

ETAPA FISIKOEN AZTERKETA GAS-SOLIDO ERREAKZIO KATALITIKO BATEAN (II) fasearteko gradienteen azterketa

J.R.GONZALEZ VELASCO eta M.OLAZAR AURREKOETXEA
Kimika Teknikako Departamentua.Zientzi-Fakultatea
EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA
PK-644-BILBO-EUSKAL HERRIA

Summary: This work has been divided into three parts. In the first(1), we explained the phenomenon of the diffusion in reactions catalized by solids and detailed the material and methods used. In this second part, we study theoretical and experimentally the pressure and temperature differences between the solid surface and the fluid stream in the dehydrogenation of benzyl alcohol into benzaldehyde carried out in gas phase with a Cu-SiO_2 catalyst.

In the third part, we will study the intrafacial gradients in the same reaction.

sarrera

Lan hau hiru sailetan zatitu da. Lehenengoan(1), OROKORTASUNAK, solidoz katalisatutako erreakzio

etako barreaiapenaren fenomenoaz azaldu genuen eta lanean zehar erabilitako metodo eta material guztiak zehaztu genituen.

Lanaren bigarren zati honetan, solidoaren gainazalaren eta fluido-korrontearen arteko tenperatura eta presioaren desberdintasuna bai teorikoki eta bai experimentalki aztertzen da. Tenperaturaren eta presioaren desberdintasun hau, katalisatzaile solidoaren gainazalean jartzen den fluido-mintzan gertatzen da eta bere eraginez sortzen da.

Bentzil alkoholaren deshidrogenazioa, $20\% \text{ Cu-SiO}_2$ -zko katalisatzailearen gainean 310°C -ko tenperaturaren eta egurts-presioaren burutu da. Erreakzio-tresneria, k_a talisatzailea eta analisisbideak lanaren lehenengo zatian (1) zehaztu genituen. Alkohol-elikaduraren abiadura molarra, F_{AO} , $6 \cdot 10^{-4}$ kmol/h izan zen, eta erabilitako katalisatzaile-pisua, $W = 3 \cdot 10^{-4}$ kg. (W/F_{AO})-ren balio honentzat lortutako trukaera $0,351$ izan zen eta erreakzio-abiadura, $r_A = 0,507$ kmol/kg Kat.h. Ohantzearen dentsitatea, $\rho_L = 690$ kg/m³ izan zen eta bere porositatea $0,33$. Balio hauekin, ohantze-bolumen unitateko k_a talisatzaile-gainazala, ondokoa da:

$$a_s = \frac{6(1 - \epsilon_L)}{d_p} = \frac{6(1 - 0,33)}{0,0015} = 2680 \text{ m}^2/\text{m}^3$$

Erreakzionatzaileen eta emai-

tzen datu fisikokimikoak ez dira ezaqutzen. Ostera, korrelazio orokorrak erabiliz, garraio-propietateen ikerketa bikainak lor daitezke. Xede honetarako Reid eta Sherwood-en (2) korrelazioak erabiltzen dira.

presio partzialaren galeraren ikerketa fluido-mintzan

Lehenengo liskatasunak aurkitu behar dira; hidrogenoarena, Leonard-Jones-en potentziala erabiliz:

$$\begin{aligned} H_2 &\approx 0,002669 \frac{\sqrt{M T}}{T^2 \Omega_v} = \\ &= 0,002669 \frac{\sqrt{2 \times 583}}{(2,827)^2 \times 0,8275} = \\ &= 0,01378 \text{ cp} \quad \text{edo} \quad 0,496 \text{ kg/m h} \end{aligned}$$

eta alkoholarena eta aldehidoarena, beren potentzialaren parametroak ezaqutzen ez direnez, egoera parekideren metodoaren bidez lor daitezke:

$$\mu \xi = (1,9 T_r - 0,29) \times 10^{-4} Z_c^{-2/3} \quad (1)$$

non

$$\xi = \frac{T_c^{1/6}}{M^{1/2} P_c^{2/3}} \quad \text{bait da} \quad (2)$$

I. Taulan alkoholarentzat eta aldehidoarentzat kalkulaturako parametro bakoitzaren balioak zehazten dira.

I. TAULA

	Bentzil Alkohola	Bentzaldehidoa
$T_c(K)$	562	566
$P_c(atm)$	44,9	4,1,7
Z_c	0,325	0,300
ξ	0,02188	0,02323
$\mu(kg/mh)$	0,0585	0,0581

Mintzako presio-desberdintasunaren kalkulurako estimatutako parametroak

Nahastearen konposaketa eza gutuz,

$$P_A = \frac{1 - X_A}{1 + X_A} \pi = 0,4804 \text{ atm}$$

$$P_R = P_S = \frac{X_A}{1 + X_A} \pi = 0,2598 \text{ atm}$$

nahastearen propietateak kalkulatu daitezke:

$$\mu_m = \sum y_j \mu_j = 0,0561 \text{ kg/m h}$$

$$M_m = \sum y_j M_j = 79,94 \text{ kg/kmol}$$

$$\rho_m = \frac{M_m}{V_0} \frac{T_0}{T} = 1,67 \text{ kg/m}^3$$

Barreiapen-koefizienteak kalkulatzeko parametro potentzial guztiak ezagunak ez direnez gero, Fuller-Schetter-Giddings-en erlazio erdienpirikoa aplikatzen da.

$$D_{AB} = \frac{0,001 T^{1,75} (1/M_A + 1/M_B)^{1/2}}{\pi \left[(\sum v_A)^{1/3} + (\sum v_B)^{1/3} \right]^2} \quad (3)$$

Emaitzak, hauek izan dira:

$$D_{AR} = 0,0123 \text{ cm}^2/s$$

$$D_{AS} = 0,9869 \text{ cm}^2/s$$

Bentzil alkoholak gas-nahastean duen barreiapen-koefizientearen ondoko adierazpenak ematen du:

$$D_{Am} = \left[\frac{\frac{y_R + y_A}{D_{AR}} + \frac{y_S + y_A}{D_{AS}}}{1 + y_a} \right]^{-1} = 0,0243 \text{ cm}^2/s \text{ edo } 0,00875 \text{ m}^2/h$$

Aurreko emaitzen bidez, G, qai-nazal unitateko elikaduraren abiadura masikoa kalkulatu daiteke,

$$G = \frac{F_{AO} M_A}{\frac{\pi}{4} d^2} = 488,2 \text{ kg/m}^2 \text{ h}$$

eta Re eta Sc zenbaki adimentsionalak ere errazki atera daitezke:

$$Re = \frac{d_p G}{\mu_m} = 13,053$$

$$Sc = \frac{\mu_m}{\rho_m D_{Am}} = 3,839$$

$3 < Re < 200$ denean, j_D , Chilton-en eta Colburn-en funtzioa, Petrovic-en eta Thodos-en (3) korrelazioaren bidez kalkulatu daiteke:

$$j_D = \frac{0,357}{\epsilon_L Re^{0,359}} = 0,4301$$

Fasearteko presio partziala ren galera ikertzeko ekuazioa, honela adieraz daiteke:

$$\Delta p_A = \frac{(r_A)^{M_m} P_L P_{fA}}{a_s G j_D} (Sc)^{2/3} \quad (4)$$

bertan, p_{fA} terminoak, mintzako presio-faktorea deritzogunak, barreiapen-mota hartzen du kon-tuan. Barreiapen ekimolekularra rentzat, kontrakorrrenteko presio partziala p_{fA} da. Aztertutako $A \rightleftharpoons R + S$ erreakzioarentzat:

$$p_{fA} = \frac{(1 + p_A) - (1 - p_{Ai})}{\ln \frac{(1 + p_A)}{(1 + p_{Ai})}} \quad (5)$$

p_{fA} kalkulatzeko p_{Ai} ezagutzea beharrezkoa denez gero, presio-galeraren kalkulaketa errepikakorra egin behar da. $\Delta p_A = 0$ dela suposatuz:

$$p_{fA} = \pi + p_A = 1,4804 \text{ atm}$$

eta (4) ekuazioan ordezkatzuz, $p_A = 0,1705 \text{ atm}$ lortzen dugu. Balio hau (5) ekuazioan ordezkatzuz p_{fA} -ren balio berria lortzen dugu eta honela egingo dugu ber-hin eta berriro. Ziklo hau, p_A -ren elkarren segidako balioak berdin tsuak izan arte jarraitzen da. Honela, ondoko baliora heltzen da.

$$\Delta p_A = 0,017 \text{ atm}$$

Dakusaquez, balio hau kanpo-presioaren aldean arbuiaqarria da; beraz, ez dago kanpo-barreiape naren kontrolik.

temperatura - galeraren ikerketa mintzan

ΔT -ren kalkulaketak erreakzio-nahastearen beste bi propietate kalkulatzeko eskatzen du: c_p bero espezifikoa eta λ eroankortasun termikoa.

c_p -ren balioak Rihani eta Doraiswamy-ren korrelazioaren bidez iker daitezke. Kalkulatutako balioak II. taulan azaltzen dira.

Nahastearen bero espezifikoa, honela kalkula daiteke:

$$c_{pm} = \sum y_j c_{pj} = 179,03 \text{ kJ/kmolK}$$

Konposatu hutsen eroankortasun termikoak Bromley-ren metodoaren bidez ikertzen dira:

$$\frac{\mu \lambda}{\mu} = 1,3 c_v^{+3,6-0,3 C_{int \text{ rot}}} - 0,69 \frac{c}{T} - 3a \quad (6)$$

goiko ikurren esangurak hauek izan-nik:

$$c_v = c_p - 2 \quad (7)$$

$$a = 3 \rho_b (\Delta S_{vb} - 8,75 - R \ln T_b) \quad (8)$$

$$\Delta H_{vb} = \frac{2,303 R T_b T_c \log P_c}{T_c - T_b} \quad (10)$$

$$\Delta S_{vb} = \frac{\Delta H_{vb}}{T_b} \quad (9)$$

Balio hauek II.taulan espezifi katurik daude.

II. TAULA

	Bentzil Alkohola	Bentzaldehidoa	Hidrogenoa
T _b (K)	477	469	20,4
T _c (K)	562	566	33,3
ΔH _{vb} (kcal/kmol)	23833	20278	—
ΔS _{vb} (kcal/kmol*K)	49,96	43,24	—
ρ _b (kmol/m ³)	8,929	10,20	—
c _p (kcal/kmol*K)	57,94	50,70	701
λ (kcal/m s*K)	1,06.10 ⁻⁵	9,36.10 ⁻⁶	5,8.10 ⁻⁵

Mintzako temperatura-desberdintasunaren kalkulurako oneritzitako parametroak.

Nahastearen eroankortasun termikoa Wassiljewa-ren ekuazioaren bidez aztertzen da:

$$\text{non } S_i = 1,5 T_{bi} \quad (13)$$

$$S_{ij} = C_s (S_i S_j)^{1/2} \quad (14)$$

$$\lambda_m = \sum_{i=1}^n \lambda_i / \left[1 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n A_{ij} (y_j / y_i) \right] \quad (11)$$

bait dira.

C_s = 1 izango da gas guztiak ezpolarrrak badira; baten bat polarra bada C_s = 0,733 erabiltzen da. Hidrogenoarentzat S_{H₂} = 79°K da, eta honela, λ_m-ren balioa lortzen da,

$$A_{ij} = \frac{1}{4} \left(1 + \left\{ \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right) \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{3/4} \left[\left(1 + \frac{S_i}{T} \right) / \left(1 + \frac{S_j}{T} \right) \right]^{1/2} \right\}^2 \right) \left[\left(1 + \frac{S_{ij}}{T} \right) / \left(1 + \frac{S_i}{T} \right) \right] \quad (12)$$

$$\lambda_m = 1,4769 \cdot 10^{-4} \text{ kj/m s}^\circ\text{k}$$

eta Prandtl-en zenbakia:

$$Pr = \frac{\frac{c_{pm}}{M} \mu_m}{\lambda_m} = 0,2363$$

j_H -ren balioa, Reynolds-en zenbakiaren bidez kalkula daiteke, $j_H = 0,70$ dela lortzen delarik.

Talde-emaitzen metodoaren bidez lan-tenperaturarentzat kalkulatuako erreazio-beroa (4) ondokoa da:

$$(-\Delta H) = 13654 \text{ kcal/mol} = -57073 \text{ kJ/kmol}$$

eta beraz, temperatur desbedintasuna, hau izango da:

$$\Delta T = \frac{r_A (-\Delta H) (Pr)^{2/3} \rho_L}{a_s j_H c_p G} = -3,5^\circ \text{ C}$$

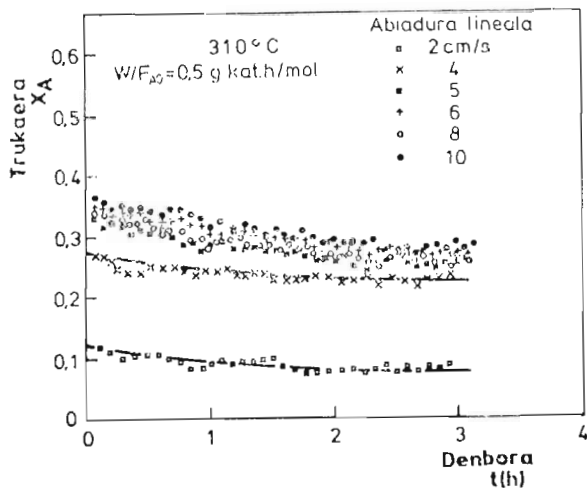
zein lar handia izan ez arren, es timagarria kontsidera bait dai-

teke. Zeinu negatiboa erreazioaren endotermotasunagatik agertzen da.

kanpo-barreiapenaren azterketa experimental

Fasearteko presio partzialaren gradienteak experimentalki aztertzeko, saiakuntza zinetikoak 310° C -tan eta $0,5 \text{ Kat.}\alpha/\text{h mol}$ -ko ukitze-denborarekin egin ziren, gasen abiadura ohantzetik zehar 2 eta 10 cm/s tartean aldatuz.

Egindako saiakuntzen emaitzak. 1. irudian errepresentatu dira; lortutako trukaera, operazio-denborarekiko azaltzen dugu irudi horretan.



1. Irudia: Trukaera, operazio-denborarekiko, gasen abiadura linealaren balio desberdinentzat.

Elhuyar, 8, 1, 1982

S_c	:	Schmidt-en zenbaki adimentsionala : $\frac{H}{\rho} D$.
ΔS_{vb}	:	Baporatze-entropia T_b temperaturan (cal/mol $^{\circ}K$ edo kJ/mol $^{\circ}k$).
T	:	Temperatura ($^{\circ}K$).
T_b	:	Irakite-puntua atmosfera batean($^{\circ}K$)
T_c	:	Temperatura kritikoa ($^{\circ}K$).
v_L	:	Gasen abiadura lineala(cm/s edo m/s).
W	:	Katalisatzaile-pisua (g).
X_A	:	A erreakzionatzailearen trukaera.
y	:	Lurrinaren frakzio molarra.

LETRA GREKOAK

α	:	Parametro polarra (6) Ek-an, (8) Ek-aren bidez definituta.
ρ	:	Fluidoaren dentsitatea (kg/m 3).
ρ_L	:	Ohantzearen dentsitatea (kg/m 3).
ϵ_L	:	Ohantzearen porositatea.
μ	:	Biskositatea (poisetan, centipoisetan edo kg/m.s).
ξ	:	(2) Ek-an definitutatko parametroa.
π	:	Presio totala (atm)
τ	:	Diametro molekularra ($\overset{\circ}{A}$)
Ω_v	:	Talka-integrala.

ERRREFERENTZIAK

- (1) Olazar, M., González-Velasco, J.R.; Elhuyar, 7, 315(1981)
- (2) Reid, R.C., Sherwood, T.J.; "Propiedades de los gases y líquidos. Su estimación y correlación". Trad UTEHA. México(1968).
- (3) Petrovic, L.J., Thodos, C.; Ind. Eng. Chem., Fundamentals, 7, 274(1968)
- (4) Anderson, J.W., Beyer, C.H., Watson, K.M.; Natl. Tetrol News, Tech, Sec., 36, 476(1944)

NOMENKLATURA

A,R,S	:	Bentzil alkohol, bentzaldehido eta hidrogenoari dagozkie
A_{ij}	:	(11) Ek-arentzako elkarrekintza-parametroa, (12) Ek-aren bidez definitua.
a_s	:	Ohantzaren bolumen-unitateko katalisatzailearen gainazala (m^2/m^3)
$C_{int\ rot}$:	Barne-ahalmen kalorifikoa ($cal/mol\ ^\circ C$)
c_p	:	Presio konstantepeko bero espezifikoa ($cal/g^\circ C$ edo $kJ/kg\ ^\circ K$).
c_v	:	Presio konstantepeko bero espezifikoa ($cal/g^\circ C$ edo $kJ/kg^\circ K$).
D_{AB}	:	A-ren barreiapen-koefizientea B-n (cm^2/s edo m^2/h).
D_{Am}	:	A-ren barreiapen-koefizientea nahastean (cm^2/s edo m^2/h).
d	:	Erreaktorearen diametroa (m).
dp	:	Katalisatzailearen zatikien batezbesteko diametroa (m).
F_{AO}	:	Elikaduraren emari molarra (mol/h).
G	:	Emari masikoa (kg/h).
($-\Delta H$)	:	Erreakzio-beroa (cal/mol edo kJ/mol).
ΔH_{vb}	:	Baporatze-beroa T_b tenperaturan (cal/mol edo kJ/mol).
j_D	:	Materia-transferentziaren j faktorea.
j_H	:	Bero-transferentziaren j faktorea
M	:	Pisu molekularra (kg/kmol).
P_c	:	Presio kritikoa (atm.)
P_r	:	Presio normalizatua (P/P_c)
P_A, P_R, P_S	:	A, R eta S-ri dagozkien presio partzialak (atm).
P_{AI}	:	A-ren presio partziala faseartean (atm).
ΔP_A	:	A-ren presio partzialaren desberdintasuna faseartean (atm).
P_{fA}	:	Mintzaren presio-faktorea faseartean (atm).
Re	:	Reynolds-en zenbaki adimentsionala: DG/μ .
r_A	:	Erreakzio-abiadura A osagaiari egokituz ($mol/kg\ kat.\ h$).
S	:	Sutherland-en konstantea, (13) eta (14) Ek-ak

Elhuyar, 8, 1, 1982

S_c	:	Schmidt-en zenbaki adimentsionala : $\frac{H}{\rho} D$.
ΔS_{vb}	:	Baporatze-entropia T_b temperaturan (cal/mol $^{\circ}K$ edo kJ/mol $^{\circ}k$).
T	:	Temperatura ($^{\circ}K$).
T_b	:	Irakite-puntua atmosfera batean ($^{\circ}K$).
T_c	:	Temperatura kritikoa ($^{\circ}K$).
v_L	:	Gasen abiadura lineala (cm/s edo m/s).
W	:	Katalisatzaile-pisua (g).
X_A	:	A erreakzionatzailearen trukaera.
y	:	Lurrinaren frakzio molarra.

LETRA GREKOAK

α	:	Parametro polarra (6) Ek-an, (8) Ek-aren bidez definituta.
ρ	:	Fluidoaren dentsitatea (kg/m 3).
ρ_L	:	Ohantzearen dentsitatea (kg/m 3).
ϵ_L	:	Ohantzearen porositatea.
μ	:	Biskositatea (poisetan, centipoisetan edo kg/m.s).
ξ	:	(2) Ek-an definitutako parametroa.
π	:	Presio totala (atm)
τ	:	Diametro molekularra (Å)
Ω_v	:	Talka-integrala.

ERRREFERENTZIAK

- (1) Olazar, M., González-Velasco, J.R.; Elhuyar, 7, 315(1981)
- (2) Reid, R.C., Sherwood, T.J.; "Propiedades de los gases y líquidos. Su estimación y correlación". Trad UTEHA. México (1968).
- (3) Petrovic, L.J., Thodos, C.; Ind. Eng. Chem., Fundamentals, 7, 274(1968)
- (4) Anderson, J.W., Beyer, G.H., Watson, K.M.; Natl. Tetrol News, Tech. Sec., 36, 476(1944)

BIBLIOGRAFIA

1. Satterfield, C.N.; "Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis", MIT Press, London (1970).
2. Froment, G.F., Bischoff, K.B.; "Chemical Reactor Analysis and Design", John Wiley & Sons, New York (1980)
3. Hougen, O.A., Watson, K.M. y Ragatz, R.A.; "Principios de los Procesos Químicos", Trad. Ed. Reverté, Barcelona (1964)

HIZTEGIA

Barne-ahalmen kalorifikoa	: capacidad calorífica interna
Barne-barreiapena	: difusión interna
Egoera parekideren metodoa	: método de estados correspondientes
Elikaduraren abiadura masikoa	: velocidad másica de alimentación
Elkarrekintza-parametroa	: parámetro de interacción
Fluido-mintza	: película de fluido
Kalkulaketa errepikakorra	: cálculo iterativo
Kanpo-barreiapena	: difusión externa
Biskositatea	: viscosidad
Mintzako presio-faktorea	: factor de presión de la película
Talde-emaitzen metodoa	: método de contribución de grupos
Talka-integrala	: integral de colisión
Trukaera	: conversión
Ukitze-denbora	: tiempo de contacto.