

Un cop d'ull a la catàlisi heterogènia

Narcís Homs Martí

Departament de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona, narcis.homs@qi.ub.es

En aquest article es pretén donar una visió no exhaustiva dels conceptes fonamentals de la catàlisi, particularment de la catàlisi heterogènia. Es presenta una aproximació històrica i a la seva evolució alhora que es descriuen les relacions de la catàlisi amb l'estudi de superfícies, i es posa l'accent, amb l'ajut d'alguns exemples, en la influència que té en el desenvolupament del món industrial modern.

This paper attempts to provide an overview of the fundamentals of catalysis, particularly heterogeneous catalysis. An approach to its historical evolution and its relationship with surface chemistry and catalyst-based technologies is presented. Some examples of application are given to illustrate these concepts.

P arlar de catàlisi i de catalitzadors de forma genèrica no és fàcil, perquè aquests conceptes ens els trobem en el nostre llenguatge quotidià referits a l'acceleració de processos per l'acció de persones i/o de circumstàncies. Tanmateix aquests termes sorgeixen de la química i és aquest, naturalment, l'àmbit en què se centra aquest article.

Parlar de l'origen de la catàlisi és referir-se a la química del començament del segle XIX i veure com, amb connotacions fortament interdisciplinàries, evoluciona de forma constant i sempre innovadora fins als nostres dies i amb projecció de futur. Si ens centrem en la indústria química, es considera que al voltant del 80 % dels processos actuals hi participa almenys una etapa catalítica. Productes tan essencials per a la mateixa indústria química i per a l'agricultura com són l'amoniac i els àcids sulfúric i nítric, s'obtenen mitjançant processos catalitzats. Molts productes orgànics bàsics, com ara el clorur de vinil, el benzè, l'estirè i metanol, entre d'altres, o bé productes derivats, s'obtenen del petroli mitjançant refinat catalític, i són una mostra de l'impacte de la catàlisi en el desenvolupament socioeconòmic actual. La catàlisi participa també en la síntesi de determinades vitamines, o d'antiinflamatoris, i en l'obtenció de greixos vegetals com la margarina. En general, ajuda a millorar la qualitat de vida mitjançant processos més selectius i nets. Un exemple del qual parlarem és la conversió catalítica dels gasos d'escapament dels automòbils.

L'aparició del concepte catalític

Jacob Berzelius fou el primer que, l'any 1835, indicà que algunes observacions experimentals efectuades des del començament del segle XIX per diversos investigadors es podien racionalitzar a partir del que anomenà *poder catalític* d'algunes

substàncies. Efectivament, fets com ara la hidròlisi del midó per àcids, la descomposició del peròxid d'hidrogen per metalls i el descobriment de la conversió de l'etanol en àcid acètic per pols de platí marquen els punts de partida. Són força eloqüents les observacions de Berzelius fetes a Liebig i que poden resumir-se així: «jo diria que això correspon a un poder catalític d'aquestes substàncies [els catalitzadors]. Aquest poder significa que els catalitzadors són capaços de despertar les afinitats químiques, que estan adormides en unes condicions de reacció, només per la seva presència i no per la seva afinitat». El 1877, Lemoine presenta un dels primers estudis de la connexió del fenomen catalític i la reversibilitat d'un procés químic: la descomposició de l'àcid iodhídric en H_2 i I_2 en presència de platí esponjós. La relació d'independència entre l'estat d'equilibri i la catàlisi queda establerta. A partir del 1880, l'estudi de processos catalítics es multiplica. Caldria encara, però, esperar el 1895 perquè Wilhem Ostwald fixés el concepte de catàlisi i catalitzador com avui l'utilitzem: «Els catalitzadors són substàncies que canvien la velocitat d'una reacció sense modificar-ne els factors energètics». Com veiem, el concepte que el catalitzador romangui inalterat o *sense consumir-se* durant la seva actuació no apareix. Idealment, això hauria d'ésser així pel mateix concepte de *poder catalític*.

Malauradament, però, els catalitzadors poden enverinar-se, degradar-se o senzillament envellir-se i, per tant, esdevenir menys actius o inactius (desactivar-se) en el transcurs del procés que catalitzen. Un exemple molt estudiat és el catalitzador de platí per a la síntesi de HNO_3 , el qual té una vida activa d'uns pocs mesos (sis, aproximadament); els catalitzadors basats en platí emprats en el refinament de petroli duren uns tres anys, mentre que el catalitzador basat en ferro per a la síntesi de NH_3 es manté operatiu en planta per períodes d'uns deu anys. Així, la cerca de substàncies actives per catalitzar una determinada transformació de forma selectiva i que si-

quin al més estables possible, juntament amb els estudis de desactivació i possible regeneració del catalitzador corresponent, constitueixen una àrea de la catàlisi de fortes implicacions pràctiques.

L'evolució històrica i tipus de catàlisi

Encara que pel que hem dit fins ara podria semblar que el fenomen catalític comença fa ara poc més de cent cinquanta anys, això no és així: la catàlisi no és un invent nou. A la natura, els processos enzimàtics no són res més que processos catalitzats, més complexos i eficaços que els que l'home ha pogut desenvolupar almenys fins avui. La fixació del nitrogen atmosfèric en condicions ambientals de pressió i temperatura només n'és un dels molts exemples, que en aquest cas té lloc gràcies a la participació de la nitrogenasa, que és un enzim que conté centres de Mo i Fe. Els catalitzadors que participen en una transformació química a vegades són interessants d'estudiar *senzillament* per la subtileza amb què realitzen la seva funció. En d'altres casos, l'investigador ha intentat trobar un nou procés que fos un camí proper al que la natura li ha ensenyat. És clar, doncs, que la recerca en catàlisi s'inicià a partir dels conceptes de la termodinàmica i la cinètica químiques, però que s'ha anat enriquint constantment des d'altres parcel·les de la ciència i avenços de tècniques instrumentals. Especialment, la química inorgànica i la química física han contribuït a la catàlisi amb nous coneixements des de l'estat sòlid i la química de coordinació i organometàl·lica; també amb l'estudi de superfícies mitjançant noves tècniques, amb el modelatge teòric tant molecular com d'estructures i superfícies, etc. Cal no oblidar que s'han intentat mimetitzar processos enzimàtics dels éssers vius, que s'ha desenvolupat la biocatàlisi, que s'han emprat mètodes nous que han portat a desenvolupar l'electrocatalisi i la fotocatalisi, etc. Finalment, com ja hem esmentat, les implicacions industrials de la catàlisi són enormes i, per tant, la seva relació amb l'enginyeria química –en el disseny de reactors i processos catalítics, per exemple– és cabdal en la seva aplicació pràctica.

A partir de l'establiment més rigorós i científic del concepte de catàlisi donat per Ostwald, aquesta es desenvolupà més o menys durant el primer terç del segle xx en l'anomenada, a vegades, catàlisi de contacte o de primera generació, defini-

cions que es corresponen amb la més genèrica de catàlisi heterogènia: aquella en què el catalitzador apareix en una fase diferent de les dels reactius i els productes. Aquí el catalitzador, generalment un sòlid, és fàcilment separat del medi de reacció, líquid o gasós. Els processos d'Ostwald, de Haber-Bosch i de Fischer-Tropsch marquen les fites històriques en el desenvolupament de la catàlisi i de la indústria química. No obstant això, es coneixia que en medi homogeni tenien lloc també processos catalítics, per exemple l'obtenció catalítica d'acetaldehid a partir d'acetilè mitjançant sals solubles de Hg^{2+} (1910). Tanmateix no és sinó a partir de la Segona Guerra Mundial que l'anomenada catàlisi de segona generació, la catàlisi homogènia, es desenvolupa de forma plena. El procés Roelen, *oxo* o senzillament d'hydroformilació d'olefines, marca segurament l'inici del desenvolupament de processos en què el catalitzador es troba en la mateixa fase, generalment líquida, que els reactius i els productes. Aquí la separació del catalitzador del medi de reacció no és normalment fàcil, i comporta un cost addicional; però, en canvi, la selectivitat cap al producte desitjat és sovint més elevada. Així, la indústria de química fina, la farmacèutica, amb produccions relativament menors però amb especificacions d'un determinat producte molt més exigents, utilitzen aquest tipus de catàlisi.

Agafant la idea, simplificada, que un centre metàl·lic pot constituir un centre catalíticament actiu, en fase homogènia el catalitzador seria normalment un complex de coordinació ML_n , amb una reactivitat fàcilment modulable per factors tan senzills com la naturalesa dels lligands, el solvent, etc. En canvi, un catalitzador en fase heterogènia és, en general, un metall o un òxid. La seva superfície contindrà diversos tipus de centres actius, no sempre igualment accessibles i de característiques diferents, potenciant així diversos camins de reacció i, per tant, disminuint la selectivitat del procés.

Podríem dir que els principals reptes per a la catàlisi a les portes del segle XXI són: i) la cerca de catalitzadors més estables que operin en fase homogènia; ii) la cerca de catalitzadors heterogenis que per les seves característiques siguin més selectius, i iii) el desenvolupament del que s'anomena catàlisi de tercera generació, homogènia-heterogeneïtzada, que permeti combinar els avantatges d'ambdues en realitzar un procés en fase heterogènia amb la selectivitat del sistema equivalent homogeni.

Materials, superfícies i catàlisi heterogènia

Tot sòlid acaba en una superfície que representa justament la seva frontera amb el món extern. És en aquestes superfícies on tindran lloc, doncs, els fenòmens de *contacte* dels reactius amb el material catalític. Són els processos a la superfície del sòlid els que comporten el fenomen catalític en la catàlisi heterogènia. La qüestió de com les molècules esdevenen *activades* per la presència del catalitzador va ésser abordada ja per Arrhenius, que establí el concepte d'energia d'activació. L'aplicació de la teoria del potencial d'adsorció per Polanyi i el seguit d'experiments de Langmuir van marcar, ja a la primera dècada del segle xx, l'inici de la *química de superfícies*. El progrés fet en aquesta parcel·la de la físico-química fins a la Segona Guerra Mundial ha permès establir conceptes tan importants com els de fisisorció, quimisorció, etc. i utilitzar el model de Lennard-Jones per comprendre els fenòmens que tenen lloc en la interacció de molècules amb la superfície d'un catalitzador. Serà amb l'aplicació de noves tècniques que els coneixements de la físico-química de superfícies s'anirà enriquint, i amb l'aparició d'una ciència de superfícies pròpiament dita s'aniran ampliant els coneixements en catàlisi heterogènia.

Les noves tècniques per a la determinació estructural van permetre ràpidament d'aplicar els conceptes més íntims dels aspectes de l'estat sòlid a la catàlisi heterogènia. Per exemple, l'existència i la participació dels defectes puntuals i extensos, de l'efecte de la coordinació atòmica, de la presència de fronteres de fase i de desenvolupament d'estructures en el si del sòlid van jugar un paper molt important en els anys 1950-1970. La cerca de correlacions entre les característiques estructurals i l'activitat catalítica es va desenvolupar ràpidament i l'aplicació dels nous coneixements a l'estudi de catalitzadors basats en òxids metàl·lics va ésser una de les primeres aportacions a la indústria química. Els processos d'oxidacions selectives es van desenvolupar a partir de conceptes tan ben establerts com són el tipus de defectes estructurals d'aquests òxids i de les seves propietats de conducció.

Una altra parcel·la important en catàlisi heterogènia és la corresponent als metalls, és a dir, a l'ús de materials en què la funció catalíticament activa correspon a una fase metàl·lica. Aquí, per exemple, les reaccions de (des)-hidrogenació les

porten a terme centres, típicament de metalls de transició, que compleixen el requisit de reversibilitat del procés d'adsorció-desorció dels reactius, com ara H_2 , N_2 , CO , hidrocarburs, etc.

És interessant ressaltar que l'estudi de les propietats catalítiques de silicats laminars, que contenen ions metàl·lics, ens ha portat al desenvolupament i aplicació dels anomenats materials zeolítics i microporosos, que mostren centres actius definits, específics i distribuïts uniformement en el sòlid. A tall d'exemple, la H-ZSM-5 constitueix la base d'un procés cabdal, la conversió de metanol en gasolina.

Més o menys en el període 1950-1970, l'aplicació de l'espectroscòpia infraroja va permetre estudiar la interacció de molècules sonda, com ara la de CO , amb superfícies metàl·liques. Encara que l'espectroscòpia infraroja no proporciona informació inequívoca respecte al tipus d'adsorció, dissociatiu o no, de la molècula de CO , aquesta es pot obtenir amb l'ús de les espectroscòpies fotoelectròniques. El desenvolupament tecnològic permet aplicar aquestes tècniques en condicions d'*ultra alt buit* (10^{-9} torr o inferiors) i, per tant, reconèixer l'estat químic aparent dels components de la superfície del catalitzador i la seva composició a nivell atòmic. La possibilitat d'obtenir informació mitjançant espectroscòpia fotoelectrònica, tant a nivell del *core* (XPS) com a nivell de valència (UPS), permet aproximar-se més a la realitat de la quimisorció de molècules com la de CO i esbrinar la contribució d'estats dissociatius en el procés. Com a conseqüència d'aquests fets, es va determinar que la quimisorció de CO sobre el ferro és dissociativa, i també l'existència d'espècies carbur de superfície en la reacció de Fischer-Tropsch (F-T). El resultat és que, a partir de llavors i en els darrers vint-i-cinc anys, el procés F-T s'ha reestudiat i sens dubte avui constitueix un procés alternatiu per a l'obtenció de combustibles sintètics més nets.

Malgrat el caire pràctic d'uns estudis com els que hem plantejat en aquest exemple, l'aplicació de tècniques sofisticades s'estengué ràpidament a l'estudi de superfícies models i de monocristalls. Així, per posar un cas, la informació estructural mitjançant difracció d'electrons de baixa energia (LEED) i l'obtinguda a partir d'una anàlisi química de la superfície (espectroscòpia electrònica Auger) porta a concloure que en el ferro (G. Somorjai, 1982) l'activitat en la síntesi d'amoníac varia segons l'estructura de la superfície en l'ordre dels plans $(111) > (100) > (110)$ i que els centres de coordinació C7 dels

àtoms metàl·lics controlen en bona mesura la reacció. Els treballs en paral·lel d'Ertl porten a l'assumpció que la quimisorció dissociativa del nitrogen és l'etapa determinant de la velocitat de síntesi de NH_3 . Uns setanta anys després que la primera planta industrial produís amoníac, s'havia avançat en entendre el perquè i el com del catalitzador de ferro del procés Haber-Bosch.

A l'última dècada, tècniques com l'espectroscòpia infraroja per reflectància difosa (DRIFT), les de determinació d'estructura fina per absorció extensa de raigs-X (EXAFS), les derivades de l'ús del microscopi d'efecte túnel (STM), etc. esdevenen usuals per aprofundir en el coneixement, a escala atòmica, dels processos que tenen lloc a la superfície d'un catalitzador durant la seva actuació. D'altra banda, l'aplicació de la microscòpia electrònica d'alta resolució, que permet determinar l'estructura específica de cristalls o de partícules individuals en els materials, ha proporcionat en els darrers vint anys valuoses informacions.

Finalment, el desenvolupament de tècniques d'aplicació *in situ* es potencia per guardar la proximitat de la ciència de superfícies a una de les seves més immediates aplicacions, la catàlisi heterogènia.

Implicacions industrials de la catàlisi al segle XX

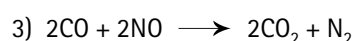
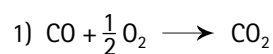
De fet, és el 1831 quan Phillips diposita la que probablement era la primera patent industrial basada en un procés catalític consistent en l'obtenció d'àcid sulfúric a partir de l'oxidació catalítica de SO_2 en presència de platí. Tanmateix és a partir de l'afirmació d'Ostwald (1903): «el coneixement científic i el control del fenomen catalític portaran a resultats incalculables en el desenvolupament de processos tecnològics» quan s'inicia el veritable impacte de la catàlisi en la indústria química. Tots sabem que fou guardonat el 1909 amb el premi Nobel de Química per haver establert el procés d'obtenció catalítica de HNO_3 a partir de NH_3 , el qual s'obté també catalíticament pel procés Haber-Bosch.

A continuació, voldria mostrar mitjançant alguns exemples aquest impacte de la catàlisi en el desenvolupament de processos que han contribuït i contribueixen al millor benestar de

l'home. He triat un primer exemple, que es refereix al control mediambiental derivat de l'ús de combustibles fòssils, concretament en la reducció de les emissions dels automòbils de gasolina. L'altre exemple es refereix a la producció de fàrmacs: mostraré la producció catalítica actual del retinol (vitamina A).

Tots sabem que l'ús de l'automòbil a gran escala ha generat el que anomenem contaminació atmosfèrica urbana important. El sentiment que se n'havia d'efectuar un control va sorgir als EUA a finals dels anys cinquanta. Conseqüentment, la indústria automobilística va reaccionar ràpidament i la millora tecnològica en els processos de combustió interna va permetre demostrar a la dècada següent que el problema podia ésser controlat. Assolits uns nivells tecnològics avançats, l'ús massiu de l'automòbil va portar a mitjan anys setanta a legislar als EUA un control molt més rigorós, d'on va sorgir una recerca més intensa en la possible eliminació dels agents contaminants emesos pels vehicles. Podríem dir que la societat va requerir dels coneixements dels químics una actuació que permetés una eliminació d'aquesta molèstia generada, i que això fos ràpid i sense haver de pensar en nous canvis. La solució va consistir a tractar d'eliminar per conversió catalítica *in situ* els gasos contaminants produïts.

L'objectiu inicial fou el d'eliminar agents contaminants com el CO i els hidrocarburs no cremats. Aquestes eren les emissions predominants quan les mescles eren riques en combustible respecte a l'aire en l'etapa de combustió. A més, la legislació sobre les emissions de NO_x a poc a poc es va anar fent més restrictiva per raons mediambientals de tots conegudes. De fet, actualment s'ha descrit que l'automòbil contribueix en una mitjana del 25 % en les emissions totals de NO_x a l'atmosfera, valor que augmenta fins al 32 % en circulació per autopista. Així, juntament amb un desenvolupament tecnològic que anava reduint el combustible necessari en la combustió, es tractava de desenvolupar un sistema catalític per dur a terme reaccions d'oxidació i de reducció simultàniament. Les transformacions que cal tenir en compte es poden resumir en les reaccions següents:



Les reaccions 1) i 2) són catalitzades molt efectivament per Pt i Pd sota les condicions típiques d'operació en el tub d'escapament (pressió atmosfèrica i temperatura d'uns 500 K). La conversió de l'NO és més difícil, i s'empra el Rh, el qual és selectiu per a la reacció 3).

Per tant, un catalitzador bàsic per a aquest procés que anomenem de tres vies, el podríem tenir definit per una fase activa que contingui els metalls nobles esmentats. Ara bé, en posar en marxa el procés, els canvis de temperatura són notables, des de la temperatura ambient fins a uns 500 K, temperatura a la qual ha de mantenir-se probablement durant algunes hores. Els catalitzadors emprats són del tipus suportat, és a dir, aquells en què la fase activa es troba dispersa i estabilitzada en un suport que li proporciona una estabilitat tèrmica i n'impedeix la sinterització, fenomen que comportaria la pèrdua de l'activitat catalítica. D'altra banda, tal com es mostra de forma simplificada a la figura 1, en funció de la proporció aire/combustible per a un motor de gasolina, les emissions abans esmentades varien en un rang important. Per tant, el sistema catalític ha d'ésser efectiu en aquests processos simultanis i operar sota un control precís d'aquesta relació anomenada *lambda* (λ). Atès que es treballa amb cicles de combustió amb *lambda* lleugerament superior a la unitat, es pot deduir que les emissions de NOx són més difícils d'eliminar. Per millorar l'efectivitat del catalitzador, les recerques contínues han anat introduint, per minimitzar aquests efectes, allò que anomenem promotors específics. Un dels més efectius és el CeO₂, que té una capacitat notable d'emmagatzemar oxigen. Així, durant l'etapa rica en aire, aquest retira oxigen de la superfície del catalitzador, mantenint una bona conversió del NO (reacció 3), i l'allibera en l'etapa més pobre en aire, contribuint a mantenir bones conversions en els processos d'oxidació (reaccions 1 i 2). Finalment, doncs, el catalitzador es pot definir com un monòlit ceràmic que de fet farceix el reactor, sobre el qual es diposita una alumina d'alta superfície, normalment estabilitzada amb La₂O₃. Sobre el conjunt s'impregnen llavors els precursors de la fase activa dels metalls nobles (Pt, Pd) en un 1-2 % en pes i Rh en un 0,1-0,2 %, i s'introdueix el promotor, bàsicament CeO₂. Un sistema com aquest en un tub d'escapament corrent conté finalment uns 2 grams de metalls nobles. Els fabricants asseguren un funcionament òptim, sempre que el combustible emprat no contingui ni plom com a additiu ni components sofrats. Aquests no són res més que verins per al catalitzador i han portat, juntament amb altres aspectes, a l'anomenada reformulació de gasolines

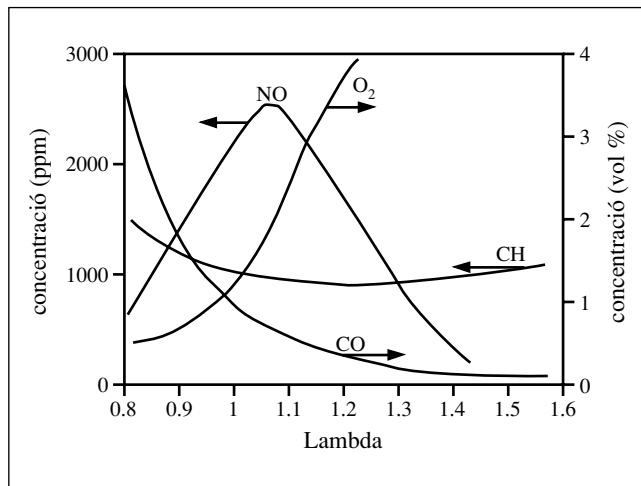


FIGURA 1. Concentració de CO, NO i hidrocarburs en les emissions d'un vehicle amb motor de gasolina en funció de la relació aire/combustible (*lambda* (λ)).

(gasolines verdes, ecològiques, sense plom, etc.), amb fort impacte, d'altra banda, en els processos de refinat del petroli. Finalment, a la taula 1 es recullen algunes dades significatives pel que fa als efectes introduïts per la utilització dels catalitzadors en els tubs d'escapament dels automòbils de gasolina, un exemple quotidià de l'impacte de la catàlisi en el nostre entorn.

TAULA 1. Ventall típic de les emissions de partícules, hidrocarburs, NOx i CO per a vehicles amb motor de gasolina amb catalitzador i sense.

Motor	partícules (mg/km)	hidrocarburs (g/km)	NOx (g/km)	CO (g/km)
sense catalitzador	9,3-18,6	1,4-2,4	1,6-5,0	8,1-20,5
amb catalitzador	3,1-6,2	0,1-0,2	0,1-0,4	0,6-2,5

En l'exemple que segueix, veurem com en els processos de síntesi de química fina, en què els volums de producció són menors, els requeriments de selectivitat condicionen processos catalitzats en fase homogènia.

Molts enzims requereixen cofactors per poder catalitzar processos en els éssers vius. Aquests cofactors són bàsicament els coenzims i els ions metàl·lics. Moltes vitamines són molècules precursoras dels coenzims, com per exemple la B₁₂, la D₆, etc. I, per tant, juguen un paper molt important a l'hora de desenvolupar els catalitzadors en els organismes superiors. D'altra banda, d'altres són *sintetitzades* en els organismes dels ani-

mals a partir dels precursors presents en els vegetals i participen directament en processos vitals. És el cas de la vitamina A. El B-carotè (provitamina A), un terpen natural amb base de grups isoprè, és el pigment groc de moltes plantes i es transforma en la vitamina A en el fetge del cos humà. De fet, la vitamina A és el nom genèric d'un grup de substàncies que inclou el retinol (pròpiament la vitamina A) i el retinal, les formes alcohol i aldehyd corresponents. L'actuació del retinal en la retina en incidir-hi la llum fa que s'envii un senyal al nervi òptic i, per tant, juga un paper important en la visió de l'ésser humà. La dieta ha de contenir una certa quantitat de precursors de la vitamina A, de manera que quan la presència de vitamina A és baixa s'ha de subministrar directament en petites quantitats. D'altra banda, és ben conegut el paper benefactor del retinol en mantenir el teixit de l'epiteli, i és fàcil de trobar comercialitzats (a preus notoris!) multitud de productes de cosmètica amb propietats antiarrugues, anticel·lulítics, antienvelliment...

Actualment, els processos catalítics desenvolupats per BASF i Hoffmann-La Roche permeten la producció d'unes 3.000 tm anuals de la provitamina A.

En els dos processos s'obtenen separatament els dos productes intermedis: l'un, el citral, a partir d'isobutè i formaldehid, i l'altre, anomenat aldehyd C5, a partir del butadiè. Ambdós són la font per obtenir la vitamina A sota la forma acetat.

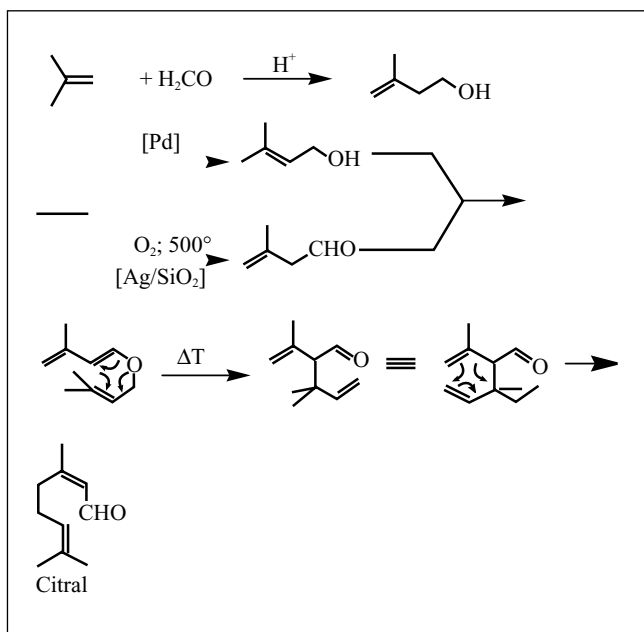


FIGURA 2. Obtenció catalítica de l'intermedi citral per a la síntesi de la vitamina A.

L'obtenció del citral s'esquemmatitza a la figura 2 i es descriu breument a continuació. La condensació catalitzada en medi àcid del formaldehid i l'isobutè condueix al 2-metil-1-butè-4-ol. Part d'aquest s'isomeritza mitjançant un catalitzador de pal·ladi suportat en carbó actiu cap al 2-metil-2-butè-4-ol. L'altra fracció s'oxida a l'aldehyd amb aire a 773 K en presència d'un catalitzador de plata suportat en sílice. La reacció d'ambdós productes condueix a l'èter en forma enòlica, que tèrmicament porta al citral.

Per a l'obtenció de l'aldehyd C5 en el procés Hoffmann-La Roche (figura 3), l'oxidació catalítica amb aire i en medi acètic del butadiè es du a terme sobre un catalitzador de Pd i Te. El producte és una mescla dels cis- i trans- 1, 4-diacetoxi-2-butè. L'isòmer trans s'hydroformila (CO/H_2) en fase homogènia en presència d'un catalitzador de rodi $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$, per donar l'aldehyd. El tractament tèrmic d'aquest amb àcid paratoluensulfònic elimina àcid acètic i condueix a l'aldehyd insaturat, que, en presència d'un catalitzador de Pd en carbó actiu, isomeritza la posició del doble enllaç, conduint al producte desitjat per a obtenció posterior de la forma acetat de la vitamina A. Alternativament, en el procés de BASF (figura 3), el 1,4-diacetat pot isomeritzar a 1,2-diacetat en presència

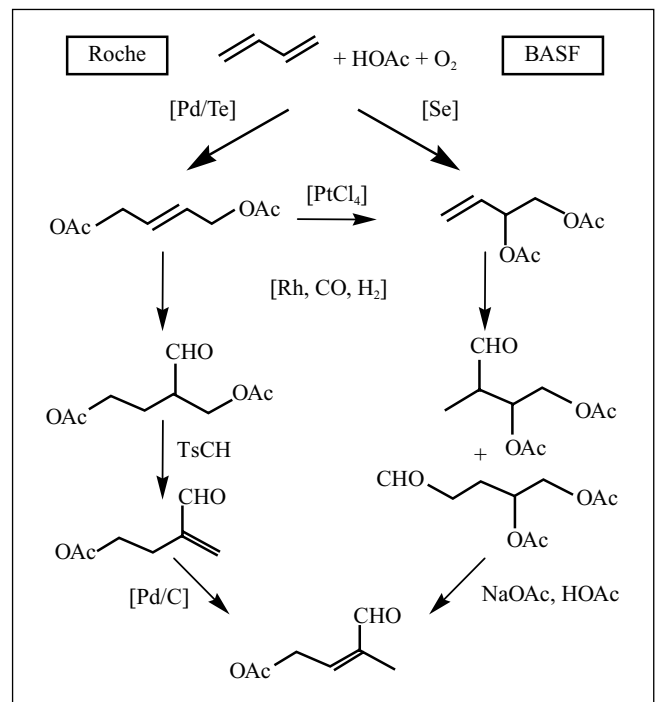


FIGURA 3. Les dues vies catalítiques per a l'obtenció de l'intermedi «aldehyd C5» per a la síntesi de la vitamina A.

cia d'un catalitzador de platí (PtCl_4). En aquest cas, la hidroformilació subsegüent es du a terme amb un catalitzador de rodi, sense fosfines com a lligands, i a pressió i temperatura relativament més elevades, per tal d'obtenir l'aldehid ramificat. L'eliminació d'acètic de l'isòmer ramificat condueix a l'anomenat aldehid C5.

La producció de fàrmacs per vies catalítiques és encara minoritària, però l'ús cada dia més elevat de rutes sintètiques catalitzades permet tenir a l'abast productes considerats molt específics a gran escala.

Epíleg

Des dels seus inicis, la investigació en catàlisi ha proporcionat a l'home noves possibilitats cada cop més sofisticades. És possible avui l'obtenció comercial de molècules específiques mitjançant processos que fan ús de la catàlisi asimètrica. El progrés en la catàlisi enzimàtica ha facilitat l'aplicació de mètodes catalítics al control i millora del medi ambient. En qualsevol cas, el desenvolupament i la implantació constant de tecnologies basades en processos catalitzats ens porten contínuament a l'obtenció de productes mitjançant vies més netes i econòmiques, que permeten millorar la nostra qualitat de vida i la del nostre entorn. Aquests no són més que, a grans trets, alguns dels exemples que reflecteixen aquest camp de la ciència i que haurien d'estimular els qui la practiquen i sobretot els estudiants que un dia potser se sentiran atrets per conèixer més profundament i comprendre les moltes possibilitats de la catàlisi i les seves aplicacions.

Agraïments

Al Dr. Oriol Rossell, per encoratjar-me a escriure aquest arti-

cle. A la Dra. Pilar Ramírez de la Piscina i el Dr. Joaquim Sales, pels seus valuosos comentaris durant la seva realització.

Bibliografia

- BOND, G. C. *Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications*. Oxford Chemistry Series, 2a ed. 1987.
- MOULIJN, J. A.; VAN LEEUWEN, P. W. N. M.; VAN SANTEN, R. A. [ed.]. «Catalysis. An integrated approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis». *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 79. Elsevier, 1993.
- BOWKER, M. *The Basis and Applications of Heterogeneous Catalysis*. Oxford Chemistry, 1998.
- VAN SANTEN, R. A.; NIEMANSTVERDIET, J. W. CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS, Plenum, 1995.
- THOMAS, J. M.; THOMAS, W. J. *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*. VCH, 1997.
- DUKE, C. B. [ed.]. *Surface Science: The First Thirty Years*. North Holland, 1994.
- CHON, H.; WOO, S. I.; PARK, S. E. [ed.]. «Recent Advances and New Horizons in Zeolite Science and Technology». *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 102. Elsevier, 1996.
- VAN SANTEN, R. A.; VAN LEEUWEN, P. W. N. M.; MOULIJN, A.; AVERILL, B. A. [ed.]. «Catalysis: An integrated Approach». *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 123. Elsevier, 1999.

Autor

Narcís Homs Martí és doctor en química (1984) per la Universitat de Barcelona, on és professor titular del Departament de Química Inorgànica des del 1988. Ha fet estades postdoctorals a l'Institut de Recherches sur la Catalyse del CNRS a Villeurbanne (1985-1986) i al Departament d'Enginyeria Química de la Universitat de Califòrnia, a Berkeley (1988). La seva recerca se centra en el desenvolupament de nous materials amb propietats catalítiques.