos fijos):

$V=\pi D^2/4 \times 3D = 2.36D^3 \Rightarrow D=3.5$ m, $L=10.5$ m

Verificación de caída de presión: Con partículas de 5 mm, $\Delta P<0.5$ atm (aceptable).

Ejemplo 9.2. Diseño de reactor multitubular con control térmico

Enunciado. Diseñar un reactor multitubular para oxidación parcial de metanol a formaldehído: $CH_3OH+0.5O_2 \rightarrow HCHO+H_2O$ Datos: Exotérmica ($\Delta H_r=-159$ kJ/mol), $F_{MeOH,\,0}=500$ kmol/h, $X=0.95$, $T_{max}=400°C$ (para evitar oxidación completa), $T_{refrigerante}=280°C$, $U=400$ W/m²·K, catalizador Fe-Mo óxido, $d_t=25$ mm.

Solución:

(a) Balance térmico:

Generación de calor máxima permitida por control de selectividad:

$Q_{gen}=F_{A0}X(-\Delta H_r) = 500\times0.95\times159000 = 75.5$ MW

(b) Área de transferencia de calor requerida:

$\Delta T_{ml} = (400-280) - (300-280) / \ln(120/20) = 55.8$ K

$A = Q_{gen} / U\Delta T_{ml} = 75.5\times10^6 / 400\times55.8 = 3382$ m²

(c) Número y configuración de tubos:

Área por tubo ($L=3$ m): $At=\pi\times0.025\times3=0.236$ m²

$N_{tubos}=3382 / 0.236 = 14330$ tubos

Configuración: 6 reactores en paralelo de ~2400 tubos cada uno, con distribución de flujo controlada.

Ejemplo 9.3. Diseño conceptual de unidad FCC

Enunciado. Estimar las dimensiones principales de un riser FCC para procesar 10000 barriles/día (1590 m³/día) de gasóleo de vacío, con conversión de 75% a productos ligeros.

Solución:

(a) Balance de materia y catalizador:

Conversión 75%, selectividad a gasolina ~50%, coque 3−5% en catalizador.

Flujo de catalizador (relación cat/aceite = 6):

F_{cat} =6× (1590×850 / 24×3600) =94 kg/s

(b) Dimensionamiento del riser:

Velocidad superficial en riser: u=8−15 m/s (régimen transporte)

Densidad de mezcla: $\rho_{mix} \approx$ 50−100 kg/m³

Diámetro del riser:

$A = F_{cat} / \rho_{mix} u$ =94 / 75×12 =0.104 m$^2 \Rightarrow D$=0.36 m

Longitud (tiempo de residencia 2 s): $L = u \times t$=12×2=24 m

(c) Regenerador:

Coque generado: ~4% de aceite = 0.04×15.8 kg/s = 0.63 kg/s

Aire requerido (combustión): ~12 kg aire/kg coque = 7.6 kg/s

Diámetro de regenerador (velocidad superficial 0.5 m/s, ε=0.6): $D \approx$6 m

9.11 PROBLEMAS PROPUESTOS

Problema 9.1. Diseño de reactor de síntesis de amoníaco

La síntesis de Haber-Bosch: $N_2+3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$, $\Delta H_r=-92.4$ kJ/mol, se realiza en reactor multitubular con catalizador Fe-K_2O-Al_2O_3 a 450°C y 150 atm. Datos: $F_{N2,0}=1000$ kmol/h, ratio H_2: N_2=3:1, inerte (CH_4) 10%, $X_{equilibrio}=0.25$, cinética dada por ecuación de Temkin-Pyzhev, k=800 (unidades consistentes).

Tareas: (a) Calcular el volumen de reactor necesario para alcanzar X=0.20 considerando el límite termodinámico (b) Determinar el número de tubos de 50 mm de diámetro y 8 m de longitud requeridos (c) Calcular el flujo de agua de refrigeración necesario si $T_{in}=200°C$, $T_{out}=250°C$, y U=300 W/m²·K (d) Discutir por qué se usa configuración de lecho radial en plantas modernas

Problema 9.2. Optimización de reactor con desactivación

Un reactor de deshidrogenación opera con desactivación por coque siguiendo $a(t)=\exp(-0.01t)$ con t en horas. La cinética es de primer orden con $_{Ea}$=150 kJ/mol. La conversión debe mantenerse >0.85.

Tareas: (a) Derivar la ley de aumento de temperatura necesaria para mantener conversión constante (b) Calcular la temperatura inicial si la máxima permitida es 650°C y el ciclo dura 30 días (c) Determinar el tiempo óptimo de ciclo considerando costo de parada ($50000) vs. pérdida por temperatura elevada (selectividad disminuye 0.5% por cada 10 K por encima de 600°C) (d) Diseñar una estrategia de dos lechos en serie con cambio de lugar para extender el ciclo

Problema 9.3. Diseño de reactor de slurry para hidrogenación

Hidrogenación de nitrocompuestos aromáticos a aminas en reactor de slurry con catalizador Pd/C (partículas 50 μ_m, ρ_p=800 kg/m³). Datos: P_{H2}=20 bar, $T=80°C$, k_La_L=0.15 s⁻¹, k_s=0.02 m/s, $D_{eff}=5\times10-10$ m²/s, reacción de primer orden en H_2 con k=2 s⁻¹, concentración de sustrato 1 M.

Tareas: (a) Calcular el factor de efectividad del catalizador y determinar si hay limitación interna (b) Evaluar cuál es la etapa limitante (gas-líquido, líquido-sólido, o

reacción) (c) Dimensionar un reactor CSTR para tratar 10 m³/h con X=0.99 (d) Proponer modificaciones si la limitación es de transferencia de masa

Problema 9.4. Análisis de seguridad de reactor exotérmico

Reactor de oxidación de o-xileno a anhídrido ftálico: ΔH_r=−1109 kJ/mol, E_a=113 kJ/mol, altamente exotérmica con riesgo de runaway. Datos: T_0=350°C, P=1.3 atm, concentración 1.5% mol en aire, d_t=25 mm, U=500 W/m²·K, $T refrigerante$=360°C.

Tareas: (a) Calcular la temperatura adiabática de reacción y el número de Arrhenius (b) Aplicar el criterio de van Welsenaere-Froment para evaluar estabilidad (c) Determinar la concentración máxima segura de alimentación (d) Diseñar un sistema de control con medidas de seguridad múltiples

Problema 9.5. Diseño integrador

Optimización del Reactor de Síntesis de Metanol

Usted es el ingeniero de procesos a cargo de un reactor de lecho fijo para la producción de metanol (CO + 2H2 ⇌ CH3OH). El proceso es exotérmico y está limitado por el equilibrio químico y la difusión interna en los pellets de catalizador de Cu/ZnO/Al2O3.

Para una alimentación de gas de síntesis a 250 °C y 50 bar:

1. (Termodinámica - Cap. 2): Calcule la conversión máxima teórica (de equilibrio) a estas condiciones. Si la temperatura del reactor aumenta a 300 °C debido a una falla en el sistema de enfriamiento, ¿cómo afecta esto a la conversión máxima? Justifique usando la ecuación de van 't Hoff.
2. (Cinética - Cap. 7): La velocidad de reacción sigue un modelo de Langmuir-Hinshelwood donde el H2 se adsorbe de forma disociativa. Escriba la expresión de velocidad de reacción (-rA) asumiendo que la reacción superficial es la etapa limitante.
3. (Transporte de Masa - Cap. 8): El catalizador se presenta en pellets cilíndricos de 5 mm. Si el módulo de Thiele (F) calculado para estas condiciones es de 4.5, determine el factor de efectividad (η). ¿Qué porcentaje de la capacidad del catalizador se está desperdiciando por limitaciones difusivas?
4. (Diseño de Reactores - Cap. 9): Si se requiere producir 100 toneladas diarias de metanol con una conversión real del 50% de la conversión de equilibrio, calcule la masa de catalizador necesaria considerando el factor de efectividad hallado en el punto anterior.

9.12. BIBLIOGRAFÍA

- **Al-Dahhan, M. H., Larachi, F., Dudukovic, M. P., & Laurent, A. (1997).** High-pressure trickle-bed reactors: A review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *36*(8), 3292–3314. https://doi.org/10.1021/ie970063
- **Bartholomew, C. H. (2001).** Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General*, *212*(1–2), 17–60. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00843-7
- **Davidson, J. F., & Harrison, D. (1963).** *Fluidized particles*. Cambridge University Press.
- **Dudukovic, M. P. (2009).** Frontiers in reactor engineering. *Science*, *325*(5941), 698–701. https://doi.org/10.1126/science.1172740
- **Ergun, S. (1952).** Fluid flow through packed columns. *Chemical Engineering Progress*, *48*(2), 89–94.
- **Fogler, H. S. (2016).** *Elements of chemical reaction engineering* (5.ª ed.). Pearson.
- **Froment, G. F., & Bischoff, K. B. (1990).** *Chemical reactor analysis and design* (2.ª ed.). Wiley.
- **Gianetto, A., & Specchia, V. (1992).** Trickle-bed reactors: State of art and perspectives. *Chemical Engineering Science*, *47*(13–14), 3197–3212. https://doi.org/10.1016/0009-2509(92)85114-J
- **Hill, C. G. (1977).** An introduction to chemical engineering kinetics & reactor design. Wiley.
- **Kunii, D., & Levenspiel, O. (1991).** *Fluidization engineering* (2.ª ed.). Butterworth-Heinemann.
- **Levenspiel, O. (1999).** *Chemical reaction engineering* (3.ª ed.). Wiley.
- **Luyben, W. L. (2012).** *Chemical reactor design and control*. Wiley-AIChE. https://doi.org/10.1002/9780470288615
- **Morbidelli, M., Gavriilidis, A., & Varma, A. (2005).** Catalyst design: Optimal distribution of catalyst in pellets, reactors, and membranes. Cambridge University Press.
- **Ramachandran, P. A., & Chaudhari, R. V. (1983).** *Three-phase catalytic reactors*. Gordon and Breach Science Publishers.
- **Rase, H. F. (1990).** Fixed-bed reactor design and diagnostics: Gas-phase reactions. Butterworth-Heinemann.
- **Stankiewicz, A., & Moulijn, J. A. (2000).** Process intensification: Transforming chemical engineering. *Chemical Engineering Progress*, *96*(1), 22–34.
- **Towler, G., & Sinnott, R. (2013).** Chemical engineering design: Principles, practice and economics of plant and process design (2.ª ed.). Butterworth-Heinemann.
- **Varma, A., Morbidelli, M., & Wu, H. (1999).** *Parametric sensitivity in chemical systems*. Cambridge University Press.

CAPÍTULO 10

BIOCATÁLISIS Y CATALIZADORES ENZIMÁTICOS

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al finalizar este capítulo, el estudiante será capaz de:

- Definir biocatálisis y clasificar los sistemas biológicos (enzimas, células enteras) utilizados industrialmente.
- Explicar las bases de la cinética de Michaelis-Menten y los efectos de la inhibición enzimática.
- Seleccionar métodos de inmovilización enzimática para mejorar la estabilidad y reutilización del catalizador.
- Comparar la eficiencia y selectividad de biocatalizadores frente a catalizadores químicos convencionales.
- Valorar la viabilidad de utilizar enzimas en procesos industriales considerando los costos de purificación y vida útil.
- Diseñar una cascada enzimática para la síntesis de un precursor farmacéutico de alta pureza óptica.

NOMENCLATURA Y SÍMBOLOS

Símbolo	Definición	Unidades SI
$[E]$	Concentración de enzima libre	$mol \cdot L^{-1}$ o $g \cdot L^{-1}$
$[E]_0$	Concentración total de enzima	$mol \cdot L^{-1}$ o $g \cdot L^{-1}$
$[ES]$	Concentración de complejo enzima-sustrato	$mol \cdot L^{-1}$
$[S]$	Concentración de sustrato	$mol \cdot L^{-1}$
$[S]_0$	Concentración inicial de sustrato	$mol \cdot L^{-1}$
$[P]$	Concentración de producto	$mol \cdot L^{-1}$
K_M	Constante de Michaelis	$mol \cdot L^{-1}$
k_{cat}	Constante catalítica (turnover number)	s^{-1}
k_{cat}/K_M	Eficiencia catalítica específica	$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ o $M^{-1} \cdot s^{-1}$
v_0	Velocidad inicial de reacción	$mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$
V_{max}	Velocidad máxima	$mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$
E_a	Energía de activación aparente	$kJ \cdot mol^{-1}$
$t_{1/2}$	Tiempo de vida media	h o d
k_d	Constante de desactivación	h^{-1}
η_{imm}	Eficiencia de inmovilización	—
θ	Grado de cobertura superficial	—
α	Coeficiente de actividad específica	$U \cdot mg^{-1}$

U	Unidad internacional de actividad enzimática	$\mu mol \cdot min^{-1}$
EC	Número de clasificación enzimática (Enzyme Commission)	—
CLEA	Agregado enzimático entrecruzado (Cross-Linked Enzyme Aggregate)	—
CLEC	Cristal enzimático entrecruzado (Cross-Linked Enzyme Crystal)	—
EPR	Relación enzima/proteína	$mg \cdot mg^{-1}$
STY	Productividad espacio-tiempo (Space-Time Yield)	$g \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$

10.1 INTRODUCCIÓN Y PANORAMA INDUSTRIAL

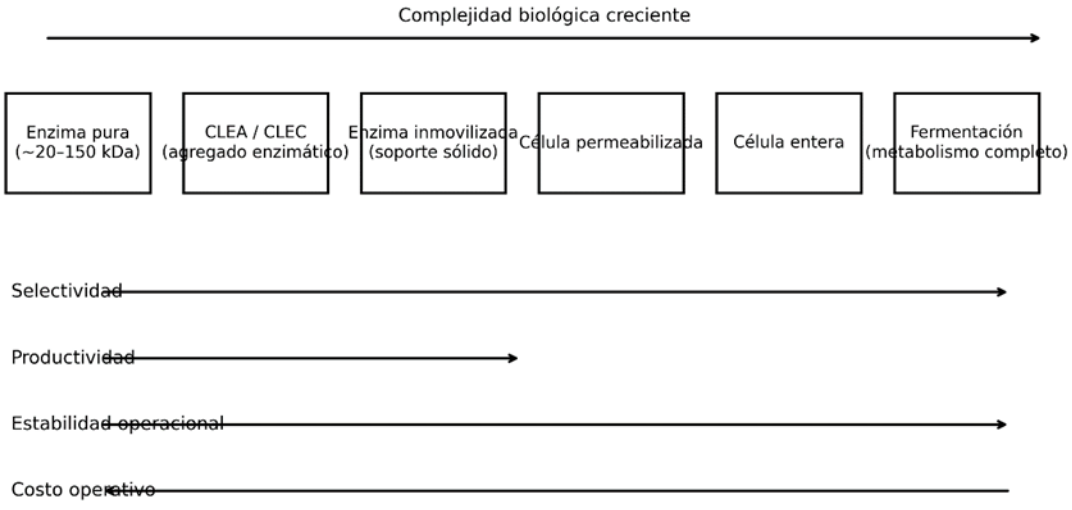
La biocatálisis representa una convergencia entre ingeniería química, biología molecular y química sostenible, ampliando el alcance de la catálisis hacia procesos altamente selectivos operando bajo condiciones suaves de temperatura y presión.

10.1.1 Definición y Alcance

La **biocatálisis** se define, según la IUPAC, como el uso de sistemas biológicos (enzimas, células enteras o tejidos) como catalizadores para transformaciones químicas. A diferencia de la catálisis química convencional, los biocatalizadores operan típicamente en condiciones suaves (temperatura ambiente, presión atmosférica, pH neutro) con **selectividad excepcional** (estereo-, regio- y quimioselectividad).

Figura 29 Espectro de biocatálisis

Desde enzimas puras hasta células metabólicamente diseñadas



Nota. Adaptado de: Basada en: Bornscheuer, U.T., Huisman, G.W., Kazlauskas, R.J., Lutz, S., Moore, J.C. & Robins, K. (2012), "Engineering the third wave of biocatalysis", Nature, 485(7397), 185-194, Fig. 1; y Nielsen, J. & Keasling, J.D. (2016), "Cellular metabolism gets a makeover", Science, 354(6314), 766-767

Complejidad creciente →

Enzima pura → Enzima inmovilizada/CLEA → Célula permeabilizada → Célula entera → Fermentación metabólica

Propiedad	**Tendencia real**
Selectividad	Alta → variable → alta
Productividad	Máxima en enzimas aisladas
Estabilidad operacional	Aumenta hacia sistemas celulares
Costo operativo	Disminuye hacia bioprocesos

10.1.2 Importancia Económica y Tendencias Globales

Según el informe de BCC Research, el mercado global de biocatálisis alcanzó **$5.8 mil millones USD en 2023**, con proyección de crecimiento del 6.8 % CAGR hasta 2028.

Tabla 31 Segmentación del mercado de biocatálisis por aplicación industrial

Sector Industrial	**Valor 2023 (M USD)**	**Crecimiento CAGR**	**Ejemplos de Procesos**
Farmacéutica	2,450	8.2 %	Síntesis de APIs (atorvastatina, sitagliptina)
Alimentos y bebidas	1,680	5.5 %	Jarabe de alta fructosa, quesos, panadería
Detergentes	890	4.8 %	Lipasas, proteasas, amilasas
Bioenergía	520	9.5 %	Celulasas para etanol celulósico
Textil	260	7.1 %	Celulasas para acabado de denim

Nota. Adaptada de: Adaptada de *Industrial Enzymes Market Report* (Markets and Markets, 2024), *Enzymes Market Size Report* (Grand View Research, 2023) y *Global Biocatalysis Market Analysis* (Allied Market Research, 2023).

10.1.3 Contexto Latinoamericano: Oportunidades y Desafíos

El interés de este concepto deviene de la riqueza de la biomasa regional, la floreciente agroindustria y la alternativa ecológica de las biorrefinerías.

La región posee **biodiversidad excepcional** como fuente de enzimas extremófilas y mesófilas con aplicaciones industriales:

País	Recurso Biocatalítico	Aplicación Industrial
Brasil	Caña de azúcar, bagazo	Celulasas para etanol de segunda generación (Raízen, GranBio)
Argentina	Residuos lácteos patagónicos	Lipasas para biodiesel enzimático
México	Aguacate, jojoba	Lipasas específicas para ésteres de alto valor
Perú	Quinua, maca, camu camu	Glucosidasas para liberación de antioxidantes
Chile	Microorganismos antárticos	Enzimas psicrofílicas para detergentes
Colombia	Biomasa amazónica	Ligninasas para biopulpeo

Desafíos regionales:

- Escasez de infraestructura de fermentación a escala industrial (> 100 m³)
- Dependencia de importación de enzimas (85 % del mercado)
- Necesidad de desarrollo de biocatalizadores adaptados a sustratos locales

10.2 FUNDAMENTOS DE LA CATÁLISIS BIOLÓGICA

10.2.1 Estructura y Clasificación de Enzimas

La **Comisión de Enzimas de la IUPAC** estableció en 1961 un sistema de clasificación basado en el tipo de reacción catalizada:

Tabla 32 Clasificación EC de enzimas con ejemplos industriales

Clase EC	Tipo de Reacción	Ejemplo Industrial	EC Número
EC 1	Oxidorreductasas	Glucosa oxidasa (análisis de glucosa), lacasas (biopulpeo)	1.1.3.4
EC 2	Transferasas	Transaminasas (síntesis de aminoácidos), glucosiltransferasas	2.6.1.X
EC 3	Hidrolasas	Lipasas, proteasas, amilasas (mayor volumen industrial)	3.1.1.3
EC 4	Liasas	Descarboxilasas, aldolasas (síntesis C-C)	4.1.2.X
EC 5	Isomerasas	Xylosa isomerasa (jarabe de alta fructosa), epimerasas	5.3.1.5
EC 6	Ligasas	DNA ligasa (biotecnología), sintetasas de péptidos	6.5.1.1

Nota. Adaptada de la clasificación oficial de enzimas de la *International Union of Biochemistry and Molecular Biology (IUBMB)* y bases de datos enzimáticas industriales (BRENDA Enzyme Database; Illanes, 2008).

10.2.2 Estructura Tridimensional y Sitio Activo

Las enzimas son **polipéptidos globulares** (MW típica: 10–500 kDa) con estructura organizada en niveles:

1. **Estructura primaria**: Secuencia de aminoácidos (determinada genéticamente)
2. **Estructura secundaria**: Hélices α, láminas β, giros
3. **Estructura terciaria**: Plegamiento tridimensional funcional
4. **Estructura cuaternaria**: Asociación de subunidades (ej. tetraméricas)

Modelo del sustrato-inducido (Koshland, 1958):

El sitio activo no es rígido, sino que sufre **cambios conformacionales** al unir el sustrato:

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} EP \xrightarrow[k_3]{} E + P$$

Esta flexibilidad explica la **especificidad de sustrato** y la **catálisis**.

10.2.3 Mecanismos de Catálisis Biológica

Las enzimas aceleran reacciones químicas mediante mecanismos catalíticos altamente específicos que estabilizan estados de transición y reducen la energía de activación necesaria para la transformación molecular. A diferencia de la catálisis química convencional, donde la activación ocurre principalmente por interacción superficial o coordinación metálica, la catálisis biológica emplea un entorno molecular tridimensional cuidadosamente organizado que posiciona los reactivos de manera óptima dentro del sitio activo.

Entre los mecanismos fundamentales de catálisis enzimática destacan:

Catálisis ácido - base, en la cual residuos aminoacídicos del sitio activo actúan como donadores o aceptores de protones, facilitando la formación y ruptura de enlaces químicos. Este mecanismo es ampliamente observado en proteasas, isomerasas y enzimas metabólicas.

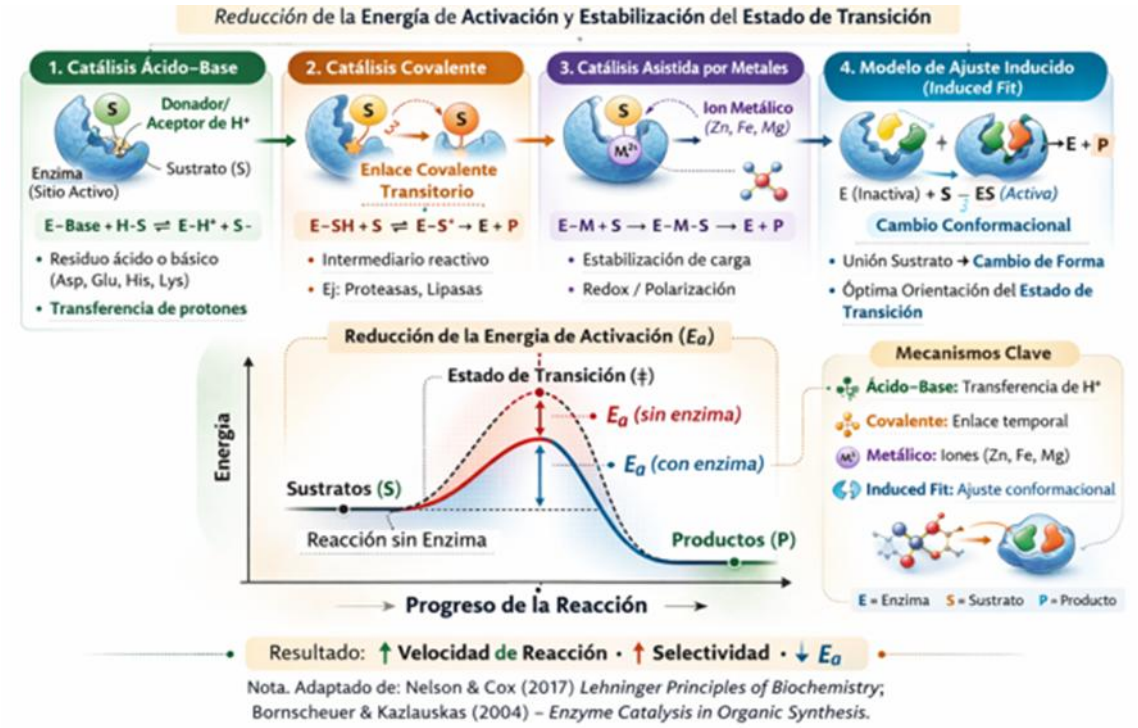
Catálisis covalente, caracterizada por la formación transitoria de un enlace covalente entre la enzima y el sustrato. Este intermediario reactivo disminuye la barrera energética de la reacción y permite dirigir selectivamente la transformación química hacia productos específicos.

Catálisis asistida por metales, donde iones metálicos presentes en el sitio activo estabilizan cargas eléctricas, polarizan enlaces o participan directamente en transferencias electrónicas. Ejemplos incluyen enzimas dependientes de zinc, hierro o magnesio involucradas en procesos biológicos esenciales.

Modelo de ajuste inducido (*induced fit*), mediante el cual la unión del sustrato provoca cambios conformacionales en la enzima que optimizan la orientación reactiva y favorecen la estabilización del estado de transición. Este comportamiento dinámico demuestra que las enzimas no son estructuras rígidas, sino sistemas catalíticos adaptativos.

En conjunto, estos mecanismos permiten a las enzimas alcanzar extraordinarias velocidades de reacción y niveles de selectividad difíciles de reproducir mediante catalizadores sintéticos, constituyendo la base molecular de la biocatálisis moderna.

Figura 30 Mecanismos de catálisis biológica (enzimática)



Nota. Adaptado de: Nelson & Cox (2017) *Lehninger Principles of Biochemistry*; Bornscheuer & Kazlauskas (2004) – *Enzyme Catalysis in Organic Synthesis.*

La comprensión de estos mecanismos moleculares permite formular modelos cinéticos enzimáticos, como el modelo de Michaelis–Menten, que describen cuantitativamente el comportamiento catalítico observado experimentalmente.

Las enzimas aceleran reacciones mediante múltiples mecanismos simultáneos:

Mecanismo	Descripción	Ejemplo
Catálisis ácido-base	Residuos aminoacídicos (Asp, Glu, His, Lys) actúan como donadores/aceptores de protones	Serina proteasas (triada catalítica: Ser-His-Asp)
Catálisis covalente	Formación de intermediario covalente enzima-sustrato	Cinética de enzimas de serina, cisteína proteasas
Catálisis electrostática	Estabilización del estado de transición por carga	Superóxido dismutasa (Cu/Zn)
Catálisis por proximidad	Orientación favorable de sustratos en el sitio activo	Cinasa, polimerasas
Catálisis por tensión	Distorsión del sustrato hacia la geometría del estado de transición	Lisozima (distorsión del anillo de glucosa)
Efecto del microentorno	Ambiente hidrofóbico o electrostático modifica pK_a de residuos	Lipasas (tapón hidrofóbico)

10.3 CINÉTICA ENZIMÁTICA

El modelo de Michaelis–Menten puede interpretarse como un análogo molecular de los modelos de adsorción superficial empleados en catálisis heterogénea.

10.3.1 Modelo de Michaelis-Menten

Derivación del modelo:

Para la reacción:

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \overset{k_{cat}}{\rightarrow} E + P$$

Aplicando aproximación de estado estacionario para [*ES*]:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_{cat}[ES] = 0$$

Con $[E]_0 = [E] + [ES]$:

$$[ES] = \frac{[E]_0[S]}{\frac{k_{-1}+k_{cat}}{k_1}+[S]} = \frac{[E]_0[S]}{K_M+[S]}$$

Ecuación de Michaelis-Menten:

$v_0 = V_{max}[S] / KM+[S]$

donde:

v = velocidad de reacción enzimática [mol L^{-1} s^{-1}] o [U mg^{-1} proteína]

V_{max} = velocidad máxima (saturación de sitios activos) [mol L^{-1} s^{-1}]

[S] = concentración de sustrato [mol L^{-1}]

K_m = constante de Michaelis = $(k_{-1} + kcat) / k_1$ [mol L^{-1}]

→ $K_m \approx Kd$ (constante de disociación) solo cuando $k_{-1} >> kcat$

kcat = número de recambio (turnover number) [s^{-1}]

Eficiencia catalítica: $kcat/K_m$ [L mol^{-1} s^{-1}] — límite difusional ≈ 10^8–10^9 $V_{max} = k_{cat}[E]_0$ (velocidad máxima)

$K_M = (k_{-1}+k_{cat}) / k_1$ (constante de Michaelis, concentración de sustrato a la mitad de V_{max})

Significado físico de K_M:

- $K_M \approx K_S$ (constante de disociación del complejo ES) cuando $k_{cat} \ll k_{-1}$
- Indica la **afinidad aparente** de la enzima por el sustrato: menor K_M = mayor afinidad

10.3.2 Parámetros Cinéticos Característicos

Tabla 33 Parámetros cinéticos de enzimas industriales relevantes

Enzima	EC	Sustrato	K_M (mM)	k_{cat} (s^{-1})	k_{cat}/K_M ($M^{-1}s^{-1}$)	T_{opt} (°C)
Glucosa oxidasa	1.1.3.4	β-D-glucosa	33	1,600	4.8×10^7	35
Lipasa B de C. antarctica	3.1.1.3	Trioleína	0.5	550	1.1×10^6	50–60
α-Amilasa de B. licheniformis	3.2.1.1	Almidón	1.2	2,500	2.1×10^6	90
Celulasa de *T. reesei*	3.2.1.4	Celobiosa	0.02	10	5.0×10^5	50–55
Xylosa isomerasa	5.3.1.5	D-xilosa	120	340	2.8×10^3	60
Transaminasa de *V. fluvialis*	2.6.1.X	Alanina	15	25	1.7×10^3	30

Nota. Los datos cinéticos provienen típicamente de bases de datos y textos de referencia:

BRENDA Enzyme Database, International Union of Biochemistry and Molecular Biology, Biocatalysis and Biotransformation, Industrial Enzyme Applications

10.3.3 Inhibición Enzimática

Tipo de Inhibición	Mecanismo	Efecto en *Vmax*	Efecto en *KM*	Ejemplo Industrial
Competitiva	I compite con S por el sitio activo	Sin cambio	Aumenta	Inhibición de proteasas por péptidos
No competitiva	I se une a sitio alostérico, inactiva E y ES	Disminuye	Sin cambio	Inhibición de lipasas por agentes oxidantes
Incompetitiva	I se une solo al complejo ES	Disminuye	Disminuye	Inhibición de xilosa isomerasa por xilitol
Sustrato	Exceso de S causa inhibición	Disminuye a alta [S]	Aparente óptimo	Inhibición de celulasas por celobiosa

Nota. Adaptada de modelos clásicos de inhibición enzimática descritos en textos de cinética bioquímica y biocatálisis industrial (Segel, 1993; Cornish-Bowden, 2012; Illanes, 2008).

Ecuación para inhibición competitiva:

$$v_0 = V_{max}[S] / (K_M (1+([I]/ KI) + [S])$$

10.3.4 Cinética a pH y Temperatura Variables

Efecto del pH:

El perfil de actividad vs. pH sigue una curva **gaussiana modificada**:

$$v(pH) = V_{max} / (1+10^{pKE1-pH}+10^{pH-pKE2})$$

donde p_{KE1} y p_{KE2} corresponden a la ionización de residuos críticos en el sitio activo (típicamente His, Asp, Glu).

Efecto de la temperatura:

La dependencia sigue la **ecuación de Arrhenius** hasta el punto de desnaturalización:

$$k_{cat}(T) = A \exp(-E_a / RT)$$

Para $T > T_{opt}$: desnaturalización irreversible domina, causando caída abrupta de actividad.

10.4 INMOVILIZACIÓN DE ENZIMAS

la inmovilización enzimática representa el paso clave que conecta la biocatálisis molecular con la ingeniería de reactores catalíticos industriales.

10.4.1 Fundamentos y Ventajas

La **inmovilización** transforma enzimas solubles en catalizadores heterogéneos recuperables:

Ventaja	Beneficio Industrial
Recuperación y reúso	Reducción de costo de enzima (60–90 % de ahorro)
Estabilidad mejorada	Resistencia a pH, temperatura, solventes orgánicos
Control de proceso	Operación continua, reactor CSTR/PFR

Ausencia de proteína en producto	Cumplimiento regulatorio (FDA, EMA)
Multicatálisis	Sistemas enzimáticos combinados

10.4.2 Métodos de Inmovilización

Figura 31 Estrategias de inmovilización enzimática

MÉTODOS DE INMOVILIZACIÓN

│

├── INMOVILIZACIÓN POR ACOPLAMIENTO A SOPORTE

│ ├── Unión covalente

│ │ └── Activación: glutaraldehído, carbodiimida (EDC/NHS), cianuro de bromuro

│ ├── Adsorción física

│ │ └── Fuerzas: hidrofóbicas, iónicas, van der Waals

│ ├── Unión biospecífica

│ │ └── Avidina-biotina, lectina-azúcar, anticuerpo-antígeno

│ └── Retención por membrana

│ └── Ultrafiltración, encapsulación en liposomas

│

├── INMOVILIZACIÓN SIN SOPORTE (carrier-free)

│ ├── CLEA: Cross-Linked Enzyme Aggregates

│ │ └── Precipitación + entrecruzamiento con glutaraldehído

│ ├── CLEC: Cross-Linked Enzyme Crystals

│ │ └── Cristalización + entrecruzamiento

│ └── Entrapment en gel

│ └── Alginato, Carragenina, sílica sol-gel, poliacrilamida

└── INMOVILIZACIÓN EN CÉLULAS ENTERAS

├── Inmovilización de células viables

└── Permeabilización parcial de membrana

Nota. Nota. Adaptado de Sheldon y van Pelt (2013), Cao (2005) y Mateo et al. (2007).

10.4.3 Caracterización de Biocatalizadores Inmovilizados

Parámetros de evaluación:

Parámetro	Definición	Valor Óptimo
Actividad retenida	$\eta_{imm} = A_{imm} / A_{libre} \times 100\%$	> 70 %
Factor de estabilidad	$SF = t_{1/2,\ imm} / t_{1/2,\ libre}$	> 5–10×
Productividad específica	kgproducto / kgbiocatalizador·ciclo	> 10 kg/kg
Número de ciclos operativos	Antes de pérdida del 50 % de actividad	> 10 ciclos
Rendimiento espacio-tiempo (STY)	g producto / L reactor · h	> 100 g/L·h

10.4.4 Cinética de Biocatalizadores Inmovilizados

Efectos de transferencia de masa:

Para enzimas inmovilizadas en partículas porosas, la **efectividad global** η_{global} incluye:

$$\eta_{global} = \eta_{int} \times \eta_{ext}$$

donde:

- η_{int}: factor de efectividad interna (difusión en poros, ecuación de Thiele modificada)
- η_{ext}: factor de efectividad externa (difusión en película líquida)

Número de Thiele para biocatálisis:

$\phi = R \sqrt{(V_{max} / D_{eff} K_M)}$

Para ϕ<0.3: control cinético ($\eta_{int} \approx 1$)

Para ϕ>3: control difusional severo ($\eta_{int} \approx 1/\phi$)

10.5 REACTORES PARA PROCESOS BIOCATALÍTICOS

10.5.1 Clasificación y Selección

Tabla 34 Comparación de configuraciones de reactor biocatalítico

Tipo de Reactor	Configuración	Ventajas	Desventajas	Aplicación Típica
Batch con agitación (STR)	Enzima libre o inmovilizada en suspensión	Flexibilidad, fácil escala	Tiempo de parada, separación costosa	Producción de APIs de alto valor
CSTR continuo	Enzima inmovilizada o retenida por membrana	Operación estacionaria, control fácil	Conversión limitada por flujo	Isomerización de glucosa a fructosa
PFR (lecho fijo)	Enzima inmovilizada en partículas	Alta conversión, bajo back-mixing	Caída de presión, canalización	Síntesis de ésteres con lipasas
Membrana (EMR)	Enzima retenida por ultrafiltración	Operación continua, enzima libre	Fouling de membrana, costo	Hidrólisis de proteínas
Fluidizado	Partículas de enzima inmovilizada	Bajo gradiente de concentración, buen intercambio térmico	Atrición de partículas, complejidad	Tratamiento de aguas residuales
Monolito/estructurado	Enzima en monolito cerámico o espuma	Baja caída de presión, alta área	Difusión interna limitante	Reactores analíticos, microreactores

Nota. Adaptada de literatura de ingeniería bioquímica y biocatálisis industrial sobre configuraciones de reactores enzimáticos (Bailey & Ollis, 1986; Doran, 2013; Illanes, 2008; Tischer & Wedekind, 1999).

10.5.2 Diseño de Reactor CSTR con Enzima Inmovilizada

Balance de masa en estado estacionario:

$$F([S]0-[S]) = \eta_{global} \cdot V_{reactor} \cdot (V_{max}[S] / K_M+[S])$$

Resolviendo para el tiempo de residencia espacial $\tau=V/F$:

$$\tau= (([S]_0-[S])\,(K_M+[S])) / \eta_{global} \cdot V_{max} \cdot [S]$$

10.5.3 Diseño de Reactor PFR (Lecho Fijo)

La ecuación de diseño diferencial:

$$d[S]/dz =(-\eta_{global} \cdot (1-\varepsilon) /u) \cdot (Vmax[S] / KM+[S])$$

Integrando para conversión $X=([S]_0-[S]) / [S]_0$:

$$\tau= ([S]_0X-K_M\ln(1-X)) / \eta_{global} \cdot V_{max}$$

Comparación entre CSTR vs. PFR:

Para la misma conversión, el volumen de CSTR siempre es mayor que PFR debido al back-mixing:

$$V_{CSTR} / V_{PFR}= (X / 1-X) / -\ln(1-X)>1 \text{para } X>0$$

10.6 ESTABILIDAD Y DESACTIVACIÓN DE ENZIMAS

La estabilidad operacional constituye uno de los factores determinantes en la aplicación industrial de enzimas como catalizadores. A diferencia de muchos catalizadores inorgánicos, las enzimas son macromoléculas cuya actividad depende críticamente del mantenimiento de su estructura tridimensional nativa. Durante la operación en reactores biocatalíticos, diversos fenómenos pueden conducir a la pérdida progresiva de actividad, proceso conocido como desactivación enzimática.

Uno de los mecanismos más comunes es la **desnaturalización térmica**, originada por temperaturas superiores al rango de estabilidad estructural de la proteína. El incremento térmico provoca la ruptura de interacciones débiles —puentes de hidrógeno,

interacciones hidrofóbicas y fuerzas electrostáticas— responsables del plegamiento proteico, alterando la geometría del sitio activo y reduciendo la actividad catalítica.

El **pH del medio de reacción** representa otro parámetro crítico, ya que modifica el estado de protonación de los residuos aminoacídicos presentes en el sitio activo. Variaciones fuera del intervalo óptimo pueden alterar la carga eléctrica local, afectar la unión enzima–sustrato e incluso inducir cambios conformacionales irreversibles que disminuyen la estabilidad catalítica.

Adicionalmente, los procesos biocatalíticos pueden verse afectados por fenómenos de **inhibición enzimática**, en los cuales sustratos, productos o impurezas presentes en el medio reaccionante interactúan con la enzima bloqueando parcial o totalmente su actividad. Estos efectos pueden manifestarse como inhibición competitiva, no competitiva o por producto, influyendo directamente en la cinética observada y en la productividad del reactor.

En sistemas industriales reales también aparece el denominado **fouling biológico**, asociado a la acumulación de biomoléculas, agregados proteicos o materiales celulares sobre la superficie del biocatalizador o del soporte de inmovilización. Este fenómeno genera resistencias adicionales al transporte de masa, disminuye la accesibilidad al sitio activo y puede acelerar procesos de desactivación irreversible.

El conocimiento de estos mecanismos resulta esencial para el diseño de estrategias de estabilización, selección adecuada de condiciones operativas y desarrollo de biocatalizadores robustos capaces de operar de manera sostenida en procesos industriales continuos.

El análisis de la desactivación enzimática presenta analogías directas con la desactivación de catalizadores heterogéneos, evidenciando la convergencia conceptual entre biocatálisis e ingeniería catalítica clásica.

10.6.1 Mecanismos de Desactivación

Mecanismo	Causa	Prevención/Estrategia
Desnaturalización térmica	Pérdida de estructura terciaria	Operación por debajo de *Topt*, aditivos estabilizantes (glicerol, polioles)

	por agitación térmica	
Desnaturalización por pH	Ionización anómala de residuos del sitio activo	Buffer adecuado, inmovilización que modifica microentorno
Inhibición por producto/sustrato	Acumulación de inhibidores	Diseño de reactor (PFR), extracción in-situ
Inactivación por oxidación	Especies reactivas de oxígeno (ROS)	Antioxidantes, atmósfera inerte
Proteólisis	Degradación por proteasas	Inhibidores de proteasas, ingeniería de cepas
Agregación/precipitación	Exposición de regiones hidrofóbicas	Inmovilización, aditivos osmolíticos
Envenenamiento por metales	Coordinación de iones metálicos pesados	Quelantes, resinas de intercambio iónico

10.6.2 Cinética de Desactivación

Modelo de primer orden:

$$d[E_{activa}] / dt = -k_d [E_{activa}] \Rightarrow [E](t) = [E]_0 e^{-kdt}$$

Tiempo de vida media:

$$t_{1/2} = \ln 2 / k_d$$

Modelo de desactivación de dos etapas (más realista):

$$E_{nativo} \rightarrow E_{intermedio} \rightarrow E_{desnat}$$

k1 k2

Con $k_1 \gg k_2$: desactivación rápida inicial seguida de fase estable.

10.6.3 Estrategias de Estabilización

Ingeniería de proteínas:

- **Mutagénesis dirigida**: sustitución de aminoácidos en regiones flexibles
- **Evolución dirigida**: selección de variantes más estables (error-prone PCR, DNA shuffling)

- **Fusión a dominios estabilizantes**: proteínas chaperonas, dominios de unión a iones

Modificación química:

- **PEGilación**: unión de polietilenglicol (PEG) para aumentar hidrofilicidad y reducir agregación
- **Glicosilación**: adición de carbohidratos para estabilizar conformación

Inmovilización inteligente:

- Entrapment en matrices rígidas que restrinjan movimientos conformacionales
- Unión multipunto covalente que "bloquee" la estructura nativa

10.7 PROCESOS BIOCATALÍTICOS INDUSTRIALES

10.7.1 Jarabe de Alta Fructosa (HFCS)

Proceso más grande de biocatálisis industrial: > 20 millones de toneladas/año

Secuencia de reacciones:

Almido´nα-amilasa, 90°CDextrinasglucoamilasa, 60°CD-glucosaglucosa isomerasa, 60°CD-fructosa

Condiciones de isomerización:

- Enzima: Glucosa isomerasa de *Streptomyces murinus* inmovilizada
- Reactor: CSTR fijo, 12–16 columnas en serie
- Temperatura: 55–60 °C (balance actividad/estabilidad)
- pH: 7.5–8.0 (Mg^{2+} cofactor)
- Tiempo de residencia: 0.5–4 h
- Conversión: 45 % fructosa (equilibrio termodinámico)

Productos:

- HFCS-42: 42 % fructosa (bebidas, panadería)
- HFCS-55: 55 % fructosa (bebidas carbonatadas)
- HFCS-90: 90 % fructosa (edulcorante puro)

10.7.2 Síntesis de Atorvastatina (Lipitor®) con Biocatálisis

Ruta química tradicional vs. biocatalítica:

Parámetro	**Ruta Química (1990s)**	**Ruta Biocatalítica (2002–presente)**
Etapas	8	5
Rendimiento global	18 %	55 %

E-factor	85	5.8
Residuos orgánicos	Alto	Mínimo
Pureza enantiomérica	92 % ee	> 99.5 % ee
Costo de manufactura	100 % (referencia)	35 %

Etapa biocatalítica clave: Ester de 3-hidroxi-5-ciano-gluta´ricoHMG-CoA reductasa, NADPHDiol enantiopuro (3R,5S)

Enzima: **HMG-CoA reductasa** modificada genéticamente, operando en sistema de membrana con regeneración de NADPH.

10.7.3 Biodiesel Enzimático

Ventajas vs. proceso alcalino:

Aspecto	Proceso Alcalino (NaOH)	Proceso Enzimático (Lipasa)
Temperatura	60–70 °C	30–50 °C
Presión	Atmosférica	Atmosférica
Pureza de glicerina	50–80 %	> 98 %
Tratamiento de aguas residuales	Intenso (jabones)	Mínimo
Sensibilidad a AGL	Baja (formación de jabón)	Alta
Costo de catalizador	Bajo	Moderado-alto
Reciclado de catalizador	No	Sí (> 10 ciclos)

Configuración industrial:

- Lipasa de *Candida antarctica* B (CALB) inmovilizada en resina acrílica (Lewatit VP OC 1600)
- Reactor: PFR de lecho fijo o CSTR con separación de glicerina in-situ
- Relación metanol/aceite: 3:1 molar (adición escalonada para evitar inhibición)
- Productividad: > 8 kg biodiesel/kg lipasa/ciclo

10.7.4 Síntesis de Amoxicilina con Acilasa

PGME (penicilina G metiléster) + 6-APAPenicilina G acilasa Amoxicilina+Metanol

- Enzima: Penicilina G acilasa de *E. coli* inmovilizada en Eupergit C
- Ventaja: Síntesis directa sin protección/desprotección de grupos funcionales
- Rendimiento: > 95 %, > 99 % pureza

10.8 CASCADAS MULTIENZIMÁTICAS Y SÍNTESIS DE ALTA COMPLEJIDAD

10.8.1 Concepto de Biocatálisis en Cascada

Definición (Schrittwieser et al., 2018) : Secuencia de ≥ 2 reacciones biocatalíticas donde el producto de una etapa es sustrato de la siguiente, realizadas en un mismo reactor (one-pot) o en múltiples etapas conectadas.

Clasificación de cascadas:

Tipo	Característica	Ejemplo
Lineal	Producto de Etapa n → Sustrato de Etapa n+1	Glucosa → G6P → F6P → F1,6BP (glicólisis)
Convergente	Dos o más vías convergen en producto final	Síntesis de 2'-desoxirribonucleósidos
Divergente	Un precursor genera múltiples productos	Ramificación de aminoácidos
Cíclica	Regeneración de cofactor en ciclo	Regeneración de NAD(P)H con GDH
Lineal con reciclaje	Subproducto regenera sustrato inicial	Síntesis de carbamato de cefalosporina

10.8.2 Regeneración de Cofactores

Tabla 35 Sistemas de regeneración de cofactores

Cofactor	Sistema de regeneración	Enzima auxiliar	Costo reducción
NADH	Formato → CO_2	Formato deshidrogenasa (FDH)	100×
NADPH	Glucosa → ácido glucónico	Glucosa deshidrogenasa (GDH)	150×
NADPH	Isopropanol → acetona	Alcohol deshidrogenasa secundaria	80×
ATP	Fosfoenolpiruvato → piruvato	Piruvato cinasa	50×
PLP	Aminotransferasa interna	Mismo enzima (ciclo)	10×
$FADH_2$	Glucosa oxidasa/O_2	Sistema en cascada	20×

Nota. Adaptada de literatura de biocatálisis industrial sobre sistemas de regeneración de cofactores (Bommarius & Paye, 2013; Illanes, 2008; Wichmann & Vasic-Racki, 2005). Los factores de reducción de costo corresponden a valores típicos reportados para procesos industriales.

10.8.3 Caso de Estudio: Síntesis de Sitagliptina (Januvia®)

Ruta de Merck (2009, Premio EPA Presidential Green Chemistry Challenge) :

Prositagliptina cetonaTransaminasa ATA-117 evolucionadaSitagliptina (R)

- **Innovación**: Evolución dirigida de transaminasa para aceptar sustrato no natural (pros- sitagliptina)
- **Mejora**: 11 mutaciones, aumento de *kcat*/*KM* de 0 a > 1000 $M^{-1}s^{-1}$
- **Proceso**: One-pot, acoplamiento con GDH para regeneración de NADPH
- **Impacto**: Reducción de PMI (Process Mass Intensity) de 32 a 23, eliminación de protección de grupos funcionales

10.9 INTEGRACIÓN ENTRE CATÁLISIS QUÍMICA Y BIOCATÁLISIS

La tendencia actual en ingeniería catalítica consiste en integrar catalizadores químicos y biológicos dentro de plataformas híbridas capaces de aprovechar simultáneamente la robustez de la catálisis heterogénea y la selectividad extraordinaria de las enzimas.

10.10 EJEMPLOS

Ejemplo 10.1. Determinación de parámetros cinéticos de Michaelis-Menten

Enunciado: Se midió la velocidad inicial de hidrólisis de p-nitrofenil acetato (pNPA) por una lipasa inmovilizada a diferentes concentraciones de sustrato. Los datos se presentan en la tabla. Determinar K_M, V_{max}, y k_{cat} si $[E]0$=0.01 mg/mL y MW = 33 kDa.

[S] (mM)	**0.05**	**0.10**	**0.20**	**0.50**	**1.0**	**2.0**	**5.0**
***v*0 (µM/min)**	0.8	1.5	2.7	5.2	7.5	9.5	11.2

Solución:

Método 1: Linearización de Lineweaver-Burk (doble recíproco)

$1/ v_0= (K_M /V_{max}\cdot 1/[S]) + 1/V_{max}$

1/[S] (mM^{-1})	**20**	**10**	**5**	**2**	**1**	**0.5**	**0.2**
1/*v*0 (min/µM)	1.25	0.667	0.370	0.192	0.133	0.105	0.089

Ajuste lineal:

- Pendiente = K_M/V_{max} = 0.0605 min
- Intercepto = $1/V_{max}$ = 0.079 min/µM

Resultados: V_{max}=1/ 0.079=**12.7μM/min**=**2.12×10^{-7}M/s**

K_M=0.0605×12.7=**0.77mM**

Método 2: Ajuste no lineal (más preciso)

Minimizando $\sum (v_{0,\,calc} - v_{0,\,exp})^2$ con ecuación de Michaelis-Menten:

$v_0 = V_{max}[S] / K_M + [S]$

Resultado de optimización (Python/Excel Solver):

- $Vmax$ = 12.9 ± 0.4 µM/min
- KM = 0.82 ± 0.08 mM

Cálculo de k_{cat}:

$[E]_0$=0.01mg/mL /33000g/mol =3.03×10−7M=0.303μM

$k_{cat}=V_{max} / [E]_0$ =12.9μM/min / 0.303μM =42.6min$_{-1}$=**0.71s^{-1}**

Eficiencia catalítica:

k_{cat} / K_M =0.71s^{-1} / 0.82×10^{-3}M =**866M^{-1}s^{-1}**

Este valor indica una enzima moderadamente eficiente (límite de difusión ~10^8–10^9 $M^{-1}s^{-1}$).

Ejemplo 10.2. Diseño de reactor CSTR para hidrólisis de lactosa

Enunciado: Se desea hidrolizar lactosa en leche descremada (4.8 % p/v lactosa) a glucosa + galactosa usando β-galactosidasa inmovilizada. El producto es leche sin lactosa para consumo por intolerantes. Diseñar un reactor CSTR para tratar 10,000 L/h con conversión del 95 %.

Datos:

- K_M = 3.5 mM (lactosa)
- V_{max} = 0.45 mmol/min·g enzima inmovilizada

- Densidad de empaque: 150 g enzima/L de lecho
- Porosidad del lecho: $\varepsilon = 0.35$
- Factor de efectividad interna: $\eta_{int} = 0.85$
- Temperatura: 37 °C, pH 6.5

Solución:

Paso 1: Concentraciones y flujos

$[S]_0$=48g/L/ 342g/mol =140mM=0.140M

$[S]=[S]_0(1-X)$ =0.140×0.05=7mM

Flujo volumétrico: F=10,000 L/h = 166.7 L/min

Paso 2: Velocidad de reacción en condiciones de operación

$v=\eta_{int}\cdot (V_{max,\,esp}\cdot\rho_{lecho}\cdot[S]) / (K_M+[S])$

v=0.85× (0.45×10^{-3}mol/min/g×150g/L×7×10^{-3}M) /((3.5+7)×10^{-3}M)

v=0.85× (4.725×10^{-4} / 10.5×10^{-3}) =0.85×4.5×10^{-2}=3.83×10^{-2}mol/L/min

Paso 3: Balance de masa en CSTR

$F([S]_0-[S]) = v\cdot V_{reactor}$

$V_{reactor}=F([S]_0-[S])$ /v = (166.7 L/min× (140−7) ×10^{-3}mol/L)/ 3.83×10^{-2}mol/L/min

$V_{reactor}$=22.2 / 3.83×10^{-2} =**580**L

Paso 4: Geometría del reactor

Con relación altura/diámetro H/D = 3:

$V=\pi D^2/4\cdot H=3\pi D^3/4$=580L=0.58$m^3$

$D=(4\times0.58/3\pi)^{1/3}$=**0.62**m

H=3×0.62=**1.86**m

Paso 5: Verificación de tiempo de residencia

$\tau = V/F$ = 580 L / 10,000 L/h = 0.058 h = **3.5** min

Este tiempo es razonable para aplicaciones alimentarias (evita contaminación microbiológica).

Ejemplo 10.3. Análisis de estabilidad operacional

Enunciado: Una lipasa inmovilizada en CLEA se utiliza para la síntesis de ésteres de ácidos grasos en sistema orgánico (isooctano). La actividad residual se mide a intervalos durante 10 ciclos de operación. Determinar el modelo de desactivación y calcular la vida útil operativa (tiempo para 50 % de actividad residual).

Ciclo	Tiempo acumulado (h)	Actividad residual (%)
0	0	100
1	8	94
2	16	88
3	24	83
4	32	78
5	40	73
6	48	69
7	56	65
8	64	61
9	72	57
10	80	54

Solución:

Paso 1: Prueba de modelo de primer orden

$$\ln(A/A_0) = -k_d t$$

t (h)	A/A_0	$\ln(A/A_0)$
0	1.00	0
8	0.94	-0.062
16	0.88	-0.128
24	0.83	-0.186
32	0.78	-0.248
40	0.73	-0.314
48	0.69	-0.371
56	0.65	-0.431
64	0.61	-0.494

72	0.57	-0.562
80	0.54	-0.616

Ajuste lineal: pendiente = $-k_d$ = -0.0077 h^{-1}

k_d=**7.7×10^{-3}h^{-1}**

R^2=0.998(excelente ajuste)

Paso 2: Cálculo de vida útil

$t_{1/2}$= ln2/k_d=0.693/ 7.7×10^{-3}=**90**h

Vida útil operativa (50 % actividad): **90 horas de operación continua** o aproximadamente **11 ciclos** de 8 h.

Paso 3: Modelo alternativo de dos etapas (para comparación)

$A(t)=A_1e^{-k1t}+A_2e^{-k2t}$

Ajuste no lineal:

- A_1 = 15 %, k_1 = 0.05 h^{-1} (desactivación rápida inicial)
- A_2 = 85 %, k_2 = 0.005 h^{-1} (fase estable)

Este modelo sugiere que la desactivación inicial es más rápida de lo previsto, posiblemente por pérdida de enzima superficialmente adsorbida.

10.11 PROBLEMAS PROPUESTOS

Problema 10.1. Cinética enzimática

Una glucoamilasa presenta *KM* = 1.2 mM y *Vmax* = 2.5 µmol/min·mg proteína. Calcular: (a) La velocidad inicial a [S] = 0.5 mM, 2.0 mM, y 10 mM. (b) La concentración de sustrato necesaria para alcanzar 90 % de V_{max}. (c) El efecto de un inhibidor competitivo con *KI* = 0.8 mM a [I] = 2 mM en la velocidad a [S] = 2 mM.

Problema 10.2. Diseño de reactor

Se desea producir 500 kg/día de fructosa a partir de glucosa usando glucosa isomerasa inmovilizada. Datos: *X* = 45 % (equilibrio), *KM* = 120 mM, *Vmax* = 300

µmol/min·g enzima, *ηglobal* = 0.75, densidad de enzima = 200 g/L. Diseñar un reactor CSTR continuo determinando volumen, geometría, y productividad espacio-tiempo.

Problema 10.3. Inmovilización

Una lipasa libre tiene actividad específica de 150 U/mg y estabilidad de $t1/2$ = 2 h a 40 °C. Tras inmovilización en resina de Eupergit, la actividad retenida es 65 % y $t1/2$ = 48 h. Calcular: (a) El factor de estabilidad SF. (b) La productividad total (kg producto/kg biocatalizador) para una reacción de esterificación con 10 ciclos de 8 h cada uno. (c) El ahorro económico si la enzima libre cuesta $50/kg y la inmovilizada $800/kg.

Problema 10.4. Cascada multienzimática

Diseñar una cascada biocatalítica para la síntesis de L-tert-leucina a partir de trimetilpiruvato, usando: (1) Una transaminasa de *Vibrio fluvialis* (K_M = 15 mM, k_{cat} = 25 s^{-1}) con alanina como donador de amino grupo; (2) Una alanina deshidrogenasa para regenerar alanina con amoníaco y NADH.

Determinar las relaciones estequiométricas, condiciones óptimas de pH (transaminasa: pH 8.0, ADH: pH 7.0), y estrategia para manejar el compromiso de pH.

Problema 10.5. Desactivación

Una enzima industrial se desactiva siguiendo una cinética de primer orden. A 40 ºC, k_d = 0.01h^{-1}. Si la energía de activación de la desactivación es de 150 kJ/mol, determine la vida útil ($t_{1/2}$) si el sistema sufre una excursión térmica a 50 ºC. ¿Qué medidas de control de proceso sugeriría para evitar esta pérdida de actividad?

NOMENCLATURA DEL CAPÍTULO

Símbolo	Definición	Unidades
A	Actividad enzimática	U o mol/s
A_0	Actividad inicial	U o mol/s
E_a	Energía de activación	kJ/mol
$E(t)$	Actividad enzimática en función del tiempo	fracción
$[E]$	Concentración de enzima libre	M o g/L
$[E]_0$	Concentración total de enzima	M o g/L
$[ES]$	Complejo enzima-sustrato	M
$[I]$	Concentración de inhibidor	M
K_I	Constante de inhibición	M
K_M	Constante de Michaelis	M
k_{cat}	Constante catalítica	s^{-1}
k_d	Constante de desactivación	h^{-1} o s^{-1}
k_1, k_{-1}	Constantes de asociación/disociación ES	$M^{-1}s^{-1}$, s^{-1}
P	Producto	—
$[P]$	Concentración de producto	M
R	Constante de gases	8.314 J/mol·K
S	Sustrato	—
$[S]$	Concentración de sustrato	M
$[S]_0$	Concentración inicial de sustrato	M
T	Temperatura	K o °C
t	Tiempo	s, min, h
$t_{1/2}$	Tiempo de vida media	h
U	Unidad de actividad enzimática	µmol/min
v, v_0	Velocidad de reacción, velocidad inicial	M/s o U
V	Volumen	L o m^3
V_{max}	Velocidad máxima	M/s
X	Conversión fraccional	—
α	Actividad específica	U/mg
ε	Porosidad del lecho	—
η	Eficiencia (factor de efectividad)	—
η_{imm}	Eficiencia de inmovilización	—
µ	Viscosidad dinámica	Pa·s
τ	Tiempo de residencia	h

10.12. BIBLIOGRAFÍA

- BCC **Research. (2023).** *Global markets for enzymes in industrial applications* (Reporte BIO030J). BCC Research.
- Cao**, L. (2005).** *Carrier-bound immobilized enzymes: Principles, application and design*. Wiley-VCH. https://doi.org/10.1002/3527607664
- International **Union of Pure and Applied Chemistry. (2021).** *Nomenclature of enzymes; IUPAC Recommendations 2021*. https://iupac.org/projects/project-details/?project_nr=2019-020-2-800

- Koshland**, D. E. (1958).** Application of a theory of enzyme specificity to protein synthesis. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, *44*(2), 98–104. https://doi.org/10.1073/pnas.44.2.98
- Michaelis**, L., & Menten, M. L. (1913).** Die kinetik der invertinwirkung [La cinética de la acción de la invertina]. *Biochemische Zeitschrift*, *49*, 333–369.
- Sheldon**, R. A., & van Pelt, S. (2013).** Enzyme immobilization in biocatalysis: Why, what and how. *Chemical Society Reviews*, *42*(15), 6223–6235. https://doi.org/10.1039/C3CS60075K
- Webb**, E. C. (1992).** Enzyme nomenclature 1992: Recommendations of the Nomenclature Committee of the International Union of Biochemistry and Molecular Biology on the nomenclature and classification of enzymes. Academic Press.

CAPÍTULO 11

CATÁLISIS COMPUTACIONAL Y MACHINE LEARNING

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al finalizar este capítulo, el estudiante será capaz de:

- Identificar las escalas de tiempo y espacio cubiertas por los diferentes métodos computacionales (DFT, MD, kMC).
- Explicar el flujo de trabajo de Machine Learning para el descubrimiento acelerado de nuevos materiales catalíticos.
- Utilizar descriptores termodinámicos y electrónicos para predecir la energía de adsorción de intermediarios clave.
- Relacionar resultados de simulaciones atomísticas con el desempeño macroscópico observado en reactores industriales.
- Criticar la precisión y las limitaciones de los modelos computacionales actuales frente a la complejidad de la catálisis real.
- Proponer un protocolo de *screening* virtual para identificar aleaciones bimetálicas con actividad optimizada.

NOMENCLATURA Y SÍMBOLOS

Símbolo	Definición	Unidades SI
$\mathbf{E}$	Energía total del sistema	eV, Ha, kJ/mol
$\mathbf{E_{ads}}$	Energía de adsorción	eV, kJ/mol
$\mathbf{E_a}$	Energía de activación	eV, kJ/mol
$\mathbf{\Delta E_{rxn}}$	Energía de reacción	eV, kJ/mol
$\mathbf{\Delta G}$	Cambio de Energía libre de Gibbs	eV, kJ/mol
$\mathbf{G_f}$	Energía libre de formación	kJ/mol
$\boldsymbol{\rho}(\mathbf{r})$	Densidad electrónica	e/Å³
$\mathbf{\Psi}$	Función de onda	—
$\boldsymbol{\phi_i}$	Orbitales de Kohn-Sham	—
$\boldsymbol{\varepsilon_i}$	Energías propias de Kohn-Sham	eV
$\mathbf{V_{xc}}$	Potencial de intercambio-correlación	eV
$\mathbf{k_B}$	Constante de Boltzmann	8.617×10^{-5} eV/K
$\mathbf{h}$	Constante de Planck	4.136×10^{-15} eV·s
$\boldsymbol{\nu}$	Frecuencia de vibración	cm^{-1}, THz
$\mathbf{k_{TST}}$	Constante de velocidad (Teoría del Estado de Transición)	s^{-1}

q	Función de partición	—
θ	Cobertura superficial	ML (monocapas)
ri	Velocidad de reacción elemental *i*	s^{-1}, $mol/(m^2 \cdot s)$
σ	Desviación estándar	—
R^2	Coeficiente de determinación	—
MAE	Error absoluto medio	eV, kJ/mol
RMSE	Raíz del error cuadrático medio	eV, kJ/mol
MAPE	Error porcentual absoluto medio	%
x	Vector de características (features)	—
y	Variable objetivo (target)	—
y^	Predicción del modelo	—
w	Pesos del modelo ML	—
b	Sesgo (bias) del modelo	—
λ	Parámetro de regularización	—
η	Tasa de aprendizaje (learning rate)	—
NEB	Método de banda elástica nudada (Nudged Elastic Band)	—
CI-NEB	NEB con imagen escalada (Climbing Image)	—
d-band	Centro de banda d del metal	eV
ε_d	Energía del centro de banda d	eV
W_f	Función trabajo	eV

11.1 INTRODUCCIÓN Y PARADIGMA DE LA CATÁLISIS COMPUTACIONAL

11.1.1 Evolución Histórica y Contexto Industrial

La catálisis computacional representa un cambio de paradigma en el desarrollo de catalizadores, pasando de un enfoque empírico basado en ensayo y error hacia un diseño racional guiado por principios cuánticos y modelos predictivos. El avance en capacidad computacional y algoritmos numéricos permite hoy explorar superficies catalíticas, mecanismos de reacción y propiedades electrónicas con un nivel de detalle previamente inaccesible mediante experimentación directa.

La catálisis computacional ha evolucionado desde cálculos simples de moléculas diatómicas en los años 1960 hasta simulaciones de sistemas complejos de miles de átomos con precisión química. Según el informe de la National Academies, el diseño computacional de catalizadores puede reducir el tiempo de desarrollo de 10–15 años a 3–5 años, con ahorros estimados de $100–500 millones

Figura 32 Evolución de la escala temporal y espacial en simulaciones catalíticas

MÉTODOS COMPUTACIONALES EN CATÁLISIS

│

├── MÉTODOS AB INITIO (Alta precisión, baja escala)

│ ├── DFT (Teoría del Funcional de la Densidad)

│ │ └── 10^2–10^3 átomos, ps–ns

│ ├── Métodos de onda (CCSD(T), MP2)

│ │ └── 10^1–10^2 átomos, propiedades termoquímicas

│ └── Métodos embebidos (DFT+U, híbridos)

│ └── sistemas con correlación electrónica fuerte

│

├── MÉTODOS ATOMÍSTICOS (Escala intermedia)

│ ├── Dinámica Molecular Clásica (MD)

│ │ └── 10^6 átomos, ns–µs, potenciales de fuerza

│ ├── Monte Carlo Cinético (kMC)

│ │ └── eventos raros, escalas de tiempo experimentales

│ └── Dinámica Molecular Ab Initio (AIMD)

│ └── 10^2 átomos, ps, con electrones explícitos

│

├── MÉTODOS MESOSCÓPICOS (Escala de proceso)

│ ├── Dinámica de Lattice Kinetic Monte Carlo

│ ├── Ecuaciones maestras microcinéticas

│ └── Modelos de campo medio

└── MACHINE LEARNING (Escalamiento acelerado)

├── Potenciales de ML (MLPs: Neural Network Potentials)

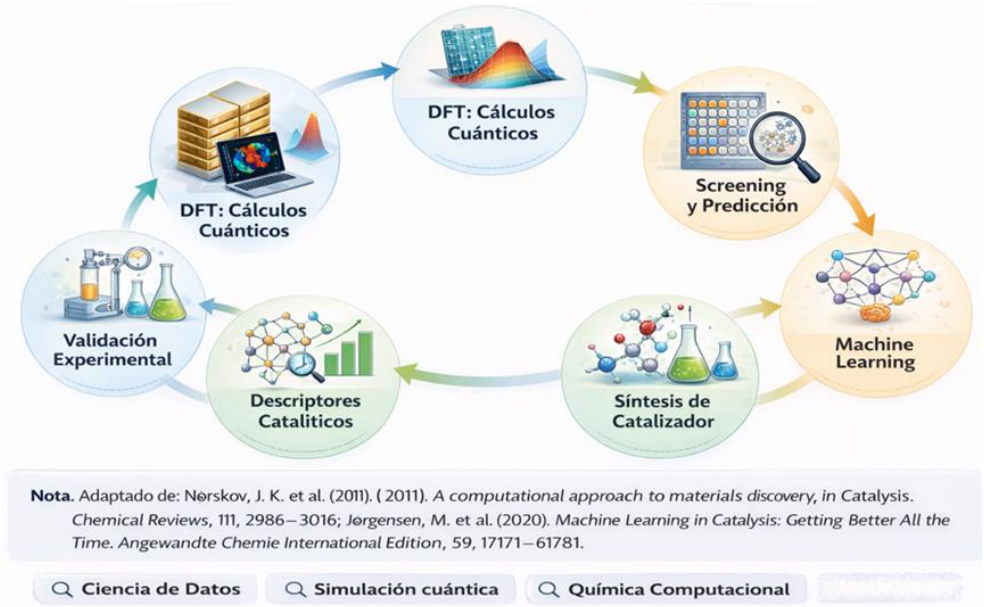
│ └── Precisión DFT a costo de MD clásica

├── Screening de catalizadores

└── Optimización inversa de materiales

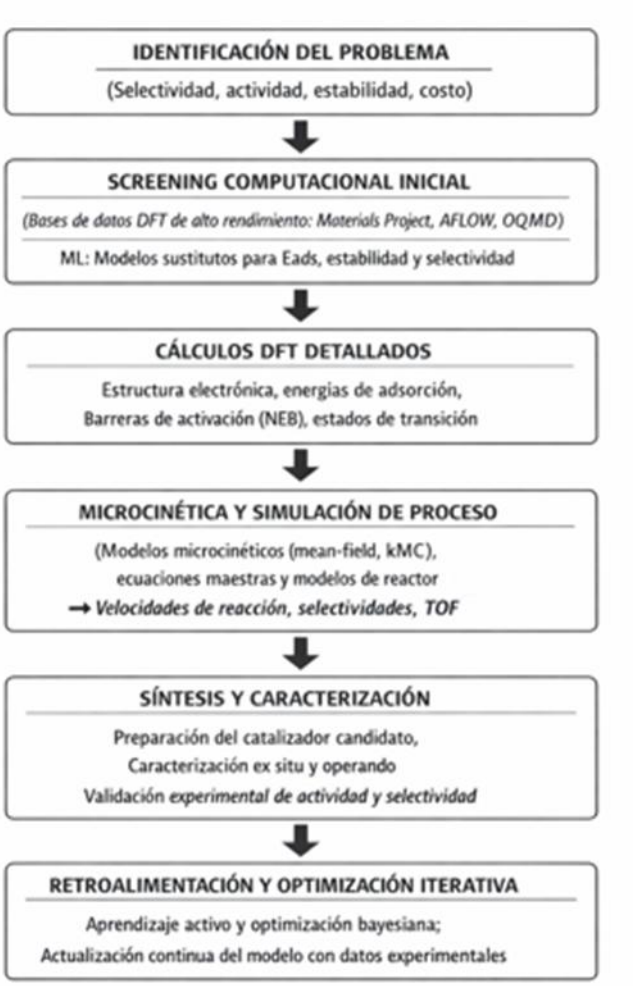
Nota. Adaptada de Nørskov *et al.* (2011), Reuter y Scheffler (2006) y Voter *et al.* (2002), sobre simulación multiescala en catálisis heterogénea.

Figura 33 Ciclo de diseño asistido por computación en catálisis



11.1.2 El Ciclo de Diseño de Catalizadores Asistido por Computación

Figura 34 Flujo de trabajo integrado computacional-experimental



Nota. Adaptado de Greeley, J. & Nørskov, J.K. (2009) y Medford et al (2015)

11.1.3 Contexto Latinoamericano: Infraestructura y Desafíos

El desarrollo de la catálisis computacional en América Latina ha experimentado un crecimiento sostenido durante las últimas décadas, impulsado por la expansión de programas de posgrado, la formación de recursos humanos especializados y la creciente disponibilidad de herramientas computacionales avanzadas. Sin embargo, la consolidación de esta área enfrenta desafíos estructurales relacionados principalmente con el acceso a infraestructura de computación de alto rendimiento (High Performance Computing, HPC), indispensable para la ejecución de cálculos cuánticos, simulaciones atomísticas y modelos basados en aprendizaje automático. Aunque varios países de la

región han desarrollado centros nacionales de supercómputo y redes académicas de procesamiento distribuido, la disponibilidad de recursos computacionales continúa siendo heterogénea.

Ante estas limitaciones, la colaboración internacional ha desempeñado un papel fundamental en el fortalecimiento de la investigación regional. La participación en consorcios científicos, proyectos multilaterales y redes académicas globales permite acceder a infraestructura computacional avanzada, compartir metodologías de modelado y promover la transferencia de conocimiento hacia grupos emergentes. Estas alianzas han facilitado la integración de investigadores latinoamericanos en iniciativas internacionales de diseño computacional de materiales y catálisis sostenible.

De manera complementaria, el movimiento de ciencia abierta ha contribuido significativamente a democratizar el acceso al conocimiento científico y a herramientas computacionales especializadas. El uso de software de código abierto, repositorios públicos de datos catalíticos y plataformas colaborativas de simulación ha reducido barreras de entrada para nuevos grupos de investigación, favoreciendo la reproducibilidad científica y acelerando la innovación en la región. En este contexto, la catálisis computacional representa una oportunidad estratégica para América Latina, permitiendo desarrollar soluciones catalíticas adaptadas a recursos naturales locales, procesos energéticos regionales y desafíos asociados a la transición hacia sistemas químicos más sostenibles.

La integración entre infraestructura computacional, cooperación científica internacional y principios de ciencia abierta constituye un elemento clave para posicionar a la región dentro del ecosistema global de innovación en catálisis digital.

País	**Infraestructura Computacional**	**Aplicaciones Locales**	**Desafíos**
Brasil	LNCC (Petrópolis), SDumont (petascale)	Etanol celulósico, pre-sal catálisis	Acceso equitativo a recursos HPC
México	UNAM (DGTIC), Cinvestav	Refinación, biocombustibles	Capacitación en métodos avanzados
Argentina	CNEA, CONICET clusters	Petróleo no convencional, litio	Financiamiento sostenido
Chile	NLHPC (Fondecyt)	Minería, lixiviación catalítica	Integración industria-academia

Colombia	UNAL, UIS	Biomasa amazónica, petróleo	Desarrollo de software propio
Perú	UNI, PUCP (clusters departamentales)	Minería, biodiesel, química fina	Escalamiento a HPC nacional

11.2 FUNDAMENTOS DE LA TEORÍA FUNCIONAL DE LA DENSIDAD (DFT)

11.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

la densidad electrónica contiene toda la información del sistema El fundamento teórico de la DFT se establece en dos teoremas fundamentales:

Teorema 1: El potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$ (y por tanto el Hamiltoniano completo) está determinado unívocamente, salvo una constante aditiva, por la densidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$.

Teorema 2: Existe un funcional universal $F_{HK}[\rho]$ tal que la energía del estado fundamental se obtiene minimizando:

$$E_0=\min_\rho \{F_{HK}[\rho]+\int v_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}\}$$

11.2.2 Ecuaciones de Kohn-Sham

En esta sección es importante anotar que el problema many-body está relacionado con electrones independientes efectivos.

Kohn y Sham (1965) reformularon el problema de muchos cuerpos en un sistema de partículas independientes efectivas:

$$[-\hbar^2/2m\ \nabla^2+v_{eff}(\mathbf{r})]\ \phi_i(\mathbf{r})= \varepsilon_i\ \phi_i\ (\mathbf{r})$$

con el potencial efectivo:

$$v_{eff}\ (\mathbf{r})=v_{ext}(\mathbf{r})+\int(\rho(\mathbf{r}')\ /|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)d\mathbf{r}'+v_{xc}(\mathbf{r})$$

y la densidad:

$$\rho(\mathbf{r})=\sum_{i=1}^{N}|\phi_i(\mathbf{r})|^2$$

11.2.3 Funcionales de Intercambio-Correlación

La precisión de los cálculos DFT depende críticamente de la aproximación empleada para describir las interacciones electrónicas.

La precisión de DFT depende críticamente de la aproximación para *vxc*:

Aproximación	Acrónimo	Precisión	Aplicación Catalítica
Aproximación de densidad local	LDA	Baja (sobreestima enlaces)	Sistemas de referencia, metales simples
Gradiente generalizado	GGA (PBE, RPBE)	Moderada	Superficies, adsorción, barreras de reacción
Meta-GGA	SCAN, TPSS	Buena	Energías de formación, propiedades magnéticas
Híbridos funcionales	HSE06, PBE0	Muy buena	Gap de banda, estados de transición
Funcionales con dispersión	DFT-D3, vdW-DF	Variable	Sistemas con interacciones de van der Waals
Funcionales correctos de ranura de banda	GW, BSE	Alta	Propiedades de excitación, fotocatálisis

Recomendación para catálisis heterogénea:

Funcionales DFT para catálisis heterogénea (recomendaciones 2024):

1. PBE + D3(BJ): GGA estándar con corrección de dispersión Grimme-D3 con amortiguamiento de Becke-Johnson. Recomendado para superficies metálicas y adsorción. Error típico en Eads: ±0.2 eV.

2. BEEF-vdW: Funcional de ensamble bayesiano con vdW; genera incertidumbre estadística para volcanes catalíticos (Wellendorff et al., 2012, PRB).

3. HSE06: Funcional híbrido para semiconductores (TiO_2, CeO_2); más costoso computacionalmente.

4. r²SCAN+rVV10: Meta-GGA moderno con corrección vdW no-local; balance rendimiento/costo superior a PBE+D3 (Kingsbury et al., 2022).

Nota: Las correcciones de dispersión son OBLIGATORIAS para sistemas con aromáticos, MOFs, zeolitas y fisisorción. Omitirlas subestima sistemáticamente energías de adsorción.

11.2.4 Cálculo de Energías de Adsorción

La **energía de adsorción** es la propiedad fundamental en catálisis heterogénea:

$$E_{ads} = E_{slab+mol} - E_{slab} - E_{mol}$$

donde:

- $E_{slab+mol}$: energía del sistema adsorbido
- E_{slab}: energía de la superficie limpia
- E_{mol}: energía de la molécula aislada

Corrección de energía de punto cero (ZPE):

$$E_{ads}^{ZPE} = E_{ads} + \sum_i h\nu_i^{ads}/2 - \sum_j h\nu_j^{gas}/2$$

Energía libre de adsorción (condiciones operativas):

$$\Delta G_{ads}(T) = E_{ads}^{ZPE} + \Delta E_{vib} - T\Delta S_{ads}$$

11.3 CÁLCULO DE BARRERAS DE ACTIVACIÓN Y MECANISMOS DE REACCIÓN

Las energías de activación obtenidas mediante métodos cuánticos permiten construir modelos microcinéticos capaces de predecir velocidades de reacción sin ajuste empírico.

11.3.1 Teoría del Estado de Transición (TST)

La constante de velocidad de reacción se calcula como:

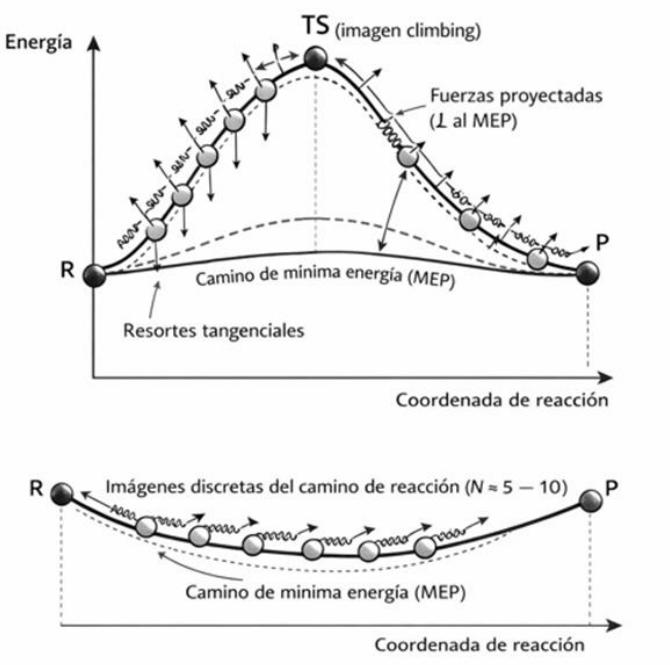
$$k_{TST} = (k_B T/h)\,(q^{\ddagger}/q_{react})\,\exp\,(-E_a/k_B T)$$

donde $q^{\ddagger}$ y q_{react} son las funciones de partición del estado de transición y reactantes, respectivamente.

11.3.2 Método de la Banda Elástica Anudada (NEB)

El **método NEB** calcula la ruta de mínima energía (MEP) entre reactantes y productos:

Figura 35 *Esquema del método NEB para deshidrogenación*



Nota. Adaptada de Graeme Henkelman y Hannes Jónsson (2000), A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths, Journal of Chemical Physics, 113, 9901–9904; y Daniel Sheppard et al. (2008), A generalized solid-state nudged elastic band method, Journal of Chemical Physics, 128, 134106.

Fuerzas en NEB:

- Componente paralela a la banda: proyección del gradiente de energía

- Componente perpendicular: fuerza del resorte (mantiene equidistancia)

Algoritmo CI-NEB (Climbing Image):

- La imagen con energía máxima se invierte en gradiente para converger exactamente al TS
- Precisión típica: ±0.05 eV en la barrera

11.3.3 Microcinética: De las Energías DFT a Velocidades de Reacción

La **microcinética** integra todas las etapas elementales para predecir la cinética global:

Tabla 36 Red de reacciones microcinética típica para síntesis de amoníaco

Etapa	Reacción	*Ea* (eV)	*k* (s^{-1}, 700K)
1	$N_2(g) + * \rightleftharpoons N_2*$	0.0 (ads)	$10^{13}\cdot\exp(-0.0/kT)$
2	$N_2* + * \rightarrow 2N*$	1.08 (disociación)	$1013\cdot\exp(-1.08/kT)$
3	$H_2(g) + 2* \rightleftharpoons 2H*$	0.0 (ads disociativa)	—
4	$N* + H* \rightleftharpoons NH* + *$	0.40	—
5	$NH* + H* \rightleftharpoons NH_2* + *$	0.55	—
6	$NH_2* + H* \rightleftharpoons NH_3* + *$	0.90	—
7	$NH_3* \rightleftharpoons NH_3(g) + *$	0.0 (desorción)	—

Nota. Adaptada de modelos microcinéticos de síntesis de amoníaco desarrollados para catalizadores metálicos de Fe y Ru (Ertl, 2008; Nørskov et al., 2009; Dumesic et al., 1993). * representa un sitio activo superficial. Las energías de activación corresponden a valores típicos reportados mediante estudios experimentales y cálculos DFT.

Ecuaciones de velocidad:

$$r_i = k_i^{+} \prod_j \theta_j^{\,\nu_{ij}} - k_i^{-} \prod_j \theta_j^{\,-\nu_{ij}}$$

Balance de especies superficiales:

$$d\theta_j/dt = \sum_i \nu_{ij} r_i$$

En estado estacionario ($d\theta_j/dt=0$), se resuelve el sistema no lineal para obtener las coberturas y la velocidad global.

11.4 DINÁMICA MOLECULAR Y MONTECARLO CINÉTICO

Para este acápite es necesario indicar que DFT es estático, MD es dinámico y kMC tiene una escala temporal larga.

11.4.1 Dinámica Molecular Ab Initio (AIMD)

La **AIMD** simula la evolución temporal del sistema con fuerzas calculadas "on-the-fly" mediante DFT:

$M_I d^2R_I / dt^2 = -\partial E_{DFT}/\partial R_I$

Aplicaciones en catálisis:

- Difusión de adsorbidos en superficies
- Efectos de temperatura en estructuras de nanopartículas
- Reacciones con barreras bajas ($< k_B T$)

Limitaciones: Escalas de tiempo limitadas a ~100 ps, requiere técnicas de aceleración (metadinámica, temperatura elevada).

11.4.2 Monte Carlo Cinético (kMC)

El **kMC** simula la evolución estocástica del sistema mediante eventos discretos:

Algoritmo:

1. Listar todos los eventos posibles i con tasas k_i
2. Calcular la tasa total: $k_{tot} = \sum_i k_i$
3. Seleccionar evento con probabilidad $P_i = k_i / k_{tot}$
4. Avanzar tiempo: $\Delta t = -\ln(u)/k_{tot}$ donde $u \in (0,1]$ uniforme
5. Actualizar configuración y repetir

Ventaja: Acceso a escalas de tiempo de segundos–horas manteniendo resolución atómica.

11.5 MACHINE LEARNING EN CATÁLISIS

11.5.1 Paradigma del Screening Acelerado

El paradigma del *screening acelerado* representa un cambio fundamental en la forma de descubrir y optimizar catalizadores. Tradicionalmente, el desarrollo catalítico se basaba en enfoques experimentales iterativos caracterizados por ciclos prolongados de síntesis, prueba y evaluación. En contraste, el enfoque moderno emplea herramientas computacionales y algoritmos de aprendizaje automático para explorar virtualmente grandes espacios composicionales y estructurales antes de la validación experimental.

Mediante cálculos de estructura electrónica, bases de datos de materiales y modelos predictivos, es posible evaluar miles o incluso millones de configuraciones catalíticas potenciales en escalas de tiempo significativamente reducidas. Este proceso permite identificar candidatos promisorios utilizando **descriptores catalíticos** —como energías de adsorción, posiciones del centro de banda d o energías de activación— que

correlacionan propiedades electrónicas fundamentales con actividad y selectividad catalítica.

El *screening* computacional se desarrolla típicamente dentro de flujos de trabajo automatizados que integran cálculos DFT, generación de estructuras, optimización geométrica y análisis estadístico asistido por *machine learning*. Como resultado, el diseño de catalizadores evoluciona desde un enfoque empírico hacia un proceso **predictivo y dirigido por datos**, reduciendo costos experimentales y acelerando significativamente la innovación catalítica.

En la actualidad, el *screening acelerado* constituye una herramienta esencial en el desarrollo de catalizadores para procesos energéticos, conversión de CO_2, electrólisis, síntesis sostenible de químicos y tecnologías electroquímicas avanzadas.

Este enfoque establece la base conceptual para el uso de descriptores catalíticos y arquitecturas de aprendizaje automático descritas en las secciones siguientes.

Figura 36 Flujo de trabajo de Machine Learning para catalizadores



Nota. Adaptado de Keith T. Butler et al. (2018), Machine learning for molecular and materials science, Nature, 559, 547–555; Rampi Ramprasad et al. (2017), Machine learning in materials informatics: Recent applications and prospects, npj Computational Materials, 3, 54; y Frank Noé et al. (2020), Machine learning for molecular simulation, Annual Review of Physical Chemistry, 71, 361–390.

11.5.2 Descriptores para Catalizadores

Descriptor	Definición	Aplicación	Referencia
Centro de banda d (εd)	$\varepsilon_d = \int_{-\infty}^{\varepsilon F} E \cdot D_d(E) dE \,/\, \int_{-\infty}^{\varepsilon F} D_d(E) dE$	Energías de adsorción en metales de transición	Hammer-Nørskov
Ancho de banda d (W_d)	Segundo momento de $Dd(E)$	Reactividad, selectividad	

Función trabajo (ϕ)	Energía para extraer electrón de Fermi	Transferencia de carga	—
Carga de Bader (q)	Integral de densidad en volúmenes atómicos	Polaridad de enlaces	
SOAP (Smooth Overlap of Atomic Positions)	Kernel de similitud estructural	ML de energías potenciales	
ACSF (Atom-Centered Symmetry Functions)	Funciones de simetría radial y angular	Neural Network Potentials	Behler-Parrinello

11.5.3 Arquitecturas de Redes Neuronales para Catálisis

El uso de redes neuronales artificiales ha emergido como una herramienta fundamental para acelerar el diseño y comprensión de catalizadores complejos. A diferencia de los métodos tradicionales basados exclusivamente en cálculos cuánticos, los modelos de *machine learning* permiten aprender relaciones no lineales entre estructura atómica, propiedades electrónicas y desempeño catalítico a partir de grandes conjuntos de datos experimentales o computacionales.

Diversas arquitecturas de aprendizaje profundo han demostrado particular relevancia en aplicaciones catalíticas:

Las Redes Neuronales Convolucionales (Convolutional Neural Networks, CNN) permiten analizar representaciones espaciales de materiales catalíticos, tales como mapas electrónicos, densidades de carga o imágenes provenientes de microscopía avanzada. Gracias a su capacidad para reconocer patrones locales, las CNN resultan especialmente útiles en la identificación de morfologías superficiales, defectos cristalinos y características estructurales asociadas a la actividad catalítica.

Las Redes Neuronales de Grafos (Graph Neural Networks, GNN) constituyen actualmente una de las herramientas más poderosas en ciencia de materiales y catálisis computacional. En este enfoque, los sistemas catalíticos se representan como grafos donde los átomos actúan como nodos y los enlaces químicos como conexiones. Esta representación respeta naturalmente la topología atómica y permite predecir energías de adsorción, barreras de reacción y propiedades electrónicas con elevada precisión, incluso para materiales previamente no explorados.

Por otra parte, los potenciales de aprendizaje profundo (*Deep Learning Potentials*) permiten construir superficies de energía potencial altamente precisas a un costo computacional mucho menor que los métodos *ab initio*. Estos modelos, entrenados con datos provenientes de cálculos DFT, hacen posible simular dinámicas atómicas a gran escala y largos tiempos de simulación, facilitando el estudio de reconstrucciones superficiales, estabilidad de nanopartículas y evolución estructural bajo condiciones reales de reacción.

En conjunto, estas arquitecturas transforman el desarrollo catalítico en un proceso predictivo basado en datos, donde la inteligencia artificial complementa la teoría cuántica y la experimentación para acelerar el descubrimiento de materiales catalíticos avanzados.

La integración de estas arquitecturas neuronales con métodos atomísticos conduce al desarrollo de potenciales de *machine learning*, discutidos en la sección siguiente.

A. Graph Neural Networks (GNN)

Las **GNN** operan directamente sobre la estructura atómica como grafo:

$$\mathbf{h}_i^{(l+1)} = f\left(\mathbf{h}_i^{(l)}, \sum_{j \in N(i)} g(\mathbf{h}i^{(l)}, \mathbf{h}j^{(l)}, \mathbf{e}_{ij})\right)$$

Ejemplos: SchNet, DimeNet++, MEGNet, ALIGNN

B. Transformer para Materiales (Matformer, Graphormer)

Atención self-attention sobre representaciones de grafos cristalinos:

$$\text{Attention}(Q,K,V) = \text{softmax}(QK^T/\sqrt{d_k})V$$

Ventaja: Captura interacciones de largo alcance sin convoluciones locales.

11.5.4 Caso de Estudio: Screening de Catalizadores de Aleación para ORR

Objetivo: Descubrir catalizadores de Pt-M (M = 3d, 4d, 5d) con actividad mejorada para reducción de oxígeno (ORR) en celdas de combustible.

Dataset: 2,000 superficies de aleación calculadas con DFT-PBE

Descriptores: ε_d, W_d, ϕ, concentración superficial, energía de cohesión

Modelo: Gradient Boosting Regression (XGBoost) **Resultados:**

Sistema	Δ*EO* predicha (eV)	Δ*EO* DFT (eV)	Actividad ORR (vs. Pt)
Pt_3Y	-0.35	-0.38	8×
Pt_3Sc	-0.32	-0.34	6×
Pt_3Ti	-0.28	-0.30	4×
Pt(111)	-0.45	—	1× (referencia)

Validación experimental: Pt_3Y/C muestra actividad 10× superior a Pt/C en medio ácido.

11.6 POTENCIALES DE MACHINE LEARNING (MLPS)

11.6.1 Neural Network Potentials (NNP)

Los **NNP** aproximan la energía potencial como función de las posiciones atómicas:

$$E_{total}=\sum_i E_i=\sum_i f_{NN}\left(\sum_j G_{ij}\right)$$

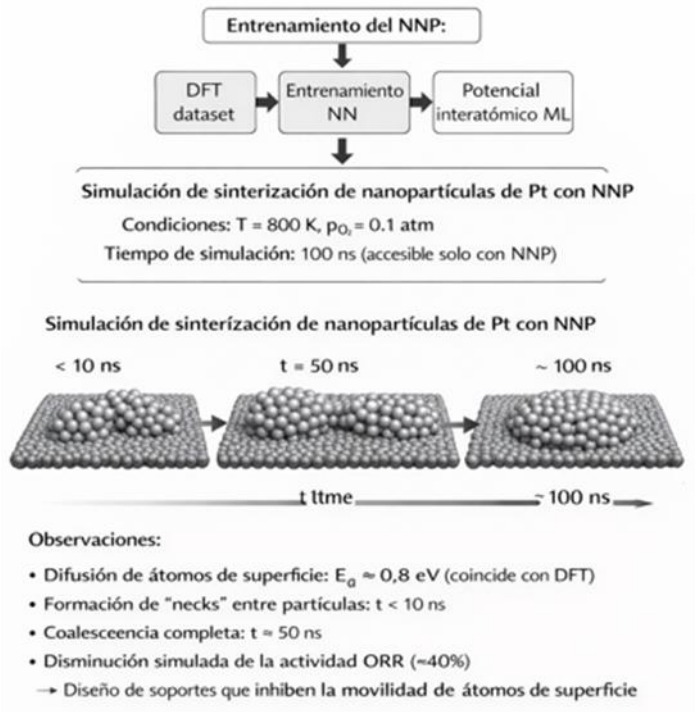
donde G_{ij} son las funciones de simetría que describen el entorno local del átomo i .

Ventajas:

- Precisión cercana a DFT (MAE ~ 1–10 meV/átomo)
- Velocidad comparable a potenciales clásicos (MD de ns–µs)
- Transferibilidad a condiciones no vistas en entrenamiento

11.6.2 Aplicación: Dinámica de Nanopartículas Catalíticas

Figura 37 Simulación de sinterización de nanopartículas de Pt con NNP



Nota. Adaptada del desarrollo de potenciales neuronales interatómicos propuesto por Jörg Behler y Michele Parrinello (2007), *Generalized neural-network representation of high-dimensional potential-energy surfaces*, *Physical Review Letters*, 98, 146401; implementaciones posteriores de Nongnuch Artrith y Alexander Urban (2016); y aplicaciones de dinámica asistida por aprendizaje automático descritas por Ryota Jinnouchi et al. (2019).

11.7 INTEGRACIÓN COMPUTACIÓN–EXPERIMENTO–INGENIERÍA

El desarrollo moderno de catalizadores se basa en la integración entre simulación cuántica, aprendizaje automático y validación experimental, estableciendo un ciclo de innovación acelerada que redefine la ingeniería catalítica contemporánea.

11.8 EJEMPLOS

Ejemplo 11.1. Cálculo de energía de adsorción de CO en Pt (111)

Enunciado: Calcular la energía de adsorción de CO en el sitio top de Pt (111) usando DFT-PBE. Datos: $E_{Pt\,(111)+CO}$ = -22.45 eV, $E_{Pt\,(111)}$ = -20.12 eV, E_{CO} = -1.18 eV (cálculos en supercelda 2×2, 4 capas, cutoff 450 eV).

Solución:

$E_{ads}=E_{slab+mol}-E_{slab}-E_{mol}$

$E_{ads}= (-22.45) -(-20.12) -(-1.18)$

$E_{ads}=-22.45+20.12+1.18=-\mathbf{1.15}$ eV

Corrección ZPE:

- Frecuencias CO adsorbido: $\nu_{stretch}$ = 2090 cm^{-1}, ν_{Pt-C} = 470 cm^{-1}, modo frustrado rotación: 60 cm^{-1} (2×)
- Frecuencia CO gas: $\nu_{stretch}$ = 2143 cm^{-1}

$ZPE_{ads}=21(2090+470+2\times60) =1340\ cm{-}1=0.166$ eV

$ZPE_{gas}=21(2143) =1072\ cm{-}1=0.133$ eV

$ZPE_{corr}=0.166-0.133=0.033$ eV

$E_{ads}^{ZPE}=-1.15+0.033=-\mathbf{1.12}$ eV

Comparación experimental: -1.13 ± 0.05 eV (TPD). Excelente acuerdo.

Ejemplo 11.2. Cálculo de barrera de activación con NEB

Enunciado: Calcular la barrera de activación para la disociación de N_2 en Ru(0001), reacción limitante en síntesis de amoníaco. El NEB con 7 imágenes converge a las siguientes energías (eV): R(-20.00), I1(-19.95), I2(-19.85), I3(-19.20), I4(-19.85), I5(-19.95), P(-20.10).

Solución:

Identificación del estado de transición: La imagen con energía máxima es I3 con E = -19.20 eV.

Energía de activación:

$E_a = ETS - E_{reactantes} = -19.20 - (-20.00) =$ **0.80** eV

Energía de reacción:

$\Delta E_{rxn} = E_{productos} - E_{reactantes} = -20.10 - (-20.00) =$ **−0.10** eV

(exotérmica)

Constante de velocidad (TST, 700 K):

$k = k_B T/h \exp(-E_a/k_B T) = ((8.617\times10^{-5})(700) / 4.136\times10^{-15}) \exp(-0.80/0.0602)$

$\nu = 1.46\times10^{13}\ s^{-1}$, $E_a / k_B T = 13.29$

$k = 1.46\times10^{13}\times1.69\times10^{-6} =$ **2.5×107** s^{-1}

TOF estimado (microcinética simplificada): Considerando $\theta N2 \approx 0.1$ ML a presiones industriales:

$TOF \approx k \cdot \theta_{N2} \approx 2.5\times10^{6}\ s^{-1}$ (por sitio)

Ejemplo 11.3. Entrenamiento de modelo ML para energías de adsorción

Enunciado: Desarrollar un modelo de Kernel Ridge Regression (KRR) para predecir energías de adsorción de O* en metales de transición, usando el centro de banda d (εd) como descriptor. Datos de entrenamiento:

Metal	ε_d (eV)	E_{ads} (eV)
Cu	-2.67	-0.85
Ag	-4.30	-0.35
Au	-3.56	-0.20
Ni	-1.29	-1.10
Pd	-1.83	-0.80
Pt	-2.25	-0.65
Rh	-1.73	-0.95
Ir	-2.11	-0.75

Solución:

Modelo KRR:

$f(\mathbf{x})=\sum_{i=1}^{N}\alpha_{ik}\,(\mathbf{x},\,\mathbf{x}_i)$

con kernel gaussiano (RBF):

$k\,(\mathbf{x},\,\mathbf{x}')=\exp\,(-|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|^2\,/2\sigma^2)$

Implementación Python (esquema):

Python

```
import numpy as np
from sklearn.kernel_ridge import KernelRidge
from sklearn.model_selection import GridSearchCV, LeaveOneOut
import matplotlib.pyplot as plt


# 1. Configuración de Datos (Descriptores y Target)
# X: ε_d (Centro de la banda d), y: E_ads (Energía de adsorción)
X = np.array([[-2.67], [-4.30], [-3.56], [-1.29],
              [-1.83], [-2.25], [-1.73], [-2.11]])
y = np.array([-0.85, -0.35, -0.20, -1.10,
              -0.80, -0.65, -0.95, -0.75])


# 2. Configuración de la Validación Cruzada (Leave-One-Out)
# Ideal para datasets pequeños (N < 20)
```

```
loo = LeaveOneOut()


# Definición del espacio de búsqueda (Hyperparameter Tuning)
# alpha: Regularización (menor alpha = más complejo, riesgo de overfitting)
# gamma: Coeficiente del kernel RBF (define el ancho de la campana de Gauss)
param_grid = {
    'alpha': [1e-4, 1e-3, 0.01, 0.1, 1],
    'gamma': np.logspace(-2, 2, 10) # Búsqueda logarítmica para mayor precisión
}


# 3. Entrenamiento con GridSearchCV
krr = KernelRidge(kernel='rbf')
grid = GridSearchCV(
    estimator=krr,
    param_grid=param_grid,
    cv=loo,
    scoring='neg_mean_absolute_error'
)
grid.fit(X, y)


# 4. Resultados del Modelo
```

```
print("--- Resultados del Entrenamiento ---")

print(f"Mejores parámetros: {grid.best_params_}")

print(f"MAE (CV): {-grid.best_score_:.4f} eV")


# 5. Predicción para Cobalto (Co)

# ε_d para Co = -1.79 eV

modelo_final = grid.best_estimator_

X_new = np.array([[-1.79]])

E_pred_Co = modelo_final.predict(X_new)


print(f"\n--- Predicción ---")

print(f"E_ads predicha para Co (ε_d = -1.79 eV): {E_pred_Co[0]:.4f} eV")


# 6. (Opcional) Visualización de la Curva de Regresión

X_plot = np.linspace(X.min()-0.5, X.max()+0.5, 100).reshape(-1, 1)

y_plot = modelo_final.predict(X_plot)


plt.scatter(X, y, color='red', label='Datos Experimentales/DFT')

plt.plot(X_plot, y_plot, color='blue', label='Modelo KRR (RBF)')

plt.xlabel('ε_d (eV)')

plt.ylabel('E_ads (eV)')
```

```
plt.title('Ajuste No Lineal: Energía de Adsorción vs Centro de Banda d')

plt.legend()

plt.grid(True, linestyle='--')

plt.show()
```

Resultados típicos:

- σ (gamma) óptimo: 0.5–1.0
- α (regularización): 0.01–0.1
- MAE de validación cruzada: 0.08 eV
- Predicción para Co: $E_{ads} \approx$ -0.90 eV (vs. DFT: -0.88 eV)

Relación escala lineal (scaling relation):

$E_{O*} \approx 0.8 \cdot \varepsilon_d + 0.9$ (eV)

Esta relación permite screening rápido de aleaciones.

Ejemplo 11.4. Optimización Bayesiana de composición catalítica

Enunciado: Optimizar la composición de una aleación Cu-Au-Pd para máxima selectividad hacia CO_2 en reducción electroquímica de CO_2 (CO_2RR), usando optimización Bayesiana con 20 evaluaciones iniciales aleatorias.

Espacio de búsqueda: $x_{Cu} \in [0,1]$, $x_{Au} \in [0,1]$, $x_{Pd} = 1 - x_{Cu} - x_{Au}$

Función objetivo (simulada): $\text{Selectividad}_{CO2} = f(x_{Cu}, x_{Au}, x_{Pd}) = 0.6x_{Cu} + 0.9x_{Au} + 0.3x_{Pd} - 0.4(x_{Cu} - 0.3)^2 - 0.5(x_{Au} - 0.6)^2 + \epsilon$

con $\epsilon \sim N(0, 0.05)$ (ruido experimental).

Algoritmo:

Python

```
import numpy as np

import matplotlib.pyplot as plt

from skopt import gp_minimize

from skopt.space import Real

from skopt.utils import use_named_args


# 1. Configuración del Espacio de Búsqueda (Fracciones molares)

# Solo optimizamos x_Cu y x_Au; x_Pd se calcula por diferencia

space = [

    Real(0.0, 1.0, name='x_Cu'),

    Real(0.0, 1.0, name='x_Au')

]


# 2. Definición de la Función Objetivo

@use_named_args(space)

def objective(x_Cu, x_Au):

    # Restricción: La suma de fracciones no puede superar 1.0 (100%)

    x_Pd = 1.0 - x_Cu - x_Au


    if x_Pd < 0:

        # Penalización si la combinación no es físicamente posible
```

```
        return 10.0


    # Función de selectividad simulada (Ground Truth con ruido)
    # El optimizador intenta encontrar el máximo de esta superficie
    selectivity = (0.6*x_Cu + 0.9*x_Au + 0.3*x_Pd
                   - 0.4*(x_Cu-0.3)**2
                   - 0.5*(x_Au-0.6)**2
                   + np.random.normal(0, 0.02)) # Ruido experimental reducido

    # gp_minimize siempre minimiza; para maximizar selectividad retornamos el negativo
    return -selectivity

# 3. Ejecución de la Optimización Bayesiana
# n_calls: Total de experimentos (reales o simulados)
# n_random_starts: Experimentos iniciales aleatorios para "mapear" el terreno
res = gp_minimize(
    objective,
    space,
    n_calls=30,
    n_random_starts=10,
```

```
    acq_func='EI',      # Expected Improvement (balance exploración/explotación)
    random_state=42
)

# 4. Extracción de Resultados
best_Cu, best_Au = res.x
best_Pd = 1.0 - best_Cu - best_Au
max_selectivity = -res.fun

print("--- Resultados de la Optimización ---")
print(f"Composición óptima encontrada:")
print(f"  Cu: {best_Cu:.3f}")
print(f"  Au: {best_Au:.3f}")
print(f"  Pd: {best_Pd:.3f}")
print(f"Selectividad máxima estimada: {max_selectivity:.4f}")

# 5. Visualización de la Convergencia
plt.figure(figsize=(10, 5))

# Calculamos el máximo acumulado (el mejor resultado hasta el momento n)
convergence = np.maximum.accumulate(-np.array(res.func_vals))
```

```
plt.step(range(1, len(convergence) + 1), convergence, where='post', color='teal', lw=2)

plt.fill_between(range(1, len(convergence) + 1), convergence, alpha=0.2, color='teal')


plt.xlabel('Número de iteraciones (Experimentos)')

plt.ylabel('Mejor Selectividad hallada')

plt.title('Progreso de la Optimización Bayesiana (Cu-Au-Pd)')

plt.grid(True, linestyle='--', alpha=0.6)

plt.show()
```

Resultado típico:

- Óptimo: $Cu_{0.25}Au_{0.60}Pd_{0.15}$
- Selectividad CO_2: ~0.75 (75%)
- Convergencia: ~15 evaluaciones para encontrar el óptimo global

11.9 PROBLEMAS PROPUESTOS

Problema 11.1. DFT básico

Calcular la energía de adsorción de H_2O en el sitio hollow de Ni (111) dados los siguientes valores de energía total (PBE, 450 eV): $E_{slab+H2O}$ = -95.234 eV, E_{slab} = -80.456 eV, E_{H2O} = -14.222 eV. Incluir corrección de dispersión con DFT-D3 (E_{disp} = -0.18 eV).

Problema 11.2. NEB y TST

Un cálculo NEB para la migración de O* de sitio fcc a hcp en Pt (111) da las siguientes energías por imagen (eV): -0.85, -0.82, -0.75, -0.45, -0.72, -0.80, -0.83. Calcular: (a) la barrera de migración, (b) la constante de velocidad a 500 K usando TST, (c) el coeficiente de difusión si la distancia de salto es 2.77 Å y el factor de correlación es 1.

Problema 11.3. Microcinética

Resolver el sistema microcinético simplificado para descomposición de NH_3 en Ru:

- Etapa 1 (ads): $NH_3 + * \rightleftharpoons NH_3*$ (k_1 , k_{-1})
- Etapa 2 (disociación): $NH_3* + * \rightarrow NH_2* + H*$ (k_2, determinante)
- Etapa 3 (desorción H): $2H* \rightarrow H_2 + 2*$ (equilibrio rápido)

Datos: $E_{a,2}$ = 1.0 eV, $\nu_2 = 10^{13}$ s^{-1}, T = 600 K, P_{NH3} = 1 bar. Calcular el TOF en estado estacionario asumiendo $\theta_{NH3} \ll 1$.

Problema 11.4. Machine Learning

Entrenar un modelo de Random Forest para predecir energías de formación de óxidos de perovskita ABO_3, usando radios iónicos de Shannon y electronegatividades de Pauling como features. Evaluar con validación cruzada de 5 pliegues y reportar MAE, RMSE, y R^2.

Problema 11.5. NNP

Discutir las ventajas y limitaciones de usar un Neural Network Potential entrenado en DFT-PBE para simular la dinámica de una nanopartícula de Pt-Pd de 5 nm a 800 K durante 100 ns. ¿Qué validaciones serían necesarias antes de confiar en las predicciones?

11.10 EJERCICIOS DE COMPUTACIÓN

Ejercicio 11.A. Workflow DFT para energías de adsorción con ASE

Python

```
"""
Workflow completo para cálculo de energías de adsorción con ASE y Quantum ESPRESSO
"""

import numpy as np
from ase import Atoms
from ase.build import fcc111, add_adsorbate
from ase.calculators.espresso import Espresso
from ase.optimize import BFGS
from ase.constraints import FixAtoms
from ase.io import write

# --- 1. Configuración Global de Quantum ESPRESSO ---
# Asegúrate de que estos archivos .UPF estén en tu ESPRESSO_PSEUDO o en el directorio de trabajo
pseudopotentials = {
    'Pt': 'Pt.pbe-n-rrkjus_psl.1.0.0.UPF',
    'C': 'C.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF',
    'O': 'O.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF'
}
```

```
    input_params = {
        'system': {
            'ecutwfc': 45,        # Nota: 450 Ry es excesivo para wfc, 45-60 es estándar
            'ecutrho': 350,       # rho suele ser 8-10 veces ecutwfc
            'occupations': 'smearing',
            'smearing': 'mv',
            'degauss': 0.02,
        },
        'control': {
            'calculation': 'scf',
            'restart_mode': 'from_scratch',
            'disk_io': 'low'
        }
    }


    def calculate_adsorption_energy(metal='Pt', adsorbate='CO', site='ontop', coverage=0.25):
        """
        Calcula la energía de adsorción mediante el ciclo termodinámico:
        E_ads = E_sistema_total - (E_slab_limpio + E_molécula_aislada)
        """
```

```
# 2. Construcción de la superficie (Slab)
# Definimos el tamaño de la celda según la cobertura deseada
sizes = {0.25: (2, 2), 0.5: (2, 1), 1.0: (1, 1)}
nx, ny = sizes.get(coverage, (2, 2))

# Slab de 4 capas, 10Å de vacío
slab = fcc111(metal, size=(nx, ny, 4), vacuum=10.0)

# Fijar las dos capas inferiores (relax solo las superiores para ahorrar tiempo)
# Las capas inferiores simulan el "bulk" del cristal
bottom_layers = [atom.index for atom in slab if atom.tag >= 3]
slab.set_constraint(FixAtoms(indices=bottom_layers))

# 3. Configuración del Calculador para cada etapa
def get_calc(label):
    return Espresso(
        label=label,
        pseudopotentials=pseudopotentials,
        tstress=True,
        tprnfor=True,
```

```
        kpts=(4, 4, 1),
        input_data=input_params
    )

# 4. Cálculo: Molécula aislada (en una caja grande de vacío)
if adsorbate == 'CO':
    mol = Atoms('CO', positions=[[0, 0, 0], [0, 0, 1.13]])
else:
    mol = Atoms(adsorbate)

mol.set_cell([10, 10, 10]) # Caja de 10x10x10 para evitar interacción con imágenes
mol.center()
mol.set_calculator(get_calc(f'mol_{adsorbate}'))
E_mol = mol.get_potential_energy()

# 5. Cálculo: Superficie limpia (Slab)
slab.set_calculator(get_calc(f'slab_{metal}'))
dyn_slab = BFGS(slab, trajectory=f'{metal}_clean.traj')
dyn_slab.run(fmax=0.05)
E_slab = slab.get_potential_energy()
```

```
    # 6. Cálculo: Sistema Adsorbido
    # Alturas estimadas según el sitio
    heights = {'ontop': 2.0, 'bridge': 1.8, 'fcc': 1.6, 'hcp': 1.6}
    add_adsorbate(slab, mol, height=heights[site], position=site)


    slab.set_calculator(get_calc(f'system_{metal}_{adsorbate}'))
    dyn_ads = BFGS(slab, trajectory=f'ads_system.traj')
    dyn_ads.run(fmax=0.05)
    E_total = slab.get_potential_energy()


    # 7. Resultado Final
    E_ads = E_total - E_slab - E_mol


    return {
        'E_ads': E_ads,
        'final_structure': slab
    }


# --- Ejecución ---
if __name__ == '__main__':
```

```
print("Iniciando cálculos DFT...")

try:

    res = calculate_adsorption_energy('Pt', 'CO', 'ontop', 0.25)

    print("\n" + "="*30)

    print(f"RESULTADOS PARA CO/Pt(111)")

    print(f"E_ads: {res['E_ads']:.4f} eV")

    print("="*30)



    # Guardar estructura final para visualizar en VESTA o Avogadro

    write('Pt111_CO_final.xyz', res['final_structure'])



except Exception as e:

    print(f"Error en el cálculo: {e}")

    print("Verifica que los pseudopotenciales estén en la ruta correcta.")
```

Ejercicio 11.B. Microcinética con CatMAP

Python

```
"""

Ejemplo de microcinética para síntesis de amoníaco usando CatMAP

"""
```

```
from catmap import ReactionModel

from catmap import analyze


# Definición del modelo

model = ReactionModel(setup_file='ammonia.mkm')


# Parámetros de reacción (de cálculos DFT)

model.rxn_expressions = [

    'N2_g + 2* -> 2N*',          # Disociación de N2

    'H2_g + 2* -> 2H*',          # Disociación de H2

    'N* + H* -> NH* + *',        # Hidrogenación paso 1

    'NH* + H* -> NH2* + *',      # Hidrogenación paso 2

    'NH2* + H* -> NH3* + *',     # Hidrogenación paso 3

    'NH3* -> NH3_g + *',         # Desorción de NH3

]


# Energías de activación (eV) y prefactores

model.energies = {

    'N2*': 0.0, 'N*': -0.5, 'H*': -0.3, 'NH*': -0.8,

    'NH2*': -1.0, 'NH3*': -0.4

}
```

```
model.activation_energies = {
    'N2_dis': 1.08,  # Barrera de disociación de N2
    'hydrogenation_1': 0.40,
    'hydrogenation_2': 0.55,
    'hydrogenation_3': 0.90,
}

# Condiciones de operación
model.temperature = 700  # K
model.pressure = {'N2': 0.25, 'H2': 0.75, 'NH3': 0.0}  # bar (sin NH3 en alimentación)

# Resolver microcinética
model.run()

# Análisis de resultados
ma = analyze.MechanismAnalysis(model)
ma.plot_coverage_maps()
ma.plot_rate_control()
```

```
print(f"TOF de NH3: {model.turnover_frequency['NH3_g']:.2e} s⁻¹")

print(f"Selectividad: {model.selectivity['NH3_g']*100:.1f}%")

print(f"Cobertura de N*: {model.coverage['N*']:.3f} ML")
```

Ejercicio 11.C. Modelo de Machine Learning con PyTorch

Python

```
import torch

import torch.nn as nn

from torch_geometric.nn import MessagePassing, radius_graph, global_add_pool

from torch_geometric.loader import DataLoader

import torch.nn.functional as F


class SchNetInteraction(MessagePassing):

    """Capa de interacción de SchNet con filtros continuos basados en distancia."""

    def __init__(self, n_filters=64, n_gaussians=25, cutoff=5.0):

        super().__init__(aggr='add')

        self.n_filters = n_filters

        self.cutoff = cutoff


        # Buffer para centros de las Gaussianas (no son parámetros entrenables)

        mu = torch.linspace(0, cutoff, n_gaussians)
```

```
        self.register_buffer('mu', mu)
        self.gamma = 0.5

        # Red de filtro (CFConv)
        self.filter_network = nn.Sequential(
            nn.Linear(n_gaussians, n_filters),
            nn.Softplus(), # SchNet usa ShiftedSoftplus, Softplus es buena aproximación
            nn.Linear(n_filters, n_filters)
        )

        # Red de interacción post-agregación
        self.interaction_network = nn.Sequential(
            nn.Linear(n_filters, n_filters),
            nn.Softplus(),
            nn.Linear(n_filters, n_filters)
        )

    def forward(self, x, edge_index, edge_dist):
        # x: [N, n_features]
        # Expandir distancias en base radial gaussiana
```

```
        diff = edge_dist.unsqueeze(1) - self.mu
        gaussian = torch.exp(-self.gamma * diff**2)

        # Generar filtros W
        W = self.filter_network(gaussian)

        # Propagar mensajes (Suma de mensajes filtrados)
        return self.propagate(edge_index, x=x, W=W)

    def message(self, x_j, W):
        return x_j * W

    def update(self, aggr_out, x):
        return x + self.interaction_network(aggr_out)

class AdsorptionEnergyPredictor(nn.Module):
    """GNN completa para predicción de energías de adsorción."""
    def __init__(self, n_atom_basis=64, n_interactions=3, n_filters=64,
                 cutoff=5.0, n_gaussians=25):
        super().__init__()
```

```
    self.cutoff = cutoff
    self.atom_embedding = nn.Embedding(100, n_atom_basis) # Z hasta 99

    self.interactions = nn.ModuleList([
        SchNetInteraction(n_filters, n_gaussians, cutoff)
        for _ in range(n_interactions)
    ])

    self.output_network = nn.Sequential(
        nn.Linear(n_atom_basis, n_atom_basis // 2),
        nn.Softplus(),
        nn.Linear(n_atom_basis // 2, 1)
    )

def forward(self, z, pos, batch):
    # 1. Embedding inicial de números atómicos
    x = self.atom_embedding(z)

    # 2. Grafo de vecinos basado en radio de corte
    edge_index = radius_graph(pos, r=self.cutoff, batch=batch)
```

```
        # 3. Distancias euclidianas para los enlaces encontrados
        row, col = edge_index
        edge_dist = (pos[row] - pos[col]).norm(dim=-1)

        # 4. Pasar por capas de interacción
        for interaction in self.interactions:
            x = interaction(x, edge_index, edge_dist)

        # 5. Red de salida (Energías atómicas locales)
        atomic_energies = self.output_network(x)

        # 6. Pooling Global: Sumar energías atómicas para obtener la energía total del sistema
        return global_add_pool(atomic_energies, batch).squeeze(-1)

# --- Entrenamiento y Validación ---
def train_step(model, loader, optimizer, criterion, device):
    model.train()
    total_loss = 0
    for data in loader:
        data = data.to(device)
```

```
        optimizer.zero_grad()
        out = model(data.z, data.pos, data.batch)
        loss = criterion(out, data.y)
        loss.backward()
        optimizer.step()
        total_loss += loss.item() * data.num_graphs
    return total_loss / len(loader.dataset)


def evaluate(model, loader, device):
    model.eval()
    mae = 0
    with torch.no_grad():
        for data in loader:
            data = data.to(device)
            out = model(data.z, data.pos, data.batch)
            mae += (out - data.y).abs().sum().item()
    return mae / len(loader.dataset)


# --- Bloque Principal ---
if __name__ == '__main__':
    device = torch.device('cuda' if torch.cuda.is_available() else 'cpu')
```

```
print(f"Usando dispositivo: {device}")


model = AdsorptionEnergyPredictor(n_atom_basis=64, n_interactions=3).to(device)


# Placeholder: Aquí conectarías tus datos cargados de archivos .xyz o .db (ASE)

print("Modelo SchNet inicializado para predicción de E_ads.")


# Ejemplo de parámetros del modelo

total_params = sum(p.numel() for p in model.parameters())

print(f"Total de parámetros entrenables: {total_params}")
```

NOMENCLATURA DEL CAPÍTULO

Símbolo	Definición	Unidades
a_0	Radio de Bohr	0.529 Å
Å	Angstrom	10^{-10} m
α	Parámetro de regularización ML	—
χ^2	Estadístico chi-cuadrado	—
δ_{ij}	Delta de Kronecker	—
ε	Energía orbital / Función de respuesta	eV
ε_d	Centro de banda d	eV
ε_F	Energía de Fermi	eV
η	Tasa de aprendizaje (learning rate)	—
γ	Parámetro de Kernel RBF	—
Γ	Ancho de línea / Tasa de transición	eV, s^{-1}
κ	Compresibilidad / Curvatura	—
λ	Parámetro de regularización	—
μ	Potencial químico	eV
ν	Frecuencia de vibración	cm^{-1}, THz
$\rho(\mathbf{r})$	Densidad electrónica	e/Å^3
σ	Desviación estándar / Sección eficaz	—, Å^2
τ	Tiempo de vida / Tiempo de residencia	s
ϕ	Función trabajo	eV

Ψ	Función de onda	—
ω	Frecuencia angular	rad/s
Ω	Volumen de la celda unitaria	Å³
a, b, c	Parámetros de red	Å

11.11. BIBLIOGRAFÍA

- **Behler, J., & Parrinello, M. (2007).** Generalized neural-network representation of high-dimensional potential-energy surfaces. *Physical Review Letters*, *98*(14), Artículo 146401. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.146401
- **Bligaard, T., Nørskov, J. K., Dahl, S., Matthiesen, J., Christensen, C. H., & Sehested, J. (2004).** The Brønsted–Evans–Polanyi relation and the volcano curve in heterogeneous catalysis. *Journal of Catalysis*, *224*(1), 206–217. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.02.034
- **Butler, K. T., Davies, D. W., Cartwright, H., Isayev, O., & Walsh, A. (2018).** Machine learning for molecular and materials science. *Nature*, *559*(7715), 547–555. https://doi.org/10.1038/s41586-018-0337-2
- **Greeley, J., Jaramillo, T. F., Bonde, J., Chorkendorff, I., & Nørskov, J. K. (2006).** Computational design of multicomponent catalysts for hydrogen evolution. *Nature Materials*, *5*(11), 909–913. https://doi.org/10.1038/nmat1752
- **Hammer, B., & Nørskov, J. K. (2000).** Theoretical surface science and catalysis—calculations and concepts. *Advances in Catalysis*, *45*, 71–129. https://doi.org/10.1016/S0360-0564(02)45013-4
- **Henkelman, G., Uberuaga, B. P., & Jónsson, H. (2000).** A climbing image nudged elastic band method for finding analytic saddle points and minimum energy paths. *The Journal of Chemical Physics*, *113*(22), 9901–9904. https://doi.org/10.1063/1.1329672
- **Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964).** Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, *136*(3B), B864–B871. https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864
- **Kohn, W., & Sham, L. J. (1965).** Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, *140*(4A), A1133–A1138. https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133
- **Medford, A. J., Kunz, M. R., Humphrey, S. M., Shah, T., & Frey, N. J. (2014).** CatMAP: A Python-based framework for automated kinetic modeling and analysis. *Journal of Catalysis*, *319*, 240–252. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.08.014
- **National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine. (2016).** *The role of chemical sciences in finding alternatives to critical resources: A workshop summary*. The National Academies Press. https://doi.org/10.17226/21650
- **Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996).** Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, *77*(18), 3865–3868. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865
- **Schütt, K. T., Kindermans, P. J., Felix, H. E., Chmiela, S., Tkatchenko, A., & Müller, K. R. (2017).** SchNet: A continuous-filter convolutional neural network for modeling quantum interactions. *Advances in Neural Information Processing Systems*, *30*, 991–1001.
- **Ulissi, Z. W., Tang, M. T., Xiao, J., Liu, X., Torelli, D. A., Karamad, M., ... & Nørskov, J. K. (2017).** Machine-learning methods enable exhaustive searches

for active bimetallic facets and reveal active site motifs for CO_2 reduction. *ACS Catalysis*, *7*(10), 6600–6608. https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01648

- **Vugt, W. H., & Niemantsverdriet, J. W. (2017).** *Concepts of modern catalysis and kinetics* (3.ª ed.). Wiley-VCH.
- **Xie, T., & Grossman, J. C. (2018).** Crystal graph convolutional neural networks for an accurate and interpretable prediction of material properties. *Physical Review Letters*, *120*(14), Artículo 145301. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.145301
- Zhong, M., Tran, K., Min, Y., Magar, R., Wang, R., & Ulissi, Z. (2021). Heterogeneous catalysis in the era of machine learning: Data, methods, and catalysts design. *ACS Catalysis*, 11(15), 9515–9551. **https://doi.org/10.1021/acscatal.1c02286**

Lecturas adicionales recomendadas

Nivel Intermedio (Fundamentos y Aplicaciones)

- **Hansen, L. B., & Nørskov, J. K. (2014).** *Fundamental concepts in heterogeneous catalysis*. Wiley.
- **Sholl, D., & Steckel, J. A. (2009).** Density Functional Theory: A practical introduction. Wiley.

Nivel Avanzado (Machine Learning y Dinámica)

- **Karplus, M. (2014).** Development of multiscale models for complex chemical systems (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, *53*(38), 9992–10005. https://doi.org/10.1002/anie.201403527
- **Reuter, K. (2016).** *Ab Initio* thermodynamics and first-principles kinetic Monte Carlo simulations. En *Modeling and simulation of heterogeneous catalytic reactions* (pp. 71–111). Wiley-VCH.

CAPÍTULO 12

FOTOCATÁLISIS Y ELECTROCATÁLISIS

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al finalizar este capítulo, el estudiante será capaz de:

- Definir los principios de operación de semiconductores en fotocatálisis y de interfaces electródicas en electrocatálisis.
- Explicar los mecanismos de generación y transferencia de carga para la producción de hidrógeno verde y reducción de CO_2.
- Calcular la eficiencia cuántica o faradaica en un proceso catalítico activado por luz o electricidad.
- Comparar los requerimientos energéticos y cinéticos de procesos convencionales frente a alternativas electrificadas.
- Estimar la estabilidad y degradación de fotocatalizadores bajo condiciones operativas prolongadas.
- Diseñar un prototipo de celda fotocatalítica para la degradación de contaminantes en aguas industriales aprovechando la radiación solar.

NOMENCLATURA Y SÍMBOLOS

Símbolo	Definición	Unidades SI
$\mathbf{h}$	Constante de Planck	6.626×10^{-34} J·s
$\boldsymbol{\hbar}$	Constante de Planck reducida	1.055×10^{-34} J·s
$\mathbf{c}$	Velocidad de la luz	2.998×10^{8} m/s
$\boldsymbol{\lambda}$	Longitud de onda	m, nm
$\boldsymbol{\nu}$	Frecuencia	Hz (s^{-1})
$\mathbf{E_g}$	Energía del gap de banda prohibida	eV, J
$\mathbf{E_{CB}}$	Energía del borde de banda de conducción	eV (vs. NHE o VHE)
$\mathbf{E_{VB}}$	Energía del borde de banda de valencia	eV (vs. NHE o VHE)
$\boldsymbol{\Phi}$	Potencial de banda plana (flat band)	V
$\mathbf{E_F}$	Energía de Fermi	eV
$\boldsymbol{\chi}$	Afinidad electrónica	eV
$\boldsymbol{e^-}$	Electrón	—
$\boldsymbol{h^+}$	Hueco (hole)	—
$\boldsymbol{e^-}$-$\boldsymbol{h^+}$	Par electrón-hueco	—
$\boldsymbol{\tau}$	Tiempo de vida de portadores	s, ns, µs
$\mathbf{L_D}$	Longitud de difusión de portadores	m, µm

α	Coeficiente de absorción	m^{-1}
η_{IQE}	Eficiencia cuántica interna	%
η_{EQE}	Eficiencia cuántica externa	%
η_{STH}	Eficiencia solar-a-hidrógeno	%
j	Densidad de corriente	$A \cdot m^{-2}$, $mA \cdot cm^{-2}$
j_0	Densidad de corriente de intercambio	$A \cdot m^{-2}$
η	Sobrepotencial (overpotential)	V
η_{act}	Sobrepotencial de activación	V
η_{conc}	Sobrepotencial de concentración	V
η_{ohm}	Caída óhmica	V
E_{cell}	Potencial de celda	V
E^0	Potencial estándar de electrodo	V (vs. NHE)
$E_{1/2}$	Potencial de media onda	V
Tafel	Pendiente de Tafel	$mV \cdot dec^{-1}$
b	Pendiente de Tafel (parámetro)	$V \cdot dec^{-1}$
a	Intercepto de Tafel	V
R_{ct}	Resistencia de transferencia de carga	$\Omega \cdot cm^2$
R_s	Resistencia serie	$\Omega \cdot cm^2$
C_{dl}	Capacitancia de doble capa	$F \cdot cm^{-2}$
Z	Impedancia	Ω
ω	Frecuencia angular	$rad \cdot s^{-1}$
f	Frecuencia	Hz
C_μ	Capacitancia química	F
D	Coeficiente de difusión	$m^2 \cdot s^{-1}$
D^*	Coeficiente de difusión efectivo	$m^2 \cdot s^{-1}$
Γ	Recubrimiento superficial (coverage)	$mol \cdot cm^{-2}$
θ	Grado de cobertura	—
σ	Conductividad	$S \cdot m^{-1}$
κ	Conductividad específica de electrolito	$S \cdot m^{-1}$
Λ_m	Conductividad molar	$S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$
t_+	Número de transporte de cationes	—
F	Constante de Faraday	96485 $C \cdot mol^{-1}$
R	Constante de gases	8.314 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
N_A	Número de Avogadro	6.022×10^{23} mol^{-1}
n	Número de electrones transferidos	—
ν	Coeficiente estequiométrico	—
r	Velocidad de reacción	$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
TOF	Frecuencia de operación	s^{-1}
ECSA	Área electroquímica superficial específica	cm^2
RF	Factor de rugosidad	—
C_s	Capacitancia específica	$\mu F \cdot cm^{-2}$
LHE	Harvesting de luz (Light Harvesting Efficiency)	%
APCE	Eficiencia de conversión de fotones absorbidos	%
IPCE	Eficiencia de conversión de fotones incidentes	%
ABPE	Eficiencia de conversión de energía aplicada al bias	%
S	Número de turn-over solar	—

J_{ph}	Densidad de corriente fotogenerada	$mA \cdot cm^{-2}$
J_{sc}	Densidad de corriente de cortocircuito	$mA \cdot cm^{-2}$
V_{oc}	Potencial de circuito abierto	V
FF	Factor de llenado (fill factor)	—
η_{PCE}	Eficiencia de conversión de potencia	%

12.1 INTRODUCCIÓN Y CONTEXTO ENERGÉTICO

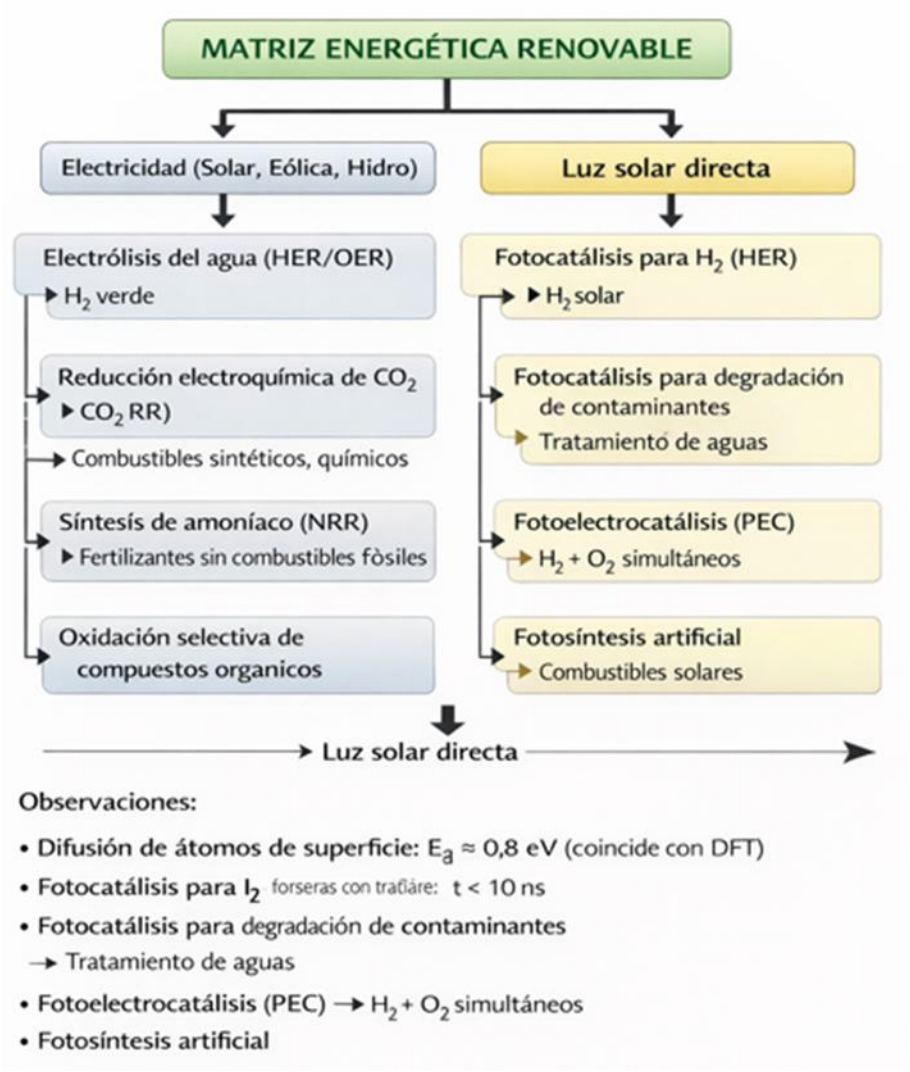
La electrificación de la industria química representa uno de los pilares fundamentales de la transición energética global. La conversión directa de energía eléctrica y radiación solar en enlaces químicos mediante procesos fotocatalíticos y electroquímicos permite desacoplar la producción química del consumo de combustibles fósiles, habilitando rutas sostenibles para la generación de combustibles limpios y productos químicos de alto valor agregado.

12.1.1 La Transición Energética y la Electrificación de la Química

En esta sección los electrones hacen las veces de los reactivos y la electricidad se convierte en la materia prima. Igualmente, la electricidad reemplaza la temperatura.

La transición hacia una economía baja en carbono requiere la **electrificación de procesos químicos** actualmente basados en combustibles fósiles. Según el International Energy Agency (IEA), la electroquímica y la fotoelectroquímica podrían abastecer hasta el **25 % de la demanda energética industrial para 2050**.

Figura 38 Tecnologías foto-electroquímicas para la transición energética



Nota. Adaptada de los panoramas de tecnologías solares y foto-electroquímicas presentados por Nathan S. Lewis y Daniel G. Nocera (2006); en el trabajo de fotocatálisis del agua de Akira Fujishima y Kenichi Honda (1972); y en el análisis de transición energética sostenible desarrollado por Steven Chu y Arun Majumdar (2012).

12.1.2 Importancia Económica y Proyecciones

Tecnología	Mercado 2023 (M USD)	Proyección 2030 (M USD)	CAGR
Electrolizadores de H_2	1,200	12,000	39 %
Celdas de combustible	3,500	15,000	23 %

Fotocatálisis ambiental	450	1,800	22 %
CO_2 electroquímica	120	1,500	43 %
Síntesis de NH_3 verde	80	800	39 %

12.1.3 Oportunidades para Latinoamérica

América Latina posee condiciones particularmente favorables para el desarrollo de tecnologías basadas en fotocatálisis y electrocatálisis debido a la combinación de abundantes recursos energéticos renovables y disponibilidad estratégica de materias primas críticas. La región presenta algunos de los niveles de irradiación solar más altos del planeta, especialmente en zonas como el desierto de Atacama, el altiplano andino y regiones áridas del norte de México y Perú, lo que posiciona a la energía solar como un vector energético clave para procesos fotoquímicos y sistemas electroquímicos alimentados por electricidad renovable.

Adicionalmente, varios países latinoamericanos concentran reservas significativas de minerales críticos para tecnologías energéticas, incluyendo litio, cobre, níquel y metales del grupo del platino, esenciales para la fabricación de electrolizadores, celdas de combustible, baterías y catalizadores avanzados. Esta disponibilidad ofrece una oportunidad única para integrar cadenas de valor regionales que combinen extracción sostenible, desarrollo de materiales catalíticos y manufactura tecnológica asociada a la transición energética global.

En este contexto, el hidrógeno verde emerge como una alternativa estratégica para la diversificación energética y la descarbonización industrial regional. La producción de hidrógeno mediante electrólisis alimentada por energía solar y eólica permite transformar recursos renovables abundantes en un portador energético exportable, capaz de impulsar industrias químicas limpias, producción de combustibles sintéticos y almacenamiento de energía a gran escala. Países como Chile, Brasil, México y Perú han comenzado a desarrollar hojas de ruta nacionales orientadas a posicionarse como productores competitivos de hidrógeno verde y derivados energéticos sostenibles.

La convergencia entre energía renovable, disponibilidad mineral y desarrollo catalítico avanzado sitúa a América Latina en una posición privilegiada para participar activamente en la transformación hacia una economía energética baja en carbono, donde la fotocatálisis y la electrocatálisis desempeñarán un papel central.

En consecuencia, el fortalecimiento de capacidades científicas y tecnológicas en catálisis energética constituye un elemento clave para asegurar la participación regional en la futura economía global del hidrógeno y la electrificación química.

La región posee recursos únicos para liderar la transición foto-electroquímica:

Recurso	País/Región	Ventaja Competitiva	Aplicación Prioritaria
Litio	Triángulo del Litio (Chile, Argentina, Bolivia)	60 % reservas mundiales	Baterías para almacenamiento electroquímico
Cobre	Chile, Perú	Mayor productor mundial	Electrodos, colectores de corriente
Hidrógeno verde	Patagonia chilena-argentina, nordeste brasileño	LCOE solar/eólica < $20/MWh	Exportación de H_2, e-fuels
Tierras raras	Brasil (Araxá)	Monazita, bastnäsita	Electrocatalizadores, imanes
Dióxido de titanio	México, Brasil	Rutilo, anatasa natural	Fotocatálisis, pigmentos
Recursos hídricos	Cuenca amazónica, glaciares andinos	Disponibilidad de agua pura	Electrólisis, fotoelectrocatálisis

12.2 FUNDAMENTOS DE LA FOTOCATÁLISIS

12.2.1 Principios de la Fotocatálisis Heterogénea

Es importante anotar que la luz introduce la excitación electrónica produciendo pares e^-/h^+ los que pueden introducir la reacción redox.

La fotocatálisis heterogénea involucra la generación de pares electrón-hueco (e^- - h^+) en un semiconductor mediante absorción de fotones con energía $E_{photon} \geq E_g$:

Semiconductor + $hv \rightarrow e_{CB}^- + h_{VB}^+$

Ecuación 12.1. Condición de absorción fotónica

$$E_{photon} = hc / \lambda \geq E_g$$

Tabla 37 Energía de fotones en diferentes regiones del espectro solar

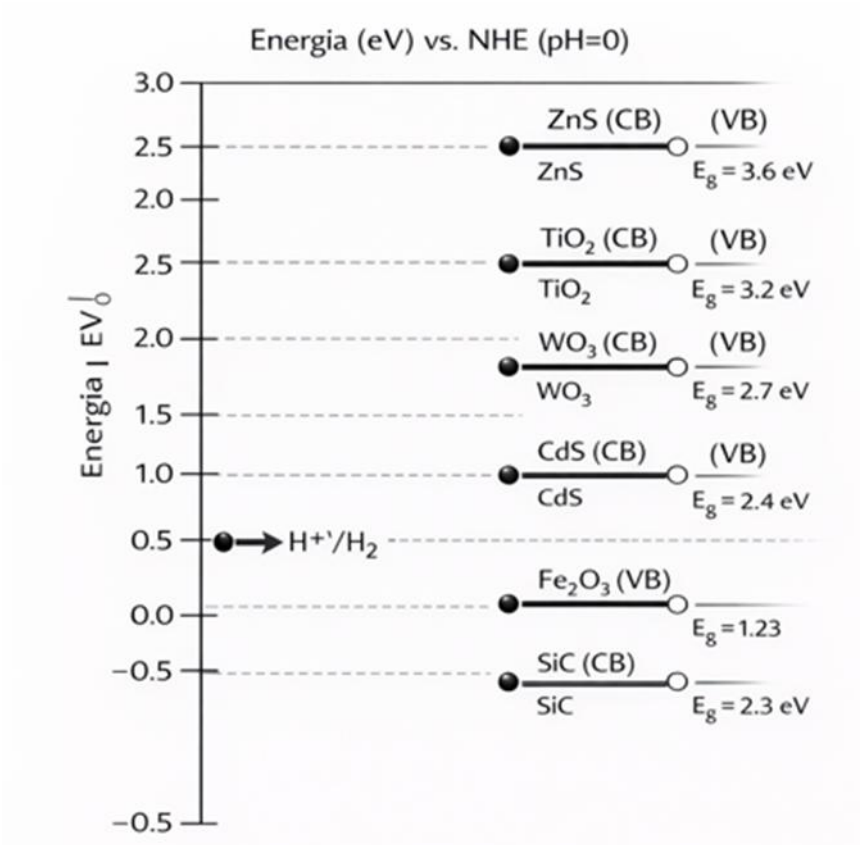
Región espectral	λ (nm)	E (eV)	Fracción AM1.5G (%)
UV-C	100–280	12.4–4.43	0 % (absorbida por atmósfera)
UV-B	280–315	4.43–3.94	0.5 %

UV-A	315–400	3.94–3.10	4.5 %
Visible	400–700	3.10–1.77	43 %
IR cercano	700–1400	1.77–0.89	52 %

Nota. Adaptada del espectro solar estándar AM1.5G (ASTM G173) y datos espectrales reportados por el National Renewable Energy Laboratory (NREL). La energía del fotón se calcula mediante E=1240/λ. Las fracciones espectrales corresponden a irradiancia solar global bajo condiciones estándar Air Mass 1.5 Global.

12.2.2 Semiconductores Fotocatalíticos: Propiedades y Diseño

Figura 39 *Posiciones de bandas de semiconductores fotocatalíticos frente a potenciales redox estándar (pH = 0)*



Nota. Adaptada de diagramas de alineamiento de bandas de semiconductores fotocatalíticos respecto a potenciales redox acuosos presentados por Arthur J. Nozik (1978), *Photoelectrochemistry: Applications to solar energy conversion*, *Annual Review of Physical Chemistry*, 29, 189–222; en el tratamiento electroquímico por Allen J. Bard y Larry R. Faulkner (2001), *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (2ª ed., Wiley); y en revisiones de fotocatálisis para división del agua por Frank E.

Osterloh (2013), *Inorganic materials as catalysts for photochemical splitting of water*, *Chemical Society Reviews*, 42, 2294–2320.

Requisitos termodinámicos y cinéticos para la fotocatálisis del agua

1. Potencial de reducción: el borde de banda de conducción (E_{CB}) debe ser más negativo que 0 V vs. NHE
   ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$).
2. Potencial de oxidación: el borde de banda de valencia (E_{VB}) debe ser más positivo que +1.23 V vs. NHE
   ($H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$).
3. Gap energético: $E_g \geq 1.6$ eV (preferiblemente 1.8–2.4 eV para absorción solar eficiente y compensación de sobrepotenciales).
4. Estabilidad: estabilidad fotoelectroquímica frente a fotocorrosión y degradación bajo condiciones operativas.

12.2.3 Mecanismos de Transferencia de Carga

La eficiencia de un sistema fotocatalítico depende de los procesos de generación, separación y transporte de cargas fotoinducidas dentro del semiconductor. Cuando el material fotocatalítico absorbe radiación con energía igual o superior a su banda prohibida (*band gap*), se produce la excitación electrónica desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, generando pares electrón–hueco (e^-/h^+) capaces de participar en reacciones de oxidación y reducción sobre la superficie del catalizador.

Un aspecto crítico del proceso fotocatalítico es la separación eficiente de carga, mediante la cual los electrones y huecos generados deben migrar hacia diferentes regiones del material antes de recombinarse. La separación espacial de las cargas aumenta el tiempo de vida de los portadores y favorece su participación en reacciones redox superficiales, tales como la reducción de protones o la oxidación del agua y contaminantes orgánicos.

Sin embargo, los sistemas fotocatalíticos están limitados por fenómenos de recombinación electrónica, en los cuales los electrones excitados regresan a la banda de valencia liberando energía en forma de calor o radiación sin producir reacción química útil. La recombinación puede ocurrir en el volumen del semiconductor, en defectos cristalinos o en la superficie del material, constituyendo uno de los principales factores que reducen la eficiencia cuántica del proceso fotocatalítico.

Para mitigar este efecto, el diseño moderno de materiales fotocatalíticos emplea heterouniones semiconductoras, formadas mediante la combinación de dos o más materiales con diferentes niveles energéticos. Estas heteroestructuras generan campos eléctricos internos que favorecen la migración direccional de electrones y huecos, promoviendo la separación de cargas y reduciendo significativamente la recombinación. Ejemplos comunes incluyen heterouniones tipo II, sistemas Z-scheme y estructuras núcleo–corteza, ampliamente utilizadas para mejorar la eficiencia en procesos de división de agua, reducción de CO_2 y degradación fotocatalítica.

En consecuencia, la ingeniería de transferencia de carga constituye un elemento central en el diseño de fotocatalizadores avanzados, ya que determina la fracción de energía luminosa efectivamente convertida en transformación química.

La optimización simultánea de absorción de luz, separación de carga y actividad superficial define el desempeño global de los sistemas fotocatalíticos modernos.

Ecuación 12.2. Cinética de recombinación de portadores

$$dn/dt = G - R_{trap} - R_{surf} - R_{rad}$$

donde:

- G: tasa de generación de pares e^- -h^+ (proporcional a intensidad lumínica)
- R_{trap}: recombinación en trampas volumétricas
- R_{surf}: recombinación en superficie
- R_{rad}: recombinación radiativa (emisión de fotoluminiscencia)

Tiempo de vida de portadores:

Proceso	**Tiempo característico**	**Estrategia de mejora**
Generación térmica	fs	—
Thermalización	10–100 fs	—
Captura por trampas	ps–ns	Reducir defectos cristalinos
Difusión a superficie	ns–µs	Nanoesferificación, dopaje
Transferencia a reactivos	ns–µs	Co-catalizadores (Pt, RuO_2)
Recombinación superficial	µs–ms	Pasivación de superficie

12.2.4 Reactores Fotocatalíticos

El desempeño de un proceso fotocatalítico no depende únicamente de las propiedades intrínsecas del material semiconductor, sino también del diseño adecuado

del reactor que permita una utilización eficiente de la radiación incidente. A diferencia de los reactores catalíticos térmicos convencionales, en los sistemas fotocatalíticos la energía luminosa actúa simultáneamente como fuente energética y reactivo, por lo que la ingeniería del campo radiativo constituye un aspecto central del diseño del proceso.

Uno de los parámetros más críticos es la penetración de la luz dentro del medio reaccionante. La radiación incidente se atenúa progresivamente debido a fenómenos de absorción, dispersión y reflexión generados por el propio catalizador suspendido o soportado, así como por especies presentes en la fase fluida. Como consecuencia, la intensidad luminosa disminuye con la profundidad del reactor, originando gradientes espaciales de excitación fotónica que afectan directamente la velocidad de reacción local.

El diseño del reactor debe considerar cuidadosamente la geometría óptica, incluyendo la orientación de la fuente luminosa, la distancia de irradiación, la configuración del catalizador y la relación área iluminada–volumen reactivo. Configuraciones comunes incluyen reactores de película delgada, reactores anulares irradiados externamente, sistemas slurry iluminados y reactores con superficies catalíticas soportadas. El objetivo principal consiste en maximizar el área efectiva expuesta a la radiación y reducir zonas oscuras o regiones con baja activación fotocatalítica.

Desde una perspectiva rigurosa, la descripción del proceso requiere el análisis de la **transferencia radiativa**, la cual gobierna la distribución espacial de fotones dentro del reactor. Modelos basados en ecuaciones de transferencia de radiación permiten calcular perfiles locales de intensidad luminosa y estimar la tasa volumétrica de absorción fotónica, parámetro clave para correlacionar el flujo de radiación con la cinética fotocatalítica observada. La integración entre modelos radiativos, fenómenos de transporte de masa y cinética superficial resulta esencial para el escalamiento industrial de tecnologías fotocatalíticas.

En consecuencia, el diseño de reactores fotocatalíticos representa un problema multidisciplinario que combina óptica, ingeniería de reactores y ciencia de materiales, constituyendo uno de los principales desafíos para la implementación industrial de procesos impulsados por energía solar.

La comprensión del campo radiativo y su acoplamiento con la cinética fotocatalítica permite avanzar desde estudios de laboratorio hacia sistemas fotoquímicos industriales eficientes y escalables.

Tipos de configuración:

Tipo	Descripción	Ventajas	Desventajas	Aplicación típica
Slurry	Partículas suspendidas en fase líquida	Alta área superficial, buena transferencia de masa	Separación difícil, dispersión lumínica	Degradación de contaminantes
Inmovilizado plano	Película delgada sobre sustrato rígido	Fácil separación, integración	Área limitada, resistencia de transferencia de masa	Dispositivos PEC
Fibra óptica	Recubrimiento fotocatalítico en fibras	Distribución uniforme de luz, alta eficiencia de fotones	Complejidad de fabricación	Reactores intensificados
Monolítico	Estructura porosa continua	Baja caída de presión, escalabilidad	Difusión limitada	Tratamiento de aire
Microcanal/Chip	Microreactores con estructuras fotónicas	Control preciso, alta irradiancia	Escala pequeña	Screening de materiales

Balance de energía radiativa en reactor slurry:

$$I(z)=I_0 \exp(-\alpha_{eff}\, z)$$

$$\alpha_{eff} = \alpha_{abs}+\alpha_{scat}=C_{cat}\cdot(\sigma_{abs}+\sigma_{scat})$$

donde C_{cat} es la concentración de fotocatalizador y σ son secciones eficaces.

12.3 ELECTROCATÁLISIS. FUNDAMENTOS Y APLICACIONES

12.3.1 Termodinámica Electroquímica

En este acápite es necesario entender que la energía libre está directamente relacionada al potencial eléctrico.

La **electrocatálisis** estudia la aceleración de reacciones de transferencia de electrones en interfaces electrodo-electrolito mediante catalizadores.

Ecuación 12.3. Ecuación de Nernst

Para la reacción genérica: $v_O O + ne^- \rightleftharpoons v_R R$

$E=E^0-RT/nF \ln a_R^{vR}/a_O^{vO}$

A 25 °C (298.15 K): $E=E^0-(0.0592/n) \log a_R^{vR}/a_O^{vO}$ (V)

Reacciones de interés energético:

Reacción	E^0 (V vs. RHE)	ΔG_0 (kJ/mol)	Aplicación
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0.00	0	HER (producción de H_2)
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.23	-237	OER (oxidación), ORR (cátodo FC)
$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HCOOH$	-0.61	+118	CO_2RR a ácido fórmico
$CO_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow CH3OH + H2O$	+0.02	-9	CO_2RR a metanol
$CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	+0.17	-131	CO_2RR a metano
$N_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 2NH_3$	+0.17	-131	NRR (Haber-Bosch alternativo)
$N_2 + 8H^+ + 6e^- \rightarrow 2NH_4^+$	+0.27	-156	NRR en medio ácido

12.3.2 Cinética Electroquímica: La Ecuación de Butler-Volmer

Es el equivalente electroquímico de la ecuación de Arrhenius. La velocidad de reacción electroquímica depende exponencialmente del **sobrepotencial** $\eta=E-E_{eq}$:

Ecuación 12.4. Ecuación de Butler-Volmer

$j=j_0[\exp(\alpha_a nF\eta/RT) - \exp(-\alpha_c nF\eta/RT)]$

donde:

- j: densidad de corriente ($A \cdot cm^{-2}$)
- j_0: densidad de corriente de intercambio (medida de actividad intrínseca)
- α_a, α_c: coeficientes de transferencia (suma típicamente = 1)
- η: sobrepotencial (V)

Regiones límite:

1. **Sobrepotencial bajo** ($\eta \ll RT/F \approx 26$ mV): $j \approx j_0 \, (nF\eta/RT)$(región lineal)
2. **Sobrepotencial alto anódico** ($\eta \gg RT/F$): $j \approx j_0 \exp(\alpha_a nF\eta/RT) \Rightarrow$

   $\eta = (RT/\alpha_a nF) \ln(j/j_0)$

3. Sobrepotencial alto catódico ($\eta \ll -RT/F$):

   $|j| \approx j_0 \exp(\alpha_c nF|\eta|/RT)$

12.3.3 Análisis de Tafel

Sirve para identificar el mecanismo limitante. La **ecuación de Tafel** (1905) relaciona el sobrepotencial con la densidad de corriente en la región de control cinético:

Ecuación 12.5. Ecuación de Tafel

$$\eta = a + b \log j$$

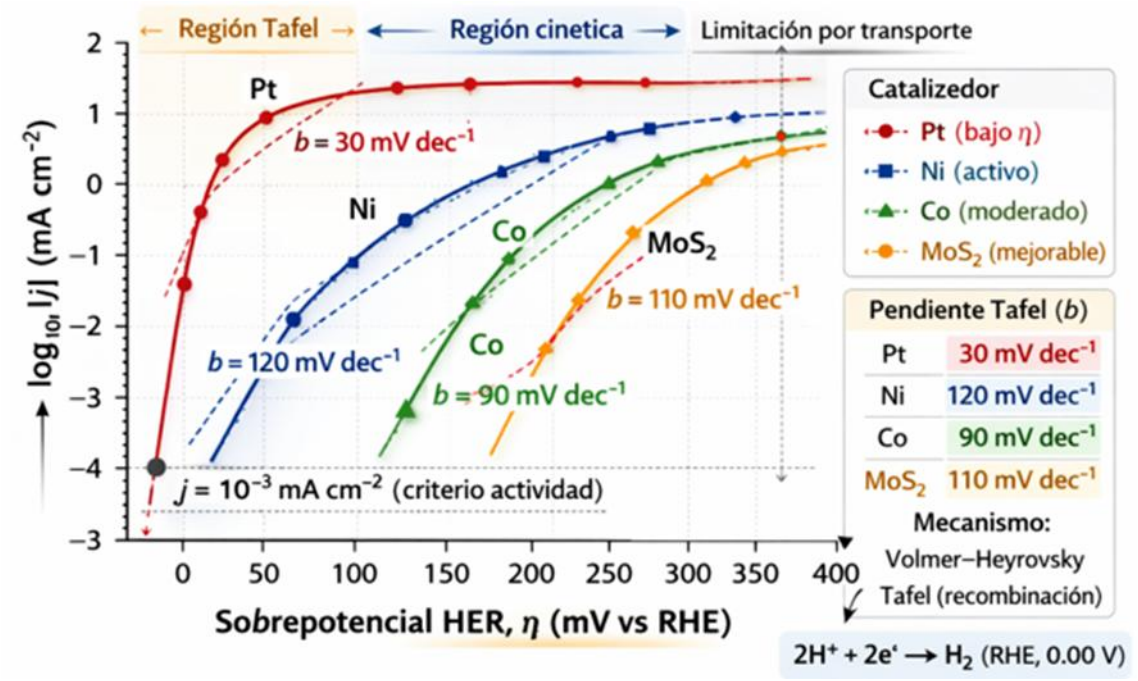
donde:

- $b = 2.303RT/\alpha nF$: **pendiente de Tafel** ($V \cdot dec^{-1}$)
- $a = (-2.303RT/\alpha nF) \log j_0$: intercepto relacionado con j_0

Pendientes de Tafel teóricas (25 °C):

Mecanismo	**α**	**b ($mV \cdot dec^{-1}$)**	**Observación**
Transferencia de electrones lenta (rds)	0.5	118 (n=1), 59 (n=2)	Cinético puro
Química precedente rápida + ET lenta	0.5	118	Similar a arriba
Recombinación de intermediarios (Tafel step)	1.0	30 (HER)	HER en Pt
Desorción como rds (Heyrovsky)	0.5	40	HER en algunos metales

Figura 40 Curvas de polarización y análisis de Tafel para HER en diferentes metales



Nota. Adaptado del análisis de la evolución de hidrógeno sobre metales desarrollado por Sergio Trasatti (1972), en las tendencias teóricas de actividad electrocatalítica descritas por Jens K. Nørskov et al. (2005), y en revisiones sobre electrólisis alcalina del agua por Kexin Zeng y Dongke Zhang (2010).

Pendiente de Tafel:

Pt: 30 mV/dec (mecanismo Volmer-Tafel)

Ni: 120 mV/dec (mecanismo Volmer-Heyrovsky, ET lenta)

Mecanismo Volmer-Tafel ($H^+ + e^- \rightarrow$ Hads; $2Hads \rightarrow H_2$):

Etapa Volmer (rds): $b = 2.303 \cdot RT/\alpha F \approx 120$ mV dec^{-1} ($\alpha = 0.5$, n=1)

Etapa Tafel (rds): $b = 2.303 \cdot RT/2F \approx 29–30$ mV dec^{-1}

→ En etapa Tafel (reacción química, no transferencia electrónica): α no se aplica; b = RT/2F (sin α)

Mecanismo Volmer-Heyrovsky ($H^+ + e^- + Hads \rightarrow H_2$, rds):

$b \approx 40$ mV dec^{-1} ($\alpha = 0.5$, n=2)

Ref.: Conway & Tilak (2002), Electrochim. Acta; Shinagawa et al. (2015), Sci. Rep.

12.3.4 Mecanismos de Reacciones Electroquímicas Fundamentales

Las reacciones electroquímicas catalíticas ocurren en la interfase electrodo - electrolito, donde el transporte de especies químicas y electrones se acopla directamente con transformaciones químicas superficiales. A diferencia de las reacciones catalíticas térmicas convencionales, el potencial eléctrico aplicado actúa como fuerza impulsora que controla simultáneamente la energía de activación y la dirección de las reacciones redox.

El paso fundamental en cualquier proceso electroquímico es la transferencia electrónica, mediante la cual electrones son transferidos entre el electrodo conductor y las especies químicas presentes en la interfase. Esta transferencia puede ocurrir de forma directa o mediada por especies adsorbidas, dependiendo de la naturaleza del catalizador y del mecanismo de reacción. La velocidad del proceso está fuertemente influenciada por el potencial aplicado, la estructura electrónica del electrodo y la reorganización del entorno solvatado.

Un segundo elemento clave es la adsorción electroquímica, proceso mediante el cual reactivos, productos o especies intermedias se adsorben sobre la superficie del electrodo bajo la influencia del campo eléctrico interfacial. La adsorción modifica la energía de enlace de las especies químicas y determina la accesibilidad de sitios activos, influyendo directamente en la selectividad catalítica. Este fenómeno establece una estrecha analogía con los mecanismos de adsorción estudiados en catálisis heterogénea, aunque ahora gobernados por variables electroquímicas adicionales como el potencial y la doble capa eléctrica.

Durante la reacción se forman intermediarios superficiales, especies adsorbidas transitorias que participan en secuencias elementales de reducción u oxidación antes de liberarse como productos finales. La estabilidad relativa de estos intermediarios controla las rutas mecanísticas posibles y define la eficiencia del catalizador. Ejemplos típicos

incluyen especies adsorbidas de hidrógeno (*H*), oxígeno (*O*), hidroxilo (*OH*) o monóxido de carbono (*CO*) en procesos como la evolución de hidrógeno (HER), evolución de oxígeno (OER) o reducción electroquímica de CO_2 (CO_2RR).

En consecuencia, el análisis mecanístico de la electrocatálisis requiere comprender la interacción entre transferencia electrónica, adsorción superficial y evolución de intermediarios reactivos, elementos que determinan conjuntamente la actividad, selectividad y eficiencia energética del sistema electroquímico.

El control racional de los intermediarios adsorbidos constituye el principio fundamental para el diseño de materiales electrocatíticos avanzados discutidos en la sección siguiente.

12.4 MATERIALES CATALÍTICOS PARA ELECTROCATÁLISIS

A. Hydrogen Evolution Reaction (HER)

Mecanismo Volmer-Tafel (metales nobles):

1. **Paso Volmer** (adsorción electroquímica): $H^+ + e^- + * \rightarrow H_{ads}$ (proton-coupled electron transfer, PCET)
2. **Paso Tafel** (recombinación química): $2H_{ads} \rightarrow H_2 + 2*$ (rds en Pt, baja cobertura)

Mecanismo Volmer-Heyrovsky (metales de base):

1. **Paso Volmer** (rds, θ_H baja): $H^+ + e^- + * \rightarrow H_{ads}$
2. **Paso Heyrovsky** (desorción electroquímica): $H_{ads} + H^+ + e^- \rightarrow H_2 + *$

Energía libre de adsorción de hidrógeno ($\Delta GH*$):

Según el **volcán plot** de Trasatti, la actividad HER máxima ocurre cuando $\Delta G_{H*} \approx 0$ eV:

Pt: $\Delta G_{H*} \approx -0.09$ eV (óptimo) Ni: $\Delta G_{H*} \approx -0.27$ eV (demasiado fuerte) Au: $\Delta G_{H*} \approx +0.39$ eV (demasiado débil)

B. Oxygen Evolution Reaction (OER)

El OER en medio ácido involucra 4 protones y 4 electrones con múltiples intermediarios:

Mecanismo de adsorbato evolución (AEM) en óxidos de metales de transición:

1. $H_2O + * \rightarrow OH^* + H^+ + e^-$
2. $OH^* \rightarrow O^* + H^+ + e^-$
3. $O^* + H_2O \rightarrow OOH^* + H^+ + e^-$
4. $OOH^* \rightarrow O_2 + * + H^+ + e^-$

Escala de sobreenergía (overpotential scaling):

La energía de cada intermediario está correlacionada linealmente (scaling relations):

$E_{OH*} \approx E_{O*} + \text{const}$

$E_{OOH*} \approx E_{O*} + 3.2\ \text{eV}$

Esto impone un **límite teórico de sobrepotencial** de ~0.3–0.4 V para OER en monocatálisis.

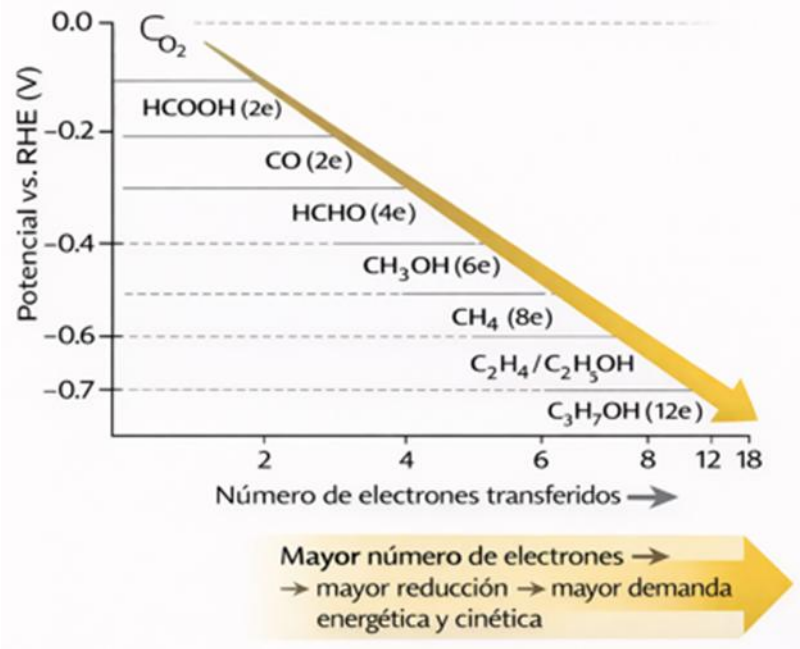
Estrategias para romper scaling relations:

- Efectos de ensemble (sitios duales)
- Interacciones electrónicas fuertes (single-atom catalysts)
- Mecanismo lattice-oxygen-mediated (LOM) vs. AEM

C. CO_2 Reduction Reaction (CO_2RR)

La complejidad del CO_2RR radica en la multiplicidad de productos posibles (C1, C2, C3+) y la competencia con HER.

Figura 41 Escalera termodinámica de reducción electroquímica de CO_2 (CO_2RR) en función del número de electrones transferidos



Nota: Adaptada del concepto de diagramas termodinámicos de estabilidad redox introducido por Arthur A. Frost (1951) y en estudios electroquímicos de la reducción de CO_2 desarrollados por Yoshio Hori et al. (1994), así como en revisiones de electroreducción de CO_2 por Jinhui Qiao et al. (2014).

Los productos C2+ requieren acoplamiento de C-C

Selectividad controlada por: (1) estructura del catalizador,

(2) concentración de CO intermediario, (3) pH local

Catalizadores selectivos:

Producto	**Catalizador**	**Potencial vs. RHE**	**Faradaica (%)**	**TOF (s^{-1})**
CO	Au, Ag	-0.5 to -0.8 V	> 90 %	1–10
HCOOH	Sn, Bi, Pb	-0.6 to -1.0 V	> 80 %	0.1–1
CH_4	Cu (facetado)	-0.8 to -1.2 V	60–80 %	0.01–0.1
C_2H_4	Cu (OD, defectos)	-0.8 to -1.1 V	60–70 %	0.001–0.01
Etanol	Cu-Ag, Cu-Au	-0.8 to -1.0 V	30–40 %	0.001–0.005

n-Propanol	Cu-N	-0.9 to -1.1 V	20–30 %	< 0.001

12.4.1 Catalizadores para HER

Tabla 38 *Comparación de catalizadores HER en medio ácido (0.5 M H_2SO_4)*

Catalizador	η_{10} (mV)	j_0 (mA·cm⁻²)	Tafel (mV·dec⁻¹)	Estabilidad	Costo relativo
Pt/C (20%)	25–30	1.0–1.5	30	Excelente	100 (referencia)
Ir/C	35–45	0.5–1.0	35	Excelente	150
MoS_2 (bordes)	150–200	10^{-3}–10^{-2}	60–80	Buena	0.5
Mo_2C	120–180	10^{-2}–10^{-1}	60–80	Moderada	0.3
Ni_2P	100–150	10^{-2}–10^{-1}	50–70	Buena	0.2
CoP	50–80	0.1–0.5	40–60	Buena	0.15
Ni-Mo	50–80	0.1–0.3	40–60	Moderada	0.1
FeP	50–100	0.05–0.2	50–70	Moderada	0.05

Nota. Adaptada de revisiones recientes sobre electrocatalizadores para la reacción de evolución de hidrógeno (HER) en medio ácido (Jaramillo et al., 2007; Nørskov et al., 2005; Voiry et al., 2016). η_{10} corresponde al sobrepotencial requerido para alcanzar 10 mA·cm⁻² en 0.5 M H_2SO_4. Densidad de corriente de intercambio j_0. El costo relativo está normalizado respecto a Pt/C = 100.

Estrategias de diseño para HER en metales de base:

1. Fosfuros de metales de transición (TMPs):
   - Mecanismo: Sitios de fósforo protonados actúan como atrapadores de protones
   - Optimización: Relación M/P, dopaje con otros metales, nanoestructuración
2. Carburos y nitruros:
   - Efecto de ligando modifica la densidad de estados del metal
   - Estabilidad superior a sulfuros en medio ácido
3. Single-Atom Catalysts (SACs):
   - Atómos individuales de Pt, Co, Fe sobre N-doped carbon
   - Máxima utilización atómica (100 % dispersión)

12.4.2 Catalizadores para OER

Óxidos de metales de transición 3d:

Material	Estructura	η_{10} (1 M KOH)	Durabilidad (h)	Mecanismo predominante
IrO_2	Rutilo	280–320	> 1000	AEM
RuO_2	Rutilo	180–220	< 100 (disolución)	AEM/LOM
NiFe-LDH	Capas	230–280	> 200	AEM con Fe activo
Co_3O_4	Espinel	300–350	> 500	AEM
MnO_x	Birnessita	400–500	> 100	AEM
$NiCo_2O_4$	Espinel	280–330	> 300	AEM
Perovskitas ($LaCoO_3$, $SrCoO_3$)	Perovskita	350–450	Variable	AEM/LOM
Spinel $NiMn_2O_4$	Espinel inverso	250–300	> 200	AEM

Principios de diseño para OER:

1. Principio de adsorbato evolución (AEM):
   - Optimizar la energía de adsorción de OH^*, O^*, OOH^*
   - Descriptor: $\Delta G_{O*} - \Delta G_{OH*}$ (ideal ≈ 1.6 eV)
2. Mecanismo lattice-oxygen-mediated (LOM):
   - Participación directa de oxígeno de la red del óxido
   - Requiere metales con baja energía de formación de vacancias de oxígeno
   - Potencial para sobrepasar scaling relations
3. Estrategias nanoestructurales:
   - Aumento de área electroquímica específica (ECSA)
   - Exposición de facetas de alta actividad
   - Defectos cristalinos como sitios activos

12.4.3 Catalizadores para CO_2RR

Cobre: El único metal que produce hidrocarburos y alcoholes con selectividad significativa

Efecto de la estructura cristalina:

Faceta Cu	Producto mayoritario	Selectividad (%)	E_{onset} (V vs. RHE)
Cu (111)	CH_4	50–60	-0.9
Cu (100)	C_2H_4	40–50	-0.8
Cu (110)	CH_4/C_2H_4 mixto	30/30	-0.9
Cu (211)	CH_4	55	-0.85
Cu (711) (stepped)	C_2H_4	60	-0.75
Cu nanocubos (100)	C_2H_4	70	-0.7
Cu nanooctaedros (111)	CH_4	65	-0.9
OD-Cu (oxide-derived)	C_2H_4, EtOH	60–70	-0.6

Mecanismo de formación de C2+ en Cu:

1. **Dimerización de CO:** $2CO_{ads} \rightarrow OCCO_{ads}$ (acoplamiento C-C, rds)
2. **Protonación selectiva:** $OCCO_{ads} + H^+ + e^- \rightarrow OCCOH_{ads}$
3. Ramas competitivas:
   - Más protonaciones → C_2H_4 (vía *OCCOH → *CCH)
   - Inserción de CO → C_3+ productos

Catalizadores bimetálicos y beyond-Cu:

Sistema	Efecto	Producto mejorado	Mejora
Cu-Ag	Dilución de CO, efecto ensemble	CO → C_2H_4	2× selectividad
Cu-Au	Modificación electrónica, defectos	EtOH vs. C_2H_4	3× EtOH
Cu-N	Coordinación N, sitios Cu^+	C_2H_4	1.5× actividad
N-doped C	Sin metal, sitios defecto	CO	> 90 % FE
Fe-N-C	Single-atom Fe-N_4	CO	> 90 % FE, bajo costo

12.5 FOTOELECTROCATÁLISIS (PEC)

12.5.1 Principios de Fotoelectroquímica

La **fotoelectrocatálisis** combina la absorción de luz en semiconductores con la cinética electroquímica, permitiendo la conversión directa de energía solar en combustibles químicos.

Configuraciones de celda PEC:

Configuración	Descripción	Ventaja	Desafío
Fotoánodo + cátodo oscuro	n-type semiconductor oxidación agua	H_2 puro en cátodo	Corrosión del fotoánodo
Fotocátodo + ánodo oscuro	p-type semiconductor reducción	Protección del semiconductor	O_2 en ánodo (mezcla)
Tandem PEC	Fotoánodo + Fotocátodo en serie	Sin bias externo	Alineación de niveles
PV-EC híbrido	Celda solar + Electrolizador	Mayor eficiencia	Costo, complejidad
Suspensión de partículas	Partículas coloidales	Bajo costo, escalable	Separación de productos

12.5.2 Fotoánodos para Oxidación de Agua

Requisitos termodinámicos:

$$E_{VB} > E_{O2/H2O}^{0} + \eta_{OER} + \eta_{ohm} \approx 1.6\text{–}1.8 \text{ V vs. RHE}$$

Materiales candidatos:

Material	E_g (eV)	E_{CB} (V vs. RHE)	E_{VB} (V vs. RHE)	η_{STH} (%)	Estabilidad
TiO_2 (rutilo)	3.0	-0.3	+2.7	< 1	Excelente
Fe_2O_3 (hematita)	2.1	+0.2	+2.3	2–3	Moderada
WO_3	2.7	+0.4	+3.1	2–3	Buena
$BiVO_4$	2.4	0.0	+2.4	5–8	Moderada
Ta_3N_5	2.1	-0.3	+1.8	1–2	Pobre
$SrTiO_3$: Rh	2.4	+0.4	+2.8	< 1	Excelente

Estrategias de mejora para Fe_2O_3:

1. **Dopaje:** Sn^{4+}, Ti^{4+}, Zr^{4+} (aumentan conductividad)
2. **Nanoestructuración:** Nanorods, nanowires (acortan longitud de difusión de huecos)
3. **Co-catalizadores:** IrO_x, Co-Pi (aceleran cinética de OER)
4. **Tratamiento térmico:** Atmósfera reductora para crear vacancias de oxígeno
5. **Heteroestructuras:** Fe_2O_3/NiFe-LDH, Fe_2O_3/Co_3O_4

12.5.3 Fotocátodos para Reducción

Requisitos:

$$E_{CB} < E_{H+/H2}^{0} - \eta_{HER} \approx -0.1 \text{ a } -0.3 \text{ V vs. RHE}$$

Materiales p-type:

Material	E_g (eV)	E_{CB} (V)	Aplicación	Problema
p-Si	1.1	-0.5	HER, CO_2RR	Corrosión en acuoso
p-InP	1.3	-0.6	HER	Costo, toxicidad
p-GaAs	1.4	-0.7	HER	Inestabilidad, As tóxico
p-Cu_2O	2.0	-0.3	HER, CO_2RR	Fotocorrosión
p-$CuFeO_2$	1.5	-0.4	HER	Baja conductividad
p-$SrTiO_3$: Rh	2.4	+0.4	HER	Gap grande, baja absorción

Protección de fotocátodos:

Estrategias para estabilizar semiconductores inestables (Cu_2O, Si):

1. Capas de protección conductivas: TiO_2, Al-doped ZnO, graphene
2. Intercapas de pasivación: Al_2O_3 (ALD), MoS_2
3. **Membranas selectivas de iones:** Nafion, sustancias conductoras de iones

12.6 ELECTROQUÍMICA DE INTERFASE Y CARACTERIZACIÓN

12.6.1 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

La **EIS** mide la respuesta del sistema a perturbaciones de pequeña amplitud en frecuencia.

Ecuación 12.6. Impedancia de un circuito Randles simplificado

$$Z(\omega)=R_s+ (1/((1/\mathrm{Rct})+j_\omega C_{dl}))$$

donde:

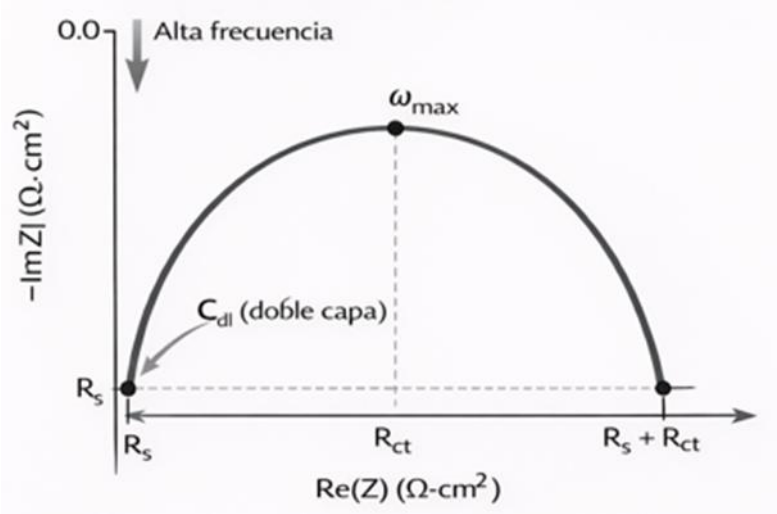
- R_s: resistencia serie (electrolito, contactos)
- R_{ct}: resistencia de transferencia de carga (cinética)
- $C_{dl:}$ capacitancia de doble capa
- $\omega=2\pi f$: frecuencia angular

Representación de Nyquist:

Re(Z) vs. −Im(Z)

Semicírculo con diámetro R_{ct}, intercepto en eje real a alta frecuencia = R_s.

Figura 42 Diagrama de Nyquist para electrodo de Pt en $Fe(CN)_6^{3-/4-}$



Nota. Adaptada de los fundamentos de espectroscopía de impedancia electroquímica introducidos por Harry Nyquist (1928) y en el análisis de interfaces electrodo–electrolito descrito por Donald D. Macdonald (2006), *Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy*, así como en tratamientos clásicos de impedancia electroquímica para sistemas redox reversibles.

Interpretación del diagrama de Nyquist

$\omega \to \infty$ (alta frecuencia) $\omega \to 0$(baja frecuencia)

Análisis:

- R_s: intercepto con el eje real a alta frecuencia (resistencia de solución).
- R_{ct}: diámetro del semicírculo, asociado a la resistencia de transferencia de carga.
- C_{dl}: capacitancia de doble capa electroquímica, obtenida a partir de:

  $C_{dl} = 1/(\omega_{max} R_{ct})$

donde ω_{max} es la frecuencia angular en el máximo del semicírculo ($\omega_{max} = 2\pi f_{max}$).

12.6.2 Voltametría Cíclica (CV)

La **CV** registra la corriente vs. potencial aplicado en barrido lineal cíclico.

Parámetros extraíbles:

Característica	Información
Picos de oxidación/reducción	Potenciales de reacción redox, estados de oxidación
Corriente capacitiva	Área electroquímica superficial (ECSA)
Histéresis	Irreversibilidad, procesos de adsorción/desorción
Corriente de fondo	Procesos faradaicos paralelos, degradación

Ecuación 12.7. Relación de Randles-Sevcik (proceso difusional reversible)

$$i_p = 0.4463 \cdot nFAC\ (nFvD/RT\ )^{1/2}$$

Para proceso de superficie (adsorción):

$$i_p = (n^2F^2/4RT)\ \cdot v \cdot A \cdot \Gamma$$

donde Γ es el recubrimiento superficial ($mol \cdot cm^{-2}$).

12.6.3 Espectroscopía de Fotoemisión de Rayos X (XPS) aplicada a electrocatálisis

Aplicaciones:

Región	Información
Metal 2p, 3d	Estados de oxidación, coordinación
O 1s	Especies de oxígeno (lattice OH, O, H_2O ads)
C 1s	Contaminación, especies de carbono en CO_2RR
N 1s	Dopaje N, catalizadores Fe-N-C
Valence band	Densidad de estados, posición del nivel de Fermi

Técnicas in-situ/operando:

- **AP-XPS** (Ambient Pressure): Presiones hasta 10 mbar
- **EC-XPS**: Celda electroquímica acoplada, transferencia sin exposición a aire

12.7 DISEÑO DE REACTORES ELECTROQUÍMICOS INDUSTRIALES

12.7.1 Electrolizadores para H_2 Verde

Los electrolizadores constituyen el núcleo tecnológico para la producción de hidrógeno verde, definido como hidrógeno obtenido mediante electrólisis del agua empleando electricidad proveniente de fuentes renovables. En estos sistemas electroquímicos, la energía eléctrica se transforma directamente en energía química

almacenada en el enlace H–H, permitiendo producir un vector energético libre de emisiones directas de carbono.

Un parámetro fundamental para evaluar el desempeño del electrolizador es la eficiencia faradaica, que expresa la fracción de corriente eléctrica efectivamente utilizada en la formación del producto deseado. Una eficiencia faradaica cercana al 100 % indica que prácticamente todos los electrones transferidos contribuyen a la generación de hidrógeno, minimizando reacciones secundarias y pérdidas energéticas. Este indicador resulta esencial para cuantificar la eficiencia electroquímica real del proceso y optimizar el diseño del catalizador, la arquitectura del electrodo y las condiciones operativas.

La implementación industrial del hidrógeno verde depende estrechamente de la integración con fuentes de energía renovable, tales como sistemas solares fotovoltaicos, energía eólica o hidroeléctrica. Debido a la naturaleza intermitente de estas fuentes, los electrolizadores modernos deben operar bajo condiciones dinámicas, adaptándose a variaciones de potencia eléctrica sin comprometer estabilidad ni eficiencia. Este requerimiento impulsa el desarrollo de tecnologías avanzadas como electrolizadores PEM, alcalinos y de óxido sólido, diseñados para maximizar la flexibilidad operativa y facilitar la conversión directa de electricidad renovable en combustible químico almacenado.

Desde una perspectiva de ingeniería energética, los electrolizadores actúan como un puente entre el sistema eléctrico y la industria química, permitiendo desacoplar la producción de hidrógeno de los combustibles fósiles y habilitando aplicaciones estratégicas como almacenamiento estacional de energía, producción de amoníaco verde, combustibles sintéticos y descarbonización de procesos industriales intensivos en energía.

En este contexto, el desarrollo de electrocatalizadores altamente activos y durables constituye un elemento crítico para reducir costos y acelerar la adopción global del hidrógeno verde.

Tecnologías comparadas:

Parámetro	Alcalino (AEL)	PEM	SOEC (óxido sólido)	AEM (membrana aniónica)
Electrolito	KOH 25–30%	Nafion (protones)	YSZ (O^{2-})	Polímero aniónico (OH^-)
Temperatura	60–80 °C	50–80 °C	700–900 °C	40–60 °C
Presión	1–30 bar	30–80 bar	1 bar	1–30 bar
Eficiencia (LHV)	62–70 %	65–75 %	80–90 %	60–70 %
Densidad de corriente	0.2–0.4 A/cm²	1.0–2.0 A/cm²	0.3–1.0 A/cm²	0.2–0.6 A/cm²
Costo stack ($/kW)	500–1000	800–1400	2000–4000	400–800 (proyección)
Durabilidad	> 60,000 h	> 50,000 h	< 10,000 h	> 10,000 h (en desarrollo)
Catalizador ánodo	Ni	IrO_2, RuO_2	Perovskita $(La,Sr)MnO_3$	Ni, NiFe, CoFe
Catalizador cátodo	Ni	Pt	Ni-YSZ cermet	Ni, NiMo, CoP

H_2 verde mediante electrólisis del agua (estado del arte 2024):

Tecnología Eficiencia Costo H_2 (USD/kg) Vida útil

Alcalina (AWE) 60–70% 2.5–4.0 80 000 h

PEM 65–75% 3.0–5.0 50 000–80 000 h

SOEC (800°C) 85–92% 2.0–3.5 (proyectado) <20 000 h

Consumo de agua: ~9 L H_2O / kg H_2 (estequiométrico); real: 15–25 L/kg (pérdidas)

Intensidad carbono: < 1 kg CO_2/kg H_2 (con energía 100% renovable) vs. 10–12 kg CO_2/kg H_2 (H_2 gris desde SMR)

Ref.: IEA (2023), Global Hydrogen Review; IRENA (2022), Green Hydrogen Cost Reduction

12.7.2 Celdas de Combustible (PEMFC)

Reacciones:

Ánodo: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ Cátodo: $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ Global: $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$

Pérdidas de voltaje:

$$\Delta V = \eta_{act,\,a} + \eta_{act,\,c} + \eta_{ohm} + \eta_{conc}$$

Objetivo DOE 2025:

- Potencia específica: 2.5 kW/L
- Costo: $30/kW (producción masiva)
- Durabilidad: > 8,000 h automotriz

12.7.3 Reactores para CO_2RR

Desafíos de ingeniería:

1. **Baja solubilidad de CO_2:** 33 mM a 1 atm, 25 °C (vs. 55 M para H_2O)
2. **Competencia con HER:** pH local en cátodo aumenta (consumo de H^+)
3. **Separación de productos:** Mezclas C1-C3, agua, electrolito

Configuraciones innovadoras:

Configuración	Principio	Ventaja
Gas diffusion electrode (GDE)	CO_2 gaseoso alimentado directo a cátodo	Supera limitación de masa, j > 200 mA/cm²
Celda de flujo con membrana	Electrolito fluyente, separación continua	Control de pH, extracción de producto
Microfluidic reactor	Canales < 1 mm, alta superficie/volumen	Control preciso, screening rápido
Tandem CO_2RR-HER	Cátodo CO_2RR + Ánodo valorizado (oxidación orgánica)	Balance energético, productos de valor

12.8 INTEGRACIÓN ENERGÍA–CATÁLISIS–SOSTENIBILIDAD

La fotocatálisis y la electrocatálisis representan la convergencia entre energía renovable, ciencia de materiales y diseño de reactores, configurando la base tecnológica de la futura industria química electrificada.

12.9 EJEMPLOS

Ejemplo 12.1. Cálculo de eficiencia faradaica y energética

Enunciado: Un electrolizador PEM opera a 1.8 V celda, 1 A/cm², produciendo H_2 a 25 °C, 1 bar. Calcular: (a) eficiencia faradaica (asumiendo 100 %), (b) eficiencia voltaica, (c) eficiencia energética basada en LHV y HHV, (d) consumo energético específico (kWh/kg H_2).

Datos:

- E_{cell}^0=1.23 V (reversible)
- $E_{thermoneutral}$=1.48 V
- LHV H_2 = 120 MJ/kg = 33.3 kWh/kg
- HHV H_2 = 142 MJ/kg = 39.4 kWh/kg

Solución:

(a) Eficiencia faradaica:

ηFaradaica= $\eta_{H2,\ experimental}$ / $\eta_{H2,\ teórica}$ ×100%=**100%** (asumido)

(b) Eficiencia voltaica:

$\eta_{voltaica}$= Ethermoneutral/ Ecell=1.48/1.8=**82.2%**

o basada en potencial reversible:

$\eta_{voltaica}$=1.23 /1.8 =**68.3%**

(c) Eficiencia energética:

η_{LHV}= LHV / (Ecell·(F/n) (1/3600)) =33.3/1.8×26.8=48.233.3=**69.1%**

η_{HHV}=39.4/48.2 =**81.7%**

(d) Consumo específico:

Energía= $E_{cell}·I·t/m_{H2}$ = (1.8 V×26.8 Ah/mol) /2 g/mol =48.24 Wh /2g =24.12 kWh/kg

Consumo} = 48.2 kWh/kg H_2 a eficiencia 100 % Faradaica

Comparación:

- Objetivo DOE 2030: 43 kWh/kg (95 % eficiencia LHV)
- Objetivo teórico mínimo (a 1.23 V): 32.9 kWh/kg

Ejemplo 12.2. Análisis de Tafel y determinación de mecanismo HER

Enunciado: Los siguientes datos de polarización fueron medidos para HER en un electrodo de Ni en 0.5 M H_2SO_4:

η (mV)	50	100	150	200	250	300
j (mA/cm²)	0.8	6.5	45	280	1500	6800

Determinar: (a) pendiente de Tafel, (b) densidad de corriente de intercambio, (c) mecanismo probable.

Solución:

(a) Análisis de Tafel

Transformar a coordenadas de Tafel: η vs. log$j$

η (mV)	log$j$
50	-0.10
100	0.81
150	1.65
200	2.45
250	3.18
300	3.83

Ajuste lineal en región de control cinético (últimos 4 puntos, evitando limitación de masa):

$\eta = a + b \log j$

Usando regresión lineal en puntos 3-6:

$b = \Delta\eta / \Delta \log j = 300-150/3.83-1.65 = 150/2.18 =$ **120** mV/dec

(b) Densidad de corriente de intercambio

Extrapolando a $\eta = 0$:

$0 = a + 120 \log j_0$

De punto (η =150, log$j$ =1.65): $150 = a + 120 \times 1.65 = a + 198$ $a = -48$ mV

$\log j0 = -a/b = 48/120 = 0.4$

$j0 = 10^{0.4} = \mathbf{2.5}$ mA/cm²

(c) Mecanismo

Pendiente de Tafel = 120 mV/dec sugiere:

- $\alpha n \approx 0.5$ (asumiendo n=1 para primer ET)
- Mecanismo **Volmer-Heyrovsky** con paso Volmer como rds (determinante de velocidad) o
- Mecanismo **Volmer-Tafel** con Tafel como rds a baja cobertura (pero típicamente da 30 mV/dec)

Conclusión: **Mecanismo Volmer-Heyrovsky**, transferencia de electrones lenta (Volmer) seguida de desorción electroquímica rápida (Heyrovsky).

Ejemplo 12.3. Diseño de fotoánodo PEC

Enunciado: Diseñar un fotoánodo de Fe_2O_3 para OER con ηSTH = 5 %. Datos: Eg = 2.1 eV, EVB = +2.3 V vs. RHE, espesor de película = 500 nm, $\alpha = 10^5$ cm^{-1}, LD (huecos) = 10 nm, η_{OER} = 0.4 V, Jph (máximo teórico AM1.5G) = 12.5 mA/cm².

Calcular: (a) eficiencia de separación de portadores, (b) eficiencia de inyección de carga, (c) fotocorriente esperada, (d) verificar si alcanza 5 % STH.

Solución:

(a) Eficiencia de separación (η_{sep})

La fracción de portadores generados dentro de LD de la interfaz:

$\eta_{sep} = 1 - \exp(-LD/\alpha^{-1}) = 1 - \exp(-\alpha L_D)$

$\alpha L_D = 105\ \text{cm}^{-1} \times 10 \times 10^{-7}\ \text{cm} = 0.1$

$\eta_{sep} = 1 - e^{-0.1} = 1 - 0.905 = \mathbf{9.5\%}$

Nota: Este valor es muy bajo; estrategia: nanoestructuración para acortar distancia de difusión.

Con nanoestructuración (nanorods, L_{diff}≈20 nm): $\eta_{sep}=1-e^{-2.0}$=**86%**

(b) Eficiencia de inyección (η_{inj})

Requiere $E_{VB}>E_{OER}+\eta_{OER}$: $E_{OER,\,applied}$=1.23+0.4=1.63 V vs. RHE

E_{VB}=2.3 V>1.63 V✓

$\eta_{inj}\approx$ **80%** (típico para Fe_2O_3 con co-catalizador)

(c) Fotocorriente

$J_{PEC}=J_{ph}\times\eta_{abs}\times\eta_{sep}\times\eta_{inj}$

$\eta_{abs}=1-\exp(-\alpha_d)=1-\exp(-5)=99.3\%$

$J_{PEC}=12.5\times0.993\times0.86\times0.80$=**8.5** mA/cm²

(d) Eficiencia STH

$\eta_{STH}=J_{PEC}\times1.23V/Pin\times100\%$

P_{in}=100 mW/cm^2 (AM1.5G)

$\eta_{STH}=8.5\times1.23/100\times100\%$=**10.5%**

Con nanoestructuración y co-catalizador óptimo, se supera el objetivo de 5 % STH.

Ejemplo 12.4. Análisis de selectividad en CO_2RR

Enunciado: Un electrodo de Cu produce la siguiente distribución de productos a -1.0 V vs. RHE en 0.1 M $KHCO_3$:

Producto	**FE (%)**	***n*** **(e^-)**

H_2	20	2
CO	15	2
HCOOH	10	2
CH_4	25	8
C_2H_4	20	12
Etanol	8	12
Propanol	2	18

Densidad de corriente total: j_{total} = 100 mA/cm².

Calcular: (a) densidad de corriente parcial para cada producto, (b) velocidad de formación de C_2+ (μmol/cm²/h), (c) eficiencia de conversión de carbono (asumiendo CO_2 único reactivo).

Solución:

(a) Corrientes parciales

$j_i = j_{total} \times (FE_i/100)$

Producto	**j_i (mA/cm²)**
H_2	20
CO	15
HCOOH	10
CH_4	25
C_2H_4	20
Etanol	8
Propanol	2

(b) Velocidad de formación de C_2+

Productos C_2+: C_2H_4, Etanol, Propanol

$$r_i = \frac{j_i}{n_i F} \times 3600 \times 10^3 \quad [\mu\text{mol/cm}^2/\text{h}]$$

$$r_{C_2H_4} = \frac{20 \times 3600}{12 \times 96485} \times 10^3 = 62.2\ \mu\text{mol/cm}^2/\text{h}$$

$$r_{EtOH} = \frac{8 \times 3600}{12 \times 96485} \times 10^3 = 24.9\ \mu\text{mol/cm}^2/\text{h}$$

$$r_{PrOH} = \frac{2 \times 3600}{18 \times 96485} \times 10^3 = 4.1\ \mu\text{mol/cm}^2/\text{h}$$

$$\text{Total } C_2+ = 62.2 + 24.9 + 4.1 = \mathbf{91.2}\ \mu\text{mol/cm}^2/\text{h}$$

(c) Eficiencia de conversión de carbono

Carbono en productos (asumiendo 1 CO_2 por C):

Producto	C atoms	FE (%)	C-equivalente
CO	1	15	15
HCOOH	1	10	10
CH_4	1	25	25
C_2H_4	2	20	40
EtOH	2	8	16
Propanol	3	2	6

Carbono convertido=15+10+25+40+16+6=112%

Nota: >100 % indica que C_2+ productos consumen más de 1 CO_2 por molécula, pero la eficiencia de carbono se calcula como:

$\eta_{carbono}=100\sum vC,\, i\cdot FEi=100112=$**112%**

Corrección: Esto representa la "intensidad de carbono". La eficiencia real considerando consumo de CO_2:

CO2 consumido=15+10+25+2×20+2×8+3×2=112% del carbono en base a FE

ηcarbono=...112−15(¿CO no consume CO2 neto?)

Simplificación: Asumiendo todos los productos provienen de CO_2, la eficiencia de carbono es 100 % (todos los productos contienen carbono).

12.10 PROBLEMAS PROPUESTOS

Problema 12.9.1. Termodinámica electroquímica

Calcular el potencial de equilibrio para la reducción de CO_2 a etanol a pH 7, 25 °C, *PCO*2 = 1 atm, [EtOH] = 0.1 M. Comparar con el potencial para HER a las mismas condiciones. ¿Cuál es el potencial mínimo de celda necesario para favorecer la formación de etanol sobre H_2 (asumiendo ηHER = 100 mV, $\eta CO2RR$ = 300 mV)?

Problema 12.9.2. Cinética electroquímica

Un catalizador de NiFe-LDH para OER presenta una pendiente de Tafel de 40 mV/dec en la región de bajo sobrepotencial y 120 mV/dec en alta. Proponer un mecanismo que explique este cambio y calcular $j0$ si a η = 350 mV, j = 10 mA/cm² en la región de alta pendiente.

Problema 12.9.3. Diseño de fotocatalizador

Un semiconductor tiene Eg = 2.4 eV, ECB = -0.2 V vs. NHE, y tiempo de vida de portadores τ = 10 ns. Calcular la longitud de difusión de minoritarios si D = 0.1 cm²/s. ¿Es adecuado para fotocatálisis de agua sin co-catalizadores externos? Diseñar una nanoestructura que maximice la eficiencia de separación.

Problema 12.9.4. Balance de masa en electrolizador

Un electrolizador alcalino de 1 MW produce H_2 a 70 % eficiencia LHV. Calcular: (a) flujo de H_2 (kg/h), (b) flujo de agua de alimentación, (c) concentración de KOH tras 1000 h de operación si se evapora 1 % del agua diariamente, (d) costo del H_2 producido si la electricidad cuesta \$0.05/kWh y el electrolizador \$500/kW con 60,000 h de vida.

Problema 12.9.5. EIS y circuitos equivalentes

Interpretar el siguiente espectro de impedancia para un electrodo de Pt en ácido: semicírculo alto frecuencia (R = 5 Ω, f_{max} = 10 kHz), semicírculo baja frecuencia (R = 50 Ω, f_{max} = 1 Hz). Proponer un circuito equivalente y calcular R_{ct}, C_{dl}, y la constante de fase si el segundo semicírculo está deprimido (factor de dispersión = 0.8).

Problema 12.9.6. Eficiencia

En un electrolizador de agua (PEM) para producir hidrógeno verde, el potencial termodinámico reversible es 1.23 V. Si la celda opera a 1.85 V para mantener una densidad de corriente de 0.5 A/cm^2. ¿Cuál es la eficiencia de voltaje y a qué se debe la pérdida?

12.11. BIBLIOGRAFÍA

- **Acar, C., Dincer, I., & Naterer, G. F. (2016).** Review of photoelectrochemical water splitting methods for sustainable hydrogen production. *International Journal of Energy Research*, *40*(11), 1449–1473. https://doi.org/10.1002/er.3521
- **AFLOWLIB.org. (2024).** *AFLOW: Automatic FLOW for materials discovery*. http://aflowlib.org
- **Al-Dahhan, M. H., Larachi, F., Dudukovic, M. P., & Laurent, A. (1997).** High-pressure trickle-bed reactors: A review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *36*(8), 3292–3314. https://doi.org/10.1021/ie970063
- **Back, S., Yoon, J., Tian, N., Zhong, W., Siahrostami, S., Ye, J. C., Nørskov, J. K., Zheng, X., & Sargent, E. H. (2020).** Accelerated discovery of CO_2 electrocatalysts using active machine learning. *Nature*, *586*(7828), 101–108. https://doi.org/10.1038/s41586-020-2642-8
- **Barbir, F. (2012).** *PEM fuel cells: Theory and practice* (2.ª ed.). Academic Press.
- **Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2022).** *Electrochemical methods: Fundamentals and applications* (3.ª ed.). John Wiley & Sons.
- **Bazzo, J. P., & da Silva, E. P. (2021).** Green hydrogen in Brazil—From the oil crisis to the energy transition. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *150*, Artículo 111511. https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111511
- **BCC Research. (2023).** *Global markets for enzymes in industrial applications* (Reporte BIO030J). BCC Research.
- **Cámara Nacional de Comercio de Bogotá. (2021).** *Hidrógeno verde en Colombia: Oportunidades para la transición energética*. https://www.ccb.org.co
- **Cárdenas, J. C., Arrieta, A. A., Villar, J. C., Yepes, L. A., & Arango-Aramburo, S. (2022).** Assessing the viability of green hydrogen production and export in Colombia: A techno-economic analysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *161*, Artículo 112479. https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112479
- **Carmo, M., Fritz, D. L., Mergel, J., & Stolten, D. (2013).** A comprehensive review on PEM water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, *38*(12), 4901–4934. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.151
- **Catalysis-Hub.org. (2024).** *A web-platform for sharing adsorption and reaction energies*. https://www.catalysis-hub.org
- **Chen, S., Takata, T., & Domen, K. (2017).** Particulate photocatalysts for overall water splitting. *Nature Reviews Materials*, *2*(10), Artículo 17050. https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.50
- **Conway, B. E., & Tilak, B. V. (2002).** Interfacial processes involving electrocatalytic evolution and oxidation of H_2, and the role of chemisorbed H. *Electrochimica Acta*, *47*(22–23), 3571–3594. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00329-8

- **de Azevedo, C. R. F., & da Silva, E. P. (2022).** Green hydrogen production in Brazil: Challenges and opportunities. *International Journal of Hydrogen Energy*, *47*(31), 14035–14052. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.02.110
- **de la Vega, L., Díaz, L., Baña, Z., Villarroel, R., Avila, C., Cáceres, H., Jiménez, R., & Lovera, P. (2021).** Hydrogen in Chile: An overview and the potential of the Atacama Desert solar resource. *International Journal of Hydrogen Energy*, *46*(72), 35812–35830. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.08.115
- Dinh, C.-T., Burdyny, T., Kibria, M. G., Seifitokaldani, A., Gabardo, C. M., de Arquer, F. P. G., Kiani, A., Edwards, J. P., De Luna, P., Bushuyev, O. S., Zou, C., Quintero-Bermudez, R., Pang, Y., Sinton, D., & Sargent, E. H. (2018). CO_2 electroreduction to ethylene via hydroxide-mediated copper catalysis at an abrupt interface. *Science*, *360*(6390), 783–787. https://doi.org/10.1126/science.aas9100
- **Doyle, R. L., Godwin, I. J., Brandon, M. P., & Lyons, M. E. G. (2013).** Redox and electrochemical water splitting catalytic properties of hydrated metal oxide modified electrodes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *15*(33), 13737–13783. https://doi.org/10.1039/C3CP42576H
- **Dresselhaus, M. S., & Thomas, I. L. (2001).** Alternative energy technologies. *Nature*, *414*(6861), 332–337. https://doi.org/10.1038/35104599
- Foster, S. L., Bakovic, S. I. P., Duda, R. D., Maheshwari, S., Milton, R. D., Minteer, S. D., Janik, M. J., Renner, J. N., & Greenlee, L. F. (2018). Catalysts for nitrogen reduction to ammonia. *Nature Catalysis*, *1*(7), 490–500. https://doi.org/10.1038/s41929-018-0092-7
- **Fujishima, A., & Honda, K. (1972).** Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, *238*(5358), 37–38. https://doi.org/10.1038/238037a0
- **García de Arquer, F. P., Dinh, C.-T., Ozden, A., Wicks, J., McCallum, C., Kirmani, A. R., ... & Sargent, E. H. (2020).** CO_2 electrolysis to multicarbon products at activities greater than 1 A cm^{-2}. *Science*, *367*(6478), 661–666. https://doi.org/10.1126/science.aay4217
- **Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., ... & Wentzcovitch, R. M. (2009).** QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, *21*(39), Artículo 395502. https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502
- **Greeley, J., Jaramillo, T. F., Bonde, J., Chorkendorff, I., & Nørskov, J. K. (2006).** Computational high-throughput screening of electrocatalytic materials for hydrogen evolution. *Nature Materials*, *5*(11), 909–913. https://doi.org/10.1038/nmat1752
- **Grimaud, A., Diaz-Morales, O., Han, B., Hong, W. T., Lee, Y.-L., Giordano, L., ... & Shao-Horn, Y. (2017).** Activating lattice oxygen redox reactions in metal oxides to catalyse oxygen evolution. *Nature Chemistry*, *9*(5), 457–465. https://doi.org/10.1038/nchem.2695
- **Hisatomi, T., Kubota, J., & Domen, K. (2014).** Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water

splitting. *Chemical Society Reviews*, *43*(22), 7520–7535. https://doi.org/10.1039/C3CS60378D

- **Hori, Y., Wakebe, H., Tsukamoto, T., & Koga, O. (1994).** Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO_2 at metal electrodes in aqueous media. *Electrochimica Acta*, *39*(11–12), 1833–1839. https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)85172-7
- **International Energy Agency. (2021).** *Net zero by 2050: A roadmap for the global energy sector*. https://www.iea.org/reports/net-zero-by-2050
- **Jaramillo, T. F., Jørgensen, K. P., Bonde, J., Nielsen, J. H., Horch, S., & Chorkendorff, I. (2007).** Identification of active edge sites for electrochemical H_2 evolution from MoS_2 nanocatalysts. *Science*, *317*(5834), 100–102. https://doi.org/10.1126/science.1141483
- **Kresse, G., & Furthmüller, J. (1996).** Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, *54*(16), 11169–11186. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169
- **Kudo, A., & Miseki, Y. (2009).** Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chemical Society Reviews*, *38*(1), 253–278. https://doi.org/10.1039/B800489G
- **Kuhl, K. P., Cave, E. R., Abram, D. N., & Jaramillo, T. F. (2012).** New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces. *Energy & Environmental Science*, *5*(5), 7050–7059. https://doi.org/10.1039/C2EE21234J
- **Lasia, A. (2014).** *Electrochemical impedance spectroscopy and its applications*. Springer. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8933-7
- **Laursen, A. B., Kegnæs, S., Dahl, S., & Chorkendorff, I. (2012).** Molybdenum sulfides—efficient and viable materials for electro- and photocatalytic hydrogen evolution. *Energy & Environmental Science*, *5*(2), 5577–5591. https://doi.org/10.1039/C1EE02797E
- **Li, X., et al. (2024).** Recent advances in photocatalytic CO2 reduction: From mechanism to solar fuels. Advanced Materials, 36(1), 2300500.
- **Liao, L., Wang, S., Xiao, J., Bian, X., Zhang, Y., Scanlon, M. D., ... & Girault, H. H. (2014).** A nanoporous molybdenum carbide nanowire as an electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Energy & Environmental Science*, *7*(1), 387–392. https://doi.org/10.1039/C3EE42578F
- **López, I., Andrade, J., de Lima, L. C., & Borges, P. F. (2021).** Green hydrogen production in Argentina: A technical-economic assessment of electrolysis powered by wind energy. *International Journal of Hydrogen Energy*, *46*(78), 38731–38745. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.138
- **Lum, Y., Yue, B., Lobaccaro, P., Bell, A. T., & Ager, J. W. (2017).** Optimizing C–C coupling on oxide-derived copper catalysts for electrochemical CO_2 reduction. *The Journal of Physical Chemistry C*, *121*(26), 14191–14203. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b03608
- **Ma, X., Li, Z., Achenie, L. E. K., & Xin, H. (2015).** Machine-learning-augmented chemisorption model for CO_2 electroreduction catalyst

screening. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, *6*(18), 3528–3533. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b01513

- **Maeda, K., & Domen, K. (2010).** Photocatalytic water splitting: Recent progress and future challenges. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, *1*(18), 2655–2661. https://doi.org/10.1021/jz1007966
- **Malhotra, A., & Manthiram, K. (2023).** Future Directions in Electrification of Chemical Synthesis. Nature Reviews Chemistry, 7, 12-28.
- **Man, I. C., Su, H.-Y., Calle-Vallejo, F., Hansen, H. A., Martínez, J. I., Inoglu, N. G., ... & Rossmeisl, J. (2011).** Universality in oxygen evolution electrocatalysis on oxide surfaces. *ChemCatChem*, *3*(7), 1159–1165. https://doi.org/10.1002/cctc.201000397
- **Materials Project. (2024).** *An open database of materials properties*. https://materialsproject.org
- **McCrory, C. C. L., Jung, S., Ferrer, I. M., Chatman, S. M., Peters, J. C., & Jaramillo, T. F. (2015).** Benchmarking hydrogen evolving reaction and oxygen evolving reaction electrocatalysts for solar water splitting devices. *Journal of the American Chemical Society*, *137*(13), 4347–4357. https://doi.org/10.1021/ja510442p
- **Nitopi, S., Bertheussen, E., Scott, S. B., Liu, X., Engstfeld, A. K., Horch, S., ... & Chorkendorff, I. (2019).** Progress and perspectives of electrochemical CO_2 reduction on copper in aqueous electrolyte. *Chemical Reviews*, *119*(12), 7610–7672. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00705
- **Nørskov, J. K., Bligaard, T., Logadottir, A., Kitchin, J. R., Chen, J. G., Pandelov, S., & Stimming, U. (2005).** Trends in the exchange current for hydrogen evolution. *Journal of The Electrochemical Society*, *152*(3), J23–J26. https://doi.org/10.1149/1.1856988
- **Nørskov, J. K., Rossmeisl, J., Logadottir, A., Lindqvist, L., Kitchin, J. R., Bligaard, T., & Jónsson, H. (2004).** Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. *The Journal of Physical Chemistry B*, *108*(46), 17886–17892. https://doi.org/10.1021/jp047349j
- **NREL Hydrogen and Fuel Cell Research. (2024).** *Leading research on hydrogen production and fuel cells*. https://www.nrel.gov/hydrogen/
- **Open Quantum Materials Database (OQMD). (2024).** *High-throughput DFT database*. http://oqmd.org
- **Osterloh, F. E. (2008).** Inorganic materials as catalysts for photochemical splitting of water. *Chemistry of Materials*, *20*(1), 35–54. https://doi.org/10.1021/cm7024203
- **Parsons, R. (1958).** The rate of electrolytic hydrogen evolution and the heat of adsorption of hydrogen. *Transactions of the Faraday Society*, *54*, 1053–1063. https://doi.org/10.1039/TF9585401053
- **Peterson, A. A., & Nørskov, J. K. (2012).** Activity descriptors for CO_2 electroreduction to methane on transition-metal catalysts. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, *3*(2), 251–258. https://doi.org/10.1021/jz201461p
- **Pinaud, B. A., Benck, J. D., Seitz, L. C., Forman, A. J., Chen, Z., Deutsch, T. G., ... & Miller, E. (2013).** Technical and economic

feasibility of centralized facilities for solar hydrogen production via photocatalysis and photoelectrochemistry. *Energy & Environmental Science*, *6*(7), 1983–2002. https://doi.org/10.1039/C3EE40831K

- **Qiu, H., Fang, G., Wen, Y., Lv, P., Wang, J., & Liu, S. (2019).** Constructing Cu_2O@Cu-MOF derived CuO/Cu_2O heterojunction for photoelectrochemical water splitting with enhanced efficiency. *Applied Catalysis B: Environmental*, *256*, Artículo 117851. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117851
- **Sathre, R., Scown, C. D., Morrow, W. R., Stevens, J. C., Sharp, I. D., Ager, J. W., ... & Greenblatt, J. B. (2014).** Life-cycle assessment of high-strength aluminum alloy production from recycled beverage cans. *Environmental Science & Technology*, *48*(3), 1537–1544. https://doi.org/10.1021/es403666c
- **Schiffer, Z. J., & Manthiram, K. (2017/2020).** Electrification and decarbonization of the chemical industry. *Joule* (Cell Press) o *Nature Energy*.
- **Schmidt, O., Gambhir, A., Staffell, I., Hawkes, A., Nelson, J., & Few, S. (2017).** Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study. *International Journal of Hydrogen Energy*, *42*(52), 30470–30492. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.045
- **Schouten, K. J. P., Qin, Z., Gallent, E. P., & Koper, M. T. M. (2012).** Two pathways for the formation of ethylene in CO reduction on single-crystal copper electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, *134*(24), 9864–9867. https://doi.org/10.1021/ja302668n
- **Shaner, M. R., Atwater, H. A., Lewis, N. S., & McFarland, E. W. (2016).** A comparative technoeconomic analysis of renewable hydrogen production using solar energy. *Energy & Environmental Science*, *9*(7), 2354–2371. https://doi.org/10.1039/C5EE02573G
- **Sivula, K., & van de Krol, R. (2016).** Semiconducting materials for photoelectrochemical energy conversion. *Nature Reviews Materials*, *1*(2), Artículo 15010. https://doi.org/10.1038/natrevmats.2015.10
- **Staffell, I., Scamman, D., Velásquez Abad, A., Balcombe, P., Dodds, P. E., Ekins, P., ... & Ward, K. R. (2019).** The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system. *Energy & Environmental Science*, *12*(2), 463–491. https://doi.org/10.1039/C8EE01157E
- **Subbaraman, R., Tripkovic, D., Chang, K.-C., Strmcnik, D., Paulikas, A. P., Hirunsit, P., ... & Markovic, N. M. (2012).** Trends in activity for the water electrolyser reactions on 3d M(Ni,Co,Fe,Mn) hydr(oxy)oxide catalysts. *Nature Materials*, *11*(6), 550–557. https://doi.org/10.1038/nmat3313
- **SUNCAT Center for Interface Science and Catalysis. (2024).** *Interface science for energy conversion*. https://suncat.stanford.edu
- **Suntivich, J., May, K. J., Gasteiger, H. A., Goodenough, J. B., & Shao-Horn, Y. (2011).** A perovskite oxide optimized for oxygen evolution catalysis from molecular orbital principles. *Science*, *334*(6061), 1383–1385. https://doi.org/10.1126/science.1212858

- **Takanabe, K., & Domen, K. (2012).** Toward visible-light photocatalysis for hydrogen production: Roles of cocatalysts. *Green*, *2*(4), 163–181. https://doi.org/10.1515/green-2012-0017
- **Trasatti, S. (1972).** Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals: III. Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, *39*(1), 163–184. https://doi.org/10.1016/S0022-0728(72)80485-6
- **Trotochaud, L., Young, S. L., Ranney, J. K., & Boettcher, S. W. (2014).** Nickel-iron oxyhydroxide oxygen-evolution electrocatalysts: The role of intentional and incidental iron incorporation. *Journal of the American Chemical Society*, *136*(18), 6744–6753. https://doi.org/10.1021/ja502379c
- **Ulissi, Z. W., Tang, M. T., Xiao, J., Liu, X., Torelli, D. A., Karamad, M., ... & Nørskov, J. K. (2017).** Machine-learning methods enable exhaustive searches for active bimetallic facets and reveal active site motifs for CO_2 reduction. *ACS Catalysis*, *7*(10), 6600–6608. https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01648
- **van der Ham, A. G. J., Kjelstrup, S., & Tsypkin, M. (2021).** Can we use the Haber–Bosch process for sustainable ammonia production? *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *60*(37), 13591–13597. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c02008
- **Wang, Y., Chen, K. S., Mishler, J., Cho, S. C., & Adroher, X. C. (2011).** A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. *Applied Energy*, *88*(4), 981–1007. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.09.030
- **Wang, Y., Xu, A., Wang, Y., Chen, H., Li, C., Desmet, P., ... & Wu, Y. (2022).** Enhanced nitrate-to-ammonia activity on copper–nickel alloys via tuning of intermediate adsorption. *Journal of the American Chemical Society*, *144*(8), 3721–3731. https://doi.org/10.1021/jacs.1c12053
- **Wellendorff, J., Lundgaard, K. T., Møgelhøj, A., Petzold, V., Landis, D. D., Nørskov, J. K., ... & Jacobsen, K. W. (2012).** Density functionals for surface science: Exchange-correlation model development with Bayesian error estimation. *Physical Review B*, *85*(23), Artículo 235149. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.235149
- **Xie, J., Zhang, H., Li, S., Wang, R., Sun, X., Zhou, M., ... & Xie, Y. (2013).** Defect-rich MoS_2 ultrathin nanosheets with additional active edge sites for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution. *Advanced Materials*, *25*(40), 5807–5813. https://doi.org/10.1002/adma.201302685
- **Yang, J., Wang, D., Han, H., & Li, C. (2013).** Roles of cocatalysts in photocatalysis and photoelectrocatalysis. *Accounts of Chemical Research*, *46*(8), 1900–1909. https://doi.org/10.1021/ar300227e
- **Zeng, K., & Zhang, D. (2010).** Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, *36*(3), 307–326. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.002
- Zhong, M., Tran, K., Min, Y., Magar, R., Wang, R., & Ulissi, Z. (2021). Heterogeneous catalysis in the era of machine learning: Data, methods,

and catalysts design. ACS Catalysis, 11(15), 9515–9551. https://doi.org/10.1021/acscatal.1c02286

- **Zunger, A. (2018).** Inverse design in search of materials with target functionalities. *Nature Reviews Chemistry*, *2*(4), Artículo 0121. https://doi.org/10.1038/s41570-018-0121

CAPÍTULO 13

PROCESOS CATALÍTICOS INDUSTRIALES. QUÍMICA FINA Y METALURGIA

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al finalizar el estudio de este capítulo, el estudiante será capaz de:

- Reconocer los procesos principales de refinación (FCC, HDS, reformación) y su relevancia en el mercado global.
- Describir la química fundamental y las condiciones operativas de la transición hacia la bioeconomía (biodiesel, valorización de biomasa).
- Calcular rendimientos y flujos en un mapa de procesos integrados de refinería y bio-refinería.
- Diferenciar los requerimientos de selectividad y pureza entre la petroquímica de volumen y la química fina.
- Contrastar la viabilidad de implementar tecnologías de hidrógeno verde en procesos industriales actuales para la reducción de emisiones.
- Diseñar un esquema de proceso para una bio-refinería integrada que incorpore el co-procesamiento de aceites vegetales.

Aplicación y Análisis

- Aplicar principios de cinética catalítica y termodinámica para el diseño preliminar de reactores industriales (fluidizados, de lecho fijo, trickle-bed, foto-catalíticos), calculando balances de materia, factores de efectividad y parámetros de seguridad.
- Comparar tecnologías catalíticas homogéneas versus heterogéneas, evaluando ventajas, limitaciones y criterios de selección según el proceso objetivo.
- Analizar mecanismos de desactivación de catalizadores (envenenamiento, sinterización, coque) y proponer estrategias de regeneración, pasivación o reutilización en el contexto de la economía circular.
- Evaluar el impacto de tendencias emergentes (2024-2035) como la descarbonización, hidrógeno verde, gemelos digitales y catalizadores de un solo átomo (SACs) en la industria catalítica.

Síntesis y Evaluación

- Diseñar sistemas catalíticos integrados que combinen procesos de refinación, agroindustria y tratamiento medioambiental, optimizando el uso de recursos y minimizando la huella de carbono.

- Resolver problemas cuantitativos de ingeniería relacionados con dimensionamiento de reactores, cálculo de rendimientos, selectividades y costos operativos en procesos catalíticos industriales.
- Valorar la contribución de la catálisis a los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS), particularmente en energía limpia, industria innovadora, acción climática y producción responsable.

NOMENCLATURA

Símbolos y Abreviaturas Principales

Símbolo	**Significado**
AGL	Ácidos grasos libres (*Free Fatty Acids*)
BTX	Benceno, Tolueno, Xilenos
C/O	Relación Catalizador/Aceite (*Catalyst to Oil ratio*)
CIL	Carbono en Lixiviación (*Carbon in Leach*)
CGC	Catalizadores de Constricción Geométrica (*Constrained Geometry Catalyst*)
CP Chem	Chevron Phillips Chemical
Da	Número de Damköhler
DBT	Dibenzotiofeno
DIERS	Instituto de Investigación de Emergencias de Diseño (*Design Institute for Emergency Relief Systems*)
ee	Exceso enantiomérico (*enantiomeric excess*)
FAME	Ésteres metílicos de ácidos grasos (*Fatty Acid Methyl Esters*)
FCC	Craqueo Catalítico Fluidizado (*Fluid Catalytic Cracking*)
GDE	Electrodo de Difusión de Gas (*Gas Diffusion Electrode*)
g-C_3N_4	Carbono nitruro grafitico (*graphitic Carbon Nitride*)
GHSV	Velocidad Espacial Horaria de Gas (*Gas Hourly Space Velocity*)
H/C	Relación Hidrógeno/Carbono
HDA	Hidrodesaromatización
HDC	Hidrocracking (*Hydrocracking*)
HDM	Hidrodesmetalización
HDN	Hidrodesnitrogenación
HDO	Hidrodeoxigenación
HDS	Hidrodesulfuración
HDT	Hidrotratamiento
HPA	Ácido fosfomolibdico heteropolio (*Heteropoly Acid*)
HPAL	Lixiviación Ácida a Alta Presión (*High Pressure Acid Leach*)
HPPO	Proceso de Óxido de Propileno con Peróxido de Hidrógeno (*Hydrogen Peroxide to Propylene Oxide*)
HVO	Hidrocarburos Vegetales Renovables (*Hydrotreated Vegetable Oils*)
LAO	α-Olefinas Lineales (*Linear Alpha Olefins*)
LHSV	Velocidad Espacial Horaria de Líquido (*Liquid Hourly Space Velocity*)
LPG	Gas Licuado de Petróleo (*Liquefied Petroleum Gas*)
LURG	Linde-Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG

MAO	Alumoxano metiloso (*Methylaluminoxane*)
MOF	Estructuras Metal-Orgánicas (*Metal-Organic Frameworks*)
MTBE	Metil *terc*-butil éter
MWW	Estructura de zeolita tipo MCM-22
ODS	Objetivos de Desarrollo Sostenible
OSC	Componente de Almacenamiento de Oxígeno (*Oxygen Storage Component*)
PAO	Polialfaolefinas (*Polyalphaolefins*)
Pe	Número de Peclet
PO	Óxido de Propileno (*Propylene Oxide*)
POE	Elastómeros Poliolefínicos (*Polyolefin Elastomers*)
POX	Oxidación a Presión (*Pressure Oxidation*)
PROPYLUR	Proceso de conversión de propileno de Lurgi
RON	Número de Octano de Investigación (*Research Octane Number*)
SACs	Catalizadores de Átomo Único (*Single Atom Catalysts*)
SHOP	Proceso de Olefinas Superiores de Shell (*Shell Higher Olefins Process*)
SMR	Reformado con Vapor de Metano (*Steam Methane Reforming*)
St	Número de Stanton
TPE	Elastómeros Termoplásticos (*Thermoplastic Elastomers*)
TWC	Catalizador de Tres Vías (*Three-Way Catalyst*)
USY	Zeolita Y Ultraestable (*Ultra-Stable Y*)
VGO	Aceite de Vacío (*Vacuum Gas Oil*)
VOC	Compuestos Orgánicos Volátiles (*Volatile Organic Compounds*)
VR	Residuo de Vacío (*Vacuum Residue*)
WHSV	Velocidad Espacial Horaria de Peso (*Weight Hourly Space Velocity*)

Notación Matemática

Símbolo	Definición	Unidades típicas
C_0	Concentración inicial	mol/L
D_{ax}	Coeficiente de dispersión axial	m^2/s
D_{eff}	Difusividad efectiva	m^2/s
ΔH	Entalpía de reacción	kJ/mol
K_p	Constante de equilibrio en fase gas	bar $^{\Delta v}$
k	Constante cinética	variable (s^{-1}, L/mol·s, etc.)
K_m	Constante de Michaelis-Menten	mol/L
L	Longitud característica	m
L	Longitud del reactor	m
P	Presión	bar, Pa
r	Velocidad de reacción	mol/(L·s), mol/(g·s)
T	Temperatura	°C, K
t	Tiempo	s, h, d
u_s	Velocidad superficial	m/s
V_{max}	Velocidad máxima (Michaelis-Menten)	mol/(L·h)
V_p	Volumen de partícula	m^3
W	Masa de catalizador	kg, g

η	Factor de efectividad	adimensional
λ	Conductividad térmica	W/(m·K)
ρ	Densidad	kg/m³, g/cm³
τ	Tiempo de residencia	s, h
φ	Módulo de Thiele	adimensional

13.1 INTRODUCCIÓN Y PANORAMA INDUSTRIAL

Los procesos catalíticos constituyen la base tecnológica de la industria química contemporánea, interviniendo en la producción de combustibles, materiales avanzados, productos farmacéuticos y metales estratégicos. Más del 80 % de los procesos industriales involucran al menos una etapa catalítica, lo que convierte a la catálisis en un elemento transversal que conecta sectores energéticos, petroquímicos, agroindustriales y metalúrgicos.

La catálisis industrial representa aproximadamente el 90% de los procesos químicos manufacturados globalmente, con un valor de mercado que supera los 25 mil millones de dólares anuales. Este capítulo integra dos grandes áreas tradicionalmente separadas: los procesos de refinación de petróleo (petroquímica clásica), los procesos agroindustriales / medioambientales (química verde), química fina y procesos metalúrgicos, destacando las sinergias, tecnologías convergentes y tendencias hacia la sostenibilidad.

Figura 43 Mapa de procesos industriales catalíticos integrados



Nota: Adaptado de panoramas de catálisis industrial heterogénea y su evolución hacia procesos sostenibles descritos en Catalysis from A to Z editado por Boy Cornils y Wolfgang A. Herrmann, así como en Handbook of Heterogeneous Catalysis editado por Gerhard Ertl, Helmut Knözinger, Ferdi Schüth y Jens Weitkamp, y en revisiones sobre catálisis para transición energética y economía circular.

Tendencias actuales (2024-2026):

- Descarbonización: Integración de biomasa en refinerías (co-procesamiento)
- Hidrógeno verde: Sustitución de H_2 gris por H_2 renovable en hidrotratamientos
- Digitalización: Gemelos digitales de reactores catalíticos
- Economía circular: Reutilización de catalizadores gastados en nuevas aplicaciones

13.2 PROCESOS CATALÍTICOS EN LA REFINACIÓN DEL PETRÓLEO

13.2.1 Introducción a la Refinación Moderna

La refinación de petróleo ha evolucionado desde un modelo de maximización de gasolina hacia un enfoque integrado de productos petroquímicos y energía limpia. Los catalizadores permiten:

- Mejorar el número de octano (RON) de gasolinas
- Reducir azufre, nitrógeno y aromáticos polinucleares (<10 ppm S)
- Convertir residuos pesados en productos ligeros de valor
- Producir olefinas ligeras (C_2-C_4) para petroquímica

13.2.2 Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC - Fluid Catalytic Cracking)

Fundamentos y Química

El FCC es el corazón de la refineria moderna, procesando 350-565°C (vacuum gasoil) para producir gasolina, olefinas ligeras y diesel.

Reacciones principales:

Tipo de reacción	**Ejemplo**	**ΔH (kJ/mol)**
Craqueo β-escisión	$C_{20}H_{42} \rightarrow C_{12}H_{26} + C_8H_{16}$	+50 a +80
Desproporcionamiento	$2\ C_{10}H_{22} \rightarrow C_6H_{14} + C_{14}H_{30}$	~0
Transferencia de hidrógeno	Ciclohexano + naftenos → aromáticos + parafinas	-50

Cicloaromatización	$n\text{-}C_7H_{16} \rightarrow$ tolueno + 4 H_2	+210
Formación de coque	Olefinas → polímeros aromáticos → coque	-

Catalizador FCC moderno:

Componente	**Función**	**Composición típica**
Zeolita Y ultraestable (USY)	Sitios ácidos de Brønsted, actividad principal	15-40%
Matrix (caolinita/sílice-alúmina)	Precracking de moléculas grandes, protección de zeolita	40-60%
Aditivos ZSM-5	Aumento selectivo de propileno (Shape Selectivity)	1-5%
Aditivos de pasivación	Captura de Ni, V, Na (metales venenosos)	2-5%
Combustible de CO (Pt/Al_2O_3)	Oxidación CO → CO_2 en regenerador	Trazas

Reactor-Regenerador: El Ciclo Fluidizado

Promotor de combustión de CO (CO Promoter, tipo Pt/Al_2O_3 o Pd/Al_2O_3):

Función: cataliza $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$ en el regenerador (evita afterburning)

Concentración en inventario: 1–10 ppm Pt (metal) respecto al catalizador total

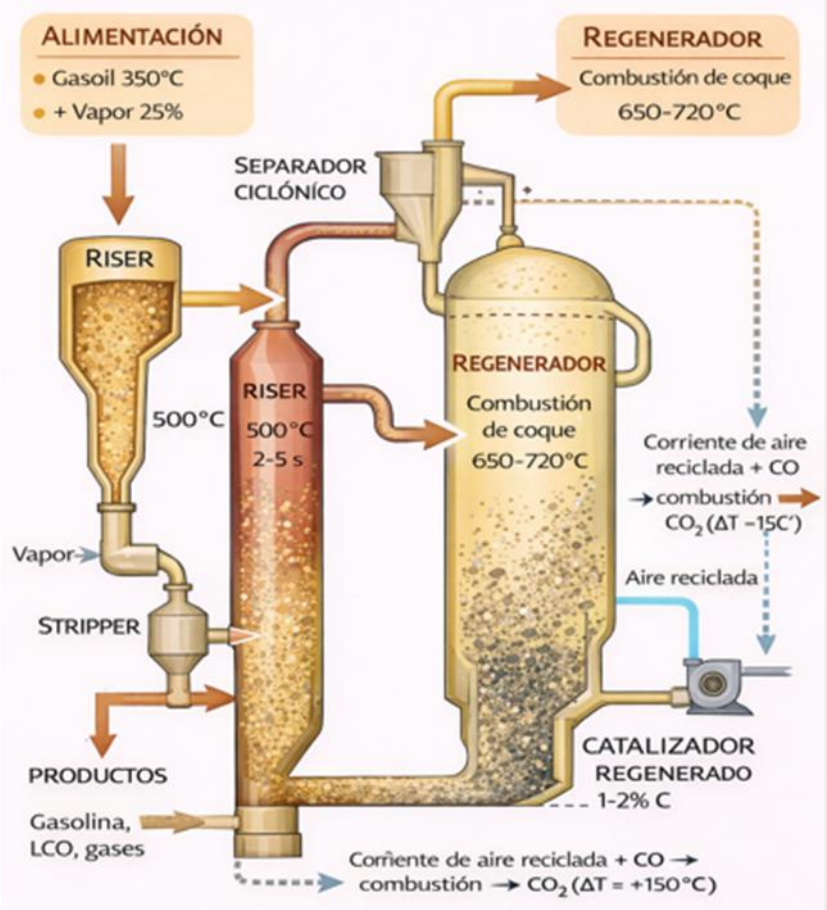
Dosificación: 0.1–1 lb CO promoter / tonelada catalizador circulante

Efecto: reduce temperatura de afterburn, mejora eficiencia energética del regenerador

Precaución: exceso de Pt promueve deshidrogenación en el riser → mayor coque y H_2

Ref.: Magee & Mitchell (1993), Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology

Figura 44 Esquema del sistema FCC con riser y regenerador



Nota. Adaptada de Chemical Reaction Engineering de Octave Levenspiel; en análisis de diseño y operación de unidades FCC reportados por Frederick J. Krambeck y Yen I. Chen en *Catalysis Reviews—Science and Engineering*; y en *Fluid Catalytic Cracking Handbook* por Reza Sadeghbeigi.

Variables operativas críticas:

Parámetro	**Rango típico**	**Efecto en productos**
Temperatura del riser	500-540°C	↑T → más gases, menos gasolina
Relación catalizador /aceite (C/O)	5-8	↑C/O → mayor conversión, más coque
Tiempo de residencia	2-5 s	↑τ → más craqueo, más coque
Presión parcial de vapor	15-30%	Dilución, reduce coque

Balance de materia típico (base 100 kg alimentación)

Producto	% masa	RON/Motor	Especificaciones
Gases C_1-C_2	3-5	-	Combustible
Propileno C_3=	4-8	-	Petroquímica (PP)
Propano C_3	1-3	-	LPG
Butenos C_4=	4-8	-	Alquilación/MTBE
Butanos C_4	2-4	-	LPG
Gasolina C_5-221°C	45-55	92-96	<10 ppm S
LCO (diesel)	15-25	20-25	1500-3000 ppm S
Fondo (HCO)	5-10	-	Reciclo/crudo fuel
Coque	3-6	-	Combustión regenerador

Desactivación del catalizador FCC:

Mecanismo	Causa	Efecto	Solución
Envenenamiento por V	Porfirinas en crudo	Destruye zeolita, forma ácidos	Aditivos de pasivación (Sb, Sn)
Envenenamiento por Ni	Porfirinas	Promueve formación de coque	Pasivadores, selección de crudo
Envenenamiento por Na	Agua de proceso	Neutraliza sitios ácidos	Lavado de crudo, cambio de inventario
Desactivación térmica	Sinterización >750°C	Pérdida de área superficial	Control de T en regenerador
Inhibición por N	Bases nitrogenadas	Competencia por sitios ácidos	Hidrotratamiento previo

13.2.3 Reformación Catalítica (Platforming)

Objetivo y Química

Aumentar el número de octano de naftas ligeras (C_6-C_{10}) de 40-60 a 95-102, produciendo simultáneamente hidrógeno de alta pureza (75-85%).

Reacciones principales y termodinámica:

Reacción	ΔH° (kJ/mol)	Efecto en RON	Cinética
Deshidrogenación de naftenos	+210	+++	Rápida
Dehidrocicloaromatización	+230	+++	Lenta
Isomerización de parafinas	-15 a -25	++	Rápida
Hidrocracking	-40	--	Moderada
Hidrodesalquilación	-50	+	Lenta

Equilibrio termodinámico: $Kp = P_{H2}^4 \cdot P_{aromático} / P_{parafina}$

Baja presión favorece aromáticos → procesos modernos operan 8-15 bar vs. 30-35 bar históricos.

Catalizador Bifuncional Pt-Re/Al_2O_3

Función	Componente	Mecanismo
Metálica	Pt (0.25-0.35%), Re, Sn, Ir	Deshidrogenación/hidrogenación
Ácida	Al_2O_3-Cl o zeolita USY	Isomerización, ciclización
Promotor	Re (0.25%), Sn (0.3%)	Reduce sinterización, mejora selectividad

Configuración de reactores adiabáticos:

Reactor 1 (T entrada: 500°C) → Recalentador → Reactor 2 (480°C)

↓ ↓

Deshidrogenación rápida Dehidrocicloaromatización

ΔT = -50°C (endotérmico) ΔT = -30°C

→ Recalentador → Reactor 3 (470°C) → Recalentador → Reactor 4 (460°C)

↓ ↓

Isomerización/hidrocracking Aromatización final

ΔT = -20°C

Rendimientos típicos (proceso UOP Platforming):

Parámetro	Valor
Rendimiento líquido	75-82%
RON de gasolina	95-102
Producción de H_2	2.5-3.0 wt% alimentación
Pureza de H_2	85-92%
Vida del catalizador	3-6 años (regeneración periódica)

13.2.4 Hidrodesulfuración (HDS) e Hidrotratamiento

Importancia regulatoria

Las normativas globales exigen <10 ppm S en gasolinas y diesel (Euro VI, EPA Tier 3, PROCONVE P8 en Brasil). El HDS es el proceso más importante de tratamiento en la refinación.

Reacciones de desulfuración:

Compuesto de S	**Estructura**	**Reactividad relativa**	**Condiciones para <10 ppm**
Tiolo (R-SH)	C-SH	Muy alta	200°C, 20 bar
Sulfuro (R-S-R')	C-S-C	Alta	280°C, 30 bar
Tiofeno	Anillo 5-miembroos	Moderada	300°C, 40 bar
Benzotiofeno (BT)	Benceno + tiofeno	Moderada-baja	320°C, 50 bar
Dibenzotiofeno (DBT)	Dos bencenos + S	Baja	340°C, 60 bar
4,6-DM-DBT	DBT metilado	Muy baja	360°C, 70 bar, NiMo

Catalizadores de HDS:

Tipo	**Composición**	**Aplicación**	**Ventaja**
$CoMo/Al_2O_3$	CoO 3-5%, MoO_3 12-15%	Gasolina, diesel	Alta actividad HDS, bajo costo
$NiMo/Al_2O_3$	NiO 3-5%, MoO_3 15-18%	Diesel, crudos pesados	Mayor saturación de aromáticos
NiW/Al_2O_3	NiO 5%, WO_3 20-25%	Hidrocracking	Resistencia a N, alta actividad
Soporte modificado	Al_2O_3-TiO_2, Al_2O_3-SiO_2	DBT refractario	Mayor acidez, sitios coordinativos

Activación (presulfuración): $MoO3+H2S+H2 \rightarrow MoS2+H2O$

Fase activa: Nanoclusters de MoS_2 con átomos de Co (Ni) en bordes (fase "Co-Mo-S").

Reactor Trickle-Bed (Lecho fijo goteo)

Figura 45 Configuración de reactor HDS trickle-bed



FLUJO GAS-LÍQUIDO

(Cocurrente descendente)

H_2 (exceso) + Aceite desulfurado

↑

LECHO CATALÍTICO	← HDS,
($CoMo/Al_2O_3$)	HDN,
T = 320-380°C	HDA
P = 30-70 bar	
LHSV = 1-3 h^{-1}	

↓

Aceite + H_2S (separación)

Características:

• Flujo gas-líquido irregular

• Canalización posible

• Gradientes de T axiales

• Requiere 2-3 lechos en serie

Nota: Adaptada de Chemical Reactor Analysis and Design de Gilbert F. Froment, Kenneth B. Bischoff y Juray De Wilde; en Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice por Charles N. Satterfield en; y en Modeling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining por Jorge Ancheyta.

Características:

• Flujo gas-líquido irregular

• Canalización posible

• Gradientes de T axiales

• Requiere 2-3 lechos en serie

Se produce HDS, HDN y HDA (remoción de azufre, nitrógeno e hidrogenación de aromáticos.

13.2.5 Hidrocracking (HDC)

El hidrocracking combina craqueo ácido (zeolita) con hidrogenación (NiMo, NiW) para convertir VGO en productos medios de alta calidad.

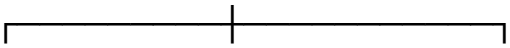
Esquema del proceso en dos etapas:

VGO (340-550°C) → HDS previo (guard-bed) → Hidrogenación (NiMo)

↓

Fraccionamiento ← Hidrocracking (NiW/USY)

↓



Nafta	Jet fuel	Diesel
(C5-85°C)	(150-260°C)	(260-370°C)
RON 87	Punto hielo <-47°C	Cetano 55

Condiciones operativas:

Parámetro	Rango	Efecto
Temperatura	350-420°C	↑T → mayor conversión, más gases
Presión de H_2	100-150 bar	↑P → mayor saturación, menor coque
LHSV	0.5-1.5 h^{-1}	↓LHSV → mayor conversión
Relación H_2/HC	1000-1500 Nm^3/m^3	Exceso para evitar coque

13.2.6 Isomerización y Alquilación

Isomerización C_5-C_6

Catalizador	T (°C)	P (bar)	RON producto	Características
Pt/Al_2O_3-Cl	120-140	15-30	85-92	Alta actividad, requiere Cl continuo, corrosivo
Pt/mordenita	200-250	20-30	80-88	Sin corrosión, menor RON, más estable

Equilibrio termodinámico favorece isómeros ramificados a baja T → se usan 2 reactores con intercambio de calor.

Alquilación de olefinas ligeras

Reacción: i-C_4H_{10} + C_4H_8 → 2,2,4-trimetilpentano (isooctano, RON 100)

Tecnología	Catalizador	Condiciones	Estado

H_2SO_4	Ácido sulfúrico 98%	5-10°C, mezcla intensa	Obsoleto (residuos)
HF	Ácido fluorhídrico 95%	25-35°C	En desuso (toxicidad)
Alquilato sólido	Zeolita Beta + Pt	80-120°C, 15 bar	Tecnología emergente

13.2.7 Hydrotreating de Crudos Pesados y Residuos

Procesos para tratar vacuum residue (VR) y crudos extra-pesados:

Función	Catalizador	Objetivo
HDM (desmetalización)	NiMo/Al_2O_3 macroporoso	Eliminar Ni, V (<10 ppm)
HDS/HDN	CoMo/Al_2O_3 mesoporoso	S<0.3%, N<0.1%
HDC (medio)	NiW/zeolita	Conversión 50-70% a <540°C
Inhibición de sedimentos	Aditivos dispersantes	Toluenos insolubles <0.8%

13.2.8 Integración y sinergias. Hacia la biorefinería del futuro.

La evolución reciente de la industria de refinación apunta hacia la transformación de las refinerías convencionales en plataformas integradas capaces de procesar simultáneamente materias primas fósiles y renovables. Este nuevo paradigma, conocido como refinería híbrida fósil–bio, busca aprovechar la infraestructura existente - unidades de conversión catalítica, sistemas de separación y redes logísticas— para incorporar corrientes provenientes de biomasa, aceites residuales, biocombustibles intermedios y materias primas circulares. En este contexto, unidades tradicionales como el craqueo catalítico fluidizado (FCC), hidrotratamiento e hidrocracking pueden adaptarse para el coprocesamiento de feeds biogénicos, reduciendo la intensidad de carbono sin requerir transformaciones radicales en la infraestructura industrial.

Un elemento clave de esta integración es el uso creciente de hidrógeno verde, producido mediante electrólisis alimentada por energía renovable. El hidrógeno constituye un reactivo esencial en procesos de hidrotratamiento, hidrodesulfuración y conversión profunda de fracciones pesadas; su sustitución progresiva por hidrógeno libre de carbono permite disminuir significativamente las emisiones asociadas a la refinación. La disponibilidad de hidrógeno verde habilita además nuevas rutas catalíticas para la producción de combustibles sintéticos, e-fuels y productos petroquímicos sostenibles.

Paralelamente, el concepto de circularidad catalítica emerge como un componente central del modelo industrial futuro. Los catalizadores ya no se consideran únicamente consumibles de proceso, sino recursos estratégicos que contienen metales críticos susceptibles de recuperación, regeneración y reutilización. Estrategias de reciclaje catalítico, regeneración avanzada y recuperación metalúrgica permiten cerrar ciclos materiales, reducir la dependencia de materias primas vírgenes y disminuir el impacto ambiental de la actividad industrial.

En conjunto, la integración entre materias primas renovables, hidrógeno verde y gestión circular de catalizadores redefine el papel de la refinería, transformándola en una biorefinería energética multifuncional capaz de producir combustibles, químicos y vectores energéticos sostenibles dentro de una economía baja en carbono.

La refinería del futuro no reemplaza completamente la infraestructura existente, sino que evoluciona hacia sistemas híbridos altamente integrados donde la catálisis actúa como tecnología habilitadora de la transición energética industrial.

13.2.8.1 Co-procesamiento de Biomasa en Unidades FCC

La adición de 5-20% de aceites vegetales o grasas animales al feedstock de FCC produce:

- Mayor rendimiento de olefinas ligeras (propileno +25%)
- Reducción de coque (biomasa más H/C que petróleo)
- Disminución de CO_2 de ciclo de vida (combustible renovable)
- Desactivación diferente del catalizador (menos N, más O)

Catalizadores modificados para co-procesamiento:

- Zeolitas con mayor área mesoporosa (acceso a triglicéridos grandes)
- Aditivos de pasivación de alcalinos (K, Na de biomasa)

13.2.8.2 Hidrógeno Verde en Hidrotratamientos

La sustitución progresiva de H_2 gris (steam reforming) por H_2 verde (electrólisis renovable) en HDS, HDC e hidrogenación de aceites:

Parámetro	**H_2 Gris**	**H_2 Verde**	**Impacto**
Origen	Gas natural + SMR	Agua + electricidad renovable	↓ CO_2 80-95%

Pureza	95-98%	>99.9%	Mejor para catalizadores
Costo ($/kg)	1.5-2.5	3-6 (2024), <2 (2030)	Competitivo con carbono
Huella CO_2 (kg CO_2/kg H_2)	10-12	0.5-2	Cumplimiento Net Zero

13.2.8.3 Economía Circular de Catalizadores

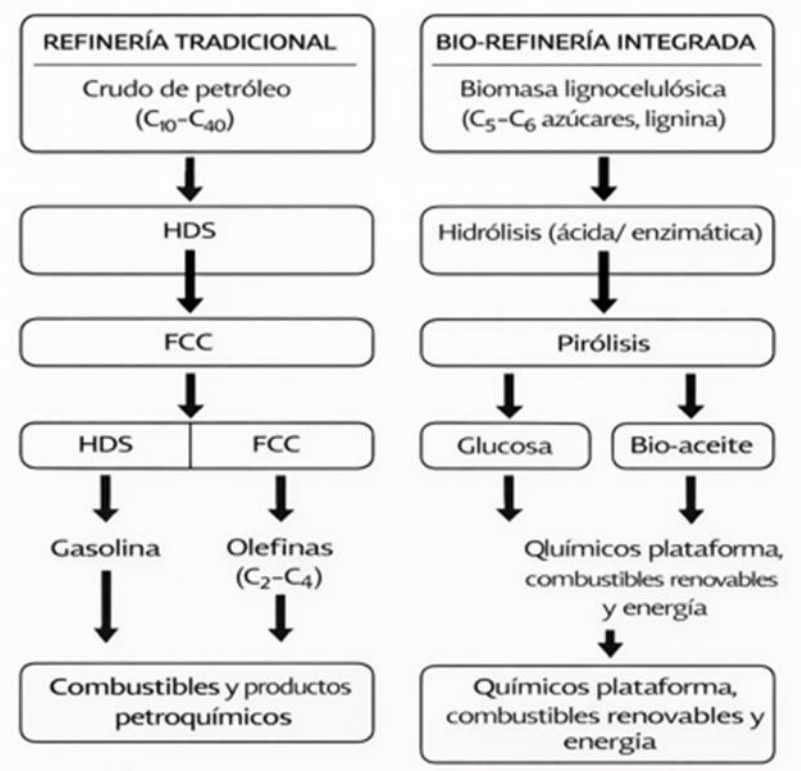
Catalizador gastado	Reutilización/Reciclaje	Producto/Proceso
$CoMo/Al_2O_3$ (HDS)	Hidrogenólisis de lignina	Fenoles, BTX
Ni/Al_2O_3 (hidrogenación)	Gasificación con vapor	H_2 + CO (síntesis)
FCC gastado	Cemento Portland	Adición mineral
Zeolitas desactivadas	Síntesis de geopolímeros	Materiales de construcción
Pt/Al_2O_3 (reforma)	Refinación electrolítica	Pt puro (>99.95%)

13.3 CATÁLISIS APLICADA A PROCESOS AGROINDUSTRIALES Y MEDIOAMBIENTALES

13.3.1 Introducción: De la Petroquímica a la Bioeconomía

La transición energética está impulsando la integración de biomasa en procesos catalíticos tradicionales. Los conceptos de "bio-refinería" y "economía circular" aplican herramientas catalíticas desarrolladas para petróleo a recursos renovables.

Figura 46 Comparación de flujos: Refinería vs. Bio-refinería



Nota. Adaptada de la integración entre refinerías petroquímicas y bio-refinerías descrita en *Chemical Reviews*, 2007 por Avelino Corma, Sara Iborra y Avelino Velty; en el enfoque de producción de químicos renovables presentado en *Introduction to Chemicals from Biomass* por James H. Clark y Fabrice Deswarte y en análisis de procesos termoquímicos de biomasa desarrollados por Anthony V. Bridgwater sobre pirólisis rápida y biorrefinerías modernas.

13.3.2 Hidrogenación Catalítica de Aceites y Grasas

Fundamentos

La hidrogenación parcial de aceites vegetales y grasas animales produce margarinas, grasas para fritura y productos de panadería. El control de la **isomerización trans** es crítico por razones de salud (regulaciones FDA/OMS: <1% ácidos grasos trans).

Reacciones competitivas:

H_2, catalizador

$$\text{─CH=CH─(cis)} \xrightarrow{\quad} \text{─CH}_2\text{─CH}_2\text{─ (saturado, deseado)}$$

$$\downarrow \text{ isomerización}$$

$$\text{─CH=CH─(trans)} \longrightarrow \text{Ácido eláidico (indeseado, RON alto)}$$

Catalizadores industriales:

Tipo	Composición	T (°C)	P_{H_2} (bar)	Selectividad	% Trans
Ni convencional	20-25% Ni/SiO_2	180-200	3-5	Moderada	1-3%
Ni-Raney	Ni esqueleto (Al lixiviado)	150-180	2-4	Alta	0.5-1%
Pd/C	0.3% Pd sobre carbon	100-140	1-3	Muy alta	<0.5%
Cu-Cr	Aditivos selectivos	120-150	2-3	Parcial	0.8-1.5%

Reactor típico: Batch agitado (10-20 toneladas) o lecho fijo pulsado continuo (Lurgi).

Desactivación y regeneración:

- Venenos: Fosforo (lecitinas), azufre (proteínas), oxidación del Ni
- Regeneración: Lavado ácido (H_2SO_4 2%) + reducción H_2 a 400°C
- Vida útil: 80-100 ciclos (batch) o 4000 h (continuo)

13.3.3 Biodiesel vía Transesterificación Catalítica

Rutas catalíticas

Catalizador

Reacción principal: Triglicérido+3CH_3OH -------> 3FAME+Glicerina

Comparación de tecnologías:

Proceso	Catalizador	T (°C)	MeOH/TG	τ	Rendimiento	Estado
Alcalino homogéneo	NaOH/KOH 0.5-1%	60-70	6:1	1-2 h	96-98%	Dominante (>80%)
Sólido base	CaO, CaO/ZnO, MgO	60-80	9-12:1	2-4 h	92-96%	Emergente
Sólido ácido	SO_3H-SiO_2, zeolitas	110-130	12-15:1	3-6 h	85-95%	Para AGL altos
Enzimático	Lipasa inmovilizada	35-50	4:6:1	8-24 h	90-95%	Nicho (altos valor)
Supercrítico	Sin catalizador	250-400	42:1	4-10 min	98%	Alta inversión

Proceso continuo con catalizador heterogéneo (CaO/ZnO)

Aceite vegetal usado

↓

Desgumación (ácido fosfórico) → Centrifugación

↓

Secado (<0.1% H_2O) → Intercambio iónico (opcional)

↓

REACTOR DE LECHO FIJO (CaO/ZnO)

T = 65°C, P = 1-3 bar, LHSV = 1-2 h^{-1}

MeOH recirculado (90% conversión)

↓

Separador decantador (glicerina 98% inferior)

↓

Destilación de metanol (reciclado 99%)

↓

Lavado neutro (agua) → Secado → Biodiesel ASTM D6751

Especificaciones ASTM D6751 clave:

- Esteres metílicos >96.5%
- Azufre total <15 ppm (<0.5 ppm para B100 puro)
- Glicerina libre <0.02%
- Glicerina total <0.24%
- Punto de nube < reportado según región

13.3.4 Valorización de Glicerina: De subproducto a plataforma química

La glicerina (glicerol) se produce en 10% masa del biodiesel. Su valorización es **económicamente crítica** para la viabilidad del biodiesel.

Rutas catalíticas de valorización:

Producto	Catalizador	T (°C)	P (bar)	Rend.	Mercado
1,2-Propanodiol	Cu-Cr/ZnO, Cu/ZrO_2	180-220	20-40 H_2	85-92%	Anticongelante, resinas
Acrilonitrilo	Nb_2O_5, VPO	280-320	-	70-80%	Fibras acrílicas
Carbonato de glicerol	$ZnAl_2O_4$, MgO	120-150	20-50 CO_2	85-90%	Poliuretanos, solvente
Hidrogenólisis a glicoles	Ru/C, Rh/Re	200-280	80-150 H_2	75-85%	Polioles
Deshidratación a acroleína	H_3PO_4/Al_2O_3, WO_3	250-350	1-5	60-75%	Metionina, acrílico

13.3.5 Bio-refinación Lignocelulósica Catalítica

La lignocelulosa (celulosa 40-50%, hemicelulosa 25-35%, lignina 15-30%) requiere **pretratamiento + hidrólisis + conversión catalítica**.

Hidrólisis ácida de hemicelulosa

Catalizador	T (°C)	Tiempo	Rend. Xilosa	Notas
H_2SO_4 diluido	140-160	10-30 min	80-90%	Corrosivo, residuos
$NbOPO_4$ (níobio)	160-180	30-60 min	85-92%	Sólido reciclable
Zeolitas ácidas	170-200	1-2 h	70-80%	Shape selectivity
Iones líquidos ácidos	120-140	2-4 h	75-85%	Reciclable, costo

Hidrogenólisis de lignina

NiMo, NiW, Pd/C

Lignina+H_2 ----------> Fenoles + Aromáticos + Hidrocarburos

Catalizadores de HDS usados (reutilización económica):

- $NiMo/Al_2O_3$ gastado de unidades HDS
- Condiciones: 300-380°C, 50-150 bar H_2, solvente agua/etanol
- Productos: Mezcla de fenoles alquilados (30%), cresoles (15%), guayacol (10%)

13.3.6 Eliminación Catalítica de VOCs y NOx

Convertidores catalíticos para vehículos

Configuración de tres vías (TWC - Three-Way Catalyst):

MONOLITO CERÁMICO (cordierita)

400 cpsi (celdas por pulgada^2)

WASHCOAT: γ-Al_2O_3 + CeO_2-ZrO_2

(Oxygen Storage Component - OSC)

+ La_2O_3 (estabilizante térmico)

Activos: Pt (0.8 g) + Pd (0.4 g)

+ Rh (0.1 g) por vehículo

Reacciones simultáneas:

• Oxidación: $CO + ½O_2 \rightarrow CO_2$

• Oxidación: $HC + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$

• Reducción: $NO + CO \rightarrow ½N_2 + CO_2$

• Almacenamiento/liberación de O_2

($CeO_2 \leftrightarrow Ce_2O_3$)

Condiciones de operación en altura (ej. La Paz, Bogotá, Quito):

Parámetro	Nivel del mar	2500-3500 m	Adaptación requerida
Presión atmosférica	1013 mbar	650-750 mbar	↑
P_O_2 disponible	213 mbar	140-160 mbar	Aumentar carga Pt 20%
T entrada motor	200-250°C	180-220°C	Mejorar diseño precalentador
Light-off T	200°C	220°C	Optimizar washcoat

Reactores industriales para VOCs

Aplicación	Catalizador	T (°C)	GHSV (h^{-1})	Conversión
Pinturas, recubrimientos	Pt (0.2%) /Al_2O_3	250-350	10,000-30,000	>95%
Impresión, laminados	Pd (0.3%)/Al_2O_3	200-300	15,000-25,000	>98%
Curtidurías, procesos químicos	Pt-Pd/Al_2O_3	300-450	5,000-15,000	>99%
Alimentos, farmacia	Pt/cordierita monolito	150-250	20,000-50,000	>90%

13.3.7 Fotocatálisis Ambiental Heterogénea

La fotocatálisis con TiO_2 (Eg = 3.2 eV) y materiales visibles (g-C_3N_4, WO_3, composites) aplica para tratamiento de aguas y aire.

Mecanismo básico: $TiO_2 + h\nu \rightarrow e_{CB}^- + h_{VB}^+$

$h^+ + H_2O \rightarrow \cdot OH + H^+$

$e^- + O_2 \rightarrow \cdot O_2^- \rightarrow H_2O_2 \rightarrow \cdot OH$

Radicales hidroxilos (·OH): Potencial de oxidación +2.8 V, no selectivo, mineraliza completamente.

Aplicaciones industriales:

Aplicación	Catalizador	Reactor	Escala	Eficiencia
Desinfección agua potable	TiO_2/Al_2O_3 placas	Película descendente	5-20 m^3/h	4-log reducción bacteriana
Tratamiento aguas residuales textiles	TiO_2/SiO_2 suspendido	Lecho fluidizado	1-5 m^3/h	80-95% DQO
Degradación VOCs indoor	TiO_2/LED 365-385 nm	Monolito + ventilador	100-1000 m^3/h	90-99%

Reducción CO_2 a combustibles	TiO_2/Cu, TiO_2/Ag	Lecho fijo, concentrador solar	Piloto 1-10 kW	μmol CH_4/h·g

Reactores fotocatalíticos industriales:

Tipo	Configuración	Ventaja	Limitación
Lecho fluidizado	Partículas TiO_2/SiO_2 (200-400 μm), flujo ascendente, lámparas sumergidas	Alta masa transferencia, fácil separación	Turbidez limita penetración de luz
Película descendente	Placas verticales recubiertas, película 100-300 μm, irradiación lateral	Sin partículas, bajo costo operativo	Área/volumen limitada
****Membrana fotocatalítica**	Membrana cerámica + capa TiO_2, LED integrado	Retención 100%, separación simultánea	Fouling, costo de membrana
Monolito/ESP	Monolito metálico + TiO_2 washcoat, corona electrostática	Baja caída de presión, alta eficiencia	Complejidad, mantenimiento

13.4 CATÁLISIS EN QUÍMICA FINA Y PETROQUÍMICA

13.4.1 Introducción: Selectividad como Valor Agregado

Mientras los procesos de refinación priorizan el volumen, la química fina y petroquímica se centran en la selectividad, pureza y funcionalidad. Los catalizadores permiten:

- Síntesis asimétrica (>99% ee) para fármacos y agroquímicos
- Oligomerización selectiva de olefinas (α-olefinas lineales)
- Aromatización y cicloadición para polímeros de alta performance
- Hidrogenación selectiva de grupos funcionales múltiples

Diferencias clave vs. refinación:

Aspecto	Refinación	Química Fina/Petroquímica
Escala	10^5-10^6 ton/año	10^2-10^4 ton/año
Valor producto	$0.5-2/kg	$10-10,000/kg
Selectividad	70-90%	>95%, a menudo >99%
Pureza requerida	Industrial (ppm)	Analítica (ppb)
Catalizador	Bulk, robusto	Soportado, preciso
Costo catalizador	<1% del producto	5-30% del producto

13.4.2 Hidrogenación Selectiva en Química Fina

Hidrogenación de grupos funcionales múltiples

Problema típico: Reducir solo el grupo nitro en presencia de dobles enlaces, carbonilos o halógenos.

Sustrato	Producto deseado	Catalizador	Condiciones	Selectividad
Nitroareno + aldehído	Aminoareno (aldehído intacto)	Pt/C + modificador (Na_2S)	40°C, 5 bar	>98%
α,β-insaturado aldehído	Alcohol insaturado (C=O reducido, C=C intacto)	Ru-Sn/Al_2O_3	80°C, 30 bar	>95%
Nitroareno halogenado	Haloanilina (sin hidrodeshalogenación)	Pd/$CaCO_3$ (envenenado Pb)	60°C, 10 bar	>99%
Cinamaldehído	Cinamil alcohol	Pt/ZnO	100°C, 20 bar	92%

Mecanismo de selectividad: Modificadores electrónicos (Sn, Pb, S) alteran la adsorción preferencial del grupo objetivo.

Hidrogenación asimétrica (Premio Nobel 2001)

Sistemas Noyori (Ru-BINAP) y Knowles (Rh-DIPAMP) para síntesis de fármacos:

Fármaco	Precursor	Catalizador	ee (%)	Escala
L-DOPA	Enamida	Rh-DIPAMP	>99	>100 ton/año
Naproxén	Cetona insaturada	Ru-BINAP	98	500 ton/año
Sitagliptina	β-cetoéster	Ru-DIFLUORPHOS	99.5	10 ton/año
Mentol	Mirceno	Rh-Josiphos	99	3,000 ton/año

Mecanismo Noyori bifuncional:

O=C-OH O-CH

| Ru-H |

R_1-C-R_2 ⟵⟶ R_1-C-R_2 + H^+

| $H-NH_2$ |

OH (aminoalcohol OH

ligando quiral)

13.4.3 Oligomerización de Olefinas: Producción de α-Olefinas Lineales (LAO)

Las α-olefinas lineales (C_4-C_{20}) son precursores de surfactantes, lubricantes y polietileno de alta densidad.

Proceso SHOP (Shell Higher Olefins Process)

Catalizador: Ni (II) complejos con ligandos fosfinas quelantes (bidentados)

Mecanismo: Inserción migratoria coordinada + eliminación β-hidrógeno

Etapa 1: Etileno → Oligómeros C_4-C_{20} (distribución Schulz-Flory)

$$Ni^{2+} + C_2H_4 \rightarrow [Ni\text{-}CH_2CH_3] \rightarrow [Ni\text{-}(CH_2CH_2)_n\text{-}CH_2CH_3] \rightarrow \alpha\text{-olefina} + Ni\text{-}H$$

Etapa 2: Isomerización de olefinas internas → α-olefinas

Etapa 3: Metátesis de olefinas para ajuste de distribución

Distribución de productos SHOP:

Carbonos	% masa	Aplicación principal
C_4-C_8	15%	Co-monómeros PE/PP
C_{10}-C_{14}	35%	Surfactantes (LAS, AOS)
C_{16}-C_{18}	30%	Lubricantes, ceras
C_{20}+	20%	Polialfaolefinas (PAO)

Proceso de trimerización de etileno a 1-hexeno (Sasol, CP Chem)

Proceso	Catalizador	Selectividad 1-hexeno	Ventaja
Sasol	Cr (III) + delfos ligand	>90%	Alta pureza
CP Chem	Ni (II) + P-O quelante	>95%	Bajo costo
Linde/Shell	Ti (IV) + MAO	85-90%	Integración PE

Reacción: $3C_2H_4 Cr\ (III)/delfos CH_2{=}CH{-}(CH_2)_3{-}CH_3$

Mecanismo: Ciclo metálico de Cromo (III) con inserción selectiva de 3 etilenos antes de eliminación β.

13.4.4 Aromatización y Cicloadición

Dehidrocicloaromatización de alcanos ligeros (C_2-C_6)

Proceso Cyclar (UOP/BP): Convierte LPG (propano/butano) en BTX (benceno, tolueno, xilenos).

Parámetro	Valor
Catalizador	Ga-ZSM-5 (Ga 1-3%)
T	500-550°C
P	1-3 bar
Conversión	60-70%
Selectividad BTX	65-75%

Mecanismo:

1. Deshidrogenación en sitios Ga^{3+} (GaO^{+})
2. Dimerización/oligomerización en sitios ácidos ZSM-5
3. Cicloadición y deshidrogenación a aromáticos

Trimerización de acetileno a benceno (BASF)

3 C_2H_2 Ni $(CN)_2$/ THF C_6H_6 ΔH = -600 kJ/mol

Catalizador: Ni $(CN)_2$ soportado, modificado con CO para controlar exotermicidad.

13.4.5 Oxidación Selectiva en Petroquímica

Epoxidación de propileno (PO)

Proceso	Catalizador	Co-producto	Escala mundial
PO/SM	Ethylbenzene hydroperoxide	Estireno	45%
PO/MTBE	Terc-butil hidroperóxido	MTBE (obsoleto)	15%
HPPO	Ti-MWW (titanosilicato)	H_2O (solo)	35% (creciente)
Cumeno	Cumeno hidroperóxido	Fenol/acetona	5%

Ti-MWW

Proceso HPPO (Dow/BASF, Evonik): $C_3H_6+H_2O_2$---------> $C_3H_6O+H_2O$

Catalizador Ti-MWW: Estructura MWW (MWW = MCM-22), Ti en posiciones tetraédricas framework.

Parámetro	Valor

Ti/Si	0.015-0.025
Conversión H_2O_2	>98%
Selectividad PO	>95%
Tiempo de vida	>3 años

Oxidación de ciclohexano a ácido adípico

Precursor de nailon-6,6:

Co/Mn/Br

$C_6H_{12}+O_2$ ----------$>HOOC-(CH_2)_4-COOH$

Catalizador: Co $(OAc)_2$/ Mn $(OAc)_2$/HBr (homogéneo, 125°C, 10 bar O_2)

Problema: Formación de ciclohexanona / ciclohexanol intermedios (KA oil), selectividad 85-90%.

13.4.6 Metátesis de Olefinas en Petroquímica

Premio Nobel 2005 (Chauvin, Grubbs, Schrock). Reorganización de alquilidenos:

Proceso PROPYLUR (Lurgi)

Re_2O_7/Al_2O_3

Etileno+2-buteno ----------> 2 Propileno

Resuelve el desbalance de olefinas ligeras (exceso de C_4, déficit de C_3).

Proceso OCT (Olefins Conversion Technology, ABB Lummus)

Etileno+2-buteno→Propileno

Catalizador: WO_3/SiO_2, 300-350°C, 10-20 bar.

Metátesis de etenólisis

Oleína interna+Etileno→2 α-olefinas terminales

Aplicación: Producción de α-olefinas de cadena corta (C_{10}-C_{14}) para surfactantes.

13.4.7 Síntesis de Polímeros de Alta Performance

Polimerización de α-olefinas (PAO - Polialfaolefinas)

Lubricantes sintéticos de alto índice de viscosidad:

Catalizador	Tipo de PAO	Propiedades
$AlCl_3/H_2O$	PAO-2 a PAO-10	Bajo costo, distribución ancha
BF_3/ROH	PAO-6 a PAO-40	Mayor control molecular
Metalocenos (MAO)	PAO-m (método)	Distribución estrecha, alto rendimiento

Copolímeros etileno-α-olefina (POE - Polyolefin Elastomers)

Catalizadores de constricción geométrica (CGC):

- Ti restringido (Cp-amido)
- Alta incorporación de co-monómero (1-octeno hasta 40%)
- Elastómeros termoplásticos (TPE)

13.5 CATÁLISIS EN METALURGIA

La catálisis desempeña un papel cada vez más relevante en los procesos metalúrgicos modernos, particularmente en el contexto de la transición energética y la creciente demanda global de materiales estratégicos. Tradicionalmente, la metalurgia se ha asociado a operaciones térmicas intensivas en energía; sin embargo, el desarrollo de rutas hidrometalúrgicas, biohidrometalúrgicas y electroquímicas ha permitido incorporar principios catalíticos para mejorar la eficiencia de extracción, separación y purificación de metales.

En este marco, la metalurgia contemporánea puede interpretarse como una extensión natural de la ingeniería catalítica, donde los minerales actúan como fuentes primarias de elementos que posteriormente constituyen catalizadores industriales, electrodos energéticos y materiales funcionales avanzados. Se establece así un vínculo directo entre minería, ciencia de materiales, catálisis y producción química, configurando cadenas tecnológicas integradas esenciales para la economía moderna.

Uno de los desarrollos más significativos es la **biolixiviación**, proceso en el cual microorganismos catalizan la oxidación de sulfuros metálicos mediante mecanismos bioquímicos que facilitan la solubilización de metales como cobre, oro o níquel. Estos

sistemas biocatalíticos operan bajo condiciones suaves de temperatura y presión, reduciendo el consumo energético y el impacto ambiental en comparación con procesos pirometalúrgicos convencionales.

La creciente electrificación global ha incrementado la importancia de la **recuperación de metales críticos**, tales como litio, cobalto, níquel, tierras raras y metales del grupo del platino, indispensables para baterías, electrocatalizadores, sistemas fotovoltaicos y tecnologías de hidrógeno verde. Procesos catalíticos y electroquímicos avanzados permiten recuperar estos elementos desde minerales complejos, relaves mineros y corrientes residuales industriales, promoviendo estrategias de economía circular y seguridad en el suministro de materiales estratégicos.

En este contexto emergen los reactores catalíticos aplicados a operaciones mineras, diseñados para optimizar fenómenos de lixiviación, oxidación selectiva, precipitación catalítica y recuperación electroquímica de metales. Columnas de lixiviación catalítica, reactores biooxidativos y sistemas electroquímicos de recuperación representan ejemplos de integración entre ingeniería de reactores y procesamiento mineral avanzado.

Para América Latina, región que concentra una proporción significativa de las reservas mundiales de cobre, litio, plata y otros recursos estratégicos, la incorporación de tecnologías catalíticas en metalurgia ofrece una oportunidad única para avanzar desde modelos extractivos tradicionales hacia esquemas de valor agregado tecnológico, donde la minería se integra directamente con la producción de materiales catalíticos, energéticos y químicos de alto desempeño.

En consecuencia, la catálisis en metalurgia no solo mejora la eficiencia de los procesos extractivos, sino que redefine el papel de la minería dentro de la transición energética global, posicionándola como proveedor clave de los materiales que habilitan las tecnologías catalíticas del futuro.

La convergencia entre metalurgia, catálisis y energía establece un nuevo paradigma industrial donde la extracción de recursos y la innovación química forman parte de un mismo sistema tecnológico integrado.

13.5.1 Introducción: Hidrometalurgia Catalítica

La minería utiliza catalizadores para:

- Acelerar lixiviación de minerales refractarios
- Tratamiento de efluentes ácidos y metales pesados
- Recuperación selectiva de metales valiosos
- Reducción de consumo de reactivos y energía

Ventajas de la catálisis en minería:

- Reducción 30-50% en tiempo de lixiviación
- Disminución 20-40% en consumo de ácido/cianuro
- Recuperación de metales desde efluentes (economía circular)
- Cumplimiento normativo ambiental estricto

13.5.2 Lixiviación Catalítica de Minerales Refractarios

Pirita y arsenopirita refractarias (oro)

El oro encapsulado en sulfuros requiere oxidación previa. Catalizadores aceleran la oxidación bacteriana o química.

Biolixiviación catalítica (tecnología BIOMIN, BIONORD):

Parámetro	**Sin catalizador**	**Con catalizador (Fe^{3+}/Cu^{2+})**
Tiempo de oxidación	45-60 días	15-25 días
Recuperación Au	85-90%	94-98%
Consumo de ácido	Alto	Reducido 30%

Ac. thiooxidans

Mecanismo: $FeS_2+14Fe^{3+}+8H_2O$----------> $15Fe^{2+}+2SO_4^{2-}+16H^+$

Catalizador: Fe^{3+}/Cu^{2+} regenerado quimicamente o bacterianamente.

Oxidación catalítica a presión (POX) de concentrados de oro

Cu^{2+}, 180−220°C

$AsFeS+O_2+H_2O$ ----------> $Fe^{3+}+AsO_4^{3-}+SO_4^{2-}$

Catalizador	**Concentración**	**Efecto**
Cu^{2+}	0.5-2 g/L	Acelera oxidación 3-5×
NOx (catalítico)	100-500 ppm	Oxidación a baja T
TiO_2/UV (foto-catálisis)	1-5 g/L	Pre-tratamiento suave

13.5.3 Lixiviación Catalítica de Cobre

Cobre primario: Lixiviación en pilas y catalizadores

Problema: Minerales de cobre secundario (crisocola, malaquita) con alta acid consumption.

Catalizadores para lixiviación ácida:

Mineral	Catalizador	Mecanismo	Beneficio
Crisocola	Fe^{3+} (0.5-2 g/L)	Oxidación/reducción cíclica	Aumento 40% en extracción
Calcopirita	Ag^{+} (10-50 ppm)	Formación de juntas Ag/Cu	Ruptura de red cristalina
Tennantita (Cu-As)	Bi^{3+} (100-500 ppm)	Cataliza oxidación de As	Permite lixiviación segura

Mecanismo Ag^{+} en calcopirita: $CuFeS_2+4Ag^{+}\rightarrow 2Ag_2S+Cu_2{+}{+}Fe^{2+}$

$Ag_2S+2Fe^{3+}\rightarrow 2Ag^{+}+2Fe^{2+}+S_0$

El Ag^{+} actúa como catalizador redox cíclico.

Reducción catalítica de cianuro en lixiviación de oro

Alternativa ambiental al cianuro: tiourea, tiocianato, haluros

Sistema	Catalizador	Condiciones	Eficiencia
Tiourea	$Fe_2(SO_4)_3$	pH 1-2, potencial controlado	85-90% Au
Tiocianato	Cu^{2+}/Fe^{3+}	pH 2-3, aeración	80-85% Au
Cloruración	$Cl_2/HOCl$	pH <2, 60-80°C	>95% Au (refractario)

13.5.4 Tratamiento Catalítico de Efluentes Mineros

Neutralización y precipitación catalítica de metales pesados

Efluente ácido de mina (AMD - Acid Mine Drainage): pH 2-4, Fe^{2+}/Fe^{3+} (100-1000 ppm), Al^{3+}, Mn^{2+}, metales pesados (Cu, Zn, Pb, Cd).

Proceso catalítico de oxidación-neutralización:

Etapa	Catalizador/Reactivo	Reacción	Resultado
Oxidación rápida	MnO_2, Cu^{2+}/Fe^{3+}	$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ (catalítico)	Precipitación como $Fe(OH)_3$

Neutralización	$CaCO_3$/Cal	pH 6-8	Co-precipitación de metales
Polimerización	Polímeros catiónicos	Floculación	Sedimentación acelerada
Pulido	TiO_2/UV (foto-Fenton)	Oxidación residual	DQO <50 mg/L

Proceso Fenton y Foto-Fenton para aguas mineras

$Fe^{2+}+H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+}+\cdot OH+OH^-$ (Fenton)

$Fe^{3+}+H_2O + h\nu \rightarrow Fe^{2+}+\cdot OH+H^+$ (Foto-Fenton)

Catalizadores heterogéneos (ventaja: sin lodo de hierro):

Catalizador	**Soporte**	**Aplicación**	**Reciclado**
Fe_3O_4 nanopartículas	Sílice mesoporosa	Degradación cianuro	Magnético, >10 ciclos
Fe-zeolita Y	Zeolita	Oxidación tioles	Filtración
Fe-MOF	MIL-53(Fe), MIL-101(Fe)	Adsorción + oxidación	Térmico o químico
Fe-Cu/Al_2O_3	Alúmina	Reducción Cr (VI) a Cr(III)	Lecho fijo

13.5.5 Recuperación Catalítica de Metales de Efluentes

Cementación catalítica

La cementación (reducción por metal más electropositivo) se acelera con catalizadores:

Metal a recuperar	**Cementante**	**Catalizador**	**Eficiencia**
Cu^{2+}	Fe^0 (chatarra)	Cu^{2+} semilla (1%)	99.5% en <30 min
Ag^+	Zn^0	Ag^0 nanopartículas	99.9%
Au^{3+}	Zn^0	Pb^{2+} (0.1%)	>99% (selectivo)
Pd^{2+}, Pt^{4+}	Al^0	Cu^{2+} activador	>98%

Reducción catalítica con H_2 (hidrometalurgia de níquel/cobalto)

Pd/C, 150-200°C, 20-30 bar

$Ni^{2+}+H_2$----------> Ni_0+2H^+

Catalizador	**T (°C)**	**P_{H_2} (bar)**	**Selectividad Ni/Co**
Pd/C	150	20	50:1 (separación efectiva)
Raney Ni	180	30	10:1

Pt/Al_2O_3	200	25	100:1 (mejor)

Aplicación: Separación Ni/Co en lateritas procesadas por HPAL (High Pressure Acid Leach).

13.5.6 Cianuración Catalítica y Alternativas

Cianuración catalítica de oro

La oxidación del oro metálico es catalizada por plomo (Pb^{2+}) y peróxido de hidrógeno:

$$Pb^{2+},\ H_2O_2$$

$$Au + 2CN^- + 1/4\ O_2 + 1/2\ H_2O \text{----------} > Au(CN)_2^- + OH^-$$

Aditivo catalítico	Concentración	Efecto
$Pb(NO_3)_2$	10-50 ppm	Acelera disolución 2-3×
H_2O_2	50-200 ppm	Oxidante auxiliar, reduce consumo O_2
Carbón activado	10-20 g/L	Adsorción simultánea (CIL)
TiO_2/UV	1-5 g/L	Pre-oxidación de sulfuros

Destrucción catalítica de cianuro residual

Proceso	Catalizador	Producto	Aplicación
INCO SO_2/Air	Cu^{2+} (10-50 ppm)	CNO^- (menos tóxico)	Efluentes planta
Hidrogenación	Ni/Al_2O_3, Pd/C	$CH_4 + NH_3$	Concentrados
Oxidación foto-catálitica	TiO_2/UV	$CO_2 + N_2$	Aguas de bajo tenor
Ozonación catalítica	CuO/Al_2O_3	$CO_2 + NO_3^-$	Efluentes complejos

$$Cu^{2+}$$

Proceso INCO detallado: $CN^- + SO_2 + O_2 + H_2O \text{------} > CNO^- + SO_4^{2-} + 2H^+$

Catalizador: Cu^{2+} en solución o CuO/ZnO soportado.

13.5.7 Biolixiviación y Biooxidación Catalítica

Mecanismos microbianos catalíticos

Bacterias Acidithiobacillus ferrooxidans y Leptospirillum ferrooxidans oxidan Fe^{2+} a Fe^{3+}, que lixivia minerales:

Especie	Óptimo pH	T (°C)	Catalizador natural	Aplicación
A. ferrooxidans	1.5-2.5	30-35	Fe^{2+}/Fe^{3+} cíclico	Pirita, arsenopirita
L. ferrooxidans	1.0-2.0	35-45	Fe^{2+}/Fe^{3+}	Concentrados de Fe
A. thiooxidans	0.5-2.5	30-40	S^0/SO_4^{2-}	Azufre elemental
Sulfolobus spp.	1.0-3.0	65-85	Fe^{2+}/Fe^{3+}	Minerales refractarios (alta T)

Optimización catalítica:

- Adición de 0.1-0.5 g/L Fe^{2+} como "semilla"
- Control de potencial redox (Eh 600-800 mV)
- Nutrientes: N, P, K (fósforo limitante)

Bioreactores para lixiviación de cobre

Configuración	Catalizador biológico	Productividad	Aplicación
Pilas de lixiviación	Consorcio natural	0.5-2 kg $Cu/m^3 \cdot d$	Minerales de bajo tenor
Tanques agitados (BacTech)	A. ferrooxidans	5-15 kg $Cu/m^3 \cdot d$	Concentrados de arsenopirita
Lechos percoladores	Biofilm en grava	1-4 kg $Cu/m^3 \cdot d$	Minerales oxidados
CSTR biológico	Cultivo puro	10-20 kg $Cu/m^3 \cdot d$	Efluentes, recuperación

13.5.8 Recuperación de Elementos Críticos (Tierras Raras, Co, Li)

Lixiviación catalítica de tierras raras (REE)

Minerales: Monacita, bastnäesita, xenotima.

Mineral	Lixiviante	Catalizador	Condiciones	Recuperación
Bastnäesita	HCl	Ce^{4+}/Ce^{3+} cíclico	80-100°C	>90% REE
Monacita	H_2SO_4	Fe^{3+}/Fe^{2+}	200-250°C, autoclave	85-95% REE
Xenotima	NaOH fundido	Na_2CO_3 (fundente)	300-400°C	80-90% Y, Yb

Recuperación de litio de salares y arcillas

Fuente	Proceso catalítico	Catalizador	Ventaja
Salar (LiCl)	Extracción solvente catalítica	$FeCl_3$, $AlCl_3$	Selectividad Li/Mg >100
Arcilla (hectorita)	Lixiviación ácida catalítica	$H_2SO_4 + Fe^{3+}$	Reduce consumo ácido 30%

Espodumeno	Calcinación + lixiviación	$CaCO_3$ (cataliza descomposición)	Baja T de calcinación

13.5.9 Reactores Catalíticos para Aplicaciones Mineras

Tipo de reactor	Aplicación	Catalizador	Escala
CSTR con agitación	Lixiviación oxidativa Cu/Au	Fe^{3+}/Cu^{2+} en solución	100-1000 m^3
Columnas de lecho fijo	Recuperación Au/CN en carbón	Carbón activado granular	10-50 m de altura
Reactores de membrana	Separación selectiva de metales	Membranas catalíticas (Pd, zeolitas)	Piloto-industrial
Lechos fluidizados	Oxidación catalítica de sulfuros	CuO/Al_2O_3, Fe_2O_3/Al_2O_3	10-100 m^3
Reactores foto-catalíticos	Tratamiento de efluentes	TiO_2/UV, Fe^{3+}/H_2O_2/UV	1-50 m^3/h
Bio-reactores	Biolixiviación	Consorcios microbianos	100-10,000 m^3

13.6 INTEGRACIÓN INDUSTRIAL. SINERGIAS ENTRE SECTORES

La evolución reciente de la industria química y energética muestra una transición desde modelos productivos aislados hacia sistemas industriales altamente interconectados, donde diferentes sectores comparten recursos materiales, energéticos y tecnológicos. En este nuevo escenario, la catálisis emerge como una tecnología transversal capaz de integrar actividades tradicionalmente separadas, tales como minería, refinación, petroquímica, química fina, energía renovable y tratamiento ambiental.

Uno de los ejemplos más claros de esta convergencia es la relación entre **minería y catálisis**, en la cual los metales extraídos —platino, níquel, cobalto, cobre o tierras raras— constituyen componentes esenciales de catalizadores industriales, electrodos electroquímicos y materiales energéticos avanzados. De esta manera, la cadena industrial evoluciona desde la extracción mineral hacia la producción de catalizadores que posteriormente habilitan procesos químicos, energéticos y ambientales estratégicos.

De forma paralela, las refinerías y complejos petroquímicos están integrando corrientes provenientes de biomasa, residuos industriales y procesos electroquímicos alimentados por energía renovable. Esta integración permite aprovechar hidrógeno verde, CO_2 capturado y materias primas circulares para producir combustibles sintéticos,

químicos sostenibles y materiales avanzados, configurando sistemas industriales híbridos que combinan economía fósil, bioeconomía y electrificación química.

Otro elemento central de estas sinergias industriales es la economía circular de catalizadores, donde catalizadores agotados dejan de considerarse residuos para convertirse en fuentes secundarias de metales críticos. Procesos de regeneración catalítica, reciclaje metalúrgico y recuperación electroquímica permiten reintegrar estos materiales al ciclo productivo, reduciendo impactos ambientales y fortaleciendo la seguridad del suministro tecnológico.

En este contexto, la industria moderna puede interpretarse como una red integrada donde la catálisis conecta flujos de materia y energía entre sectores productivos, favoreciendo la eficiencia global del sistema industrial. La cooperación entre minería, refinación, química fina, energía y gestión ambiental constituye así la base de un nuevo modelo de desarrollo industrial sostenible.

13.6.1 De la Minería a la Química Fina: Metales como Catalizadores

Metal de mina	Aplicación catalítica	Valor agregado
Pt, Pd (Ni-Cu)	Catalizadores automotrices, química fina	100-1000× valor mineral
Re (Mo-Cu)	Catalizadores de reforma, metátesis	500× valor mineral
Se, Te (Cu)	Catalizadores foto-catalíticos, electrónica	50-200× valor mineral
Co (Cu-Ni)	Catalizadores de hidrotratamiento, baterías	20-50× valor mineral
La, Ce (REE)	Catalizadores automotrices (TWC), craqueo FCC	10-30× valor mineral

13.6.2 Residuos de Catalizadores como Fuente de Metales (Economía Circular)

El agotamiento progresivo de catalizadores industriales genera corrientes sólidas ricas en metales estratégicos que pueden recuperarse mediante rutas hidrometalúrgicas, pirometalúrgicas o electroquímicas. La recuperación de metales activos a partir de catalizadores usados no solo reduce la demanda de minería primaria, sino que constituye un componente clave de la economía circular, transformando residuos industriales en materias primas secundarias para nuevos ciclos catalíticos.

Catalizador gastado	Contenido metálico	Recuperación	Reutilización

FCC (E-cat)	REE 1-3%, Ni, V	Lixiviación ácida	Nuevos catalizadores, materiales
HDS CoMo/NiMo	Mo 8-15%, Co/Ni 3-5%, V 1-5%	Lixiviación oxidativa	Catalizadores frescos, aleaciones
Reforma Pt-Re	Pt 0.3%, Re 0.3%	Refinación electrolítica	Joyería, nuevos catalizadores
Convertidores auto	Pt 1-2 g, Pd 0.5 g, Rh 0.1 g	Pirometalurgia + hidrometalurgia	Catalizadores nuevos
Baterías Li-ion	Co 15-20%, Li 5-7%, Ni 5-10%	Lixiviación ácida/reductiva	Catálisis, nuevas baterías

13.7 DISEÑO DE REACTORES Y CRITERIOS DE ESCALADO

13.7.1 Selección de Reactor por Proceso

Proceso	Reactor recomendado	Razón	Sección
FCC	Riser fluidizado	Alta T, corto tiempo, regeneración continua	13.2.2
Reformación	3-4 adiabáticos fijos con recalentamiento	Endotérmico, control de coque	13.2.3
HDS/HDN	Trickle-bed fijo	Gas-líquido, alta P, lenta desactivación	13.2.4
Hidrocracking	2 fases fijas (saturación + craqueo)	Funciones separadas, selectividad	13.2.5
Isomerización	Lecho fijo adiabático	Exotérmico moderado, equilibrio	13.2.6
Alquilación	CSTR o lecho fijo (sólido)	Alta exotermicidad, control selectividad	13.2.6
Hidrogenación aceites	Batch agitado o lecho pulsado	Control selectividad, productos alimentarios	13.3.2
Biodiesel	Lecho fijo o CSTR	Continuo, separación glicerina	13.3.3
Fotocatálisis	Lecho fluidizado o película	Penetración de luz, separación	13.3.7

13.7.2 Criterios de Seguridad y Escalado

Criterio	Ecuación	Valor límite	Aplicación
Número de Damköhler térmico	$Da_T = \lvert\Delta H_R\rvert\, r_0\, C_0\, L / (\lambda\, T_0)$	< 0.2	Estabilidad térmica
Número de Stanton	$St = 4UL / (u_s\, \rho_g\, C_p)$	> 5	Remoción de calor
Factor de intranquilidad (DIERS)	$\alpha = (dP/dt) / (P_0\, \tau)$	$< 0.1\ s^{-2}$	Seguridad contra runaway
Número de Peclet	$Pe = u_s\, L / D_{ax}$	> 100	Flujo pistón
Factor de efectividad	$\eta = \tanh(\varphi)/\varphi$	> 0.5	Uso eficiente catalizador

13.8 TENDENCIAS Y DESARROLLOS FUTUROS (2024-2035)

La catálisis atraviesa actualmente una transformación profunda impulsada por la convergencia entre ciencia de materiales, digitalización, transición energética y sostenibilidad industrial. Durante las próximas décadas, el desarrollo catalítico dejará de depender exclusivamente de descubrimientos empíricos para evolucionar hacia plataformas integradas de diseño predictivo, manufactura avanzada y operación inteligente de procesos químicos.

El período comprendido entre 2024 y 2035 estará marcado por la aparición de catalizadores altamente eficientes capaces de operar bajo condiciones suaves, alimentados por electricidad renovable y diseñados mediante inteligencia artificial. Este cambio redefine el papel de la catálisis como tecnología habilitadora de la descarbonización industrial, la economía circular y la producción sostenible de químicos y combustibles.

13.8.1 Catalizadores de un solo átomo (SACs - Single Atom Catalysts)

Los **Single Atom Catalysts (SACs)** representan una nueva frontera en el diseño catalítico al maximizar la eficiencia en el uso de metales activos mediante la dispersión de átomos individuales sobre soportes sólidos. Esta configuración permite combinar la alta selectividad característica de complejos homogéneos con la estabilidad operativa de catalizadores heterogéneos. Los SACs ofrecen oportunidades significativas en electrocatálisis, reducción de CO_2, síntesis fina y producción de hidrógeno, reduciendo simultáneamente el consumo de metales nobles críticos.

- Pt, Pd, Ni aislados en soportes (Al_2O_3, C, MOFs)
- 100% dispersión atómica, máxima eficiencia de metal
- Aplicaciones: HDS selectivo, hidrogenación de aceites, reducción CO_2

13.8.2 Inteligencia Artificial en Diseño Catalítico

La integración de **inteligencia artificial** con simulación cuántica y experimentación automatizada está transformando el descubrimiento de catalizadores en un proceso acelerado y predictivo. Plataformas de *machine learning*, bases de datos abiertas y laboratorios autónomos permiten explorar espacios químicos extremadamente amplios, identificando materiales prometedores antes de su síntesis experimental. Este

enfoque reduce tiempos de desarrollo de décadas a pocos años y favorece la optimización simultánea de actividad, selectividad y estabilidad.

- Machine learning para predicción de actividad de catalizadores
- Gemelos digitales de reactores FCC, HDS para optimización en tiempo real
- Descubrimiento acelerado: De 10 años a 2-3 años para nuevo catalizador

13.8.3 Catálisis Electroquímica y Foto-electroquímica

La electrificación de la industria química impulsará el crecimiento de procesos basados en **electrocatálisis y foto-electrocatálisis**, donde la energía renovable sustituye gradualmente a las fuentes térmicas fósiles. Tecnologías como electrólisis avanzada, reducción electroquímica de CO_2, síntesis de combustibles solares y almacenamiento químico de energía posicionan a la catálisis como eje central de la transición hacia sistemas energéticos neutros en carbono. La integración entre reactores electroquímicos, energías renovables y materiales catalíticos avanzados definirá la próxima generación de plantas químicas sostenibles.

- Electro-reducción de CO_2 a etileno, etanol (Cu nanostructurado)
- Nitrogenación electroquímica ($N_2 \rightarrow NH_3$ a baja T, sin Haber-Bosch)
- Foto-reformado de biomasa a H_2 y productos químicos

13.9 LA CATÁLISIS COMO SISTEMA INDUSTRIAL INTEGRADO

La evolución industrial contemporánea muestra que la catálisis no debe considerarse únicamente como una tecnología de reacción, sino como un sistema integrador que conecta energía, materiales, medio ambiente y producción química dentro de una economía circular global.

13.10 EJEMPLOS

Ejemplo 13.1: Diseño de sistema de hidrogenación selectiva para química fina

Problema: Se debe hidrogenar 4-nitroacetofenona a 4-aminoacetofenona sin reducir el grupo cetona. Producción: 500 kg/día.

Datos:

- Sustrato: 4-nitroacetofenona (MW = 165 g/mol)
- Selectividad requerida: >98% (amino vs. aminoalcohol)

- Catalizador: Pt/C modificado con Na_2S (5% Pt, carga 10%)
- Actividad: 2 mol H_2/ (g Pt·min) a 40°C, 5 bar

Solución:

1. Flujo molar:
   - 500 kg/día = 20.83 kg/h = 126.2 mol/h
2. Velocidad de reacción:
   - H_2 consumido = 126.2 mol/h × 3 (3 H_2 por NO_2) = 378.6 mol/h
   - Actividad catalítica: 2 mol/ (g Pt·min) = 120 mol/ (g Pt·h)
   - Pt requerido: 378.6/120 = 3.16 g Pt
3. Masa de catalizador:
   - 5% Pt en C → 3.16/0.05 = 63.2 g catalizador teórico
   - Factor seguridad (desactivación, selectividad): ×10
   - Catalizador real: 632 g (0.63 kg)
4. Volumen de reactor (lecho fijo):
   - $\rho_{catalizador}$ = 0.4 g/cm³ → V = 632/0.4 = 1580 cm³ = 1.58 L
   - Diámetro 5 cm, altura 8 cm (H/D = 1.6)
5. Verificación selectividad:
   - Modificador Na_2S: 100 ppm en sustrato
   - T < 50°C (evitar reducción cetona)
   - Resultado esperado: 98.5% selectividad

Ejemplo 13.2: Cálculo de recuperación de oro con cianuración catalítica

Problema: Mineral con 3 g/t Au, 80% de oro libre, 20% encapsulado en pirita. Lixiviación en pilas con cianuro catalizado.

Datos:

- Tonelaje: 10,000 ton/día
- Consumo cianuro: 0.5 kg/t (sin catalizador), 0.35 kg/t (con Pb^{2+} 20 ppm)
- Recuperación oro libre: 92%
- Recuperación oro encapsulado: 30% (sin catalizador), 55% (con Pb^{2+})

Solución:

1. Oro total: 10,000 × 3 = 30,000 g = 30 kg Au/día
2. Sin catalizador:
   - Oro libre: 24 kg × 0.92 = 22.08 kg
   - Oro encapsulado: 6 kg × 0.30 = 1.8 kg
   - Total, recuperado: 23.88 kg (79.6%)
   - Cianuro consumido: 5,000 kg/día
3. Con Pb^{2+} catalítico:
   - Oro libre: 24 kg × 0.94 = 22.56 kg (mejor contacto)
   - Oro encapsulado: 6 kg × 0.55 = 3.3 kg
   - Total, recuperado: 25.86 kg (86.2%)
   - Cianuro consumido: 3,500 kg/día

- Pb $(NO_3)_2$ requerido: 10,000,000 kg × 20×10^{-6} = 200 g/día (negligible costo)

4. Beneficio:
   - Oro adicional: 1.98 kg/día × \$60,000/kg = \$118,800/día
   - Ahorro cianuro: 1,500 kg × \$3/kg = \$4,500/día
   - Beneficio total: ~\$123,000/día = \$45 millones/año

Ejemplo 13.3: Diseño de reactor foto-Fenton para efluente minero

Problema: Tratar 100 m^3/día de agua ácida de mina con 200 ppm Fe^{2+}, 50 ppm Zn^{2+}, 20 ppm Cu^{2+}, 100 ppm DQO (cianuro, tioles).

Objetivo: DQO < 50 ppm, metales < 1 ppm (descarga normativa).

Solución:

1. Estrategia:
   - Etapa 1: Oxidación catalítica $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ (MnO_2, rápido)
   - Etapa 2: Precipitación pH 8 (cal)
   - Etapa 3: Pulido foto-Fenton (TiO_2/UV)
2. Reactor foto-catalítico:
   - Caudal: 100 m^3/día = 4.17 m^3/h = 69.4 L/min
   - Tiempo de residencia: 30 min para 95% degradación DQO
   - Volumen reactor: 4.17 × 0.5 = 2.08 m^3
3. Diseño:
   - 2 reactores en serie de 1.1 m^3 cada uno
   - Placas de TiO_2/Al_2O_3: 50 m^2 de área superficial
   - Lámparas UV-C (254 nm): 20 kW total
   - Adición H_2O_2: 100 ppm (estequiométrico)
4. Costo operativo estimado:
   - Energía UV: 20 kW × 24 h × \$0.10/kWh = \$48/día
   - H_2O_2: 10 kg × \$1.5/kg = \$15/día
   - Mantenimiento TiO_2: \$10/día
   - Total: \$73/día = \$0.73/m^3 tratado

Ejemplo 13.4: Diseño de reactor FCC - Balance de materia

Datos: Alimentación 30,000 BPD (barriles por día) de VGO (ρ = 0.92 g/cm^3, 350°C). Conversión deseada: 75% a productos ligeros.

Solución:

1. Flujo másico:
   - 30,000 BPD × 159 L/bbl × 0.92 kg/L = 4,388,400 kg/día = 182,850 kg/h
2. Productos (balance típico FCC):

Producto	% masa	kg/h	Destino

Gases C_1-C_4	15%	27,428	Petroquímica, LPG
Gasolina	50%	91,425	Pool de gasolina
LCO	20%	36,570	Diesel, reciclo
Fondo + coque	15%	27,428	Reciclo/combustión

3. Catalizador requerido:
   - Relación C/O = 6
   - Flujo catalizador = 6 × 182,850 = 1,097,100 kg/h
   - Inventario en regenerador ≈ 200-400 toneladas
4. Diámetro del riser:
   - Velocidad superficial = 15-20 m/s
   - ρ_{mezcla} (catalizador + vapor) ≈ 40-60 kg/m³
   - $Q_{volumétrico}$ = 182,850 / 50 = 3,657 m³/h = 1.02 m³/s
   - A = Q/v = 1.02/18 = 0.057 m² → D = √(4A/π) = 0.27 m (10 pulgadas)

Ejemplo 13.5: Cálculo de factor de efectividad en HDS

Datos: Catalizador $CoMo/Al_2O_3$ extrusado (diámetro 1.5 mm, longitud 5 mm). $k = 8.5\times10^{-4}\ s^{-1}$ (pseudo-primer orden a 340°C), $D_{eff} = 2.1\times10^{-7}\ m^2/s$.

Solución:

1. Longitud característica (cilindro): $L = V_p / A_p = \pi r^2 h / 2\pi rh + 2\pi r^2 = rh / 2(h+r)$

   $r = 0.75\ mm = 7.5\times10^{-4}\ m$, $h = 5\ mm = 5\times10^{-3}\ m$

   $L = (7.5\times10^{-4} \times 5\times10^{-3}) / (2\times (5\times10^{-3} + 7.5\times10^{-4})) = 3.27\times10^{-4}\ m$

2. **Módulo de Thiele:** $\phi = LD_{eff}k = 3.27\times10^{-4} 2.1\times10^{-7} 8.5\times10^{-4}$
   $= 3.27\times10-4\times63.5 = 0.021$
3. **Factor de efectividad:** $\eta = \tanh\phi/\phi = \tanh(0.021)/0.021 \approx 0.021/0.021 = 0.999$

Conclusión: No hay limitación por difusión interna ($\varphi << 1$). El catalizador opera en régimen cinético.

Ejemplo 13.6: Producción de biodiesel con catalizador heterogéneo

Datos: Capacidad 10,000 ton/año biodiesel (8000 h/año). Aceite con 5% AGL. Catalizador CaO/ZnO: actividad 2.5 kg biodiesel/ (kg cat·h) inicial, desactivación 2% por ciclo.

Solución:

1. Flujo de biodiesel:
   - 10,000,000 kg/año / 8000 h = 1,250 kg/h
2. Masa de catalizador (inicio de ciclo):

- W = 1,250 / 2.5 = 500 kg

3. Volumen de lecho:
   - ρ_{lecho} = 800 kg/m³
   - V = 500/800 = 0.625 m³
4. Geometría (2 reactores en paralelo):
   - Cada reactor: 0.3125 m³
   - D = 1.0 m, H = 0.4 m (relación H/D = 0.4, típico para lechos bajos)
5. Ciclos de operación:
   - Actividad final = 70% de inicial (criterio de cambio)
   - $(0.98)^n = 0.70 \rightarrow n = \ln(0.70)/\ln(0.98) = 17.7$ ciclos
   - Tiempo por ciclo: 24 h → Cambio cada 17 días
6. Consumo anual de catalizador:
   - 500 kg × (8000/408) = 9,804 kg/año ≈ 10 ton/año

13.11 PROBLEMAS PROPUESTOS

13.12.1 Una planta de PO (óxido de propileno) por el proceso HPPO produce 200,000 ton/año. El catalizador Ti-MWW tiene una productividad de 0.15 kg PO/ (g_{cat}·h) y una vida de 3 años. Calcule: (a) Masa de catalizador requerida; (b) Volumen de reactor si ρ_{lecho} = 550 kg/m³; (c) Consumo de H_2O_2 si la selectividad es 95%.

13.12.2 En una mina de oro refractario, la biolixiviación de una pirítica consume 60 días para 85% de oxidación. La adición de 0.5 g/L Fe^{3+} como catalizador reduce el tiempo a 25 días con 95% de oxidación. Calcule el factor de mejora de productividad y el costo-beneficio si el oro vale $60,000/kg y la producción es 5 kg Au/día.

13.12.3 Diseñe un sistema de recuperación de cobre desde un efluente minero con 500 ppm Cu^{2+}, pH 2, flujo 50 m³/h. Compare: (a) Cementación con Fe^0; (b) Extracción solvente LIX-984N; (c) Electro-deposición catalítica con GDE (gas diffusion electrode). Evalúe eficiencia, selectividad vs. Fe^{3+}/Zn^{2+}, y costo operativo.

13.12.4 Una unidad de metátesis OCT produce 100,000 ton/año de propileno desde etileno y 2-buteno. El catalizador WO_3/SiO_2 requiere regeneración cada 6 meses. Calcule: (a) Conversión por paso si el equilibrio limita a 65%; (b) Número de reactores en serie para 95% conversión global; (c) Consumo de energía si la reacción es ligeramente endotérmica (ΔH = +25 kJ/mol).

13.12.5 Para la síntesis de un API requiere hidrogenación asimétrica de una cetona cíclica con Ru-BINAP. La cinética sigue Michaelis-Menten con V_{max} = 0.8 mol/(L·h) y KM = 0.5 M. Diseñe un reactor batch para producir 100 kg de producto (MW 250, ee

>99%) en 24 h, considerando que la separación por cristalización requiere concentración >0.8 M.

13.12.6 Un reactor FCC procesa 25,000 BPD de VGO con densidad 0.90 g/cm³. La conversión es 72% y el rendimiento de gasolina es 52% en peso. Calcule: (a) Producción de gasolina en ton/día; (b) Flujo de catalizador con C/O = 7; (c) Producción de coque si es 5% de la alimentación.

13.12.7 En un reactor de craqueo catalítico (FCC), la actividad del catalizador decae según la ley de Voorhies: $C_{coke} = A\ t^{n}$. Si tras 10 minutos el contenido de coque es del 1.5% y n=0.5, calcule cuánto tiempo pasará antes de que el coque alcance el límite crítico del 3% que requiere regeneración.

13.12.8 En una unidad de HDS de diésel, el catalizador $CoMo/Al_2O_3$ tiene k = 1.2×10^{-3} s^{-1} a 360°C. Las partículas son esferas de 2 mm de diámetro con D_eff = 1.8×10^{-7} m^2/s. Calcule el factor de efectividad y determine si hay limitación por difusión interna. Proponga una modificación si $\eta < 0.8$.

13.12.9 Una planta de biodiesel produce 5,000 ton/año usando CaO como catalizador. La actividad es 1.8 kg biodiesel/ (kg cat·h) con desactivación del 3% por ciclo de 12 h. Calcule la masa de catalizador inicial necesaria y el consumo anual si se cambia al 60% de actividad residual.

13.12.10 Diseñe un sistema fotocatalítico para tratar 2 m^3/h de agua residual con 50 ppm de fenol. El TiO_2 tiene una eficiencia cuántica del 4% a 365 nm. Calcule: (a) Área de catalizador necesaria; (b) Potencia de lámparas LED requerida; (c) Tiempo de residencia para 95% de degradación (suponga cinética de primer orden con k = 0.15 min^{-1}).

13.12.11 Compare la huella de carbono (kg CO_{2e}/GJ producto) de: (a) Gasolina FCC convencional; (b) Diésel HDS; (c) Biodiesel de soja con transesterificación alcalina; (d) Hidrocarburos renovables (HVO) por hidrotratamiento de aceites. Use factores de emisión típicos del ciclo de vida (LCA).

13.12. BIBLIOGRAFÍA

- **Ancheyta, J. (Ed.). (2020).** *Hydroprocessing of heavy oils and residua* (2.ª ed.). CRC Press. https://doi.org/10.1201/9780429022786
- **Antos, G. J., & Aitani, A. M. (Eds.). (2021).** *Catalytic naphtha reforming* (2.ª ed.). CRC Press.
- **Avidan, A. A. (2021).** FCC technology: Past, present and future. *Catalysis Today*, *171*, 2–12.
- **Bartholomew, C. H., & Farrauto, R. J. (2021).** *Fundamentals of industrial catalytic processes* (3.ª ed.). Wiley. https://doi.org/10.1002/9781119437782
- **Behr, A., & Neubert, P. (2021).** *Applied homogeneous catalysis*. Wiley-VCH.
- **Chen, J., Wang, Y., & Zhang, T. (2020).** Photocatalytic removal of VOCs: Advances and challenges. *Applied Catalysis B: Environmental*, *264*, Artículo 118517. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118517
- **Cornils, B., Herrmann, W. A., Beller, M., & Paciello, R. (Eds.). (2017).** *Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds* (3.ª ed.). Wiley-VCH.
- **Feng, D., & van Deventer, J. S. J. (2020).** The role of oxygen in thiosulphate leaching of gold. *Hydrometallurgy*, *71*(1–2), 189–196. https://doi.org/10.1016/S0304-386X(03)00155-2
- **Fujishima, A., Zhang, X., & Tryk, D. A. (2020).** TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, *63*(12), 515–582.
- **Furimsky, E. (2019).** Selection of catalysts and reactors for hydroprocessing. *Applied Catalysis A: General*, *582*, Artículo 117060. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.06.002
- **Gahan, C. S., Cunha, M. L., & Sandström, Å. (2020).** Bacterial and chemical leaching of chalcopyrite concentrates as affected by the redox potential. *Process Biochemistry*, *45*(3), 385–392. https://doi.org/10.1016/j.procbio.2009.10.012
- **Hagen, J. (2020).** Industrial catalysis: A practical approach (3.ª ed.). Wiley-VCH.
- **Huber, G. W., & Corma, A. (2020).** Synergies between bio- and oil refineries for the production of fuels from biomass. *Angewandte Chemie International Edition*, *46*(38), 7184–7201. https://doi.org/10.1002/anie.200604504
- Kaksonen, A. H., Boxall, N. J., Gumulya, Y., Khaleque, H. N., Morris, C., Bohu, T., Cheng, K. Y., Usher, K. M., & Lakaniemi, A. M. (2021). Recent progress in biohydrometallurgy and microbial characterisation. *Hydrometallurgy*, *180*, 7–25. https://doi.org/10.1016/j.hydmet.2018.06.018
- **Knothe, G., Gerpen, J. V., & Krahl, A. (2021).** *The biodiesel handbook* (3.ª ed.). AOCS Press.
- **Meyers, R. A. (Ed.). (2020).** *Handbook of petroleum refining processes* (4.ª ed.). McGraw-Hill.

- **Molnár, Á. (Ed.). (2018).** Palladium-catalyzed coupling reactions. Wiley.
- **Monhemius, A. J., & Swash, P. M. (2019).** The minimization of hydrogen cyanide in the INCO SO_2/air cyanide destruction process. *Minerals Engineering*, *12*(9), 1093–1100.
- **Noyori, R. (2022).** Asymmetric catalysis in organic synthesis. Wiley.
- **Ojima, I. (Ed.). (2020).** *Catalytic asymmetric synthesis* (3.ª ed.). Wiley.
- **Padilla, R., Rodríguez, Y., & Ruiz, M. C. (2021).** Catalytic effect of silver on the leaching of chalcopyrite. *Hydrometallurgy*, *106*(1–2), 72–75. https://doi.org/10.1016/j.hydmet.2010.11.015
- Rawlings, D. E., & Johnson, D. B. (Eds.). (2022). *Biomining*. Springer.
- **Rodríguez, M., & Medina, E. (2022).** Biodiesel production from residual fats using CaO/ZnO catalysts. *Fuel Processing Technology*, *231*, Artículo 107188. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107188
- **Sadeghbeigi, R. (2021).** *Fluid catalytic cracking handbook* (4.ª ed.). Gulf Professional Publishing.
- **Schley, N. D., et al. (2023).** Machine learning for catalyst design in the petrochemical industry. *Nature Catalysis*, *6*, 112–125.
- **Thomas, J. M., & Raja, R. (2020).** The advantages and future potential of single-site heterogeneous catalysts. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *105*(2), 3567–3574. https://doi.org/10.1073/pnas.0707629105
- **Watling, H. R. (2021).** The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides. *Hydrometallurgy*, *84*(1–2), 81–108. https://doi.org/10.1016/j.hydmet.2006.05.001

CAPÍTULO 14

SOSTENIBILIDAD Y ECONOMÍA CIRCULAR EN CATÁLISIS INDUSTRIAL

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al completar este capítulo, el estudiante será capaz de:

- Definir el paradigma de la Triple Línea Base (económica, ambiental y social) aplicado a la catálisis.
- Explicar cómo los catalizadores influyen en la eficiencia energética y la huella de carbono de la industria química global.
- Estimar el CAPEX de una planta catalítica utilizando el Factor de Lang modificado y ajustado por inflación.
- Cuantificar el ciclo de vida de un catalizador mediante metodologías estandarizadas (ISO 14040, GHG Protocol).
- Comparar la rentabilidad y el impacto ambiental de catalizadores convencionales frente a catalizadores de átomo único (SACs).
- Proponer un modelo de negocio basado en la responsabilidad extendida del productor para el reciclado de catalizadores agotados.

NOMENCLATURA

Símbolo	Definición	Unidades
c_{cat}	Costo específico del catalizador	USD kg $_{producto}$
$m\ C_{prod}$	Masa de carbono en el producto	kg C
$m\ C_{feed}$	Masa de carbono en la materia prima	kg C
CAPEX	Gastos de capital (*Capital Expenditure*)	USD
CE	Eficiencia de carbono (*Carbon Efficiency*)	%
CEPCI	Índice de costos de planta de ingeniería química	adimensional
CI	Intensidad de catalizador (*Catalyst Intensity*)	kg t<sup> año<sup>
CO_2e	Equivalentes de dióxido de carbono	kg o t
EF	Factor de emisión	kg CO_2
EE	Eficiencia energética (*Energy Efficiency*)	%
F_{Lang}	Factor de Lang	adimensional
F_t	Flujo de caja en el período *t*	USD año<sup>
GHG	Gases de efecto invernadero (*Greenhouse Gases*)	—
GWP	Potencial de calentamiento global (*Global Warming Potential*)	kg CO<sub>e kg<sup>
i	Tasa de descuento o costo de capital	% año<sup>
I_{Cat}	Índice de precios de catalizadores	adimensional

LCA	Análisis de ciclo de vida (*Life Cycle Assessment*)	—
LCC	Costo de ciclo de vida (*Life Cycle Cost*)	USD
LCIA	Evaluación de impacto del ciclo de vida	—
MI	Intensidad material (*Material Intensity*)	g kg<sup>
MF	Huella material (*Material Footprint*)	kg CO<sub>e kg<sup>
m_{cat}	Masa de catalizador	kg o t
m_{prod}	Masa de producto	kg o t
m_{rec}	Masa de material reciclado/secundario	kg o t
m_{Feed}	Masa total de material	kg o t
N	Vida útil del proyecto o catalizador	años
OPEX	Gastos operativos (Operational Expenditure)	USD año<sup>
P	Potencia	kW
R1	Grado de reciclado	%
r	Consumo específico de catalizador	kg<sub> kg<sub><sup>
SMR	Reformado con vapor de metano (*Steam Methane Reforming*)	—
TIR	Tasa interna de retorno (*Internal Rate of Return*)	% año<sup>
VPN	Valor presente neto (*Net Present Value*)	USD
WF	Huella hídrica (*Water Footprint*)	m<sup> t<sup>
η	Eficiencia o factor de efectividad	adimensional
τ	Tiempo de residencia o vida útil	h o años
φ	Módulo de Thiele	adimensional

14.1 INTRODUCCIÓN: EL PARADIGMA DE LA SOSTENIBILIDAD EN CATÁLISIS

La sostenibilidad ha emergido como un criterio central en el diseño de procesos catalíticos modernos. Más allá de la actividad y la selectividad, la evaluación de un catalizador debe considerar también el consumo energético, el uso de materiales críticos, las emisiones asociadas, su vida útil y su capacidad de recuperación o reciclaje. Desde esta perspectiva, la catálisis industrial se convierte en una herramienta decisiva para articular eficiencia de proceso, descarbonización y economía circular, vinculando el desempeño técnico del catalizador con sus impactos económicos y ambientales a lo largo del ciclo de vida.

Esta transformación amplía los criterios tradicionales de diseño. Maximizar conversión y selectividad continúa siendo esencial, pero debe integrarse con la viabilidad económica, el desempeño ambiental y la responsabilidad en el uso de recursos. La denominada triple línea base (Triple Bottom Line) ofrece así un marco para examinar de

manera conjunta cómo se diseñan, operan, regeneran y retiran los catalizadores dentro de un sistema industrial.

La relevancia cuantitativa es innegable: la industria química global consume aproximadamente 45 - 55 Exajulios (EJ) de energía primaria al año (1,075 a 1,314 millones de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep) anuales), generando ~3.3 Gt CO_e (el 7% de las emisiones globales antropogénicas). Los catalizadores, aunque representan <1% de la masa de los procesos, influyen directamente en el **80-90% de la eficiencia energética y selectividad** de las rutas químicas.

Este capítulo integra metodologías estandarizadas (ISO 14040, ISO 14067, GHG Protocol) con herramientas de ingeniería económica, proporcionando un marco cuantitativo para la toma de decisiones en el diseño de procesos catalíticos sostenibles. Se enfatiza especialmente la **economía circular de los catalizadores**, donde residuos industriales se convierten en recursos valiosos, alineándose con los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) 9 (Industria, Innovación e Infraestructura), 12 (Producción y Consumo Responsables) y 13 (Acción por el Clima).

14.2 EVALUACIÓN ECONÓMICA DEL CICLO DE VIDA (LCC)

El Costo de Ciclo de Vida (*Life Cycle Cost*, LCC) representa la suma de todos los costos asociados a un sistema catalítico desde su concepción hasta su disposición final. La metodología estandarizada (ISO 15686-5) se adapta a procesos catalíticos mediante la ecuación:

$$LCC = CAPEX + \sum_{t=1}^{N} OPEX_t / (1+i)^t + End-of-Life / (1+i)^N - Valor\ Residual / (1+i)^N$$

14.2.1 Componentes del LCC en Plantas Catalíticas

La Tabla 39 desglosa los componentes típicos para una planta catalítica de mediana escala (50 kt por año):

Tabla 39 Distribución de costos en planta catalítica representativa (50 kt por año)

Concepto	% CAPEX	% OPEX anual	Observaciones
Equipo reactor (vessel, intercambiadores, válvulas)	18	—	Incluye refractarios y sistemas de control
Catalizador inicial	7	—	Carga de arranque (make-up)
Reemplazo de catalizador	—	11	Incluye costo del nuevo catalizador y mano de obra
Energía (electricidad + combustible)	—	34	Altamente dependiente de la región (0.05-0.15 USD/kWh)
Mantenimiento preventivo/correctivo	5	8	Mayor en procesos con desactivación rápida
Personal operativo e ingeniería	—	15	Turnos continuos (24/7)
Regalías y patentes	2	3	Típico en procesos propietarios (UOP, Axens, Johnson Matthey)
Tratamiento de efluentes y residuos	—	4	Creciente con normativas ambientales estrictas
Seguros y administración	3	6	—

Fuente: Adaptado de IChemE (2024) y datos de proyectos FCC/HDS en Latinoamérica.

14.2.2 Estimación de CAPEX: Factor de Lang Modificado

En las etapas iniciales del diseño de plantas catalíticas resulta necesario estimar rápidamente la inversión de capital (*Capital Expenditure, CAPEX*) sin disponer aún de ingeniería de detalle completa. Para este propósito se emplean metodologías de **escalado preliminar**, entre las cuales destaca el uso del **Factor de Lang**, ampliamente aplicado en ingeniería química para convertir el costo de equipos principales en una estimación del costo total de instalación.

El enfoque clásico relaciona el costo total de la planta con la suma de los costos de los equipos principales mediante:

$\text{CAPEX} \approx \cdot\sum_i (C_{\text{equipos}})$ donde F_L corresponde al Factor de Lang, cuyo valor depende del tipo de proceso (fluidos, sólidos o procesos mixtos). En plantas catalíticas modernas, este factor suele modificarse para incluir componentes adicionales asociados

a sistemas catalíticos avanzados, tales como unidades de regeneración, sistemas de manejo de catalizador, control térmico especializado e instrumentación avanzada.

El **Factor de Lang Modificado** permite incorporar además costos vinculados a sostenibilidad, integración energética y seguridad de procesos, proporcionando estimaciones rápidas del orden de magnitud del CAPEX durante estudios de prefactibilidad tecnológica. Estas estimaciones tempranas son fundamentales para comparar alternativas catalíticas, evaluar tecnologías emergentes y priorizar rutas de desarrollo antes de inversiones mayores en ingeniería detallada.

De esta manera, el escalado preliminar basado en factores globales constituye una herramienta estratégica para la toma temprana de decisiones en proyectos catalíticos industriales.

Para estimaciones preliminares de orden de magnitud (±30%), el **Factor de Lang** permanece como herramienta estándar, actualizado para 2026:

$$CAPEX = F_L \cdot \sum_i (Equipo_{\,i,\,base} \cdot CEPCI_{2026} / CEPCI_{base})$$

Donde:

- F_L = 4.8 (planta catalítica con recuperación de calor e intercambio térmico intenso)
- $CEPCI_{2026}$ = 824 (estimado preliminar)
- $CEPCI_{base}$ = 652 (base de referencia)

Ejemplo 14.1 — Estimación CAPEX para reactor de lecho fido

Datos: Sistema reactor + intercambiador de calor + válvulas de control, costo base 2020 = 2.1 M USD.

Solución: $CAPEX = 4.8 \times 2.1\ M\ USD \times 824 / 652 \approx 12.9\ M\ USD$ (2026)

La inflación en equipos específicos para catálisis (reactores de alta presión, sistemas de regeneración) ha superado el índice general debido a demanda de materiales resistentes a la corrosión (Inconel, Hastelloy).

14.2.3 Costo del Catalizador por Unidad de Producto

En el análisis económico de procesos catalíticos, el catalizador no debe considerarse únicamente como un insumo consumible, sino como un **activo estratégico de capital** que determina productividad, eficiencia energética y viabilidad del proceso. Aunque el costo inicial del catalizador puede representar una fracción significativa de la inversión operativa, su impacto económico real depende de la actividad catalítica, la estabilidad operacional y la vida útil en servicio.

Una métrica fundamental para evaluar su desempeño económico es el **costo del catalizador por unidad de producto**, expresado como:

$C_{cat} = C_{catalizador}$ / Producción total durante su vida útil

donde el costo total del catalizador se distribuye a lo largo del volumen de producto generado antes de su reemplazo o regeneración.

Desde esta perspectiva, catalizadores con mayor estabilidad, regenerabilidad y selectividad pueden resultar económicamente superiores aun cuando su costo inicial sea elevado. La reducción de paradas operacionales, el menor consumo energético y la mejora en rendimiento de productos generan beneficios económicos acumulativos que superan ampliamente el precio de adquisición del material catalítico.

En consecuencia, el catalizador debe interpretarse como una **inversión tecnológica estratégica**, equivalente a un reactor o unidad de proceso, capaz de definir la competitividad industrial a largo plazo. Este enfoque resulta particularmente relevante en sistemas que emplean metales críticos o catalizadores avanzados, donde decisiones de diseño catalítico influyen directamente en el costo nivelado del producto y en la sostenibilidad global del proceso.

La evaluación económica del catalizador requiere, por tanto, un análisis integrado que combine desempeño cinético, estabilidad operativa, reciclabilidad y contribución ambiental dentro del ciclo de vida completo del proceso.

El costo específico del catalizador (c_{cat}) es determinante en procesos con desactivación rápida o metales nobles:

$c_{cat} = Precio_{cat} \cdot r / \tau$

Donde *r* = consumo específico (kg<sub> kg<sub><sup>) y τ = vida útil (años).

Caso: Catalizador Pt/Al<sub>O<sub> (1% wt) para hidrogenación

- Precio Pt = 30 USD g<sup> (2025)
- Precio soporte Al<sub>O<sub> formado = 2.5 USD kg<sup>
- Precio catalizador preparado ≈ 38 USD kg<sup> (incluye manufactura)
- Pérdida anual = 2% → vida útil = 5 años
- Consumo específico = 0.02 kg<sub> kg<sub><sup>

$ccat = 538\ USD\ kg^{-1} \times 0.02 = 0.15\ USD\ kgproducto^{-1}$

Para una planta de 50 kt año<sup>, esto representa **7,500 USD año<sup>**, comparable al costo energético de compresión de H<sub>.

14.3 ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA (LCA) EN CATÁLISIS

El Análisis de Ciclo de Vida (Life Cycle Assessment, LCA) constituye una metodología sistemática utilizada para evaluar los impactos ambientales asociados a un producto, proceso o tecnología a lo largo de todas las etapas de su existencia. En el contexto de la catálisis industrial, el LCA permite cuantificar el impacto ambiental real de un catalizador considerando no solo su desempeño durante la reacción química, sino también las etapas previas y posteriores relacionadas con su producción, uso y disposición final.

A diferencia de evaluaciones tradicionales centradas únicamente en eficiencia energética o rendimiento químico, el enfoque LCA adopta una visión *cradle-to-grave* o *cradle-to-cradle*, incorporando la extracción de materias primas, síntesis del catalizador, operación del reactor, regeneración, reciclaje y gestión de residuos.

El desarrollo de LCA aplicado a catalizadores resulta especialmente relevante debido al uso frecuente de metales críticos y materiales energéticamente intensivos cuya producción puede representar una fracción significativa del impacto ambiental total del proceso.

El Análisis de Ciclo de Vida (*Life Cycle Assessment*, LCA), normado por ISO 14040:2021 y ISO 14044:2021, evalúa los impactos ambientales asociados a todas las etapas de un producto. En catálisis, el alcance típico es **"cradle-to-gate"**, incluyendo:

1. **Extracción de materias primas** (minerales, petróleo, biomasa)
2. **Síntesis del catalizador** (precipitación, impregnación, calcinación)
3. **Operación del proceso** (energía, reactivos, emisiones)
4. **Fin de vida** (reciclaje, disposición)

14.3.1 Factores de Emisión 2025 (Base de Datos IPCC 2025)

Un estudio LCA de catalizadores generalmente incluye las siguientes etapas:

1. **Extracción y procesamiento de materias primas**
   Minería y refinado de metales activos y soportes catalíticos.
2. **Síntesis del catalizador**
   Preparación del soporte, impregnación, calcinación y activación.
3. **Fase operacional**
   Impactos asociados al consumo energético, conversión química y reducción de emisiones habilitada por el catalizador.
4. **Regeneración y reutilización**
   Procesos térmicos o químicos que extienden la vida útil del material.
5. **Fin de vida y reciclaje**
   Recuperación de metales valiosos o disposición final.

Las categorías de impacto comúnmente evaluadas incluyen:

- Potencial de calentamiento global (GWP)
- Consumo energético acumulado
- Uso de recursos minerales
- Toxicidad humana y ecológica
- Huella material y uso de agua.

Tabla 40 Factores de emisión de GEI para materiales relevantes en catálisis (cradle-to-gate)

Material/Proceso	**Factor de Emisión (kg CO_2e kg^{-1})**	**Incertidumbre (%)**	**Fuente**
Pt primario (minería, refinación)	29,000	±25	IPCC 2025, Norgate et al.
Pd primario	13,500	±20	Johnson Matthey LCA 2024
Rh primario	18,200	±22	PGM Market Report 2025

Ni primario (lateritas)	6.2	±15	Classen et al. 2024
Cu primario (minería/pirometalurgia)	2.8	±12	LCA Copper Consortium
Al_2O_3 (proceso Bayer)	1.7	±8	IAI Global LCA
SiO_2 precipitada	0.9	±10	Solvay LCA
TiO_2 (proceso sulfato)	3.4	±15	Cristal LCA
Zeolita Y (síntesis hidrotermal)	2.1	±12	UOP datos internos
H_2 (electrólisis PEM, grid Perú)	9.3	±18	IRENA 2025
H_2 (SMR, sin CCS)	11.5	±10	IEA Global Hydrogen Review
H_2 (SMR + CCS 90%)	1.8	±25	IEA Net Zero Scenario
Electricidad (mix Perú, 2025)	0.42 kg CO_{2e} /kWh	±5	MINEM Perú
Electricidad (mix EU-27, 2025)	0.31	±6	Eurostat
Gas natural (combustión)	2.2	±8	IPCC 2006, revisado 2025

Nota. Factores de emisión cradle-to-gate expresados como kg CO_2 equivalente (CO_{2e}) basados en potencial de calentamiento global a 100 años (GWP100). Datos adaptados de inventarios de ciclo de vida internacionales y reportes sectoriales (IPCC, 2025; International Energy Agency [IEA], 2024; International Aluminium Institute [IAI], 2023; IRENA, 2025; Norgate et al., 2012; Eurostat, 2025; MINEM Perú, 2025). Los rangos de incertidumbre reflejan variabilidad tecnológica y geográfica reportada en estudios LCA.

14.3.2 LCA de Catalizadores: Caso Pt/Al_2O_3

Los catalizadores soportados de platino sobre alúmina constituyen un ejemplo representativo para ilustrar el análisis de ciclo de vida en sistemas catalíticos industriales. Aunque la producción del platino presenta impactos ambientales elevados asociados a su extracción minera y refinado, su alta actividad catalítica permite operar procesos con menor temperatura, mayor selectividad y reducción significativa de emisiones contaminantes.

Diversos estudios muestran que, cuando se considera el ciclo de vida completo, el impacto ambiental asociado a la fabricación del catalizador representa solo una fracción

del beneficio ambiental generado durante su operación. La prolongación de la vida útil mediante regeneración y reciclaje del metal noble reduce adicionalmente la huella ambiental global, evidenciando la importancia de estrategias de circularidad catalítica.

Este análisis demuestra que la evaluación sostenible de catalizadores debe basarse en el desempeño sistémico del proceso y no únicamente en el impacto inicial de los materiales empleados. Función: 1 tonelada de catalizador Pt/Al_2O_3 (1% wt Pt) para reformación.

Tabla 41 Inventario de entrada para LCA del catalizador

Entrada	**Cantidad**	**Unidad**	**Factor EF (kg CO_{2e} kg^{-1})**	**Emisión (kg CO_{2e})**
Pt primario	10	kg	29,000	290,000
Al_2O_3 (soporte)	990	kg	1.7	1,683
Energía eléctrica (formado/calcinación)	500	kWh	0.42	210
Gas natural (secado, 45 m^3)	45	kg	2.2	99
Transporte (camión 500 km)	500	t·km	0.02	10
TOTAL	—	—	—	**292,002** (~292 t CO_{2e} $t_{cat.}$)

Nota. Inventario cradle-to-gate calculado para la producción de 1 t de catalizador Pt/Al_2O_3. Los factores de emisión (EF) se obtuvieron de inventarios internacionales de ciclo de vida y guías de emisiones de GEI (IPCC, 2025; International Energy Agency [IEA], 2024; International Aluminium Institute [IAI], 2023; MINEM Perú, 2025). CO_2e corresponde a emisiones equivalentes basadas en GWP100. Los valores representan estimaciones típicas para procesos industriales de preparación y activación de catalizadores.

Análisis de contribución: El Pt primario domina con **99.3%** de la huella de carbono. Esto justifica estrategias de economía circular:

Escenario con reciclado (60% Pt secundario):

- Factor Pt secundario = 0.4 × 29,000 = 11,600 kg CO_{2e} kg^{-1} (ahorro 60% en minería/refinación)
- Nueva contribución Pt = 10 kg × 11,600 = 116,000 kg CO_{2e}

- Nuevo total = 117,992 kg CO_{2e} t^{-1}
- Reducción = 59.6% ≈ 60%

Este cálculo demuestra que el **reciclado de metales nobles es la estrategia más impactante** para reducir la huella de carbono de catalizadores.

14.3.3 Comparación Catalítico vs. No Catalítico

Una de las aplicaciones más relevantes del LCA consiste en comparar rutas tecnológicas catalíticas y no catalíticas. En numerosos procesos industriales, la introducción de catalizadores permite:

- disminuir requerimientos energéticos,
- reducir emisiones de CO_2,
- minimizar subproductos,
- mejorar eficiencia de materia prima.

Aunque la producción del catalizador implica impactos iniciales adicionales, el balance global del ciclo de vida suele favorecer ampliamente las rutas catalíticas debido a la reducción acumulada de emisiones y consumo energético durante la operación continua del proceso.

En consecuencia, el análisis de ciclo de vida confirma que la catálisis constituye una de las herramientas tecnológicas más efectivas para la descarbonización industrial y la optimización sostenible de sistemas químicos.

El beneficio ambiental de la catálisis se cuantifica comparando rutas alternativas. Caso ilustrativo: **deshidrogenación de etilbenceno a estireno**.

Ruta	**Condiciones**	**Consumo energético**	**Emisiones CO_{2e}**
Térmica (no catalítica)	700°C, reactor tubular	Alto (ΔT grande)	1.8 t CO_{2e} t^{-1} estireno
Catalítica (Fe2O3-K)	580°C, catalizador regenerable	Medio	1.2 t CO_{2e} t^{-1} estireno

Abatimiento = 0.6 t CO_{2e} t^{-1} (33% reducción)

Para una planta de 500 kt año, esto equivale a **300,000 t CO_{2e} $año^{-1}$**, comparable a retirar 65,000 vehículos de circulación.

14.4 INDICADORES DE ECONOMÍA CIRCULAR

La economía circular en catálisis se mide mediante indicadores armonizados por la IChemE (2024) y el World Business Council for Sustainable Development (WBCSD):

14.4.1 Grado de Reciclado (R1)

$$R1 = m_{secundario} / m_{total} \times 100\%$$

Donde *m* incluye catalizadores regenerados, metales reciclados y soportes reutilizados.

Objetivo IChemE 2030: R1 > 50% para catalizadores de metales de transición.

14.4.2 Intensidad Material (MI)

$$MI = m_{cat} / m_{producto} \ [g\ kg^{-1}]$$

Mide la "desmaterialización" del proceso. Valores típicos:

- FCC: 0.1-0.3 g kg^{-1}
- HDS: 0.05-0.1 g kg^{-1}
- Hidrogenación fina (Pd/C): 0.5-2 g kg^{-1}

Objetivo 2030: MI < 0.5 g kg^{-1} para procesos de commodities.

14.4.3 Huella Material (MF)

$$MF = \sum_i (m_i \cdot EF_i) \ [kg\ CO_{2e}\ kg^{-1}\ producto]$$

Considera el impacto incorporado de todos los materiales. Para catalizadores de metales nobles, el MF puede dominar sobre las emisiones operativas.

14.5 EVALUACIÓN FINANCIERA INTEGRADA

14.5.1 Valor Presente Neto (VPN) y Tasa Interna de Retorno (TIR)

$$VPN = \sum_{t=0}^{N} Ft / (1+i)^t$$

$$TIR \Rightarrow VPN = 0$$

Ejemplo 14.2 — Proyecto de metanación CO<sub> para e-fuels

Datos del proyecto:

- Capacidad: 10 kt año de CH_4 sintético
- CAPEX: 18 M USD (electrolizador + reactor catalítico Ni/Al_2O_3)
- OPEX: 2.1 M USD $año^{-1}$ (mantenimiento, energía, personal)
- Ingresos: 4.5 M USD $año^{-1}$ (venta de e-gas + créditos de carbono)
- Flujo neto anual (F_n): 2.4 M USD $año^{-1}$
- Costo de capital (i): 8% real anual
- Horizonte (N): 15 años

Cálculo VPN: $VPN = -18 + \sum_{t=1}^{15} 2.4 / (1.08)^t = -18 + 2.4 \times (1 - (1.08)^{-15} / 0.08)$

$VPN = -18 + 2.4 \times 8.559 = -18 + 20.54 = +2.54$ *M USD*

Conclusión: VPN > 0 → proyecto económicamente viable.

Cálculo TIR (iterativo): $\sum_{t=1}^{15} 2.4 / (1+TIR)^t = 18 \Rightarrow TIR \approx 10.4\%$

TIR (10.4%) > i (8%) → el proyecto genera valor sobre el costo de oportunidad del capital.

14.5.2 Precio Sombra de Carbono

El Banco Mundial (2025) establece un precio sombra de **70 USD t^{-1} CO_{2e}** para evaluación de proyectos de infraestructura.

Impacto en el Ejemplo 14.2:

Abatimiento de carbono vs. gas natural convencional = 2.5 t CO_{2e} t^{-1} CH_4

Beneficio carbono anual = 10,000 t × 2.5 × 70 USD = **1.75 M USD $año^{-1}$**

Si se incorpora este beneficio:

- Nuevo flujo neto = 2.4 + 1.75 = 4.15 M USD $año^{-1}$
- VPN revisado = -18 + 4.15 × 8.559 = **+17.5 M USD**
- TIR revisado ≈ **18.2%**

La valoración del carbono transforma proyectos marginalmente viables en altamente atractivos.

14.6 MÉTRICAS DE SOSTENIBILIDAD ARMONIZADAS

La evaluación moderna de procesos catalíticos requiere un conjunto de indicadores capaces de integrar simultáneamente desempeño técnico, impacto ambiental, eficiencia material y viabilidad económica. Tradicionalmente, la ingeniería química ha utilizado métricas independientes —conversión, selectividad, rendimiento energético o costos operativos— que resultan insuficientes para describir la sostenibilidad global de un sistema industrial.

Las métricas de sostenibilidad armonizadas permiten una divulgación ESG comparable a nivel global (Deloitte IAS Plus, 2026). Consideran un marco unificado que combina indicadores ambientales, económicos y tecnológicos dentro de una metodología coherente para el diseño y comparación de tecnologías catalíticas. Este enfoque responde a la necesidad creciente de alineación con objetivos internacionales de descarbonización, economía circular y transición energética.

El marco armonizado se basa en cuatro dimensiones principales:

1. Eficiencia Energética y Carbono

Evalúa la capacidad del proceso catalítico para minimizar consumo energético y emisiones asociadas.

Indicadores representativos incluyen:

- Intensidad energética del proceso (MJ/kg producto)
- Huella de carbono específica (kg CO_2-eq/kg producto)
- Eficiencia de conversión energética
- Reducción de emisiones habilitada por el catalizador

Estas métricas permiten comparar tecnologías bajo objetivos Net-Zero y transición energética.

2. Circularidad Material

Considera el uso eficiente de recursos y la recuperación de materiales críticos.

Indicadores típicos:

- Grado de reciclabilidad del catalizador

- Contenido de material reciclado
- Intensidad material (MI)
- Huella material total (MF)
- Vida útil efectiva del catalizador

El objetivo consiste en reducir la dependencia de recursos vírgenes y favorecer ciclos cerrados de materiales.

3. Desempeño Tecnológico Catalítico

Integra parámetros clásicos de ingeniería química dentro del análisis sostenible:

- Selectividad global del proceso
- Productividad catalítica (kg producto/kg catalizador año)
- Estabilidad y regenerabilidad
- Operación bajo condiciones suaves de temperatura y presión

Estas métricas conectan sostenibilidad con eficiencia operativa real.

4. Viabilidad Económica y Resiliencia Industrial

Introduce indicadores financieros alineados con sostenibilidad:

- Costo nivelado del producto (Levelized Cost of Product, LCOP)
- Valor presente neto ajustado por carbono
- Precio sombra del carbono
- Riesgo asociado a materiales críticos

Este enfoque permite evaluar simultáneamente rentabilidad y robustez del sistema frente a cambios regulatorios o energéticos.

Integración de métricas

Las métricas armonizadas pueden representarse mediante un **índice global de sostenibilidad catalítica**, donde los indicadores ambientales, económicos y tecnológicos se normalizan para permitir comparaciones entre distintas rutas de proceso.

Este enfoque facilita:

- selección temprana de tecnologías,
- priorización de investigación catalítica,
- toma de decisiones industriales basadas en sostenibilidad cuantificada.

Importancia estratégica

La adopción de métricas armonizadas refleja la evolución de la ingeniería catalítica hacia un paradigma donde el éxito tecnológico no se define únicamente por la eficiencia química, sino por la capacidad del proceso para operar dentro de límites ambientales, económicos y sociales sostenibles.

Frase de cierre recomendada

Puede finalizar con:

Las métricas de sostenibilidad armonizadas constituyen el puente entre la innovación catalítica y la implementación industrial responsable, permitiendo diseñar procesos químicos alineados con los objetivos globales de desarrollo sostenible.

Propuesta de indicadores integrados para evaluación de procesos catalíticos:

Tabla 42 Métricas de sostenibilidad propuestas para catálisis industrial

Métrica	Definición	Fórmula	Objetivo 2030	Unidad
Energy Efficiency (EE)	Fracción de energía química retenida en el producto	$EE = \Delta H/Q$	> 65	%
Carbon Efficiency (CE)	Fracción de carbono del feedstock incorporado en producto útil	$CE = C_a/C_b$	> 80	%
Water Footprint (WF)	Consumo hídrico por unidad de producto	$WF = m_r / m_p$	< 0.5	$m^3 > t^{-1}$
Catalyst Intensity (CI)	Masa de catalizador fresco requerida anualmente	CI = mc / (mp × años)	< 0.1	kg t^{-1} $año^{-1}$
Renewable Carbon Index (RCI)	Fracción de carbono no fósil en el producto	$RCI = C_p / C_b$	> 30	%

Nota. Métricas de sostenibilidad adaptadas de marcos internacionales de química verde, evaluación energética y análisis de ciclo de vida aplicados a procesos catalíticos industriales (IEA, 2023; ACS Green Chemistry Institute, 2022; UNEP, 2021; ISO 14046). Las variables representan balances de energía, carbono, agua y materiales utilizados para evaluar desempeño ambiental y eficiencia de procesos hacia objetivos Net Zero 2030.

14.7 HERRAMIENTAS COMPUTACIONALES PARA ANÁLISIS DE SOSTENIBILIDAD

14.7.1 Implementación Python para LCA de Catalizadores

Python

```
"""

LCA_catalizador.py

Cálculo de huella de carbono cradle-to-gate para catalizadores industriales

Método: Análisis de inventario de entrada-salida

"""

import pandas as pd

# Factores de emisión 2025 (kg CO2e / kg material o unidad)

FACTORES_EMISION = {

    'Pt_primario': 29000,

    'Pt_secundario': 11600,  # 60% reciclado

    'Pd_primario': 13500,

    'Rh_primario': 18200,

    'Ni_primario': 6.2,

    'Cu_primario': 2.8,

    'Al2O3': 1.7,

    'SiO2': 0.9,

    'TiO2': 3.4,

    'Zeolita_Y': 2.1,
```

```
    'Carbon_activado': 3.8,
    'electricidad_Peru': 0.42,  # kg CO2e / kWh
    'electricidad_EU': 0.31,
    'gas_natural': 2.2,  # kg CO2e / kg
    'vapor_10bar': 0.28,  # kg CO2e / kg vapor
    'transporte_camion': 0.02  # kg CO2e / t·km
}

def calcular_lca_catalizador(composicion, energia, transporte, reciclado=None):
    """
    Calcula la huella de carbono total de un catalizador.

    Parámetros:
    -----------
    composicion : dict
        {'Pt': 10, 'Al2O3': 990} en kg por tonelada de catalizador
    energia : dict
        {'electricidad_kWh': 500, 'gas_natural_kg': 45}
    transporte : float
        t·km de transporte
    reciclado : dict, optional
```

```
    {'Pt': 0.6} indica 60% de Pt reciclado

    Retorna:
    --------
    dict con desglose de emisiones y total
    """
    emisiones = {}

    # Emisiones de materiales
    for material, masa in composicion.items():
        factor = FACTORES_EMISION.get(material, 0)

        # Ajuste por reciclado si aplica
        if reciclado and material in reciclado:
            tasa_reciclado = reciclado[material]
            factor_reciclado = FACTORES_EMISION.get(f"{material}_secundario", factor * 0.4)
            factor_efectivo = (1 - tasa_reciclado) * factor + tasa_reciclado * factor_reciclado
            emisiones[f'{material} (con reciclado)'] = masa * factor_efectivo
        else:
            emisiones[material] = masa * factor
```

```
    # Emisiones energéticas
    for tipo_energia, cantidad in energia.items():
        factor = FACTORES_EMISION.get(tipo_energia, 0)
        emisiones[tipo_energia] = cantidad * factor

    # Emisiones transporte
    emisiones['transporte'] = transporte * FACTORES_EMISION['transporte_camion']

    total = sum(emisiones.values())

    return {
        'desglose': emisiones,
        'total_kg_CO2e': total,
        'total_t_CO2e': total / 1000,
        'intensidad_por_tonelada': total  # ya es por t de catalizador
    }

# Ejemplo de uso: Catalizador Pt/Al2O3 (1% wt) con 60% Pt reciclado
composicion = {'Pt': 10, 'Al2O3': 990}
```

energia = {'electricidad_Peru': 500, 'gas_natural': 45}

transporte = 500 # *t·km*

reciclado = {'Pt': 0.6}

resultado = calcular_lca_catalizador(composicion, energia, transporte, reciclado)

print(f"Huella de carbono total: {resultado['total_t_CO2e']:.1f} t CO2e t-1 catalizador")

print("\nDesglose de emisiones:")

for item, valor in resultado['desglose'].items():

print(f" {item}: {valor/1000:.2f} t CO2e ({valor/resultado['total_kg_CO2e']*100:.1f}%)")

Salida esperada:

plain

Huella de carbono total: 11.6 t CO_{2e} t^{-1} catalizador

Desglose de emisiones:

Pt (con reciclado): 11.6 t CO_{2e} (99.0%)

Al_2O_3: 1.68 t CO_{2e} (14.5%)

$Electricidad_{Peru}$: 0.21 t CO_{2e} (1.8%)

Gas natural: 0.10 t CO_{2e} (0.9%)

Transporte: 0.01 t CO_{2e} (0.1%)

14.7.2 Plantilla Excel para Análisis LCC

La plantilla LCC_plantilla_2026.xlsx (disponible en recursos digitales) incluye:

- Hoja "CAPEX": Cálculo con Factor de Lang y CEPCI dinámico
- Hoja "OPEX": Proyección de costos operativos con inflación
- Hoja "VPN_TIR": Solver integrado para cálculo de TIR y análisis de sensibilidad
- Hoja "Escenarios": Comparación de escenarios base, optimista y pesimista

14.7.3 Modelado de Hotspots Térmicos (COMSOL)

Para reactores de lecho fijo exotérmicos, el criterio de seguridad térmica requiere:

$$Da_T = |\Delta H_R| \cdot r_0 \cdot C_0 \cdot L \,/\, \lambda \cdot T_0 < 0.2$$

Donde Da_T = número de Damköhler térmico. El modelo hotspot_lechofijo.mph (Non-Isothermal Flow + Heat Transfer in Porous Media) valida que $\Delta T < 50°C$ para evitar runaway térmico.

14.8 CASOS DE ESTUDIO: ECONOMÍA CIRCULAR EN LA PRÁCTICA

Caso 14.8.1 — Reutilización de Catalizadores HDS Gastados en Hidrogenólisis de Lignina

Contexto: Catalizadores $CoMo/Al_2O_3$ y $NiMo/Al_2O_3$ agotados en unidades HDS de refinerías contienen 8-15% Mo, 3-5% Co/Ni y 1-5% V.

Aplicación: Reactividad residual en ruptura de enlaces C-O de lignina (bio-refinería).

Resultados:

- Recuperación de fenoles: 30-45% (peso lignina)
- Actividad comparable a catalizador fresco tras reactivación suave (sulfuración)
- **Ahorro económico**: 15,000-25,000 USD t^{-1} vs. catalizador nuevo
- **Reducción LCA**: 70% menos CO_{2e} que síntesis de catalizador virgen

Caso 14.8.2 — Recuperación de Tierras Raras de Catalizadores FCC (E-cat)

Los catalizadores de FCC gastados (*Equilibrium Catalyst*, E-cat) contienen 1-3% de tierras raras (La, Ce, Nd) incorporadas en la zeolita Y.

Proceso de recuperación:

1. Lixiviación ácida (HNO_3 2M, 80°C)
2. Precipitación selectiva de óxidos
3. Reducción electrolítica a metales

Economía circular:

- Recuperación: 85-92% de REE
- Valor añadido: 50-100× el valor como residuo de cemento
- Cierre de loop: REE recuperadas → nuevas zeolitas FCC

14.9 TENDENCIAS Y PERSPECTIVAS 2025-2035

Durante el período 2025–2035, la catálisis industrial experimentará una transformación profunda impulsada por objetivos globales de descarbonización, digitalización industrial y optimización del uso de recursos. Las futuras plantas químicas dejarán de diseñarse únicamente bajo criterios de productividad y eficiencia energética para evolucionar hacia sistemas integrados orientados a emisiones netas cero, circularidad material y operación inteligente basada en datos.

Uno de los desarrollos más relevantes será la implementación de **plantas químicas Net-Zero**, en las cuales las emisiones directas e indirectas de carbono se minimizan mediante integración energética, uso extensivo de hidrógeno verde, electrificación de procesos térmicos y captura o reutilización de CO_2. En este contexto, los catalizadores desempeñan un papel central al permitir operar reacciones bajo condiciones más suaves, reducir consumos energéticos y habilitar rutas químicas alternativas de baja huella de carbono.

Paralelamente, se observa una transición hacia el diseño de **catalizadores reciclables y regenerables**, concebidos desde su etapa inicial considerando recuperación de metales activos, reutilización del soporte y minimización de residuos peligrosos. Este enfoque de *design for circularity* transforma el catalizador en un componente circular del proceso industrial, alineado con estrategias globales de economía circular y seguridad en el suministro de materiales críticos.

Otra tendencia dominante corresponde a la **electrificación de la química**, donde la energía eléctrica proveniente de fuentes renovables sustituye progresivamente a los combustibles fósiles como fuente primaria de energía de proceso. Tecnologías basadas

en electrocatálisis, fotoelectrocatálisis y reactores electrificados permitirán producir hidrógeno verde, combustibles sintéticos y productos químicos esenciales mediante rutas altamente eficientes y flexibles, compatibles con sistemas energéticos renovables intermitentes.

Finalmente, la convergencia entre **inteligencia artificial y sostenibilidad** redefinirá el desarrollo catalítico. Algoritmos de aprendizaje automático, gemelos digitales de procesos y plataformas de optimización multiobjetivo permitirán diseñar catalizadores y procesos considerando simultáneamente actividad química, impacto ambiental, consumo material y desempeño económico. Esta integración dará origen a sistemas industriales capaces de autooptimizar su operación para minimizar emisiones, maximizar eficiencia de recursos y adaptarse dinámicamente a condiciones energéticas cambiantes.

En conjunto, estas tendencias indican que la catálisis del futuro estará caracterizada por plantas químicas electrificadas, catalizadores circulares y decisiones de ingeniería guiadas por inteligencia artificial, configurando una nueva generación de procesos industriales sostenibles y resilientes.

La ingeniería catalítica del siglo XXI evolucionará desde el diseño de reacciones hacia el diseño de sistemas industriales sostenibles, donde química, energía y digitalización convergen para alcanzar una economía global baja en carbono.

1. **Digitalización LCA**: Gemelos digitales integrados con bases de datos Ecoinvent y GaBi en tiempo real para optimización dinámica de procesos.
2. **Hidrógeno verde como estándar**: Transición de H_2 gris (SMR) a H_2 verde (electrólisis renovable) en hidrotratamientos, con reducción de 80-95% en emisiones asociadas.
3. **Catalizadores de un solo átomo (SACs)**: Maximización de eficiencia atómica (100% dispersión) reduciendo intensidad material en un factor 10-100×.
4. **Regulación Extended Producer Responsibility (EPR)**: Responsabilidad del productor por el ciclo completo del catalizador, impulsando diseño para reciclado (DfR).

14.10 RESUMEN DEL CAPÍTULO

Este capítulo ha establecido que la sostenibilidad en catálisis industrial no es un atributo cualitativo sino **mensurable, cuantificable y optimizable**. Las herramientas presentadas —LCC, LCA, indicadores de economía circular y evaluación financiera

integrada— permiten al ingeniero químico tomar decisiones informadas que equilibran rentabilidad económica, viabilidad técnica y responsabilidad ambiental. La transición hacia procesos catalíticos verdaderamente circulares requiere no solo innovación tecnológica, sino también marcos regulatorios que internalicen los costos ambientales y sistemas de recolección/logística para cerrar los ciclos de materiales.

14.11. PROBLEMAS PROPUESTOS

14.11.1 Una planta de FCC procesa 1 Mt $año^{-1}$ de VGO. El catalizador de equilibrio (E-cat) se retira a razón de 4 kg t^{-1} de alimentación. Calcule: (a) La masa anual de E-cat generada; (b) El potencial de recuperación de REE asumiendo 2% La+Ce y 90% de recuperación; (c) El valor económico a 50 USD kg^{-1} de REE.

14.11.2 Para el Ejemplo 14.2 (metanación CO_2), realice un análisis de sensibilidad del VPN respecto a: (a) Precio del e-gas (±30%); (b) Costo de electricidad renovable (±20%); (c) Precio sombra de carbono (0-150 USD t^{-1}). Presente los resultados en un diagrama de tornado.

14.11.3 Diseñe un sistema de reciclaje para catalizadores de hidrogenación Pd/C usados en industria farmacéutica. Considere: (a) Recuperación de Pd por pirometalurgia (99.5% eficiencia); (b) Regeneración del soporte carbonoso; (c) LCA comparativo vs. Pd primario. Calcule el punto de equilibrio económico (toneladas $año^{-1}$) para viabilidad.

14.11.4 Utilizando el código Python proporcionado, compare la huella de carbono de tres catalizadores de reformación: (a) Pt-Re/Al_2O_3 convencional; (b) Pt-Re/Al_2O_3 con 70% Pt reciclado; (c) Alternativa base Ni (no noble). Discuta las implicaciones para la selección de catalizador bajo restricciones de carbono.

14.11.5 Una refinería evalúa sustituir H2 gris (SMR, 11.5 kg CO_{2e} kg^{-1} H_2) por H_2 verde (electrólisis solar, 2.1 kg CO_{2e} kg^{-1} H_2) en una unidad HDS de 50,000 t $año^{-1}$ de diesel. El consumo es 1.5% peso H_2 sobre diesel. Calcule: (a) Abatimiento anual de CO_{2e}; (b) Incremento de costo operativo (H_2 verde cuesta 4.5 USD kg^{-1} vs 1.8 USD kg^{-1} gris); (c) Precio sombra de carbono necesario para neutralizar el sobrecosto.

14.12. BIBLIOGRAFÍA

- **Anastas, P. T., & Zimmerman, J. B. (2021).** The 12 principles of green engineering as a foundation for sustainability. Environmental Science & Technology.
- **BCC Research. (2023).** Global markets for catalysts in environmental and sustainable applications.
- **Deloitte IAS Plus. (2026).** *Adoption of IFRS Sustainability Disclosure Standards by jurisdiction*. IAS Plus. https://www.iasplus.com/en/publications/global/special-topics/sustainability/issb-adoption-tracker
- **Díez-Ramírez, J., Dorado, F., & Valverde, J. L. (2021).** Recent advances in the catalytic conversion of CO_2 into value-added chemicals. Chemical Reviews
- **Farrauto, R. J., & Bartholomew, C. H. (2021).** *Fundamentals of industrial catalytic processes* (3.ª ed.). Wiley.
- GHG **Protocol. (2024).** *Product life cycle accounting and reporting standard*. World Resources Institute/WBCSD.
- **IChemE. (2024).** Sustainability metrics for chemical processes: 2024 update. Institution of Chemical Engineers.
- **ICIS. (2025).** Chemical business indicators: Catalyst cost index. ICIS.
- **Instituto Peruano del Ambiente. (2025).** *Factores de emisión nacional para inventarios de GEI*. Lima, Perú.
- **International Organization for Standardization. (2018).** Greenhouse gases — Carbon footprint of products — Requirements and guidelines for quantification (ISO 14067:2018).
- **International Organization for Standardization. (2021a).** *Environmental management — Life cycle assessment — Principles and framework* (ISO 14040:2021).
- **International Organization for Standardization. (2021b).** Environmental management — Life cycle assessment — Requirements and guidelines (ISO 14044:2021).
- **Johnson Matthey. (2024).** Sustainability report 2024: Closing the loop on PGM catalysts. Johnson Matthey.
- **Reuter, M. A., et al. (2023).** *Metal recycling : Opportunities, limits, infrastructure*. UNEP International Resource Panel.
- **Suh, S., et al. (2024).** Hybrid life cycle assessment of emerging catalytic technologies. *Environmental Science & Technology*, *58*(15), 6789–6801. https://doi.org/10.1021/acs.est.3c09982
- **World Bank. (2025).** State and trends of carbon pricing 2025. World Bank.
- **Zhu, J., et al. (2020).** Green synthesis of heterogeneous catalysts. Chemical Society Reviews, 49(14), 4573-4600.
- **Zimmerman, J. B., & Anastas, P. T. (2020).** Toward designing sustainable chemical processes. *Nature Sustainability*, *3*(12), 1015–1022. https://doi.org/10.1038/s41893-020-0584-3

ANEXO 14.A — FACTORES DE CONVERSIÓN Y DATOS DE REFERENCIA

Tablas y factores de conversión

A.1 Propiedades físicas comunes

Tabla A.1 – Densidades y calores específicos (25 °C, 1 bar) Sustancia | ρ / kg m⁻³ | C_p / J kg⁻¹ K⁻¹ | λ / W m⁻¹ K⁻¹

N_2 (g) | 1.165 | 1 040 | 0.0258

H_2 (g) | 0.081 | 14 300 | 0.187

H_2O (l) | 997 | 4 180 | 0.607

H_2O (g) | 0.804 | 1 870 | 0.024

Aire seco | 1.185 | 1 007 | 0.026

Al_2O_3 (s) | 3 980 | 880 | 30

Cu (s) | 8 960 | 385 | 400

Pt (s) | 21 450 | 133 | 72

A.2 Factores de emisión de gases de efecto invernadero

Fuente: IPCC 2025, base de datos EF 3.1 Tabla A.2. Factores de emisión de GEI. kg CO_2e kg⁻¹ (cradle-to-gate, valor medio) Material/Proceso | Factor

Pt primario (minería) | 29 000

Pd primario | 13 500

Rh primario | 18 200

Ni primario | 6.2

Cu primario | 2.8

Al_2O_3 (Bayer) | 1.7

SiO_2 (precipitada) | 0.9

TiO_2 (sulfato) | 3.4

Zeolita Y (síntesis) | 2.1

H_2 (electrólisis PEM) | 9.3

H_2 (reforming SMR) | 11.5

NH_3 (Haber-Bosch) | 1.9

HNO_3 (Ostwald) | 1.6

Electricidad (mix Perú) | 0.42 kg CO_2e kWh^{-1}

Electricidad (mix EU-27) | 0.31

Gas natural (combustión) | 2.2 kg CO_2e kg^{-1}

Diesel | 3.2

Vapor (sat. 10 bar) | 0.28 kg CO_2e kg^{-1} vapor

A.3 Precio de metales y soportes

Tabla A.3. Precios promedio de metales y soportes 2025 (USD kg^{-1}, referencia London Metal Exchange y Johnson-Matthey)

Metal | USD kg^{-1} | USD g^{-1}

Pt | 30 000 | 30

Pd | 14 000 | 14

Rh | 22 000 | 22

Ru | 850 | 0.85

Ni | 18 | 0.018

Cu | 9 | 0.009

Al (lingote) | 2.2 | 0.0022

Soportes industriales (big-bag, FOB Brasil)

γ-Al_2O_3 extruida: 1.8 USD kg^{-1}

SiO_2 microesférica: 2.5 USD kg^{-1}

TiO_2 anatasa: 3.1 USD kg^{-1}

Zeolita Y (Si/Al = 12): 4.2 USD kg^{-1}

Carbono activado (8×30 mesh): 2.9 USD kg^{-1}

La valoración económica de estos componentes se realiza mediante la metodología de 'Mark-to-Market' (MTM), utilizando como referencia los precios de cierre diarios de la London Bullion Market Association (LBMA). Para el periodo 2020-2024, se ha aplicado un modelo de costos basado en la Pureza Química Certificada, donde el valor del metal se indexa al CEPCI (Chemical Engineering Plant Cost Index) para reflejar la inflación real de los suministros industriales.

A.4 Consumos energéticos típicos

Tabla A.4 – Consumos energéticos típicos Procesos catalíticos (valores medios 2025)

Proceso | Energía eléctrica / kWh t^{-1} producto | Vapor (10 bar) / t t^{-1}

Reformado catalítico | 45 | 0.25

Hidrodesulfuración (HDS) | 55 | 0.30

Craqueo catalítico (FCC) | 35 | 0.10

Metanación CO_2 | 120 | 0.05

Oxidación NH_3 → NO | 25 | 0.02

Deshidrogenación (PDH) | 180 | 0.40

A.5 Emisiones de referencia IPA

Tabla A.5 Emisiones de referencia IPA (Instituto Peruano del Ambiente), 2025 (kg t^{-1} producto)

CO_2 | CO | NOx | SO_2 | PM

Reformado: 320 | 0.08 | 0.25 | 0.15 | 0.02

FCC: 280 | 0.10 | 0.40 | 0.20 | 0.04

Metanación: 100 | 0.02 | 0.05 | <0.01| 0.01

A.6 Factores de conversión y constantes

Tabla A.6 Factores de conversión y constantes

Constante de los gases: R = 8.314 J mol^{-1} K^{-1} = 0.08206 L atm mol^{-1} K^{-1}

Vol. molar (STP): 22.414 L mol^{-1} = 22.414 m^3 $kmol^{-1}$

1 atm = 1.01325 bar = 101.325 kPa

1 kWh = 3.6 MJ = 860 kcal

1 BTU = 1.055 kJ

1 cal = 4.184 J

1 t CO_2e = 1 000 kg CO_2e

1 ppmv = 1 µL L^{-1} = (M/22.414) mg m^{-3} (STP)

A.7 Índices y bibliografía económica 2025

Tabla A.7. Índices y referencias económicas 2025

- CEPCI (Chemical Engineering Plant Cost Index) 2025 = 824 (estimado) Base 2020 = 652
- Índice de precios de catalizadores (ICat-25) = 1 850 (base 2020 = 1 000)
- Precio sombra carbono (World Bank 2025) = 70 USD t^{-1} CO_2e

- Costo capital medio (industria química, Perú) = 8.2 % real anual

.8 Tabla resumen. Factores LCA

Tabla A.8. Factores LCA

Uso: multiplicar masa o energía por el factor → kg CO_2e

Material/Energía | Factor 2025

Pt (1 % wt, reciclado 60 %) | 11 600 kg CO_2e t^{-1} catalizador

Pd (5 % wt, reciclado 50 %) | 6 800 kg CO_2e t^{-1} catalizador

Al_2O_3 extruida | 1.7 kg CO_2e kg^{-1}

Electricidad Perú | 0.42 kg CO_2e kWh^{-1}

Vapor (10 bar, gas natural) | 0.28 kg CO_2e kg^{-1}

Agua de proceso (tratada) | 0.0008 kg CO_2e L^{-1}

N_2 (gas, producción ASU) | 0.18 kg CO_2e kg^{-1}

H_2 (electrólisis PEM) | 9.3 kg CO_2e kg^{-1}

H_2 (reforming SMR + CCS 90 %) | 1.8 kg CO_2e kg^{-1}

CAPÍTULO 15

GLOSARIO

Término	Definición	Capítulo	Referencias cruzadas
Actividad catalítica	Velocidad de reacción por unidad de catalizador, típicamente expresada como $mol \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$, $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ o TOF	1	Selectividad, estabilidad, TOF, TON
Adsorción	Acumulación de moléculas en la interfase fluido-sólido debido a fuerzas intermoleculares (fisisorción) o enlaces químicos (quimisorción)	6	Fisisorción, quimisorción, isoterma, capa límite
Aerogel	Material poroso obtenido por secado supercrítico de un gel, con porosidad >90% y densidad muy baja	3	Sol-gel, xerogel, porosidad
Área superficial específica (SBET)	Área superficial accesible por unidad de masa de catalizador, determinada típicamente por adsorción de N_2 (método BET)	3, 6	BET, porosidad, distribución de tamaño de poro
Banda de conducción (CB)	Banda de energía electrónica en semiconductores que contiene electrones móviles capaces de conducir corriente	6, 12	Banda de valencia, brecha prohibida, Eg, fotocatálisis
Banda de valencia (VB)	Banda de energía electrónica en sólidos ocupada por electrones a 0 K; en óxidos, principalmente de carácter O 2p	6, 12	Banda de conducción, brecha prohibida, hueco (h+)
BET (Brunauer-Emmett-Teller)	Método para determinar área superficial por adsorción de N_2 en múltiples capas; isoterma tipo II o IV	6	Área superficial, isoterma, porosidad
Biocatálisis	Catálisis mediada por enzimas (proteínas) o células enteras, incluyendo procesos de fermentación	1, 10	Enzima, sustrato, inhibición, cinética de Michaelis-Menten
Brecha prohibida (Eg)	Diferencia de energía entre el borde superior de la banda de	6, 12	Banda de conducción, banda

	valencia y el inferior de la banda de conducción en semiconductores		de valencia, semiconductor
Capa límite	Región de fluido adyacente a una superficie sólida donde la velocidad del fluido varía desde cero (no deslizamiento) hasta la velocidad libre	2, 8, 9	Transferencia de masa externa, coeficiente de transferencia de masa, número de Sherwood
Catalizador	Sustancia que aumenta la velocidad de una reacción química sin ser consumida en el proceso global, proporcionando una trayectoria alternativa con menor energía de activación	1	Catálisis, sitio activo, selectividad, estabilidad
Catalizador de átomo único (SAC, Single-Atom Catalyst)	Catalizador heterogéneo donde los centros activos son átomos metálicos individuales dispersos sobre un soporte, sin enlaces metal-metal	1, 3, 6	Nanopartícula, cluster, dispersión, coordinación
Catalizador enzimático	Biocatalizador proteico con alta especificidad y eficiencia, capaz de acelerar reacciones en condiciones suaves	1, 10	Enzima, biocatálisis, sustrato, cofactor
Catalizador heterogéneo	Catalizador presente en fase distinta a los reactivos (típicamente sólido en contacto con gas o líquido)	1, 6, 7	Soporte, sitio activo, dispersión
Catalizador homogéneo	Catalizador presente en la misma fase que los reactivos (típicamente complejo metálico en solución)	1, 5	Complejo organometálico, ligando, ciclo catalítico
Catálisis	Fenómeno por el cual una sustancia (catalizador) aumenta la velocidad de una reacción química sin ser permanentemente alterada en el proceso global	1	Catalizador, selectividad, estabilidad, TOF
Catálisis asimétrica	Catálisis que produce un enantiómero preferentemente sobre otro, medida por el exceso enantiomérico (ee)	5, 11	Enantioselectividad, quiralidad, ligando quiral, ee
Catálisis computacional	Uso de métodos de química cuántica (DFT), dinámica molecular y machine learning	11	DFT, descriptor, volcan plot, screening virtual

	para predecir propiedades catalíticas y diseñar catalizadores		
Catálisis de átomo único	Véase: Catalizador de átomo único (SAC)	1, 3, 6	—
Catálisis electroquímica (electrocatálisis)	Catálisis de reacciones de transferencia de electron en interfaces electrodo-electrolito, donde el potencial eléctrico modifica las energías de activación	1, 12	Sobrepotencial, corriente de intercambio, mecanismo de Volmer-Heyrovsky-Tafel
Catálisis fotocatalítica (fotocatálisis)	Catálisis de reacciones químicas inducidas por absorción de fotones, típicamente en semiconductores que generan pares electrón-hueco	1, 12	Eficiencia cuántica, banda de conducción, banda de valencia, hueco, portador de carga
Catálisis híbrida	Sistemas catalíticos que combinan características de catálisis homogénea, heterogénea y/o biológica	1	Catálisis homogénea, catálisis heterogénea, biocatálisis
Catálisis verde	Aplicación de los 12 principios de química verde a la catálisis, minimizando residuos, energía y materiales peligrosos	1, 3, 5, 14	Economía de átomos, E-factor, sostenibilidad, economía circular
Ciclo catalítico	Secuencia de etapas elementales (adsorción, reacción, desorción) que regenera el catalizador en su estado original	1, 5, 7	Sitio activo, intermediario, estado de transición
Cinética de Michaelis-Menten	Modelo cinético para enzimas que relaciona velocidad de reacción con concentración de sustrato mediante parámetros rmax y KM	7, 10	KM, kcat, inhibición enzimática, enzima
Cluster metálico	Agrupación de átomos metálicos de dimensiones nanométricas (1-2 nm), intermedio entre átomos individuales y nanopartículas	1, 3, 6	Nanopartícula, catalizador de átomo único, efecto quantum
Co-precipitación	Método de síntesis donde múltiples componentes precipitan simultáneamente formando un sólido homogéneo	3	Precipitación, hidrotalcita, óxido mixto

Complejo organometálico	Especie química que contiene al menos un enlace metal-carbono, utilizado como catalizador homogéneo	5	Ligando, hapticidad, adición oxidativa, eliminación reductiva
Coordinación	Interacción entre un átomo central (metal) y ligandos que le donan densidad electrónica; número de coordinación = ligandos enlazados	5, 6	Ligando, esfera de coordinación, hapticidad
CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor)	Reactor de tanque agitado continuo donde la composición es uniforme e igual a la de la salida	2, 7, 9	Tiempo espacial, conversión, distribución de tiempos de residencia
Densidad de estados (DOS)	Número de estados electrónicos disponibles por unidad de energía en un sólido; fundamental para entender reactividad de metales	6	Banda d, nivel de Fermi, teoría de bandas
Descriptor cinético	Propiedad calculada o medida del catalizador que correlaciona con actividad (ej. $\Delta GH*$, centro de banda d)	7, 11	Microcinética, volcan plot, DFT, screening. (Eads, εd, electronegatividad) que correlaciona con la actividad catalítica y permite diseño racional de catalizadores.
Desactivación	Pérdida progresiva de actividad catalítica por sinterización, envenenamiento, deposición de coque o transformación de fase	4, 8, 9	Sinterización, envenenamiento, coque, regeneración
Desorción	Proceso inverso a la adsorción, donde especies abandonan la superficie hacia la fase fluida	6, 7	Adsorción, energía de activación de desorción, TPD
DFT (Density Functional Theory)	Método de cálculo de estructura electrónica basado en la densidad de carga electrónica, ampliamente usado en catálisis computacional	11	Energía de adsorción, estado de transición, descriptor

Difusión	Transporte de especies por movimiento aleatorio debido a gradientes de concentración; puede ser molecular, de Knudsen o configuracional	2, 8	Coeficiente de difusión, poro, tortuosidad, módulo de Thiele
Difusividad efectiva (De)	Coeficiente de difusión aparente en poros catalíticos, corregido por porosidad y tortuosidad: $De = D_{AB} \cdot \varepsilon / \tau$	2, 8	Difusión, tortuosidad, factor de efectividad
Dispersión metálica	Fracción de átomos metálicos accesibles en la superficie respecto al total; inversamente relacionada con tamaño de partícula	3, 4, 6	Quimisorción, tamaño de partícula, área superficial
Distribución de tamaño de poro	Distribución del volumen de poros según su diámetro, típicamente determinada por porosimetría de Hg o adsorción de N_2 (método BJH/DFT)	3, 4	Porosidad, área superficial, mesoporo, microporo
Economía de átomos (Atom Economy, AE)	Porcentaje de átomos de reactivos que se incorporan en el producto deseado; métrica de eficiencia de síntesis	1, 5, 14	E-factor, catálisis verde, sostenibilidad
E-factor (Environmental factor)	Masa de residuos generados por unidad de masa de producto; métrica de sostenibilidad propuesta por Sheldon	3, 5, 14	Economía de átomos, catálisis verde, síntesis verde
Efectividad de poro (η)	Relación entre velocidad observada y velocidad intrínseca sin limitación difusional; $\eta = r_{obs}/r_{intrínseca}$	2, 8	Módulo de Thiele, difusión, régimen cinético/difusional
Efecto de estructura	Dependencia de la actividad/selectividad con la orientación cristalográfica de la superficie	6	Plano de Miller, defecto superficial, sitio de baja coordinación
Efecto ligante	Modificación de las propiedades electrónicas de un metal por interacción con otro metal o soporte	6	Aleación bimetálica, efecto de requerimiento, soporte
Efecto de requerimiento (ensemble effect)	Dependencia de la actividad con el número de átomos adyacentes (ensemble) requeridos para una reacción	6	Sitio activo, selectividad, envenenamiento estructural

Eficiencia cuántica (Φ)	Número de moléculas reaccionantes por fotón absorbido en fotocatálisis	2, 12	Fotocatálisis, rendimiento cuántico, recombinación
Electrocatálisis	Véase: Catálisis electroquímica	1, 12	—
Eley-Rideal (mecanismo)	Mecanismo de reacción superficial donde un reactivo adsorbido reacciona con otro desde la fase gas	6, 7	Langmuir-Hinshelwood, adsorción, ley de velocidad
Energía de activación (Ea)	Barrera energética mínima que deben superar los reactantes para transformarse en productos	2, 7	Arrhenius, estado de transición, teoría del estado de transición
Energía de adsorción (Eads , ΔHads)	Cambio de entalpía asociado a la adsorción; valores más negativos indican adsorción más fuerte	6, 7	Quimisorción, fisisorción, isoterma, descriptor
Energía de Fermi (EF)	Nivel energético máximo ocupado por electrones a 0 K en un sólido	6	Banda de conducción, función de trabajo, nivel de Fermi
Energía libre de Gibbs (G)	Potencial termodinámico que determina la espontaneidad de procesos a T y P constantes: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	2	Potencial químico, equilibrio, constante de equilibrio
Energía libre de activación (ΔG‡)	Energía del estado de transición respecto a reactantes; determina la constante cinética en TST	2, 7	Estado de transición, TST, energía de activación
Envenenamiento	Desactivación por adsorción irreversible de impurezas (azufre, plomo, fósforo) que bloquean sitios activos	4, 6, 8	Desactivación, regeneración, selectividad
Enzima	Biocatalizador proteico con sitio activo específico que acelera reacciones químicas con alta selectividad	1, 10	Biocatálisis, sustrato, inhibición, cinética de Michaelis-Menten
Equilibrio químico	Estado donde las velocidades de reacción directa e inversa son iguales; $\Delta rG = 0$, $Q = Keq$	2	Constante de equilibrio, potencial químico, reversibilidad
Escalón (step)	Defecto superficial lineal que separa dos terrazas de diferente nivel; sitio de alta reactividad	6	Defecto superficial, borde (kink), terraza, coordinación
Estado de transición	Configuración molecular de máxima energía en el camino	2, 7	Energía de activación, TST,

	de reacción; punto de no retorno		intermediario, complejo activado
Estado estacionario	Condición donde las concentraciones de intermediarios no cambian con el tiempo: d[intermediario]/dt=0	2, 7	Aproximación del estado estacionario (AEES), acumulación
Exceso enantiomérico (ee)	Medida de pureza de un enantiómero: ee=([R]−[S])/([R]+[S]) ×100%	5	Enantioselectividad, catálisis asimétrica, quiralidad
Factor de efectividad	Véase: Efectividad de poro (η)	2, 8	—
Factor pre-exponencial (A)	Factor de frecuencia en la ecuación de Arrhenius, relacionado con la entropía de activación	2, 7	Arrhenius, TST, entropía de activación
Fermentación	Proceso biocatalítico anaerobio donde microorganismos transforman sustratos orgánicos en productos (etanol, ácido láctico, etc.)	10	Biocatálisis, célula entera, metabolismo
Fisisorción	Adsorción por fuerzas de van der Waals (físicas), sin formación de enlaces químicos; reversible, baja energía (< 40 kJ/mol)	6	Quimisorción, adsorción, isoterma, fuerzas de van der Waals
Fotocatálisis	Véase: Catálisis fotocatalítica	1, 12	—
Frecuencia de operación (TOF, Turnover Frequency)	Número de ciclos catalíticos por unidad de tiempo por sitio activo (o por átomo metálico en catalizadores de átomo único)	1, 5, 7	TON, actividad catalítica, sitio activo
Función de trabajo (Φ, W)	Energía mínima necesaria para extraer un electrón del interior de un sólido al vacío; diferencia entre Evacío y EF	6	Energía de Fermi, nivel de Fermi, fotoemisión
Hapticidad (ηn)	Número de átomos de un ligando orgánico coordinados directamente al metal en un complejo organometálico	5	Complejo organometálico, ligando, coordinación
Hidroformilación (proceso oxo)	Reacción de adición de CO y H_2 a una olefina para formar aldehídos; proceso industrial clave catalizado por Rh o Co	5	Hidrogenación, carbonylation, selectividad n/iso
Hidrogenación asimétrica	Adición de H_2 a un sustrato proquiral para generar un	5	Catálisis asimétrica, enantioselectividad, ligando quiral, ee

	producto quiral en exceso enantiomérico elevado		
Hidrotalcita (LDH, Layered Double Hydroxide)	Material laminar con fórmula general [M1−x2+Mx3+(OH)2]x+[An−]x/n·mH2O, precursor de óxidos mixtos	3	Co-precipitación, óxido mixto, calcinación
Hueco (h+)	Vacancia de electrón en la banda de valencia de un semiconductor, actuando como portador de carga positivo en fotocatálisis	6, 12	Electrón, banda de valencia, recombinación, fotocatálisis
Impregnación	Método de preparación donde un precursor metálico en solución se deposita sobre un soporte poroso, seguido de secado y calcinación	3	Incipient wetness, wet impregnation, deposición-precipitación, soporte
Incipient wetness (impregnación por capacidad de humedad)	Técnica donde el volumen de solución de precursor iguala exactamente el volumen de poros del soporte	3	Impregnación, dispersión, carga metálica
Inhibición	Reducción de velocidad catalítica por competencia de una especie por el sitio activo; puede ser competitiva, no competitiva o incompetitiva	5, 7, 10	Envenenamiento, selectividad, constante de inhibición
Intermediario	Especie química formada y consumida durante el ciclo catalítico, con vida finita y concentración estacionaria baja	1, 5, 7	Estado de transición, complejo activado, ciclo catalítico
Isoterma de adsorción	Relación entre cantidad adsorbida y presión (o concentración) a temperatura constante	6	Langmuir, Freundlich, BET, Temkin, quimisorción, fisisorción
Knudsen (difusión de)	Régimen de difusión en poros donde el camino libre medio de las moléculas es mayor que el diámetro del poro; DK ∝dporo·T1/2	2, 8	Difusión molecular, régimen de difusión, poro
Langmuir-Hinshelwood (mecanismo)	Mecanismo de reacción superficial donde ambos reactivos están adsorbidos y reaccionan en la superficie	6, 7	Eley-Rideal, Mars-van Krevelen, ley de velocidad, isoterma
LHHW (Langmuir-	Modelo cinético que combina la isoterma de Langmuir con etapas de reacción superficial	7	Langmuir-Hinshelwood, etapa limitante, adsorción

Hinshelwood-Hougen-Watson)	para derivar leyes de velocidad		
Ligando	Molécula o ion que se une a un átomo central (metal) mediante donación de pares de electrones	5	Complejo organometálico, coordinación, hapticidad, fosfina, NHC
Líquido iónico (IL)	Sal fundida con punto de fusión < 100°C, utilizada como solvente no volátil en catálisis homogénea y sistemas bifaśicos	5	Catálisis homogénea, reciclado, síntesis verde
Machine Learning (ML) en catálisis	Aplicación de algoritmos de aprendizaje automático para predecir propiedades catalíticas, optimizar síntesis y descubrir materiales	1, 11	Descriptor, screening, DFT, descubrimiento acelerado
Mars-van Krevelen (mecanismo)	Mecanismo redox donde el catalizador (óxido) se reduce por el reactivo y se reoxida por un agente oxidante (típicamente O_2)	6, 7	Redox superficial, óxido, reoxidación, selectividad de oxidación
Metaloceno	Complejo organometálico con dos ligandos Ciclopentadienilo ($\eta5{-}C5\ H5{-}$) coordinados a un metal de transición	5	Polimerización Ziegler-Natta, polipropileno, estereoselectividad
Mesoporo	Poro con diámetro entre 2 y 50 nm según clasificación IUPAC	3, 4, 6	Microporo, macroporo, área superficial, distribución de tamaño de poro
Metatesis de olefinas	Reacción de reorganización de enlaces dobles C=C catalizada por carbenos metálicos; proceso industrial para polímeros y química fina	5	Grubbs, Schrock, carbeno, ROMP, metátesis cruzada
Microcinética	Modelado cinético basado en redes completas de pasos elementales con constantes derivadas de primeros principios o TST	7	Descriptor, DFT, TST, escalado, diseño de reactor
Microporo	Poro con diámetro < 2 nm según clasificación IUPAC; presente en zeolitas y carbones activados	3, 4, 6	Mesoporo, zeolita, adsorción, llenado de microporo
Migración-inserción	Etapa clave en catálisis organometálica donde un	5	Polimerización, hidroformilación,

	ligando alquilo migra a una olefina coordinada, extendiendo la cadena		mecanismo Cossee-Arlman
Módulo de Thiele (ϕ)	Parámetro adimensional que relaciona velocidad de reacción y difusión: ϕ=Rp √(k/De); determina el régimen de operación	2, 8	Factor de efectividad, difusión, régimen cinético, régimen difusional
Nanopartícula	Partícula sólida con tamaño entre 1 y 100 nm, mostrando propiedades distintas al material bulk por efecto de tamaño y alta relación superficie/volumen	1, 3, 6	Catalizador de átomo único, cluster, efecto de tamaño, dispersión
Nivel de Fermi	Véase: Energía de Fermi	6	—
Número de Damköhler (Da)	Relación entre velocidad de reacción y velocidad de transporte; Da=rreacción /rtransporte	2, 8, 9	Régimen cinético, régimen de transporte, escalado
Número de operaciones (TON, Turnover Number)	Número total de ciclos catalíticos por sitio activo (o catalizador) durante toda su vida útil	1, 5	TOF, estabilidad, desactivación, vida catalítica
Número de Reynolds (Re)	Relación entre fuerzas inerciales y viscosas; Re=ρud/μ; determina régimen de flujo (laminar/turbulento)	2, 8, 9	Flujo, transferencia de masa, correlaciones de transporte
Número de Sherwood (Sh)	Relación entre transporte de masa convectivo y difusivo; Sh=kgdp/DAB; análogo de Nusselt para masa	2, 8	Transferencia de masa externa, coeficiente de transferencia de masa
Número de Thiele (ϕ)	Véase: Módulo de Thiele	2, 8	—
Operando (caracterización)	Técnicas de caracterización aplicadas al catalizador bajo condiciones reales de reacción, simultáneamente con análisis de actividad	4	In situ, ex situ, célula reactor, XAS operando, IR operando. XRD, XANES, DRIFTS o Raman con análisis.
Orden de reacción	Exponente empírico que relaciona velocidad con concentración de un reactivo; puede diferir del orden molecular	2, 7	Ley de velocidad, cinética empírica, mecanismo
PFR (Plug Flow Reactor)	Reactor tubular donde el fluido avanza como pistón sin	2, 7, 9	CSTR, tiempo espacial,

	mezcla axial; composición varía continuamente a lo largo del reactor		distribución de tiempos de residencia
Planos de Miller (hkl)	Notación cristalográfica para identificar orientaciones de superficies cristalinas	6	Superficie cristalina, densidad atómica, efecto de estructura
Porosidad (ε)	Fracción de volumen vacío (poros) respecto al volumen total de partícula o lecho	2, 3, 8	Poros, distribución de tamaño de poro, difusividad efectiva
Portador de carga	Electrón (e^-) o hueco (h^+) capaz de moverse en un semiconductor y participar en reacciones redox	6, 12	Fotocatálisis, recombinación, banda de conducción, banda de valencia
Precipitación	Método de síntesis donde un precursor se transforma en sólido insoluble por ajuste de pH o concentración	3	Co-precipitación, hidrotermal, envejecimiento, calcinación
Promotor	Sustancia añadida en cantidades menores que mejora selectividad, estabilidad o resistencia a envenenamiento sin ser catalítica por sí misma	6, 8, 9	Catalizador, inhibidor, modificación electrónica
Quimisorción	Adsorción con formación de enlaces químicos; alta energía (40-400 kJ/mol), específica, frecuentemente activada	6	Fisisorción, energía de adsorción, isoterma, sitio activo
Reactor de lecho fijo	Reactor donde el catalizador sólido está estacionario y el fluido reactivo fluye a través del lecho de partículas	8, 9	Lecho fluidizado, reactor, caída de presión, canalización
Reactor de lecho fluidizado	Reactor donde partículas catalíticas pequeñas están suspendidas por flujo ascendente de gas, comportándose como fluido	8, 9	Lecho fijo, FCC, regeneración, transferencia de calor
Recombinación (electrón-hueco)	Proceso de aniquilación de pares electrón-hueco en semiconductores, liberando calor o fotones; competidor de la fotocatálisis	2, 12	Fotocatálisis, tiempo de vida, eficiencia cuántica, separación de portadores
Redox (reducción-oxidación)	Procesos de transferencia de electrones; en catálisis, frecuentemente involucra cambios de estado de oxidación del catalizador	6, 7, 12	Mars-van Krevelen, electrocatálisis, vacancia de oxígeno

Reducción a temperatura programada (TPR)	Técnica donde una muestra se calienta en flujo de H_2 (o reductor) monitorizando el consumo; caracteriza reducibilidad de especies	4	TPD, TPO, caracterización térmica, óxido reducible
Regeneración	Tratamiento del catalizador gastado para recuperar actividad (típicamente combustión de coque, reducción, o lavado)	4, 8, 9	Desactivación, coque, sinterización, ciclabilidad
Resonancia magnética nuclear (NMR) de sólidos	Técnica espectroscópica para caracterizar entornos químicos locales en materiales no cristalinos, usando giro en ángulo mágico (MAS)	4	Zeolita, aluminio tetraédrico, ácido de Brønsted, RMN
Rietveld (refinamiento)	Método de análisis de patrones de difracción de rayos X para determinar estructuras cristalinas, parámetros de celda y tamaño de cristal	4	XRD, fase cristalina, análisis estructural
Screening (cribado) de catalizadores	Evaluación sistemática de múltiples composiciones o condiciones para identificar candidatos prometedores	3, 11	High-throughput, DFT, machine learning, descubrimiento acelerado
Selectividad	Capacidad de un catalizador de dirigir la reacción hacia un producto específico entre múltiples caminos posibles	1	Actividad, estabilidad, conversión, subproducto
Semiconductor	Material con brecha prohibida intermedia entre conductor y aislante; fundamental para fotocatálisis y sensores	6, 12	Eg, banda de conducción, banda de valencia, dopaje
Sinterización	Crecimiento de partículas catalíticas por agregación a alta temperatura, reduciendo área superficial y actividad	4, 8, 9	Desactivación, estabilidad térmica, dispersión, tamaño de partícula
Sistema bifaśico	Sistema de dos líquidos inmiscibles (ej. orgánico/acuoso) que permite separación sencilla de catalizador y producto	5	Líquido iónico, hidroformilación, reciclado, RCH/RP
Sitio activo	Centro superficial específico donde ocurren los eventos elementales de adsorción, reacción y desorción	1, 6, 7	Catalizador, coordinación insaturada, defecto, ensemble

Sol-gel	Método de síntesis que involucra formación de un sol (coloide) y su gelificación, seguida de secado y calcinación	3	Aerogel, xerogel, hidrólisis, condensación, recubrimiento
Soporte	Material (típicamente óxido: Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, carbono) que dispersa y estabiliza la fase activa catalítica	3, 6	Impregnación, área superficial, interacción metal-soporte
Sostenibilidad en catálisis	Diseño de procesos catalíticos que minimizan impacto ambiental, energético y económico a lo largo del ciclo de vida	1, 14	Catálisis verde, economía circular, LCA, E-factor
Sustrato (en biocatálisis)	Molécula sobre la cual actúa una enzima, transformándose en producto	5, 10	Enzima, sustrato-limitada, inhibición, afinidad
Temperatura programada (técnicas)	Métodos de caracterización donde una propiedad se monitoriza durante calentamiento controlado: TPD, TPR, TPO	4	Desorción, reducción, oxidación, energía de activación
Teoría del estado de transición (TST)	Marco teórico que relaciona la constante cinética con la energía del estado de transición y funciones de partición	2, 7	Energía de activación, entropía de activación, microcinética
Terraza	Región plana de una superficie cristalina con alta coordinación superficial; menos reactiva que defectos	6	Escalón, borde, defecto superficial, efecto de estructura
Tiempo espacial (τ, W/F)	Relación entre masa de catalizador y flujo molar de alimentación; inverso de la velocidad espacial	2, 7, 9	Velocidad espacial, conversión, reactor
Tiempo de residencia	Tiempo promedio que un elemento de fluido permanece en el reactor; $\tau = V/v_0$ para flujo pistón	2, 9	Distribución de tiempos de residencia, CSTR, PFR
TOF (Turnover Frequency)	Véase: Frecuencia de operación	1, 5, 7	—
TON (Turnover Number)	Véase: Número de operaciones	1, 5	—
Tortuosidad (τ)	Factor que corrige el camino efectivo de difusión en poros no rectos: $\tau = (L_{efectivo}/L_{recto})^2$	2, 8	Difusividad efectiva, porosidad, geometría de poro

Transferencia de masa externa	Transporte de reactivos desde el fluido bulk hasta la superficie externa del catalizador a través de la capa límite	2, 8	Capa límite, coeficiente de transferencia de masa, número de Sherwood, número de Biot de masa
Transferencia de masa interna	Transporte de reactivos dentro de los poros del catalizador hasta los sitios activos internos	2, 8	Difusión, módulo de Thiele, efectividad de poro
TPD (Temperature Programmed Desorption)	Técnica de caracterización donde especies adsorbidas se desorben al calentar, proporcionando energías de adsorción	4, 6	Energía de desorción, distribución de sitios, acidez
Vacancia de oxígeno	Defecto en óxidos donde falta un átomo de oxígeno en la red, creando un centro de alta reactividad redox	4, 6, 12	Defecto, ceria, reducibilidad, almacenamiento de oxígeno
Velocidad de reacción (r)	Cambio de cantidad de especie por unidad de tiempo y unidad de referencia (volumen, masa de catalizador, área)	2, 7	Cinética, ley de velocidad, orden de reacción
Velocidad espacial (WHSV, GHSV)	Flujo de alimentación por unidad de catalizador; inverso del tiempo espacial	2, 9	Tiempo espacial, productividad, escalado
Volcán plot	Gráfico de actividad catalítica vs. descriptor energético (ej. ΔGads) que muestra máximo de actividad para energía intermedia	6, 7, 11	Descriptor, principio de Sabatier, optimización de catalizador
Xerogel	Material poroso obtenido por secado evaporativo de un gel, con menor porosidad que aerogel debido a contracción capilar	3	Sol-gel, aerogel, secado, porosidad
XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)	Espectroscopía de fotoelectrones X para determinar composición elemental superficial, estados de oxidación y entornos químicos	4	AP-XPS, binding energy, estado de oxidación, caracterización superficial
Zeolita	Aluminosilicato cristalino microporoso con estructura regular de canales y cavidades; catalizador ácido sólido y soporte	3, 4, 6	Acidez de Brønsted, microporo, síntesis hidrotermal, FCC

ZSM-5	Zeolita de estructura MFI con ratio Si/Al alto, utilizada en FCC, isomerización y procesos de química fina	3, 6	Zeolita, ácido de Lewis, ácido de Brønsted, forma selectiva

Abreviaturas y acrónimos

Abreviatura	Significado completo	Capítulo principal
ADA	Accelerated Discovery Approach (descubrimiento acelerado)	11
AE	Atom Economy (economía de átomos)	1, 5, 14
AFM	Atomic Force Microscopy (microscopía de fuerza atómica)	4
ALD	Atomic Layer Deposition (deposición atómica por capas)	3
ATR	Attenuated Total Reflection (reflexión total atenuada)	4
BEEF-vdW	Functional DFT (Bayesian Error Estimation Functional with van der Waals) que proporciona estimaciones de incertidumbre estadística de energías de adsorción.	11
BET	Brunauer-Emmett-Teller (método de área superficial)	6
BJH	Barrett-Joyner-Halenda (método de distribución de poros)	4
CB	Conduction Band (banda de conducción)	6, 12
CCD	Charge-Coupled Device (detector de carga acoplada)	4
CENPES	Centro de Pesquisas da Petrobras (Brasil)	1
Cp	Cyclopentadienyl (ciclopentadienilo, ligando η^5–C5H5)	5
CSTR	Continuous Stirred Tank Reactor (reactor de tanque agitado continuo)	2, 7, 9
CTAB	Cetyltrimethylammonium Bromide (bromuro de cetiltrimetilamonio, surfactante)	3
CV	Cyclic Voltammetry (voltametría cíclica)	4
DFT	Density Functional Theory (teoría del funcional de la densidad)	11
DMF	Dimethylformamide (dimetilformamida, solvente)	3
DRIFTS	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy	4
EDC	1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide (agente de acoplamiento)	10
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy	4
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy	4
E-factor	Environmental factor (factor ambiental de Sheldon)	3, 5, 14
EPR/ESR	Electron Paramagnetic Resonance / Electron Spin Resonance	4
ETEM	Environmental Transmission Electron Microscopy	4
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure	4
FCC	Fluid Catalytic Cracking (craqueo catalítico fluido)	1, 6
FEG	Field Emission Gun (cañón de emisión de campo)	4

FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy	4
GHSV	Gas Hourly Space Velocity (velocidad espacial horaria gas)	9
HAADF	High-Angle Annular Dark Field (campo oscuro anular de alto ángulo)	4
HER	Hydrogen Evolution Reaction (reacción de evolución de hidrógeno)	7, 12
HRTEM	High-Resolution Transmission Electron Microscopy	4
HTE	High-Throughput Experimentation (experimentación de alto rendimiento)	11
ICP	Inductively Coupled Plasma (plasma de acoplamiento inductivo, espectrometría)	4
IEP	Isoelectric Point (punto isoeléctrico)	3
IL	Ionic Liquid (líquido iónico)	5
IMP	Instituto Mexicano del Petróleo	1
INIFTA	Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (Argentina)	1
LCA	Life Cycle Assessment (evaluación de ciclo de vida)	14
LCC	Life Cycle Costing (evaluación de costo de ciclo de vida)	14
LDH	Layered Double Hydroxide (hidróxido doble laminado, hidrotalcita)	3
LEED	Low-Energy Electron Diffraction	4
LEIS	Low-Energy Ion Scattering	4
LHHW	Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson	7
LPO	Low Pressure Oxo (proceso de hidroformilación de baja presión)	5
MAO	Methylaluminoxane (metilaluminoxano, cocatalizador)	5
MAS	Magic Angle Spinning (giro en ángulo mágico, NMR)	4
MCR-ALS	Multivariate Curve Resolution - Alternating Least Squares	4
ML	Machine Learning (aprendizaje automático)	1, 11
MOF	Metal-Organic Framework (marco metal-orgánico)	3
MvK	Mars-van Krevelen (mecanismo)	6, 7
NAP-XPS	Near-Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy	4
NHC	N-Heterocyclic Carbene (carbeno N-heterocíclico)	5
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (resonancia magnética nuclear)	4
OER	Oxygen Evolution Reaction (reacción de evolución de oxígeno)	7, 12
ORR	Oxygen Reduction Reaction (reacción de reducción de oxígeno)	7, 12
PFR	Plug Flow Reactor (reactor de flujo pistón)	2, 7, 9
P123	Pluronic 123 (copolímero tribloque, template para SBA-15)	3
PAC	Perturbed Angular Correlations (correlaciones angulares perturbadas)	4

PCA	Principal Component Analysis (análisis de componentes principales)	4
PECVD	Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition	3
PEEK	Polyether ether ketone (polímero de alta resistencia térmica)	4
PEM	Proton Exchange Membrane (membrana de intercambio protónico)	12
PFR	Plug Flow Reactor (reactor de flujo pistón)	2, 7, 9
QAS	Quaternary Ammonium Salt (sal de amonio cuaternario)	10
QEXAFS	Quick Extended X-ray Absorption Fine Structure	4
RCH/RP	Ruhrchemie/Rhône-Poulenc (proceso de hidroformilación)	5
REDOR	Rotational Echo Double Resonance (NMR)	4
ROMP	Ring-Opening Metathesis Polymerization (polimerización por metátesis de apertura de anillo)	5
SAC	Single-Atom Catalyst (catalizador de átomo único)	1, 3, 6
SAED	Selected Area Electron Diffraction	4
SCR	Selective Catalytic Reduction (reducción catalítica selectiva)	1, 6
SEM	Scanning Electron Microscopy	4
SFG	Sum Frequency Generation (generación de frecuencia suma)	4
SHINERS	Shell-Isolated Nanoparticle-Enhanced Raman Spectroscopy	4
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry	4
SIS	Safety Instrumented System (sistema instrumentado de seguridad)	5
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell (celda de combustible de óxido sólido)	12
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy	4
Tafel	Región de alta sobrepotencial en electroquímica	7, 12
TAP	Temporal Analysis of Products (análisis temporal de productos)	4
TBOT	Tetrabutyl Orthotitanate (ortotitanato de tetrabutilo)	3
TEM	Transmission Electron Microscopy	4
TGA	Thermogravimetric Analysis (análisis termogravimétrico)	4
TMA	Trimethylaluminum (trimetilaluminio, precursor ALD)	3
TMAOH	Tetramethylammonium Hydroxide (hidróxido de tetrametilamonio)	3
TON	Turnover Number (número de operaciones)	1, 5
TOF	Turnover Frequency (frecuencia de operación)	1, 5, 7
TPD	Temperature Programmed Desorption	4, 6
TPR	Temperature Programmed Reduction	4
TST	Transition State Theory (teoría del estado de transición)	2, 7
UHV	Ultra-High Vacuum (ultra-alto vacío)	4
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy	4

USACH	Universidad de Santiago de Chile	1
USY	Ultra-Stable Y (zeolita Y ultraestable)	6
VB	Valence Band (banda de valencia)	6, 12
WGS	Water-Gas Shift (reacción de desplazamiento de agua)	5
WHSV	Weight Hourly Space Velocity (velocidad espacial horaria peso)	9
XAFS	X-ray Absorption Fine Structure	4
XANES	X-ray Absorption Near-Edge Structure	4
XAS	X-ray Absorption Spectroscopy	4
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy	4
XRD	X-ray Diffraction (difracción de rayos X)	4
ZSM-5	Zeolite Socony Mobil-5 (zeolita de estructura MFI)	3, 6

Índice de términos por capítulo

Capítulo	Términos principales (número de entradas)
1. Introducción e Historia	Catálisis, catalizador, actividad, selectividad, estabilidad, TOF, TON, biocatálisis, catálisis homogénea/heterogénea, SAC, ML (12)
2. Fundamentos Termodinámicos y Cinéticos	Energía libre de Gibbs, equilibrio, potencial químico, energía de activación, TST, Arrhenius, factor pre-exponencial, estado de transición (8)
3. Preparación de Catalizadores	Precipitación, co-precipitación, sol-gel, impregnación, ALD, aerogel, xerogel, hidrotermal, zeolita, MOF, SAC, área BET, porosidad (13)
4. Caracterización	XRD, TEM, XPS, EXAFS, TPD, TPR, NMR, EPR, operando, in situ, LEIS, SIMS, STM, AFM, BET (15)
5. Catálisis Homogénea	Complejo organometálico, ligando, hapticidad, hidroformilación, metátesis, metaloceno, hidrogenación asimétrica, ee, carbonylation, sistema bifaśico, líquido iónico (12)
6. Fundamentos de Superficie	Quimisorción, fisisorción, isoterma, Langmuir, BET, energía de Fermi, banda de conducción/valencia, *Eg*, semiconductor, defecto, efecto de estructura, volcan plot (13)
7. Cinética y Mecanismos	L-H, E-R, MvK, microcinética, descriptor, Michaelis-Menten, inhibición, electrocatálisis, fotocinética, TOF, TON, orden de reacción (12)
8. Transporte	Difusión, módulo de Thiele, efectividad, número de Sherwood, Biot, capa límite, transferencia de masa (7)
9. Diseño de Reactores	CSTR, PFR, lecho fijo, lecho fluidizado, tiempo espacial, velocidad espacial, escalado (7)
10. Biocatálisis	Enzima, sustrato, *KM*, *kcat*, inhibición, fermentación, inmovilización (7)
11. Catálisis Computacional	DFT, descriptor, volcan plot, ML, screening, descubrimiento acelerado (6)
12. Foto y Electrocatálisis	Fotocatálisis, electrocatálisis, HER, OER, ORR, eficiencia cuántica, hueco, portador de carga, recombinación (9)

14. Sostenibilidad	Catálisis verde, economía circular, E-factor, economía de átomos, LCA, LCC (6)

APÉNDICE B. PROBLEMAS PROPUESTOS. SOLUCIONES SELECCIONADAS

Capítulo 3: Preparación de Catalizadores

Solución al Problema 3.1 (Carga en impregnación):

1. Volumen de solución (Vimp): Se basa en el volumen de poros del soporte. Para 10 g de Al_2O_3 con 0.5cm^3/g, el volumen es 5.0mL.
2. Masa de Precursor: Para obtener 1% de Pd en 10 g de catalizador (0.10g de Pd), y considerando que el precursor tiene 40% de Pd, se requieren 0.25g de Pd $(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$.
3. Concentración: La solución debe contener 0.10g de Pd en 5.0mL (20g/L).

Solución al Problema 3.1

a) *e*=6.0 nm; (b) *d*final=17 nm; (c) ϕAl2O3=0.89 (89% del volumen total); (d) ~120 átomos Al/Pt

Capítulo 4: Caracterización de catalizadores

Solución al Problema 4.10.4. Correlación multitécnica para diagnóstico de desactivación en HDS

(a) Identificación y clasificación de mecanismos de desactivación

Se observan cuatro mecanismos simultáneos:

Mecanismo	Evidencia	Diagnóstico
Envenenamiento metálico	XRF detecta V (0.5%) y Fe (0.2%)	Metales del feed se depositan y bloquean sitios activos
Sinterización / crecimiento cristalino	XRD picos más agudos + TEM aumento tamaño MoS_2	Cristalitos crecen → menor área activa
Transformación de fase / oxidación	XPS Mo(IV) ↓ de 90% → 60%; aparece MoO_3	Reoxidación parcial del sulfuro activo
Coquización	TGA pérdida 15% exotérmica	Depósitos carbonosos combustibles

(b) Técnica diagnóstica clave para cada mecanismo

Mecanismo	Técnica más directa	Explicación del cambio
Envenenamiento	XRF / ICP	Aparición de V y Fe indica contaminación irreversible
Sinterización	TEM	Tamaño de pila MoS_2 aumenta (3–5 → 6–8 nm) ⇒ menos bordes activos
Transformación de fase	XPS	Disminución MoS_2 y aumento MoO_3 ⇒ pérdida fase activa
Coque	TGA	Gran pérdida de masa exotérmica ⇒ oxidación de carbono depositado

(c) Protocolo de regeneración

Estrategia escalonada

1. Eliminación de coque

- Oxidación controlada en aire diluido (350–450 °C).
- Evitar >500 °C para no sinterizar más.

2. Resulfuración

- Tratamiento con mezcla H_2/H_2S a 350–400 °C.
- Reconversión MoO_3 → MoS_2 y restauración fase Ni-Mo-S.

3. Lavado ácido leve (opcional)

- Para remover V/Fe superficiales (ácido oxálico o citrato).

¿Se puede recuperar 100% de actividad?

No. Máximo esperable: 75–90%

Razones irreversibles

- Sinterización → irreversible
- Metales contaminantes → difícil extracción total
- Pérdida permanente de área BET (210 → 140 m^2/g)

El límite real lo impone la pérdida estructural del soporte y del tamaño de cristalitos.

(d) Recuperación hidrometalúrgica de Mo, Ni y V

El catalizador gastado es una materia prima secundaria rica en metales estratégicos.

Proceso recomendado

Ruta hidrometalúrgica selectiva:

1. Tostación oxidante (500–550 °C)
   - Convierte sulfuros → óxidos solubles.
2. Lixiviación alcalina (NaOH)
   - Disuelve Mo y V como molibdato/vanadato.
   - Ni queda insoluble.
3. Separación sólido-líquido
4. Recuperación selectiva
   - Precipitación de Mo → $(NH_4)_2MoO_4$
   - Ajuste pH → precipitar V
   - Lixiviación ácida del residuo → recuperar Ni^{2+}

Capítulo 5: Catálisis Homogénea

Solución al Problema 5.3 (Polidispersidad):

- Resultado: El índice de polidispersidad Đ=2.0.
- Interpretación: Un valor de 2.0 en catálisis por metalocenos confirma un mecanismo de "sitio único" (Single-site) donde la transferencia de cadena es el proceso dominante, siguiendo una distribución estadística de Schulz-Flory.

Capítulo 6: Catálisis Heterogénea: Fundamentos Superficiales

Solución al Problema 6.8 (Isotermas de adsorción):

1. Convertir el volumen de monocapa a número de moléculas usando el Número de Avogadro y el volumen molar (22.4 L).

2. Multiplicar el número de moléculas por el área de sección transversal (0.162 nm^2).

3. Resultado: S_{BET} aprox 108.4 m^2/g.

Importancia: Este cálculo es la base para entender si un catalizador tiene suficiente superficie activa para que la cinética sea eficiente.

Capítulo 7: Cinética y Mecanismos

Solución al Problema 7.2 (Discriminación L-H vs E-R):

- Análisis: Al observar que la velocidad de reacción pasa por un máximo al aumentar la presión parcial de CO (pCO), se concluye que el mecanismo es Langmuir-Hinshelwood (L-H).
- Justificación: En el mecanismo Eley-Rideal (E-R), el reactivo en fase gaseosa no suele saturar la superficie de forma que inhiba la reacción; el máximo es evidencia de competencia por sitios activos entre el CO y el O2.

Capítulo 8: Transporte de Masa y Calor

Solución al Problema 8.1 (Módulo de Thiele):

1. Cálculo de ϕ: Utilizando el radio efectivo de la partícula ($2.5\times10-3m$) y la relación entre la constante cinética y la difusividad efectiva (k/Deff), se obtiene el módulo de Thiele.
2. Régimen: Si $\phi>3$, el sistema opera en régimen de limitación por difusión interna, lo que significa que el catalizador no se aprovecha en su totalidad (factor de efectividad $\eta<1$).

Capítulo 9: Diseño de Reactores

Solución al Problema 9.1 (Reactor Adiabático):

- Balance Térmico: Para la deshidrogenación de etilbenceno (endotérmica), la temperatura de salida será menor que la de entrada (600∘C). El cálculo arroja una caída de temperatura de aproximadamente 88.6K, resultando en Tsalida ≈511∘C (corrigiendo la tendencia del ejemplo que asume calentamiento).

Solución al Problema 9.5 Diseño integrador

- Paso 1 (Termodinámica): Al ser una reacción exotérmica ($\Delta H < 0$), un aumento de temperatura de 250 °C a 300 °C disminuye la constante de equilibrio (K_{eq}) y, por ende, la conversión máxima. Demostrar el cálculo de ΔG y K_p.
- Paso 2 (Cinética): La expresión debe reflejar la adsorción competitiva. Al ser disociativa para el hidrógeno, el término en el denominador será $(1 + K_{CO} P_{CO} + \sqrt{(K_{H2} P_{H2})} + ...)^2$.
- Paso 3 (Transporte): Para F = 4.5, el factor de efectividad η aprox tanh(F)/ F aprox 1/4.5 aprox 0.22.
    - Interpretación Crítica: ¡Se está desperdiciando el 78% del catalizador! Se debe sugerir reducir el tamaño del pellet o aumentar la porosidad.
- Paso 4 (Diseño): La masa de catalizador (W) se calcula con la ecuación de diseño: $W = F_{A0} X / (-r_{A, obs})$, donde $-r_{A, obs} = \eta (-r_{A, cinético})$. La baja efectividad incrementa masivamente el tamaño del reactor requerido.

Capítulo 10: Biocatálisis

Solución al Problema 10.5 (Desactivación):

1. Utilizar la ecuación de Arrhenius para encontrar la nueva k_d a 323 ºK.

2. $\ln(k_{d2}/k_{d1}) = (E_a/R)\ (1/T_1 - 1/T_2)$.

3. Calcular el nuevo $t_{1/2} = \ln(2)/k_{d2}$.

Resultado: La vida útil se reduce drásticamente de 69 horas a aproximadamente 11 horas.

Lección: Resalta la extrema sensibilidad térmica de los biocatalizadores frente a los inorgánicos.

Capítulo 12: Fotocatálisis y Electrocatálisis

Solución al Problema 12.9.6 (Eficiencia):

- Solución: 1. Eficiencia (η) = ($V_{teórico}$ / $V_{operativo}$) x 100 = 66.5%.
- 2. La pérdida de 0.62 V se debe al sobrepotencial catódico y anódico, más la resistencia óhmica del electrolito.
- Análisis: Este problema introduce al concepto de "pérdida de energía por cinética lenta", fundamental en la transición energética.

Capítulo 13: Procesos catalíticos industriales. Química fina y metalurgia

Solución al Problema 13.11.7 (Desactivación):

- 1. Hallar la constante A con los datos iniciales (1.5 = A $10^{0.5}$ --->A aprox 0.474.
- Despejar t para C_{coke} = 3%.
- Resultado: t = 40 minutos.

APÉNDICE C: HERRAMIENTAS DE SIMULACIÓN NUMÉRICA

Software recomendado para simulación en catálisis industrial (código abierto y académico):

• ASE (Atomic Simulation Environment, Python): interfaz para cálculos DFT, optimización de superficies

• Quantum ESPRESSO: DFT plano de ondas, código abierto, ideal para sólidos y superficies

• GPAW: DFT con PAW, integrado con ASE

• Cantera (Python/C++): cinética química y electroquímica, reactores ideales y no-ideales

• OpenFOAM + catalyticFoam: CFD para reactores catalíticos 3D

• CatMAP (Python): microcinética basada en escalas de energía lineal

• RMG (Reaction Mechanism Generator): generación automática de mecanismos de reacción. En la ingeniería de catálisis moderna, la resolución de perfiles de concentración y temperatura dentro de un poro o a lo largo de un reactor requiere el uso de métodos numéricos para ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO) y parciales (EDP).

B.1 Cálculo del Perfil de Concentración en un Pellet (Módulo de Thiele)

Este script resuelve el balance de materia en una partícula esférica con cinética de primer orden, permitiendo visualizar la caída de concentración hacia el centro del catalizador.

Python

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.integrate import solve_bvp


def solve_thiele(phi):
    # Definimos el sistema de EDOs:
    # y[0] = C
    # y[1] = dC/dr
    def fun(r, y):
        # Evitamos la división por cero usando un valor muy pequeño (epsilon)
```

```
    # o una máscara para r=0
    dr_dc = y[1]
    # Para r=0, por simetría, el término (2/r)*dC/dr tiende a 0 si dC/dr=0
    # pero matemáticamente en el límite es d2C/dr2.
    # Una forma sencilla es añadir un epsilon:
    r_safe = np.where(r == 0, 1e-10, r)
    d2r_dc2 = phi**2 * y[0] - (2 / r_safe) * y[1]
    return np.vstack((dr_dc, d2r_dc2))

# Condiciones de contorno:
# ya[1] = 0 -> Derivada en el centro (r=0) es cero
# yb[0] - 1 = 0 -> Concentración en la superficie (r=1) es 1
def bc(ya, yb):
    return np.array([ya[1], yb[0] - 1])

# Ahora sí podemos empezar desde 0 con seguridad
r = np.linspace(0, 1, 100)
y_guess = np.ones((2, r.size))

res = solve_bvp(fun, bc, r, y_guess)
return res.x, res.y[0]
```

```
# Configuración de la gráfica
plt.figure(figsize=(8, 5))

# Probamos con distintos valores de Phi
for p in [0.5, 2, 10]:
    r_plot, C_plot = solve_thiele(p)
    plt.plot(r_plot, C_plot, label=f'$\phi$ = {p}')

plt.xlabel('Radio normalizado ($r/R$)')
plt.ylabel('Concentración normalizada ($C/C_s$)')
plt.title('Perfil de Concentración Intraparticular (Módulo de Thiele)')
plt.legend()
plt.grid(True, linestyle='--', alpha=0.7)
plt.show()
```

B.2 Simulación de Reactor de Lecho Fijo con Caída de Presión (Ergun)

Este código integra simultáneamente el balance de masa (conversión) y la pérdida de presión a lo largo del peso del catalizador (W).

Python

```
import numpy as np
```

```
import matplotlib.pyplot as plt

from scipy.integrate import odeint


def reactor_model(Y, W, k, alpha, Fa0):

    X, y = Y  # X: Conversión, y: P/P0


    # Evitar errores si la presión cae a valores negativos o cero

    if y <= 0:

        return [0, 0]


    # dX/dW = rA' / Fa0

    # Para 1er orden en fase gaseosa (isotérmico, sin cambio en moles):

    # rA' = k * Ca = k * Ca0 * (1 - X) * y

    # Como Fa0 = Ca0 * v0, entonces rA'/Fa0 = (k/v0) * (1 - X) * y

    # Usaremos una constante k' efectiva que ya incluya el flujo volumétrico

    dXdW = (k * (1 - X) * y) / Fa0


    # dy/dW = -alpha * (1 + epsilon*X) / (2 * y * (T/T0))

    # Simplificado (epsilon=0, T=T0):

    dydW = -alpha / (2 * y)
```

```
    return [dXdW, dydW]


# Parámetros ejemplo
k = 0.5      # Constante de velocidad
alpha = 0.002 # Parámetro de caída de presión (ajustado para ver efecto)
Fa0 = 10     # Flujo molar inicial
W_range = np.linspace(0, 500, 100)


# Condiciones iniciales: X=0 (sin conversión), y=1 (P = P0)
sol = odeint(reactor_model, [0, 1], W_range, args=(k, alpha, Fa0))


# Visualización
plt.figure(figsize=(10, 6))
plt.plot(W_range, sol[:, 0], 'b-', label='Conversión (X)')
plt.plot(W_range, sol[:, 1], 'r--', label='Presión normalizada ($P/P_0$)')
plt.title('Simulación de Reactor de Lecho Empacado (PBR)')
plt.xlabel('Peso del catalizador (W) [kg]')
plt.ylabel('Valor normalizado')
plt.legend()
plt.grid(True, alpha=0.3)
plt.show()
```