

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 513**

51 Int. Cl.:
B01J 19/00 (2006.01)
G06F 17/50 (2006.01)
G21F 9/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **01401355 .1**
96 Fecha de presentación: **23.05.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1161990**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.12.2001**

54 Título: **Procedimiento de selección de nuevos materiales por estimación de la actividad catalítica o la aptitud para el almacenamiento de los radioelementos**

30 Prioridad:
09.06.2000 FR 0007473

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.06.2012

73 Titular/es:
**INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE
1 & 4 AVENUE DU BOIS PRÉAU
92852 RUEIL-MALMAISON CÉDEX, FR**

72 Inventor/es:
Toulhoat, Hervé

74 Agente/Representante:
Ungría López, Javier

ES 2 383 513 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de selección de nuevos materiales por estimación de la actividad catalítica o la aptitud para el almacenamiento de los radioelementos

5 La invención se relaciona con un procedimiento de estimación de una propiedad de uso, que es, o bien la actividad de un catalizador, o bien la capacidad de confinamiento de un radioelemento en una matriz mineral sólida, de un material M_{AB} cuyo elemento activo es AB. El procedimiento según la invención permite clasificar sólidos cristalinos por orden de eficacia para un gran número de aplicaciones y, por lo tanto, seleccionar nuevos materiales catalíticos o de almacenamiento de radioelementos cuyo uso hace intervenir la formación o la modificación de al menos una unión química caracterizada por un descriptor D_{AB} o impone evitar la formación de dicho enlace.

Técnica anterior

15 En el estado presente de la técnica, no se contempla la selección o la concepción de materiales con vistas a una aplicación determinada más que sobre una base experimental, según el método de ensayo y error. Esta práctica es evidentemente larga y costosa, y cualquier procedimiento que autorizara un aligeramiento significativo de esta fase de investigación presentaría una ventaja técnica y económica.

20 Numerosas propiedades de uso de los materiales están, en gran medida, directamente determinadas por las fuerzas de cohesión química inherentes a su composición: es, por ejemplo, el caso de las propiedades mecánicas (módulo elástico, resistencia a la ruptura, dureza...) de los metales y de sus aleaciones, de las cerámicas o de los materiales de construcción, o también el caso de las solubilidades de elementos huésped, de las que se saca partido, por ejemplo, para la captura de elementos radiactivos en estructuras minerales con fines de almacenamiento. Estas fuerzas de cohesión química determinarán también todas las propiedades de superficie de los materiales, cuya importancia tecnológica es conocida por el experto en la materia: coeficiente de fricción, resistencia al desgaste, comportamiento frente a la corrosión, resistencia a la oxidación, adhesividad, humectabilidad, actividad catalítica...

30 Las fuerzas de cohesión química gobiernan también la estructura atómica local de un material, y por ello su estructura electrónica y todas las propiedades físicas (electrónicas, ópticas, magnéticas...) que de ella derivan. Es así que la investigación de nuevas fases superconductoras de la corriente eléctrica a alta temperatura, o también la investigación de nuevos electrolitos sólidos con conductividad iónica mejorada para la fabricación de pilas de combustible más eficaces, se reducen a la investigación de compuestos químicos que presentan una organización local particular (véanse, por ejemplo: J. B. Goodenough, Nature, vol. 404, 20/04/2000, pp. 821-822, y las referencias citadas).

35 El investigador de nuevos materiales para una aplicación dada se apoya actualmente en la medida de lo posible en los conocimientos y los métodos elaborados por la disciplina científica, que es la química del sólido: esta última cuantifica las estabildades relativas de las estructuras en condiciones de temperatura y de presión dadas en base al concepto de entalpía de formación estándar.

40 Las entalpías de formación estándar de numerosos compuestos fueron medidas experimentalmente y tabuladas; permiten, por ejemplo, construir diagramas útiles llamados de "fases", con el fin de situar los dominios de condiciones de experimentación en cuyo interior las estructuras de interés permanecen estables. Sin embargo, estos datos y diagramas tienen un valor limitado para la invención de nuevas fases estables en un ámbito de utilización prescrito: todo lo más, el experto en la materia podrá, pues, extrapolar por analogía e intuición química a partir de las fases de estructura y composición conocidas.

50 Con objeto de guiar con lógica su acción, el químico que practica la síntesis de compuestos orgánicos o inorgánicos elaboró muy pronto la noción de afinidad química y luego, cuando se estableció bien la estructura atómica de la materia, la noción de fuerza de unión interatómica. La química teórica moderna tiene por objeto central la construcción de una teoría cuantitativa y predictiva de la unión química en el seno de los edificios atómicos moleculares o cristalinos.

55 La física cuántica ha proporcionado la base de una teoría matemática cuya extrema precisión se verifica tanto mejor y en un ámbito mayor a medida que el aumento de capacidad de los ordenadores electrónicos autoriza la resolución numérica de las ecuaciones constitutivas para composiciones químicas siempre más complejas. Estas técnicas de cálculo llamadas "ab initio", puesto que están libres del conocimiento previo de datos empíricos, se han desarrollado tanto en menos de dos décadas que ha resultado factible aprovecharlas para predecir la estabilidad, la geometría y las propiedades físicas y químicas de un edificio químico de composición dada, con anterioridad a cualquier experimento de síntesis en laboratorio.

Esta "concepción de materiales asistida por ordenador" es un campo de investigación metodológica muy activo, pero

del que se conocen aún un número muy limitado de éxitos prácticos. Estos éxitos están confinados a casos particulares, por ejemplo la puesta a punto de un catalizador de refinadura de hidrocarburos al vapor a base de níquel metálico, de estabilidad mejorada por depósito selectivo de átomos de oro en superficie (F. Besenbacher et al., Science, Vol. 279, 1913-1915, 20 de Marzo de 1998), o también la evidenciación de una composición de cátodo que mejora significativamente el voltaje y disminuye el peso y el coste de una batería de litio (G. Ceder et al., Nature, Vol. 392, 694-696, 16 de Abril de 1998). Estos casos de éxitos recientes ejemplifican más bien un método de verificación por el cálculo de una concepción de origen intuitivo, confirmada *a posteriori* por la medida experimental.

La ventaja económica de tales desarrollos no está claramente demostrada en la actualidad, pero cualquier experto en la materia les conferirá una superioridad de principio con respecto a la experimentación exploratoria por ensayo y error, cuya actualización dependerá de la rapidez y del coste de los cálculos que haya que realizar.

En este sentido, el muy rápido crecimiento con el tiempo de la capacidad de cálculo a coste constante, debido a los progresos en las tecnologías de integración de los circuitos electrónicos, deja augurar desarrollos decisivos en un futuro próximo. El procedimiento según la invención anticipa inesperadamente en esta dirección, como procedimiento de cálculo *ab initio* rápido de descriptores cuantitativos de la unión química en los sólidos cristalinos, permitiendo clasificar estos últimos por orden de eficacia para un gran número de aplicaciones de primera importancia tecnológica.

Una estrategia de investigación exploratoria de nuevos materiales que puede considerarse como diametralmente opuesta a la "concepción de materiales asistida por ordenador" definida anteriormente consiste en la "química combinatoria", aparecida desde hace varios años (véanse, por ejemplo, las Patentes US-A-5.959.297 y US-A-5.985.356) y que no adquiere sentido más que asociada a técnicas llamadas «de experimentación de alto rendimiento». Se trata en este caso de explorar sistemáticamente por experimentación un espacio de composiciones y de condiciones de síntesis predefinido. Se preparan los materiales resultantes de estas combinaciones sistemáticas en muy pequeñas cantidades, justo suficientes para ensayos que permiten una selección según la o las propiedades deseadas. Las combinaciones que pasan las pruebas permiten redefinir un espacio de exploración más restringido, en cuyo seno se puede reiterar el procedimiento de síntesis combinatoria y de ensayo con objeto de afinar la identificación de las combinaciones conformes al objetivo inicial. Se sintetizan entonces la o las combinaciones descubiertas en mayores cantidades con objeto de medir sus propiedades de uso con precisión.

El enfoque de la "química combinatoria" ha sido recientemente objeto de considerables inversiones financieras que han conducido a importantes desarrollos tecnológicos. En este contexto, las tecnologías informáticas facilitan la gestión y el trazado de las propiedades de las muchas muestras sintetizadas y estudiadas a alto ritmo. Permiten además guiar el proceso generalmente robotizado de síntesis y ensayo a alto ritmo. Los objetivos de la "química combinatoria" han sido hasta ahora, por ejemplo, nuevos medicamentos moleculares, nuevos materiales fotóforos (US-A-6.013.199), nuevos catalizadores de polimerización (US-A-6.034.240, US-A-6.043.363), nuevos materiales de magnetorresistencia gigante (US-A-5.776.359) o también nuevos catalizadores heterogéneos (S. M. Senkan, en Nature, Vol. 394, pp. 350-353, 23 de Julio de 1998).

Los profesionales de la "química combinatoria" han reconocido con bastante rapidez que la exploración ciega de un ámbito de combinaciones presenta, en general, un índice de éxito extremadamente bajo, que corre el riesgo de no estar suficientemente compensado por el muy elevado número de experimentos. Se han propuesto, pues, vías de mejoramiento, que vuelven a guiar la exploración por elementos de conocimiento *a priori*. Se puede considerar además un ciclo de selección como un aporte de conocimiento susceptible de guiar mejor el ciclo de selección siguiente. Es así que Baerns et al. demostraron, por ejemplo, en este sentido el interés de un procedimiento llamado de evolución artificial (Baerns et al., conferencia sobre los enfoques combinatorios para el descubrimiento de nuevos materiales («Combinatorial approaches for new materials discovery»), organizada por «The Knowledge Foundation» (Fundación del Conocimiento), San Diego, CA, EE.UU., 23-25 de Enero de 2000).

Otra vía consiste en desarrollar relaciones cuantitativas estructura-propiedades (RCEP) correlacionando un índice de rendimiento según la propiedad contemplada con un conjunto de parámetros numéricos que caracterizan cada compuesto químico y denominados descriptores. Los descriptores son generalmente el resultado de cálculos teóricos: masa molecular, volumen molecular, factores de forma geométrica, momentos de la distribución media de carga e índices topológicos; véase, por ejemplo. J.M. Newsam, en «Catálisis combinatoria y diseño y evaluación de catalizadores de alto rendimiento» (Combinatorial catalysis and high throughput catalyst design and testing), Serie de publicación NATO ASI, Redactor jefe E.G. Derouane, Editor Kluwer Academic, Dordrecht, 1999. Los métodos de regresión lineal o no lineal modernos permiten con frecuencia establecer buenas correlaciones entre índice de rendimiento y una función matemática multivariada de un juego limitado de descriptores. Tales correlaciones permiten orientar la investigación combinatoria hacia las estructuras químicas cuyos descriptores teóricos maximizan la función modelizando el índice de rendimiento. Sin embargo, el método de los descriptores teóricos se aplica actualmente casi de forma exclusiva para compuestos moleculares, y no se conoce ningún ejemplo de descriptor para materiales cristalinos.

El autor de la presente invención publicó ya trabajos que describen un concepto primitivo de descriptor de la energía de unión metal-azufre en los sulfuros de los metales de transición y su utilización para caracterizar la actividad catalítica de tales sulfuros (véanse H. Toulhoat et al., en «Catalysis today» (La catálisis hoy), V50, pp. 629-636, 1999, y la patente FR-2.758.278). Sin embargo, este descriptor primitivo se define ahí como la razón de la energía de cohesión del sólido por célula unitaria con respecto al número de uniones del tipo considerado identificables por células unitarias. Esta definición es diferente de la definición dada para el descriptor según la presente invención y no deriva de ella.

Resumen de la invención

La presente invención describe cómo una familia de descriptores teóricos de la unión química entre pares atómicos en un sólido cristalino cualquiera puede ser utilizada para encontrar nuevos sólidos para un uso determinado. Inesperadamente, estos nuevos descriptores poseen una capacidad predictiva para las propiedades de uso tecnológico de los sólidos cristalinos siguientes: actividad catalítica o aptitud para el almacenamiento de radioelementos.

La presente invención permite clasificar sólidos cristalinos por orden de eficacia para un gran número de aplicaciones. Presenta una ventaja muy particular cuando se utilizan las nuevas técnicas de síntesis y selección de alto rendimiento, especialmente con objeto de encontrar materiales activos en forma de sólidos cristalinos o parcialmente cristalinos.

La invención se relaciona con un procedimiento de estimación de una propiedad de uso de un material M_{AB} , que es, o bien la actividad catalítica, o bien la aptitud para el almacenamiento de radioelementos, y cuyo elemento activo es AB, a partir de un descriptor. Este descriptor es una cantidad calculada, ligada a cada material y correlacionable con la propiedad de uso de dicho material. Esta propiedad de uso es estimada por medio de un índice R_{AB} , que puede ser determinado por medio del procedimiento según la invención. Así, cuando el uso del material es la catálisis, su propiedad de uso (actividad catalítica) puede ser cuantificada gracias a la medida de la velocidad de la reacción catalizada o de la conversión. Dicho descriptor tiene la dimensión de una energía y se considera como representativo de la energía de unión química entre un elemento o conjunto de elementos B y el elemento o el conjunto de elementos A, en un material de fórmula general AB.

El procedimiento según la invención es, pues, un procedimiento de estimación de una propiedad de uso de un material M_{AB} , que es, o bien la actividad catalítica, o bien la aptitud para el almacenamiento de radioelementos, y donde el elemento activo es AB. Es así posible, gracias al procedimiento según la invención, determinar un índice R_{AB} que constituye una estimación de la propiedad de uso del material M_{AB} .

Dicho procedimiento comprende las etapas siguientes:

- a) determinación del valor de los descriptores D_{XY} para un conjunto de materiales M_{XY} cuyo elemento activo es XY y cuyo índice R_{XY} que mide la propiedad de uso de dicho material es conocido;
- b) trazado o expresión matemática de la correlación $R_{XY}=f(D_{XY})$, siendo conocido el índice R_{XY} ;
- c) cálculo del descriptor D_{AB} para el material M_{AB} ;
- d) determinación del índice R_{AB} que constituye una estimación de la propiedad de uso para el material M_{AB} trasladando el valor D_{AB} a la correlación $R_{XY}=f(D_{XY})$ o utilizando la expresión matemática de dicha correlación.

Descripción de la invención

La presente invención describe un procedimiento según la reivindicación 1 utilizable para la selección de materiales para un uso que es, o bien la actividad catalítica, o bien la aptitud para el almacenamiento de radioelementos de dichos materiales. El procedimiento según la invención permite, en efecto, la estimación de la propiedad de uso, y por lo tanto del nivel de rendimiento de un material en este uso, por ejemplo para aplicaciones en catálisis heterogénea. El procedimiento según la invención se funda en el cálculo de cantidades que miden la afinidad del material por un elemento químico dado, y por ello predictivas de una propiedad de uso dada. Este uso puede ser, por ejemplo, la catálisis heterogénea según el principio de Sabatier, bien conocido por el experto en la materia, o el almacenamiento de elementos radiactivos por inserción en una matriz mineral.

El procedimiento según la invención utiliza un algoritmo o procedimiento de cálculo de las cantidades de tipo D_{XY} (o D_{AB}) que tienen la dimensión de una energía. Cada una de estas cantidades se llama descriptor de la energía de unión química en un material de fórmula general XY (o AB) entre un elemento Y (B) y su complemento X (A). X, Y, A o B pueden estar constituidos por un número cualquiera de átomos y presentar estequiometrías variables.

Los descriptores D_{XY} y/o D_{AB} pueden ser calculados por medio del procedimiento P2, por ejemplo, pero no de forma

exclusiva, cuando las características cristalinas del material XY no están disponibles en una base de datos cristalográficos. El procedimiento P2 comprende las etapas siguientes:

- 5 a1) identificación de las características cristalinas del material XY (o AB) por analogía con estructuras existentes, o en una base de datos cristalográficos experimentales;
- a2) cálculo de la energía total por malla unitaria de la red de Bravais de XY (o AB);
- a3) eventualmente, investigación iterativa de los valores de los parámetros de malla de la estructura minimizando la energía total según el método de cálculo adoptado y definiendo la malla óptima XY (o AB) de energía total E_{XY} (o E_{AB});
- 10 a4) construcción de la submalla X (o A) obtenida eliminando los átomos de tipo B de la malla óptima XY (o AB);
- a5) cálculo de la energía total E_X (o E_A) por malla unitaria de la red de Bravais de A;
- a6) construcción de la submalla Y (o B) obtenida eliminando todos los átomos pertenecientes al complemento X (o A) en la malla óptima XY (o AB);
- 15 a7) cálculo de la energía total E_Y (o E_B) por malla unitaria Y (o B) de la red de Bravais de Y (o B);
- a8) determinación del número n de átomos de X (o A) presentes en la primera esfera de coordinación de un átomo Y (o B) en la malla óptima XY (o AB);
- a9) determinación del número b de átomos Y (o B) por malla óptima XY (o AB);
- 20 a10) cálculo del descriptor D_{XY} (o D_{AB}) aplicando la fórmula siguiente: $D_{XY} = [E_{XY} - (E_X + E_Y)]/nb$ (o $D_{AB} = [E_{AB} - (E_A + E_B)]/nb$).

El método de identificación de las características cristalinas es bien conocido por el experto en la técnica: consiste en determinar la malla elemental de la red de Bravais del cristal por las coordenadas de sus tres vectores unitarios a, b, y c en el espacio tridimensional de la geometría euclidiana, luego el conjunto de los átomos que constituyen la malla asimétrica y sus coordenadas en la referencia constituida por los tres vectores a, b y c, y finalmente el conjunto de las operaciones de simetría que se han de aplicar a las posiciones de los átomos de la malla asimétrica para reconstruir el conjunto de las posiciones atómicas de la malla unitaria. La estructura del cristal perfecto infinito es enteramente determinada por las operaciones de traslación de la malla unitaria en el espacio según los tres vectores a, b y c. El conjunto de las operaciones de simetría, excepto las tres traslaciones, forma un grupo en el sentido de la teoría matemática de los grupos, llamado grupo de espacio. El número de estos grupos es finito y existe una nomenclatura de ellos bien repertoriada.

Las técnicas experimentales que permiten determinar las características cristalinas de un compuesto cristalino (también llamado material cristalino) recurren a los fenómenos de difracción de las ondas electromagnéticas, tales como los rayos X, o también de las partículas, tales como los neutrones. La obra «Estructura y análisis químico de los materiales» (Structural and chemical analysis of materials) del profesor J.P. Eberhart, editada por John Wiley and Sons en Chichester en 1991, hace referencia para la descripción a las bases teóricas y técnicas de la determinación de las características cristalinas de los sólidos. Las características cristalinas de un gran número de materiales han sido determinadas experimentalmente y se encuentran repertoriadas en bases de datos de acceso público, tales como, por ejemplo, la «Base de datos de las estructuras cristalinas minerales» (Inorganic Crystal Structure Database o ICSD) producida por el Instituto de Química Mineral Gmelin y el Centro de Informaciones Factuales (Gmelin-Institut fuer Anorganische Chemie y Fachinformationszentrum) de Karlsruhe en Alemania, o también la base «Crystmet» producida por el grupo del Profesor John R. Rodgers en Ottawa, Canadá. Estas dos bases de datos son distribuidas en forma electrónica especialmente por las sociedades SciCo Inc., 5031 Palermo Drive, Oceanside, CA 92057, EE.UU., y Materials Design S.A.R.L., 44 avenue F.A. Bartholdi, 72000, Le Mans, Francia.

La determinación de estructuras por analogía con estructuras existentes consiste simplemente en la construcción de una estructura hipotética por sustitución de átomos de una estructura conocida, en base a similitudes químicas conocidas por el experto en la materia. Para un material cristalino de fórmula general XY (o AB), el número b de átomos de tipo Y (o B) por malla se deduce de manera evidente del conocimiento del conjunto de las posiciones atómicas de la malla unitaria según el método antes explicado.

El método de cálculo de la energía total es preferentemente un método de resolución de la ecuación de Schrödinger, que describe el movimiento de los electrones del material XY (o AB) en el campo coulombiano periódico determinado por la red de los núcleos atómicos localizados en una malla, y más preferiblemente un método de resolución deducida de la teoría de la funcionalidad de la densidad (véase, por ejemplo, el artículo de E. Wimmer en «Nuevas tendencias en la química de los materiales» (New trends in materials chemistry), C.R.A. Catlow y A.K. Cheetham, Redactores jefe, publicado por Kluwer Scientific, Dordrecht, pp. 195-238, 1997).

Se define el método de determinación del número n de átomos de X (o A) presentes en la primera esfera de coordinación de un átomo Y (o B) en la malla óptima de XY (o AB) como sigue: necesita el dato del conjunto de las posiciones atómicas de los átomos que constituyen la malla unitaria del material cristalino de XY (o AB), según el método antes descrito. Se selecciona un átomo Y (o B) y se selecciona la posición de su centro de masa como

centro de una esfera, llamada «primera esfera de coordinación», cuyo radio se fija a un valor correspondiente a las longitudes de uniones químicas habituales, o sea, de 0,05 a 0,4 nanómetros aproximadamente, preferentemente de 0,1 a 0,3 nanómetros, para englobar en esta esfera los átomos primeros próximos a Y (o B), situados a distancias iguales o comparables de Y (o B).

5 La invención se relaciona con un procedimiento E_P de estimación de una propiedad de uso de un material M_{AB} cuyo elemento activo es AB. Es, en efecto, posible gracias al procedimiento según la invención determinar un índice R_{AB} que constituye una estimación de la propiedad de uso del material M_{AB} .

10 Dicho procedimiento E_P comprende las etapas siguientes:

- a) determinación del valor de los descriptores D_{XY} para un conjunto de materiales M_{XY} cuyo elemento activo es XY y del que se conoce el índice R_{XY} que mide la propiedad de uso de dichos materiales;
- b) trazado o expresión matemática de la correlación $R_{XY}=f(D_{XY})$, siendo conocido el índice R_{XY} ;
- 15 c) cálculo del descriptor D_{AB} para el material M_{AB} ;
- d) determinación del índice R_{AB} que constituye una estimación de la propiedad de uso para el material M_{AB} trasladando el valor D_{AB} a la correlación $R_{XY}=f(D_{XY})$ o utilizando la expresión matemática de dicha correlación.

20 Sorprendentemente, el descriptor D_{AB} permite estimar el valor de la propiedad de uso para el material M_{AB} cuyo elemento activo es un material químico AB cristalino con el que se relaciona dicho descriptor.

Se dispone en la literatura de valores experimentales de índices R_{XY} que miden propiedades de uso, tales como, por ejemplo, velocidades de reacción intrínsecas, que permiten comparar de forma válida las actividades de metales de transición puros, para numerosas reacciones de interés industrial, como, por ejemplo, la hidrogenación del etileno o de otras olefinas, la hidrogenación del benceno, la hidrogenación del monóxido de carbono, la desalquilación al vapor del tolueno o las reacciones de alquilación de parafinas o de aromáticos, de hidrotratamiento, de hidrocrackeo isomerizante, de hidrogenación selectiva de diolefinas y de acetilénicos o de refinadura, no siendo esta lista limitativa.

30 Se efectuaron numerosas tentativas para correlacionar estos juegos de datos de velocidad con diversos parámetros descriptivos de los metales, o con diversas cantidades que miden propiedades fisicoquímicas de estos metales, sin que ninguna haya podido hasta ahora proporcionar una guía convincente al experto en la técnica para identificar una composición catalítica nueva que presentaría una velocidad de reacción más elevada que las ya observadas.

35 Muy sorprendentemente, se constató que, llevando los valores de actividad a diferentes reacciones químicas (índice R_{XY}), en función de los descriptores D_{XY} según la invención, se obtienen curvas en volcán cuyo máximo de actividad $R_{m\acute{a}x}$ se sitúa en lugares diferentes según la reacción química. A cada reacción química le corresponde una curva maestra con máxima de forma característica, y la abscisa de esta máxima es a su vez característica. Es ahora posible calcular el descriptor D_{AB} correspondiente a un nuevo material catalítico M_{AB} , y por traslado a la curva maestra, o cálculo utilizando la expresión matemática de la correlación $R_{XY} = f(D_{XY})$, prever la velocidad de reacción R_{AB} de este material catalítico en la reacción química deseada.

40 Así, se ha visto, por ejemplo, que, para numerosas reacciones de transformación de moléculas que contienen carbono, la propiedad de uso de índice R_{XY} que es entonces el nivel de actividad catalítica de los metales y aleaciones de metales de transición (por ejemplo, medido por la velocidad de la reacción química) guarda correlación con el descriptor D_{MC} relativo a los carburos de los metales M considerados. Por ejemplo, cuando MaC es un carburo de un metal de transición, D_{MC} describe la energía de unión metal-carbono, y se ha descubierto que existen correlaciones entre el descriptor D_{MC} y la actividad catalítica intrínseca del metal M medida experimentalmente para un gran número de reacciones de interés práctico. Es, pues, posible descubrir *a priori* la actividad de otro metal o de un compuesto de metales calculando el descriptor correspondiente.

45 Estas correlaciones parecen conformarse al principio de Sabatier, bien conocido por el experto en la técnica, según el cual, cuando se considera la velocidad de una reacción química dada V, siendo por otra parte todo igual, en presencia de una serie de materiales cuya superficie es capaz de catalizar esta reacción, esta velocidad es máxima para una fuerza de interacción F entre reactivo y superficie que no sea ni demasiado fuerte ni demasiado débil. Si el experto en la técnica está en condiciones de reunir los puntos representativos de sus experimentos en un plano de coordenadas V y F, obtiene en general una curva con máximo muy pronunciado, llamada según el término consagrado "curva en volcán" (véase, por ejemplo, el artículo del Profesor M. Boudart: «Principios de catálisis heterogénea» (Principles of heterogeneous catalysis), pp. 1 a 13, en el Manual de catálisis heterogénea (Handbook of Heterogeneous Catalysis), Redactores jefe G. Ertl et al., Editores Wiley-VCH, Weinheim, 1997).

60 En otro campo de aplicación, D_{AB} se revela como un excelente descriptor del efecto de envenenamiento de un

catalizador de composición A por un elemento B.

- 5 Los descriptores D_{AB} tienen numerosas aplicaciones en concepción de materiales, muy particularmente cuando se considera una investigación exploratoria que une experimentación de alto rendimiento y exploración combinatoria de un espacio de composición química: el cálculo *a priori* de descriptores D_{AB} correlacionados solos o en combinación con las propiedades de uso buscadas permite eliminar un gran número de composiciones sin interés y hacer una gran economía reservando la verificación experimental a las únicas composiciones cuya interés predicen el o los descriptores del procedimiento según la invención.
- 10 Las diferentes etapas de cálculo de dicho descriptor pueden ser realizadas utilizando cualquier medio conocido por el experto en la materia, por ejemplo por medio de una calculadora electrónica o de un ordenador. Se utilizarán preferentemente medios informáticos que permitan automatizar todo o parte de las etapas del procedimiento según la invención, así como los diferentes cálculos.
- 15 Se dispone en la literatura de valores experimentales de velocidades de reacción intrínsecas que permiten comparar con validez las actividades de metales de transición puros para numerosas reacciones de interés industrial, como por ejemplo la hidrogenación del etileno, la hidrogenación del benceno, la hidrogenación del monóxido de carbono, la desalquilación al vapor del tolueno y otras, no siendo esta lista limitativa, pudiendo ser considerada cualquier reacción catalítica en el procedimiento según la invención.
- 20 Estos resultados, ilustrados por los ejemplos que se dan a continuación, demuestran el alcance general de la invención en el campo de la investigación de nuevos catalizadores, pero la invención no se limita a este único campo.
- 25 Los elementos radiactivos artificiales de larga vida producidos por ciertas reacciones nucleares constituyen peligros biológicos y deben imperativamente estar confinados. Entre las vías de confinamiento a muy largo plazo preferidas por el experto en la materia, la puesta en solución sólida de estos elementos en un mineral de gran inercia química constituye el objeto de activas investigaciones experimentales y teóricas (véase, por ejemplo, «La eliminación de las armas de plutonio» (Disposal of weapons plutonium), Redactores jefe E.R. Merz et al., Publicaciones Kluwer Academic, Dordrecht, 1996): la solubilidad de un radioelemento R_e en un mineral Z está evidentemente directamente ligada a la energía de unión entre R_e y los átomos que constituyen sus más próximos vecinos en la estructura Z: el descriptor D_{ZR_e} calculado por medio del procedimiento según la invención permite acceder a una estimación de esta solubilidad.
- 30 La naturaleza teórica del cálculo permite la evaluación de la solubilidad de R_e en un mineral existente y de estructura cristalográfica conocida, en cuya composición entraría un isótopo de R_e . Permite igualmente evaluar esta solubilidad cuando R_e entra en posición de inserción o de sustitución en un mineral cuyos elementos principales son diferentes de R_e . El procedimiento según la invención es, pues, una herramienta muy eficaz con vistas a la determinación más rápida de las estructuras cristalinas o que presentan al menos un orden atómico local, que son capaces de asegurar un secuestro eficaz de los radioelementos peligrosos para nuestra biosfera.
- 35 En resumen, la invención se relaciona, por lo tanto, con un procedimiento según la reivindicación 1 de estimación de una propiedad de uso de un material M_{AB} , que es, o bien la actividad catalítica, o bien la aptitud para el almacenamiento de radioelementos de dicho material, y cuyo elemento activo es AB, que comprende las etapas siguientes:
- 40
- 45
- a) determinación del valor de los descriptores D_{XY} para un conjunto de materiales M_{XY} cuyo elemento activo es XY y cuyo índice R_{XY} , que mide la propiedad de uso de dichos materiales, es conocido;
- 50 b) trazado o expresión matemática de la correlación $R_{XY}=f(D_{XY})$, siendo conocido el índice R_{XY} ;
- c) cálculo del descriptor D_{AB} para el material M_{AB} ;
- d) determinación del índice R_{AB} , que constituye una estimación de la propiedad de uso para el material M_{AB} , trasladando el valor D_{AB} a la correlación $R_{XY}=f(D_{XY})$ o utilizando la expresión matemática de dicha correlación.
- 55 En el procedimiento según la invención, se calculan los descriptores D_{XY} y D_{AB} por medio del procedimiento P2, que comprende las etapas siguientes:
- 60 a1) identificación de las características cristalinas del material XY (o AB) por analogía con estructuras existentes;
- a2) cálculo de la energía total E_{XY} (o E_{AB}) por malla unitaria de la red de Bravais de XY (o AB);
- a3) investigación iterativa de los valores de los parámetros de malla de la estructura minimizando la energía total según el método de cálculo adoptado y definiendo la malla óptima XY (o AB) de energía total E_{XY} (o E_{AB});

- a4) construcción de la submalla X (o A) obtenida eliminando los átomos de tipo B de la malla óptima XY (o AB);
 a5) cálculo de la energía total E_X (o E_A) por malla unitaria de la red de Bravais de A;
 a6) construcción de la submalla Y (o B) obtenida eliminando todos los átomos pertenecientes al complemento X (o A) en la malla óptima XY (o AB);
 a7) cálculo de la energía total E_Y (o E_B) por malla unitaria Y (o B) de la red de Bravais de Y (o B);
 a8) determinación del número n de átomos de X (o A) presentes en la primera esfera de coordinación de un átomo Y (o B) en la malla óptima XY (o AB);
 a9) determinación del número b de átomos Y (o B) por malla óptima XY (o AB);
 a10) cálculo del descriptor D_{XY} (o D_{AB}) aplicando la fórmula siguiente: $D_{XY} = [E_{XY} - (E_X + E_Y)]/nb$ (o $D_{AB} = [E_{AB} - (E_A + E_B)]/nb$).

En los procedimientos según la invención, el material AB puede ser, por ejemplo, un catalizador y la propiedad de uso puede ser, por ejemplo, la actividad catalítica de dicho catalizador en una reacción química. La propiedad de uso puede de igual modo eventualmente ser la capacidad de confinamiento de un radioelemento en una matriz mineral sólida.

Ejemplos

Aplicación a la investigación de nuevas composiciones de materiales catalíticos: esta primera serie de ejemplos ilustra el interés del procedimiento según la invención para identificar composiciones de materiales catalíticos (catalizadores) cuyo componente activo es una aleación de dos metales de transición, cuando las actividades relativas de los catalizadores cuyo componente activo es cada uno de los metales de transición puro son conocidas. Las reacciones catalíticas estudiadas son la hidrogenación del etileno, la hidrogenación del benceno y la reacción de hidrogenación del monóxido de carbono a metano.

Ejemplo 1: Cálculo de los descriptores

En el caso de carburos metálicos, el procedimiento según la invención permite calcular los descriptores D_{MC} de la unión metal-carbono para el conjunto de los elementos de transición a partir de las características cristalinas de los carburos correspondientes. Estas características han sido en su mayor parte recogidas en la base de datos «Crystmet», en la versión distribuida por la sociedad Materials Design s.a.r.l. bajo la interfaz MedeA versión 1.1.1.4. Para los carburos cuyas características estaban ausentes de la base Crystmet, se procedió por analogía recordando la estructura de la perovskita M_4C , de tipo $BaTiO_3$, que corresponde al compuesto de inserción del carbono en el centro del cubo en la red cúbica de cara centrada del metal, y buscando caso por caso la malla cúbica óptima, es decir, el valor de la arista de la red cúbica correspondiente al mínimo de la energía electrónica total.

Se efectuó el cálculo de las energías electrónicas totales utilizando el programa ElectrA, distribuido por la sociedad Materials Design s.a.r.l. bajo la interfaz MedeA versión 1.1.1.4.. Se presentan los resultados obtenidos en la tabla 1.

Tabla 1: Cálculo de los descriptores D_{MC} relativos a diferentes metales de transición.

Metal	Carburo	Ref. Carburo	nxb	$E_{MC} \times 2$ (kJ.mol ⁻¹)	$E_M \times 2$ (kJ.mol ⁻¹)	$E_C \times 2$ (kJ.mol ⁻¹)	$D_{MC} \times 2$ (kJ.mol ⁻¹)
Ir	Ir ₄ C	Opt (a=0,408nm)	6x1	-374344416	-374147297	-196731	64,6
Os	Os ₄ C	Opt (a=0,400nm)	6x1	-362303712	-362108520	-196715	79,4
Pt	Pt ₄ C	Opt (a=0,416nm)	6x1	-386641954	-386444654	-196719	96,8
Re	ReC	27291	6x1	-87777536	-87579546	-197304	114,3
Pd	Pd ₄ C	Opt (a=0,411nm)	6x1	-106056569	-105859011	-198721	139,5
Rh	Rh ₄ C	Opt (a=0,412nm)	6x1	-100565402	-100367684	-196725	166,5
Ru	Ru ₄ C	Opt (a=0,410nm)	6x1	-95249682	-95051829	-196727	187,6
Ni	Ni ₃ C	86574	6x2	-48220390	-47823840	-393805	228,7
Cr	CrC	62507	6x1	-5704630	-5505845	-197300	247,5
Cu	Cu ₄ C	Opt (a=0,405nm)	6x1	-34896080	-34697720	-196735	270,8
Fe	Fe ₂ C	81656	6x2	-27076100	-26678772	-394046	273,5
W	WC	34902	6x1	-84893258	-84694298	-197174	297,9
Co	Co ₂ C	27080	6x2	-29607825	-29210080	-394058	307,2
Ta	Ta ₄ C ₃	84332	6x3	-328082780	-327485482	-591115	343,5

En la tabla 1, las referencias (columna ref.) remiten, o bien al número de orden en la base Crystmet, o bien al parámetro de malla óptimo «a» resultante de la optimización (cuando la malla es la malla óptima según el método de cálculo implementado en el programa ElectrA, caso señalado por la abreviatura Opt.).

Ejemplo 2: Hidrogenación del etileno

Los índices R_{MC} utilizados en este ejemplo son las actividades catalíticas intrínsecas relativas $A_r^{hidC2H4}$ en hidrogenación del etileno de una serie representativa de los elementos de transición. Estas actividades fueron medidas por diversos autores a 273 K y 0,1 MPa, sobre películas metálicas (O. Beeck, *Modem. Phys.*, 17, 61, 1945, y *Disc. Faraday Soc.*, 8, 118, 1950) o en el estado soportado sobre sílice (G.C.A. Schuit et al., *Adv. Catalysis* 10, 242, 1958). Los dos autores encontraron esencialmente los mismos resultados para las dos formas de utilización del metal activo.

La tabla 2 presenta estos resultados experimentales disponibles y los asocia con los valores de los descriptores D_{MC} , calculados por medio del procedimiento según la invención y extraídos de la tabla 1. Se dan las actividades con respecto a la actividad por átomo de rodio, el metal más activo que se conoce para esta reacción, de tal forma que $A_r^{hidC2H4}(Rh) = 1$.

Tabla 2: Actividades relativas de los metales de transición para la reacción de hidrogenación del etileno y valores de los descriptores D_{MC} correspondientes. (Se clasifican los metales de transición por valores crecientes de D_{MC}).

Metal M	$A_r^{hidC2H4}$	$D_{MC} \times 2$ (kJ.mol ⁻¹)
Ir	0,135	64,6
Pt	0,207	96,8
Pd	0,43	139,5
Rh	1,0	165,5
Ru	0,74	187,6
Ni	0,12	228,7
Cr	0,015	247,5
Cu	0,017	270,8
Fe	0,041	273,5
W	0,018	297,9
Ta	0,0123	343,5

La figura 1 es una representación gráfica de los resultados de la tabla 2, en la cual los D_{MC} son llevados en abscisas y los $A_r^{hidC2H4}$ en ordenadas. Cada punto de coordenadas (D_{MC} , $A_r^{hidC2H4}(M)$) caracteriza el comportamiento catalítico intrínseco de un metal M para la reacción considerada independientemente de su modo de realización. Uniendo el conjunto de estos puntos, se constata que, de manera muy sorprendente, se obtiene una curva maestra «en volcán».

Ejemplo 3: Hidrogenación del benceno

Los índices R_{MC} utilizados en este ejemplo son las actividades catalíticas intrínsecas relativas $A_r^{hidC6H6}$ en hidrogenación del benceno. Estas actividades fueron medidas a 373 K y 0,1 MPa por diferentes autores para una serie representativa de los elementos de transición (véanse, por ejemplo, la patente francesa FR 2.072.586 y el libro «Catalyse de Contact», Edición actualizada en inglés («Applied Heterogeneous Catalysis»), de J.F. Le Page et al., p. 294, Technip, París, 1987).

La tabla 3 presenta estos resultados experimentales disponibles y los asocia con los valores de los descriptores D_{MC} , calculados por medio del procedimiento según la invención y extraídos de la tabla 1. Se dan las actividades con respecto a la actividad por átomo de platino, el metal más activo que se conoce para esta reacción, de tal forma que $A_r^{hidC6H6}(Pt) = 1$.

Tabla 3: Actividades relativas de los metales de transición para la reacción de hidrogenación del benceno y valores de los descriptores D_{MC} correspondientes (los metales de transición son clasificados por valores crecientes de D_{MC}).

Metal M	$A_r^{hidC6H6}$	$D_{MC} \times 2$ (kJ.mol ⁻¹)
Ir	0,0067	64,6
Os	0,075	79,4
Pt	1	96,8
Re	0,059	114,3
Pd	0,055	139,5

En la figura 2, los D_{MC} son llevados en abscisas y en ordenadas los $A_r^{hidC6H6}$, con el fin de representar gráficamente los resultados de la tabla 3; cada punto de coordenadas (D_{MC} , $A_r^{hidC6H6}(M)$) representa el comportamiento catalítico

intrínseco de un metal M para la reacción considerada independientemente de su modo de realización. Uniendo el conjunto de estos puntos, se constata de nuevo que se obtiene una curva maestra «en volcán».

Ejemplo 4: Hidrogenación del monóxido de carbono

Los índices R_{MC} utilizados en este ejemplo son las actividades catalíticas intrínsecas relativas A_r^{hidCO} para la reacción de hidrogenación del monóxido de carbono a metano. Estas actividades fueron medidas a 548 K y 0,1 MPa con una razón molar $H_2/CO=3$ por diferentes autores para una serie representativa de los elementos de transición. Los valores aceptados derivan del análisis crítico publicado por M. A. Vannice (Catal. Rev. Sci. Eng. 14, 2, pp.153-191,1976).

La tabla 4 presenta estos resultados experimentales y los asocia con los valores de los descriptores D_{MC} , calculados según la invención y extraídos de la tabla 1. Se dan las actividades con respecto a la actividad por átomo de rutenio, el metal más activo que se conoce para esta reacción, de tal forma que $A_r^{hidCO}(Ru) = 1$.

Tabla 4: Actividades relativas de los metales de transición para la reacción de metanación del monóxido de carbono y valores de los descriptores D_{MC} correspondientes (los metales de transición son clasificados por valores crecientes de D_{MC}).

Metal M	R_r^{hidCO}	$D_{MC} \times 2$ (kJ.mol ⁻¹)
Ir	0,127	64,6
Pt	0,156	96,8
Pd	0,304	139,5
Rh	0,313	165,5
Ru	1,000	187,6
Ni	0,600	228,7
Fe	0,589	273,5
Co	0,387	307,2

La figura 3 es una representación gráfica de los resultados de la tabla 4, con D_{MC} en abscisas y A_r^{hidCO} en ordenadas. Cada punto de coordenadas (D_{MC} , $A_r^{hidCO}(M)$) representa el comportamiento catalítico intrínseco de un metal M para la reacción considerada independientemente de su modo de realización. Uniendo el conjunto de estos puntos, se constata de nuevo que se obtiene una curva maestra «en volcán».

Ejemplo 5: Comparación entre las actividades predichas y las medidas experimentalmente.

Se determinaron experimentalmente los niveles de rendimiento (actividades) de una serie de aleaciones de dos metales de transición frente a las reacciones consideradas. Por otra parte, se determinaron los descriptores D_{MC} de cada aleación, teniendo en cuenta, por supuesto, la composición y la estructura cristalina aceptada para la aleación. La tabla 5 presenta los pares bimetalicos seleccionados, así como los resultados intermedios necesarios para el cálculo de los descriptores D_{MC} .

Tabla 5: Pares metálicos aceptados.

Par	Carburo	Ref. Carburo	nxb	$E_{MC} \times 2$ (kJ.mol ⁻¹)	$E_M \times 2$ (kJ.mol ⁻¹)	$E_{Cx} \times 2$ (kJ.mol ⁻¹)	$D_{MC} \times 2$ (kJ.mol ⁻¹)
Au	Au ₄ C	Opt(a=0,417nm)	6x1	-399199021	-399D02251	-196716	9,0
Ir	IrC	Opt (a=0,408nm)	6x1	-374344416	-374147297	-196731	64,6
Os	Os ₄ C	Opt (a=0,400nm)	6x1	-362303712	-362106520	-196715	79,4
IrOs	Os ₃ IrC	Opt(a=0,404nm)1	6x1	-365313907	-365116667	-196739	83,4
Pt	Pt ₄ C	Opt (a=0,416nm)	6x1	-386641954	-386444654	-196719	96,8
IrRe	Re ₃ IrC	Opt(a=0,406nm)	6x1	-356472810	-356275504	-196740	94,4
Re	ReC	27291	6x1	-87777536	-87579546	-197304	114,3
PtAu	Pt ₃ AuC	Opt(a=0,417nm)	6x1	-389781487	-389584010	-196716	126,8
PtPd	Pd ₃ PtC	Opt(a=0,414 nm)	6x1	-176202917	-176005434	-196721	127,1
Pd	Pd ₄ C	Opt (a=0,411nm)	6x1	-1056569	-105859011	-196721	139,5
PdAu	Pd ₃ AuC	Opt(a=0,415nm)	6x1	-179342450	-179144864	-196719	144,4
PdAg	Pd ₃ AgC	Opt(a=0,412nm)	6x1	-107473939	-107276290	-196696	158,8
Ni	Ni ₃ C	86574	6x2	-48220390	-47823840	-393805	228,7
FeCo	FeCoC	Derivado de 81656	6x2	-28341529	-27944516	-394033	248,2

FeNi	FeNiC	Derivado de 81656	6x2	-29677722	-29280498	-394033	265,9
<i>Fe</i>	<i>Fe₂C</i>	<i>81656</i>	<i>6x2</i>	<i>-27076100</i>	<i>-26678772</i>	<i>-394046</i>	<i>273,5</i>
<i>Co</i>	<i>Co₂C</i>	<i>27080</i>	<i>6x2</i>	<i>-29607825</i>	<i>-29210080</i>	<i>-394058</i>	<i>307,2</i>

(Los materiales son clasificados por valores crecientes del descriptor D_{MC} . Se indican los datos correspondientes a los metales puros que intervienen en los pares en caracteres *itálicos delgados*. Las otras notaciones son las mismas que las explicitadas en la tabla 1).

5 Trasladando los valores de D_{MC} obtenidos para las aleaciones a los ejes de las abscisas de los gráficos correspondientes a las curvas maestras mostradas en las figuras 1 a 3, es posible leer en ordenadas en las curvas maestras valores de actividad catalíticas relativos, que son los valores de actividad predichos para las aleaciones frente a las reacciones correspondientes.

10 La tabla 6 presenta los valores de los descriptores D_{MC} , las actividades predichas y las actividades medidas experimentalmente para cada aleación considerada. Esta tabla demuestra que la invención permite obtener una concordancia satisfactoria entre actividades predichas y actividades experimentales, teniendo en cuenta las incertidumbres de medición experimental, por una parte, y la aproximación que se hace sobre la naturaleza de la combinación bimetálica activa por otra.

Tabla 6: Comparación de las actividades catalíticas predichas según la invención y de las actividades experimentales para los pares metálicos indicados en el ejemplo 1.

Par	$D_{MC} \times 2$	Reacción	Actividad exp.	Ref.	Actividad predicha
Ir ₃ Os	83,4	Hid B	12,7 (Os=1)	(a)	3,8 (Os=1)
Re ₃ Ir	94,4	Hid B	4,6 (Re=1)	(b)	14,9 (Re=1)
Pt ₃ Au	126,8	Hid X	0,7 (Pt=1)	(c)	0,33 (Pt=1)
Pd ₃ Pt	127,1	Hid X	0,26 (Pt=1)	(c)	0,32 (Pt=1)
Pd ₃ Au	144,4	Hid E	1,6 (Pd=1)	(d)	1,24 (Pd=1)
Pd ₃ Ag	158,8	Hid E	1,3 (Pd=1)	(e)	1,98 (Pd=1)
FeCo	248,2	Met.	1,15 (Fe=1)	(f)	1,19 (Fe=1)
FeNi	265,9	Met.	0,7 (Fe=1)	(f)	1,02 (Fe=1)

(a) G. Leclerc et al., Bull. Soc. Chim. Belg., 88, 7-8, p. 577, 1979.

(b) J.P. Brunelle et al., CRAS Serie C, T282, pp. 879-882, 1976.

(c) E. Guillon, Tesis Universidad de París VI, Cap. II, p. 112, 1999.

(d) S.H. Inami, H. Wise, J. Catal., 46, p. 204, 1977.

(e) M. Kowaka, J. Jap. Inst. Metals, 23, p. 655, 1959.

(f) J.A. Amelse et al., J. Catal. 72, p. 95, 1981.

20 Los valores de D_{MC} están en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Las reacciones consideradas son la hidrogenación del benceno (HID B, ref. a y b) o del xileno (HID X, ref. c), la hidrogenación del etileno (HID E, ref. d y e) y la hidrogenación del monóxido de carbono a metano (Met., ref. f). Las actividades experimentales o predichas están expresadas en valores relativos con respecto al de un metal puro. Las actividades predichas son obtenidas por interpolación lineal en las curvas maestras de las figuras 1 a 3.

El procedimiento según la invención permite prever los efectos experimentalmente observados, tales como:

- el efecto promotor sensible del iridio sobre el osmio y el renio en la hidrogenación del benceno,
- el efecto negativo del oro y del paladio sobre el platino en la hidrogenación de un monoaromático,
- los efectos promotores del oro y de la plata sobre el paladio en la hidrogenación del etileno,
- el efecto ligeramente promotor del cobalto sobre el hierro en la metanación,
- la cuasi ausencia de efecto significativo del níquel sobre el hierro en la metanación.

35 El procedimiento según la invención se aplica, pues, a combinaciones de elementos en cualquier número y proporción y permite la evaluación con fines de selección preliminar de la propiedad de uso (actividad catalítica) de esta combinación para las reacciones catalíticas cuyas curvas maestras (Actividad/ D_{MC}) relativas a los elementos puros han sido previamente determinadas.

40 Ejemplo 6: Aplicación a la investigación de materiales de almacenamiento de radioelementos.

Se conoce el fluorapatito $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ como uno de los materiales más resistentes a los desgastes consecutivos a una irradiación; es por ello que se han propuesto análogos estructurales de este mineral para el almacenamiento de isótopos de radioelementos peligrosos para el medio ambiente. Existen además ejemplos naturales de tales análogos estructurales, las britolitas de Oklo, emplazamiento de un reactor nuclear fósil (R. Bros et al., Radiochim.

Acta 74, 277, 1996). Estas britolitas tienen como fórmula general $Ca_{10-y}E_y(SiO_4)_y(PO_4)_{6-y}(F,OH)_2$, donde E representa una tierra rara o un actínido con grado de oxidación 3 e y un número real comprendido entre 0 y 6, y la misma estructura cristalográfica derivada de la del fluorapatito, especialmente con una malla unitaria hexagonal y una simetría inferior o igual a la del grupo de espacio P63/m. Los cationes ocupan dos sitios cristalográficamente no equivalentes, el tipo (1) que tiene en su primera esfera de coordinación 9 primeros vecinos oxígeno O, y el tipo (2) que tiene en su primera esfera de coordinación 6 primeros vecinos O y un primer vecino F, u O de un grupo hidroxilo OH. Es sabido experimentalmente (J. Lin et al., Materials Chemistry and Physics, 38, pp. 98-101, 1994) que los cationes de radio iónico mayor y carga débil tienen una afinidad mayor por los sitios (1), mientras que los cationes de radio iónico menor y carga elevada tienen una mayor afinidad por los sitios (2).

Se aplicó el procedimiento según la invención para evaluar los descriptores D_{AB} en los casos definidos en la tabla 7:

Tabla 7: Definición de los casos de estudio del ejemplo 6 (indicando, entre paréntesis, la localización del elemento en cuestión en el sitio (1) o el sitio (2).)

Estructura	Elemento B	Matriz A	Caso
$Ca_4^{(1)}Ca_6^{(2)}(PO_4)_6F_2$	Ca (sitio 1)	$Ca_6^{(2)}(PO_4)_6F_2$	1
$Ca_4^{(1)}Ca_6^{(2)}(PO_4)_6F_2$	Ca (sitio 2)	$Ca_4^{(1)}(PO_4)_6F_2$	2
$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	Ca (cualquier sitio)	$(PO_4)_6F_2$	2bis
$Sr_4^{(1)}Sr_6^{(2)}(PO_4)_6F_2$	Sr (sitio 1)	$Sr_6^{(2)}(PO_4)_6F_2$	3
$Sr_4^{(1)}Sr_6^{(2)}(PO_4)_6F_2$	Sr (sitio 2)	$Sr_4^{(1)}(PO_4)_6F_2$	4
$Sr_{10}(PO_4)_6F_2$	Sr (cualquier sitio)	$(PO_4)_6F_2$	4bis
$Ca_{10}(PO_4)_6I_2$	I	$Ca_{10}(PO_4)_6$	5
$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	F	$Ca_{10}(PO_4)_6$	6
$Ca_4^{(1)}Ca_5^{(2)}U^{(2)}(SiO_4)(PO_4)_5F_2$	U (sitio 2)	$Ca_4^{(1)}Ca_5^{(2)}(SiO_4)(PO_4)_5F_2$	7
$Ca_4^{(1)}Ca_5^{(2)}U^{(2)}(SiO_4)(PO_4)_5F_2$	Ca (sitio 2)	$Ca_4^{(1)}U^{(2)}(SiO_4)(PO_4)_6F_2$	8
$Ca_3^{(1)}Cs^{(1)}Ca_5^{(2)}U^{(2)}(PO_4)_6F_2$	Cs (sitio 1)	$Ca_3^{(1)}Ca_5^{(2)}U^{(2)}(PO_4)_6F_2$	9
$Ca_3^{(1)}Cs^{(1)}Ca_5^{(2)}U^{(2)}(PO_4)_6F_2$	Ca (sitio 1)	$Cs^{(1)}Ca_5^{(2)}U^{(2)}(PO_4)_6F_2$	10
$Ca_3^{(1)}Cs^{(1)}Ca_5^{(2)}U^{(2)}(PO_4)_6F_2$	U (sitio 2)	$Ca_3^{(1)}Cs^{(1)}Ca_5^{(2)}(PO_4)_6F_2$	11
$Ca_3^{(1)}Cs^{(1)}Ca_5^{(2)}U^{(2)}(PO_4)_6F_2$	Ca (sitio 2)	$Ca_3^{(1)}Cs^{(1)}U^{(2)}(PO_4)_6F_2$	12

En lo que sigue del ejemplo, se indican los descriptores calculados, por ejemplo, como D_mU_6 para descriptor de la energía de unión U-matriz en el caso 6.

Se encontraron las características cristalográficas de las estructuras del fluorapatito y la britolita en la base de datos ICSD (referencia 9444 de la base ICSD). Se obtuvo la determinación *ab initio* de las energías totales por malla de las diferentes estructuras completas o parciales que intervienen en el cálculo de los diferentes descriptores utilizando el programa "CASTEP", distribuido por la sociedad Molecular Simulations Inc., 6985 Scranton road, CA 92121-3752, EE.UU.. No se han optimizado las mallas completas, habiéndose conservado la malla inicial del fluorapatito. En la tabla 8 se reúnen las diferentes cantidades que intervienen en el cálculo de los descriptores según la invención y obtenidas para este ejemplo.

Tabla 8: Cálculo de los descriptores según la invención (la numeración de los casos remite a la tabla 7).

Caso	Descr.	nxh	$E[AB]$ (kJ.mol ⁻¹)	$E[AB-B] \times 2$ (kJ.mol ⁻¹)	$E[AB-A] \times 2$ (kJ.mol ⁻¹)	$D[AB] \times 2$ (kJ.mol ⁻¹)
1	D_{mCa1}	9x4	-2224947,555	-1832982,568	-386969,842	138,7
2	D_{mCa2}	7x6	-2224947,555	-1636683,288	-580826,534	177,1
2bis	$D_{mCa2bis}$	7,8x10	-2224947,555	-1244786,335	-968522,4154	149,2
3	D_{mSr3}	9x4	-2066270,622	-1737771,771	-323791,119	130,8
4	D_{mSr4}	7x6	-2066270,622	-1573285,003	-486176,910	162,1
4bis	$O_{mSr4bis}$	7,8x10	-2066270,622	-1244786,335	-810478,644	141,1
5	D_{m15}	3x2	-2155822,089	-2052644,693	-96484,504	1115,5
6	D_{mF8}	3x2	-2224947,555	-2096062,721	-127306,756	263,0
7	D_{mU7}	7x1	-2256817,771	-2119698,721	-135204,7331	273,5
8	D_{mCas}	7x5	-2256817,771	-1767347,797	-483937,02	31,6
9	D_{mCs9}	9x1	-2219511,52	-2166370,398	-53339,046	-22,0
10	D_{mCa10}	9x3	-2219505,785	-1926116,524	-290174,559	39,7
11	D_{mU11}	7x1	-2219505,785	-2082594,463	-135204,733	243,8
12	D_{mCa12}	7x5	-2219505,785	-1730197,794	-483937,02	30,7

En la tabla 9 se presentan razones de solubilidades. Se evalúan a partir de los descriptores cuyos valores se

presentan en la tabla 8, según la fórmula general derivada de la ley de Boltzmann:

$$RS[Ai/Bj]= \text{Exp} ((D_{mAi}-D_{mBj})/kT)$$

5 llevados a la temperatura de referencia de 1700K, temperatura a la cual es efectiva la síntesis de las britolitas a partir de minerales fuente de los constituyentes (L. Boyer, Tesis INP Toulouse, Julio de 1998). En esta fórmula general, k es la constante de Boltzmann y vale 0,00831156 kJ.mol⁻¹.K⁻¹, y T es la temperatura absoluta en Kelvin.

10 La comparación de D_{mCa1} y D_{mSr3} permite evaluar la razón de las solubilidades de Ca y Sr en el sitio (1) en el fluoroapatito por una parte, y la comparación de D_{Ca2} y D_{Sr4} permite evaluar la razón de las solubilidades de Ca y Sr en el sitio (2) en el fluoroapatito por otra, y por ello el potencial del fluoroapatito para el almacenamiento de los isótopos radiactivos del estroncio por sustitución al calcio. Una comparación complementaria implica a D_{mCa2bis} y D_{mSr4bis}: permite evaluar la razón global de las solubilidades de Ca y Sr en cualquier sitio en el fluoroapatito.

15 La comparación de D_{mIs} y D_{mF8} permite evaluar la razón de las solubilidades de I y F en el fluoroapatito y por ello el potencial del fluoroapatito para el almacenamiento de los isótopos radiactivos del yodo por sustitución al flúor.

20 La comparación de D_{mU7} y D_{mCa8} permite evaluar la razón de las solubilidades de U y Ca en el sitio (2) en la britolita y por ello el potencial de la britolita para el almacenamiento de los isótopos radiactivos del uranio por sustitución al calcio en los sitios (2).

25 La comparación de D_{mCs9} y D_{mCa10} por una parte y de D_{mU11} y D_{mCa12} por otra permite evaluar la razón de las solubilidades de Cs y Ca en los sitios (1) en el fluoroapatito por una parte y de U y Ca en los sitios (2) por otra, y por ello el potencial del fluoroapatito para el almacenamiento simultáneo de los isótopos radiactivos del cesio y del uranio por sustitución al calcio.

Tabla 9: Cálculo de las razones de solubilidad a 1700K a partir de los descriptores según la invención (la numeración asociada a los elementos químicos remite a los casos descritos en la tabla 7)

Ai/Bj	RS[Ai/Bj]	Mineral de almacenamiento	Elemento que se ha de almacenar
Sr4bis/Ca2bis	0,56	Fluoroapatito	Sr
Sr3/Ca1	0,57	Fluoroapatito	Sr
Sr4/Ca2	0,348	Fluoroapatito	Sr
15/F6	1,7.10 ²⁸	Fluoroapatito	I
U7/Ca8	2,8.10 ⁷	Britolita	U
Cs9/Ca10	0,013	Fluoroapatito	Cs
U11/Ca12	0,32.10 ⁷	Fluoroapatito	U

30 La tabla 9 demuestra que el procedimiento según la invención permite seleccionar según un criterio cuantitativo los diferentes materiales cristalinos contemplados en función de su aptitud para solubilizar los isótopos radiactivos de los elementos estroncio, cesio y uranio por una parte y yodo por otra, por sustitución iónica a los elementos calcio por una parte y flúor por otra. Se constata, en particular, que la invención permite prever una muy grande afinidad del fluoroapatito por el yodo y sus isótopos radiactivos, en sustitución al flúor.

35 El fluoroapatito permite igualmente substituir parcialmente el estroncio y sus isótopos radiactivos al calcio, permaneciendo, sin embargo, el estroncio menos soluble que el calcio en el fluoroapatito. La razón Sr3/Ca1 obtenida es más elevada que la razón Sr4/Ca2. El procedimiento según la invención permite, pues, prever, según el experimento de LIN et al. evocado anteriormente, que se prefiere el sitio cristalográfico (1) al sitio (2), teniendo el estroncio con grado de oxidación +2 un radio iónico más elevado (0,126 nm) que el del calcio (0,100 nm) para un mismo grado de oxidación +2.

40 El procedimiento según la invención permite prever una muy grande solubilidad del uranio en el sitio (2) de la britolita, lo que confirma la existencia de las britolitas ricas en uranio del reactor nuclear fósil del emplazamiento de Oklo en Congo. En cambio, la sustitución simultánea de un ion Ca⁺² por un ion Cs⁺¹ en el sitio (1) y de un ion Ca⁺² por un ion U⁺² en el sitio (2) del fluoroapatito es de acuerdo con el procedimiento según la invención un proceso desfavorable, debido al valor negativo del descriptor D_{mCs9} (tabla 8). La invención permite, pues, eliminar *a priori* el fluoroapatito como tal para el almacenamiento de actínidos y permite comprender por qué el experto en la técnica prefiere las britolitas.

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento que permite clasificar sólidos cristalinos por orden de eficacia para un gran número de aplicaciones, utilizable para la selección de un nuevo material M_{AB} activo en forma de sólido cristalino cuyo uso hace intervenir la formación o la modificación de al menos una unión química o impone evitar la formación de dicha unión, y cuyo elemento activo es AB, por estimación de una propiedad de uso de este material, que es, o bien la actividad catalítica, o bien la aptitud para el almacenamiento de radioelementos de dicho material, cuyo procedimiento comprende las etapas siguientes:

10 a) determinación del valor de los descriptores D_{XY} para un conjunto de materiales M_{XY} cuyo elemento activo es XY y cuyo índice R_{XY} que mide la propiedad de uso de dichos materiales es conocido;
 b) trazado o expresión matemática de la correlación $R_{XY}=f(D_{XY})$, siendo conocido el índice R_{XY} ;
 c) cálculo del descriptor D_{AB} para el material M_{AB} ;
 15 d) determinación del índice R_{AB} que constituye una estimación de la propiedad de uso para el material M_{AB} trasladando el valor D_{AB} a la correlación $R_{XY}=f(D_{XY})$ o utilizando la expresión matemática de dicha correlación,

20 y donde los descriptores D_{XY} y D_{AB} son determinados por medio de un procedimiento que comprende las etapas siguientes:

1) identificación de las características cristalinas del material XY (o AB) por analogía con estructuras existentes o cuando están disponibles en una base de datos cristalográficos;
 2) cálculo de la energía total por malla unitaria de la red de Bravais de XY (o AB);
 3) eventualmente, cuando no se dispone de estos datos cristalográficos, investigación iterativa de los
 25 valores de los parámetros de malla de la estructura minimizando la energía total según el método de cálculo adoptado y definiendo la malla óptima XY (o AB) de energía total E_{XY} (o E_{AB});
 4) construcción de la submalla X (o A) obtenida eliminando los átomos de tipo B de la malla óptima XY (o AB);
 5) cálculo de la energía total E_X (o E_A) por malla unitaria de la red de Bravais de A;
 30 6) construcción de la submalla Y (o B) obtenida eliminando todos los átomos pertenecientes al complemento X (o A) en la malla óptima XY (o AB);
 7) cálculo de la energía total E_Y (o E_B) por malla unitaria Y (o B) de la red de Bravais de Y (o B);
 8) determinación del número n de átomos de X (o A) presentes en la primera esfera de coordinación de un átomo Y (o B) en la malla óptima XY (o AB);
 35 9) determinación del número b de átomos Y (o B) por malla óptima XY (o AB);
 10) cálculo del descriptor $D_{XY}=[E_{XY}-(E_X+E_Y)]/nb$ o $D_{AB} = [E_{AB}-(E_A+E_B)]/nb$.

40 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el material AB es un catalizador y la propiedad de uso es la actividad catalítica de dicho catalizador en una reacción química.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la propiedad de uso es la capacidad de confinamiento de un radioelemento en una matriz mineral sólida.

45 4. Procedimiento según la reivindicación 2, en el cual dicha reacción química es la hidrogenación del etileno o la hidrogenación del benceno o la hidrogenación del monóxido de carbono o la desalquilación al vapor del tolueno.

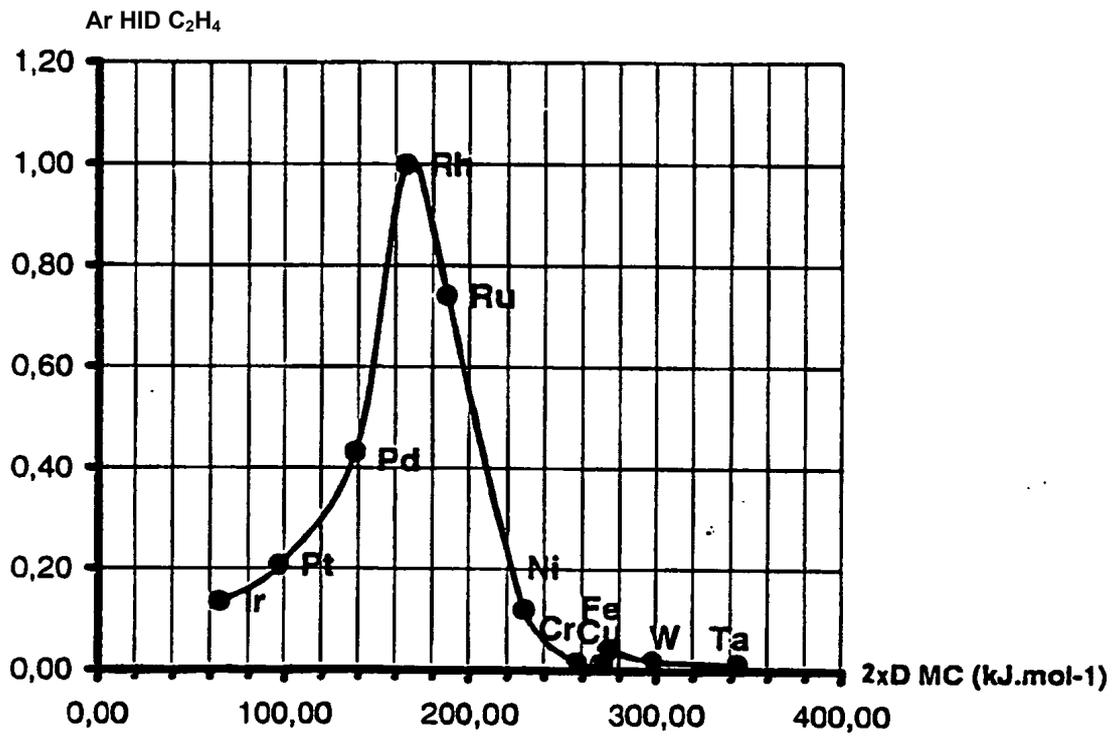


FIGURA 1

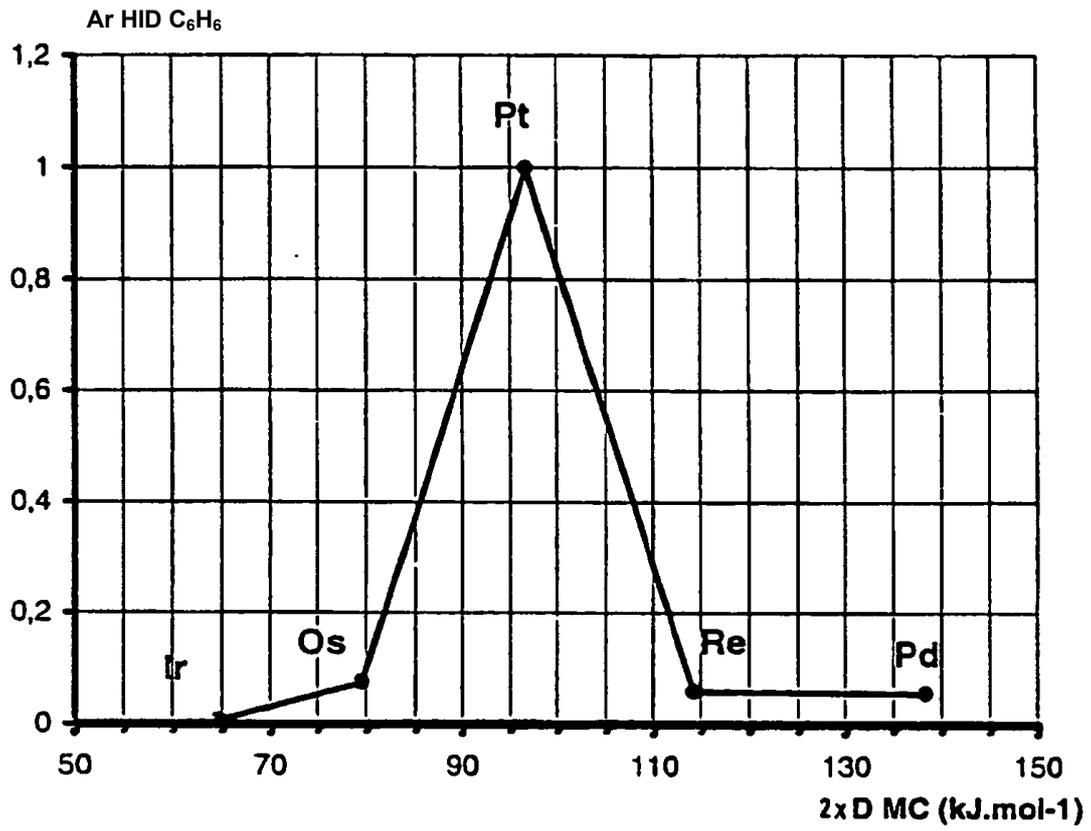


FIGURA 2

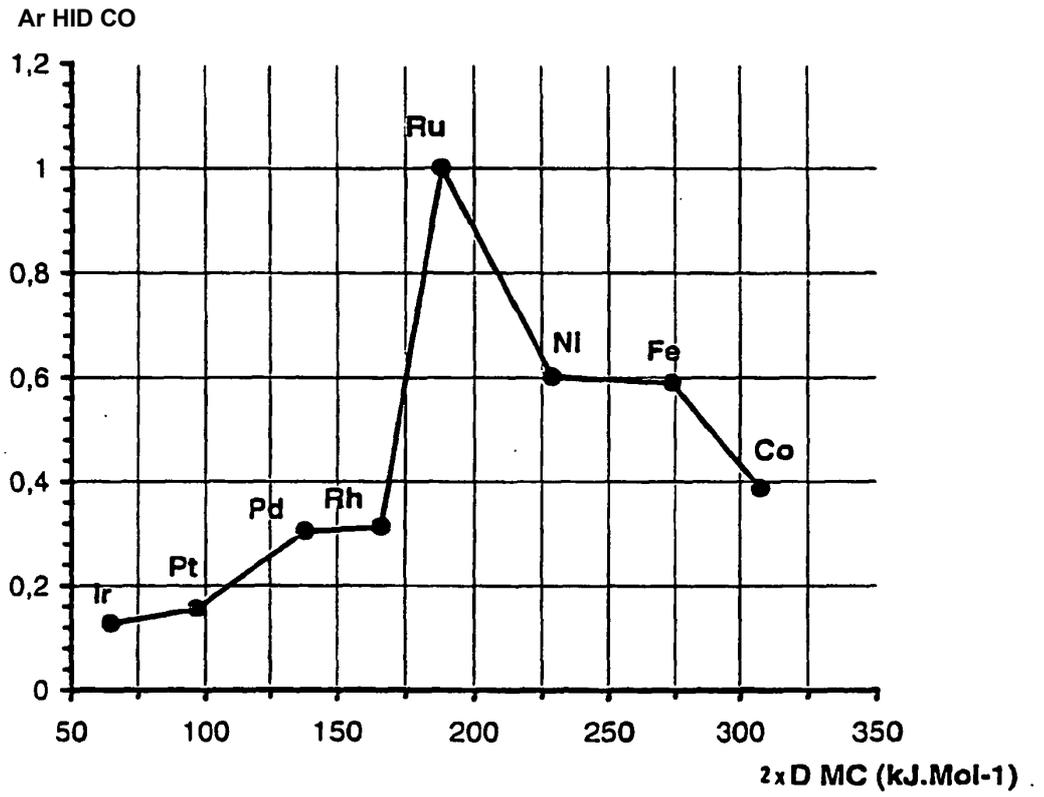


FIGURA 3