

ETAPA FISIKOEN AZTERKETA GAS-SOLIDO ERREAKZIO KATALITIKO BATETAN

MARTIN OLAZAR AURREKOETXEA eta JUAN RAMON GONZALEZ VELASCO
Kimika Teknikako Departamentua. Zientzia-Fakultatea
EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA
PK-644. Bilbo. Euskal Herria.

SUMMARY: This work has been divided into three sections. In the first, generalities, we explain the phenomenon of the diffusion in reactions catalized by solids and detail the materials and methods used. In the second and third sections the inter and intrafacial gradients, respectively, are studied in both theoretical and experimental ways. We analyze these effects in the dehydrogenation of benzyl alcohol into benzaldehyde carried out in gas phase with a Cu-SiO_2 catalyst.

Lan hau hiru sailetan zatitu da. Lehenengoan, orokortasunak detritzogunean, solidoz katalisatutako erreakzioetako barreiapenaren fenomenoa azaltzen da eta lanean zehar erabilitako metodo eta material guztiak xehatzen

dira. Bigarren eta hirugarren zatietan zatikien arteko eta zatikien barneko gradienteak bai teorikoki eta bai experimentalki kalkulatzeko katalisatzaile baten bidez egindako bentzil alkoholo

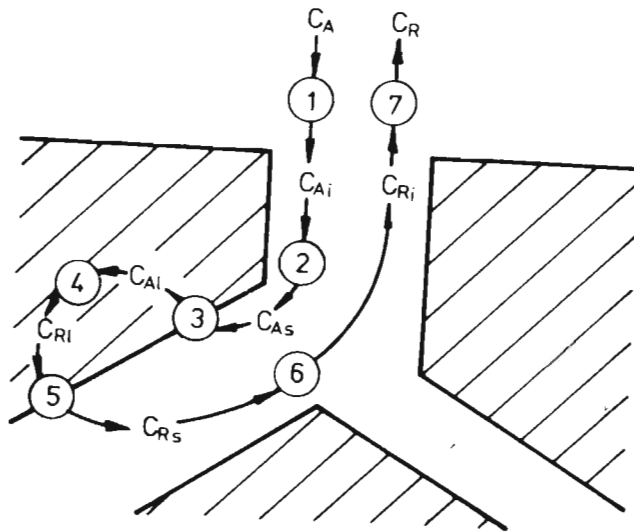
laren bentzaldehidorainoko deshidrogenazioarentzat.

orokortasunak

barreiapeña erreakzio kimikoetan

Industri kimikoetan eta petrokimikoetan erabilitako erreakzio kimiko garrantzitsuenetatik, gehienak katalisatuak dira eta normalki katalisatzailea sustantzia solido bat da. Solidoz katalisatutako prozesuen adibide onbi amoniakoaren sintesia eta azido sulfurikoaren fabrikaziorako

ukitze-prozesua dira. Orokorki, kapazitate haundiko tegietan prozesu katalitiko jarraiak erabiltzen dituzte, adibidez etilenoaren oxidazioa etileno oxidoa formatzeko edo naftalenoaren edo orto-naftalenoaren oxidazioa anhidrido pftalikoa emateko. Petrolioaren industrian, hidrosulfurazioa, craking-a, hidrocraking-a eta reforming-a ere katalitikoki eta eskala handitan egiten dira. Prozesu jarraiek, sarritan, gas faseko erreakzioetan fluidizatutako ohantzeak edo ohantze finkoan erabiltzen dituzte.



1. Irudia: Solido batez katalisatutako erreakzioetan inplikaturako etapak

Urtero prozesu katalitiko berrien eta katalisatzaile berrien bilakuntzarako dirutza handia inbertitzen den arren, ez da guztiz ondo ulertzen katalisatzailearen gainazalean gertatzen den fenomeno. Katalisatzaileen hautapena eta fabrikazioa, jomuga espezifikotarako, lan enpirikoegia da, horregaitik oraindino gehiago kontsidera daiteke arte bat zientzia bat baino. Barreiatzen- fenomenoak eta fenomeno kimikoak batera gertatzen direlako eta fenomeno bakoitza eragiten duten faktoreak banatu eta identifikatzea ez delako erraza, prozesu katalitikoaren eta erreakzioen ikerkuntza konplikatu egiten da.

1. irudiak molekula bat katalisatzaileera heltzen denean, erreakzionatzen duenean eta emaitzak fluido korrorterantz doazenean gertatzen, diren zazpi etapak erakusten dizkigu.

Zazpi etapak hauexek dira:

- 1.- A, B, ... erreakzionatzaileen garraioa, korronte nagusitik katalisatzailearen gainazalera.
- 2.- Erreakzionatzaileen garraioa katalisatzailearen poroetan.
- 3.- Erreakzionatzaileen adsortzioa zentru aktiboetan.

- 4.- Adsorbatutako molekula edo atomoen arteko gainazaleko erreakzio kimikoa.
- 5.- R, S, ... emaitzen desortzioa.
- 6.- Emaitzen garraioa katalisatzailearen poroetan zatikiaren gainazalerantz.
- 7.- Emaitzen garraioa, zatikiaren gainazaletik fluido korrontearaino.

1, 3, 4, 5 eta 7 etapak kontsekutiboak dira eta bakoitza bere aldetik estudia daitezke eta gero abiadura total batetan konbinatu, beroaren transferentzian egiten denaren moduan, material desberdinez osatutako horma bat igarotzean erresistentzi serie bat bezala kontutan hartuz. Ostera, hau ez da gertatzen 2 eta 6 etapekin zentru aktiboak poroen hormetan zabalduta daudelako; honetarako molekulek ibili behar duten distantzia eta beraz, aurkitzen duten erresistentzia, ez da denentzat berdina.

Zazpi etapa hauetatik, lehenengo biak eta azkenengo biak etapa fisikoak dira; beste hiru gainerakoak izatez kimikoak dira. Saiakuntzaileak bere datuak interpretatzeko erabiltzen dituen tenperaturaren eta konposizioaren balioak fluido korrontearenak dira, bien eraginez erreakzioan nabaritzen

dena katalisatzailean zehar gertatzen diren zazpi etapen batura delarik, zeintzu katalisatzailearen barne gainazalaren punto bakoitzean, momentu bakoitzean determinatu behar baitira. Barreiarpenak dakartzan gradienteak nabariak badira, "zinetikaren faltsupen" bat gertatzen da. Zinetikaren faltsupena zentzu honetan esaten zaio: Erreakzioaren abiadura eta selektibitatea tenperatura eta kontzentrazioaren gradiente horiek existitzen diren aldatu egiten dira.

Fenomeno fisikoen eta kimikoen gainjarpen honi itzuritzea zaila da, industriari bereziki, erreakzio-abiadura handiak nahi dituztelako. Ikerkuntzan eta bilakaeran lan egiten duten zientzialari edo ingeniariak, ahal bada, garraio fisikoaren mugatasunik gabeko zinetika estudiantzeko gai izan behar dute bere erresultatuak egokiro interpretatzeko, edo bestela, barreiarpenaren ondorioak neurgarriak direnean gerta daitezkeen trukaera eta selektibitate aldaketak jakin.

katalisatzaile solidoak

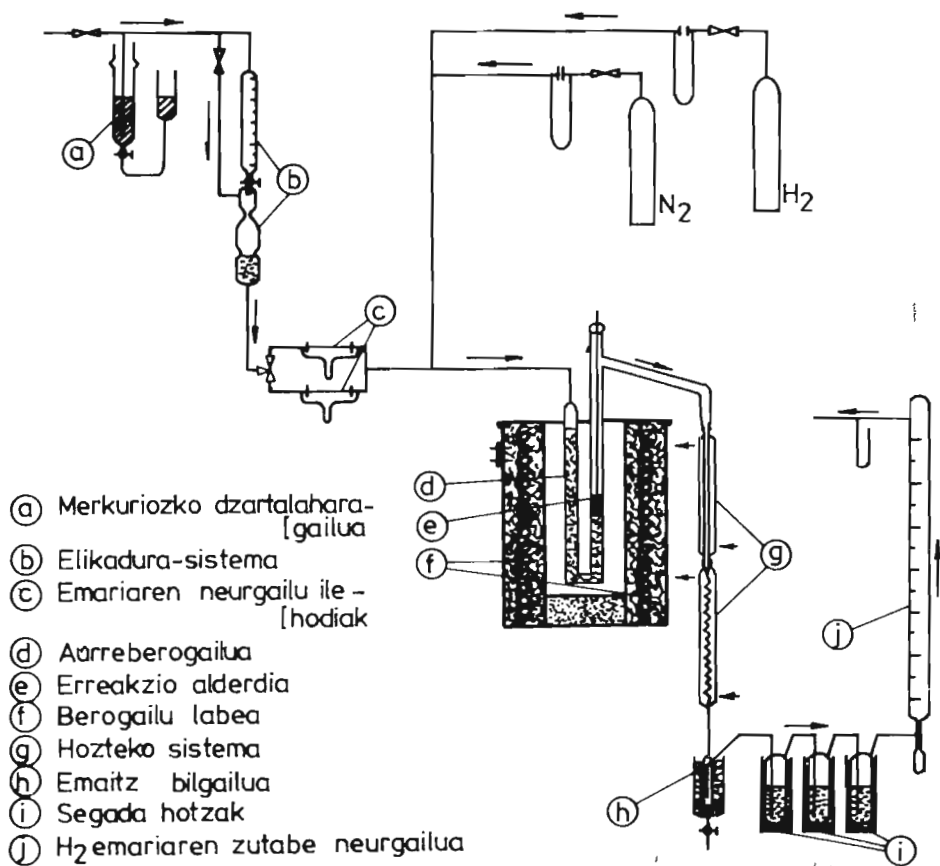
Industri katalisatzaileen material barietate zabal bat hartzen dute eta metodo askoren bitartez

dez fabrikatzen dira. Laborategian oinarritako ikerkuntzetan estudianteko egitura porotsu edo katalisatzaile asko egitura berdintsua, sinplea eta ezaguna edukitzeagatik aukeratzen dira, eta ez aktibitate handiagatik edo erresistentzia mekanikoa izateagatik. Hala ere, industria aldetik intereragabeak dira sarritan.

Katalisatzaile-zatikaren neurria, erabili behar den prozesuak mugatzen du. Ohantze finkoetan, diametroa, 1/16 eta 1/12 hatzen bitartean dago. Barreiarpen-erresistentzia egitura porotsuaren barnean zatikiaren neurriarekin handituz doa. 1/16 hatz baino neurri askoz txikiagokoek presio galera gehiegi eman dezakete ohantzean zehar edo fabrikatzen zailak izan. Katalisatzailearen fabrikazio metodorik sinpleena eta erabiliena soluzio egoki batez euskarri katalitiko bat kutsatzea da, ondoren, lehor keta eta erredukzioa edo kiskalketarako tratamendu ugariekin erabiliz katalisatzaile aktibo bat egiteko. Egindako katalisatzailearen egitura porotsua euskarriarena da oinarrian baina fase aktiboaren kontzentrazioa gutxitzen doa zatikiaren erdirantz hurbildu ala. Uniformetasun-maila euskarriaren adsortzio-propietateekin eta fabrikazio metodoarekin aldatzen da. Honela, alkohol disoluzio bat erabil

tzen bada kontzentrazioren bana-
keta ur-disoluzio batentzat ate-

ratakoaren oso desberdina izan
daiteke.



2. Irudia: Eraikuntzaren eskema

Kutsapenaren ondorengo lehor keta, pastilaren gainazaleko lurrintzearen bidez egiten da. Disolbatzailea baporatzen denean, solutuak, gainazaletik hurbil hauspeatzera jotzen du. Nahasgai aktiboa garestia bada, platino edo paladio metal nobleen kasuan bezala, erreakzioa hain azkarra izateagatik barneko material aktiboak gutxi lagunduko lukenean katalisatzailearen gainean filme bat formatuz eusten da. Erreakzio konplexuetan, selektibitatea normalki gutxitu egiten da katalisatzaile porotsuan kontzentrazio-gradiente adierazgarriak egozteagatik.

tresneria eta analisis-metodoak

2.1 rudian esperimentu zinetikoak egiteko erabilitako instalazioaren diagrama erakusten da. Eskematikoki, bentzil alkoholaren elikadura-sistema jarrai batez, aurreberogailu-erreaktore batez, erreakzioaren emaitzen neurketarako eta kondentsatziarako dispositibo batez eta tenperaturaren kontrolerako eta neurketarako sistema batez osatzen da.

Erreakzio alderdiak 13 mm-ko barne diametroa dauka, gasen bana keta beirazko plaka porotsu baten bidez egiten da eta tenpera-

tura, oiantze katalitikoaren erdian beirazko azal batetan sartutako Cr-Al-2ko termopar baten bidez neurtzen da.

Fluxua oiantzean zehar, pistoi-fluxu ereduari egokitzen zaio eta erreaktorea isoterma dela kontsidera daiteke.

Bentzil alkoholaren bentzaldehidorainoko erreakzioak ematen duen hidrogeno emaria neurtzeko, graduatutako zutabe batetan burbuila baten desplazamenduaren bidez egin zen, eta baita ere emaitza likidoko aldehidoaren kontzentrazioa neurtuz gas-kromatografiaren bidez, horretarako 990 modeloko Perkin Elmer kromatografo bat erabili zelarik. Zutabea eta analisisaren baldintzak ondokoak ziren:

Zutabea: %2,5 SE 30, GAW-DMCS Chromosorb gainean, 2 m luzerakoa.

Injektagailuaren tenperatura: 250°C

Zutabearen tenperatura: 180°C

Detektagailuaren tenperatura: 250°C

Gas eramailaren emaria: 30 cm³/min.

erabilitako erreakzioa eta katalisatzailea

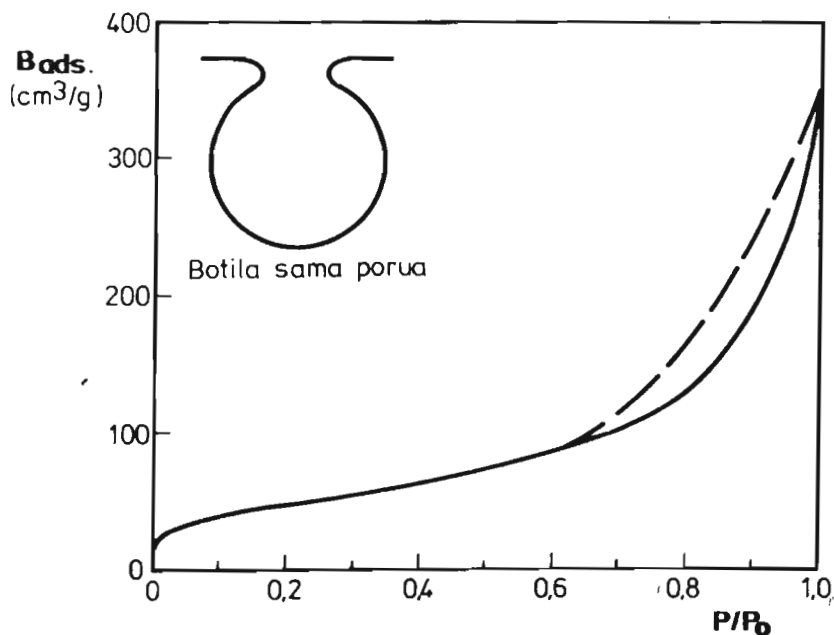
Ikerkuntza hau bentzil alkoholaren bentzaldehidorainoko deshi-

drogenazioari buruz egin zen:



Erreakzio hau amiantoan eutsi tako $\text{Cu-Cr}_2\text{O}_3$ -zko katalisatzaile batez egin zen. Katalisatzaile hauen oztoporik nagusienak prestatuntza metodoaren lankortasunean eta bere desaktibazio azkarraren sustraiatzen dira.

Oztopo hauek silize gainean eutsitako kobrezko katalisatzaileak erabiliz ezaba daitezke, amiantoak baino baldintza egokiagoak dauzkalako: gainazal espezifiko handiagoa, erabilera eta prestatuntza erraza eta birsorkariagoa.



3. Irudia: N_2 -aren katalisatzailearen gaineko adsortzio eta desortzio kurbak N_2 likidoaren tenperaturan.

Lan honetan erabilitako katalisatzailea silize gainean eutsitako %20 Cu-duna da eta euskarria, silize gela, presio baxutan kutsatuz prestatuzen, euskarriaren gainazal guztian Cu-aren banaketa berdintsu bat lortzeko behar den besteraino diluitutako $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -zko soluzio urtsu bat erabiliz. Silize gela $(\text{Na}_2\text{SiO}_3)$, H_2SO_4 -zko 3N soluzio urtsu batez hauspeatuz prestatuzen. Hauspeakina extruitu egin zen bere egitura homogeneousatzen eta iraupen mekanikoa lortzeko. Katalisatzailearen propietate fisiko nabariak ondokoak dira:

Zatikien dentsitatea:

1030 kg/m^3

Dentsitate kimikoa:

2030 kg/m^3

Zatikien porositatea:

0,49

Gainazal espezifiko:

180 m^2/g

Katalisatzailearen granulometria:

-2 1,19 mm

Zatikien batezbesteko diametroa:

1,5 mm

Poroen eiterik nagusia "botila sama (ink bottle)" motakoa da (3. irudia) eta N_2 -ren adsortzio isothermoaren histeresi-zikloaren itxuratik ateratzen da.

ERREFERENTZIAK:

- (1) Jodra, L.G., Corella, J. eta Romero, A.; An. Quim., 69, 235 (1973)
- (2) González Velasco, J.R.; Tesis Doctoral. Euskal Herriko Unibertsitatea, Bilbo (1979)
- (3) Paal, Z., Peter, A. eta Totenyi, P.; Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2, 121 (1974)
- (4) Bilbao, J., Corella, J. eta Asúa, J.M.; Chem. Eng. Sci., 35, 1447 (1980)
- (5) Vencent, R. eta Merrill, R.; J. Catal., 35, 206 (1974)