

# SILIZE-ALUMINAZKO KATALISATZAI- LEEN SELEKTIBITATE, DESAKTIBAZIO ETA AKTIBITATEAREN ZUZENKETA

MARTIN OLAZAR, XABIER BILBAO eta JOSE MARI ARANDES

Kimika Teknikako Departamentua. Zientzi Fakultatea.  
EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA. P.K.644. BILBO.

*Summary: The incidence of silica-alumina catalysts' properties as specific surface, pore volume and surface acidity on its activity, deactivation and selectivity is shown by kinetic data obtained in dehydration, dimerization and esterification reactions.*

*Different ways to correct the porous structure and the surface acidity distribution are indicated based on the study of the pretaration methods of these catalysts.*

## Sarrera.

Silize/aluminen industri erabilpenik ugariena, zeolitekin zeingehiagoka, pisu molekular handiko hidrokarburoen craking-ean datza (1). Deshidratazio (2), isomerizazio (3), polimerizazio (4) eta karbonio ioien bidez doazen erreakzioetan, silize/eluminen jokaera ona frogatu da gainera.

Silize/aluminek azidotasun-indarren banaketa zabala agertzen dute egitan, eta azidotasun indar desberdineko zentruen aktibitate katalitikoariko ekarpena desberdina izango da. Honek, azidotasunaren aktibitatearekiko erlazioa taxutzea galerazi egiten du, eta ondorioz erreakzio-sistema bakoitzari egokien zaion azidotasun banaketaren kalkulaketa ere bai.

Dauden bibliografi datuen bilketa gisa, katalisatzaile azido solidoak erabiltzen diren erreakzio desberdinentzat, zentru aktiboek azidotasun-mailarekiko eduki behar duten ordena ezar daiteke nor malean.

Deshidratazioa < Isomerizazioa < Ziklazioa < Polimerizazioa < Alkilazioa < Cracking-a.

Azidotasun-indarraren banaketa egokiaz gainera, silize/aluminazko katalisatzaileek egitura porotsu helkorra eta gainazal-garapen handia eskatuko dute. Gainazal espezifikoa, poroen forma eta bolumena, beraien banaketa, okertasuna, eta ondorioz katalisatzailearen barruko emaitzen eta erreakzionatzailearen barreiapen-koefizientea izango dira katalisatzaile solidoaren prestakuntzan hobetzeko propietateak.

Lan honetan, silize/aluminazko katalisatzaileen propietate fisiko eta kimikoek, eta beraien jokabide zinetikoa dimerizazio eta deshidratazio erreakzioetan, experimentalki aurkitutako erlazioen azterketa egiten da. Katalisatzailearen propietateak nola zuzen daitezken jakiteko eta beren propietateen balio altuak lortzeko: aktibitatea altua, desaktibazio baxua eta selektibitate altua, erlazio hauen ezagupena oso interesgarria da.

Lan honetan aztertutako datuak, erreakzio-, katalisatzaile- eta operazio-baldintza desberdinen bidez lortuak direnez gero, berauok beste lehenagoko lan batzutan deskribatuta egonez, metodo experimental desberdinen zehaztasunak aurki daitezkeen bibliografi erreferentziak aipatuko dira kasu bakoitzean.

**Prestakuntza baldintzen eragina si-**

**lize/aluminazko katalisatzaileen propietateengain.**

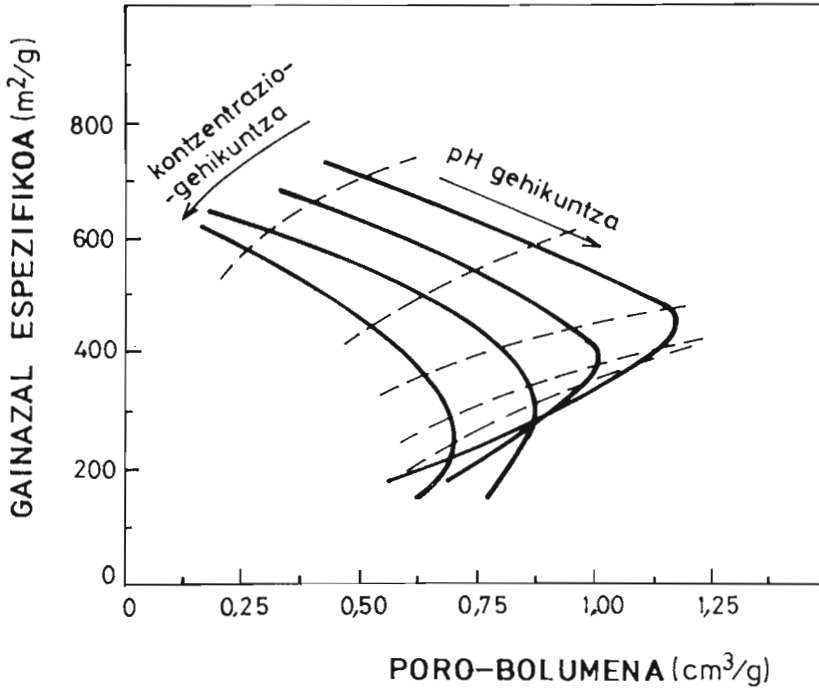
Poroen ikatzarengatik hesiturak, erradio txikiko poroetan eragiten duela ezaguna da (5,6). Egitura porotsuan, erradioa behar den beste handiko poroak nagusi izatea, kontseilagarri izango da beraz,

Silize-gelaren kutsatzeaz prestatutako silize-aluminazko katalisatzaileen egitura porotsua, gel honen prestakuntza jarrailutako metodoaren ondorioa izango da. 1. Irudian, lortutako gelaren egituren solaren kontzentrazioak eta gelatze-pH-ak duen eraginari buruz (poro-bolumena eta gainazal espezifikoa), bibliografian (7) jasotako datuak errepresentatu dira.

Gainazal espezifikoaren balio handiak baina poro-bolumenaren txikiak lortzen dira pH-aren balio txikiekin. Poro-bolumenik handiena pH-aren tarteko balioekin lortzen da.

Modu berean hauspeatzearen ostean silize-gelari emandako tratamenduak, garrantzi handia du bere egituren. Lehortze-temperatura 2 eta 120°C-ren bitartean handituz (8), poro-bolumena eta gainazal espezifikoa handitu egiten dira. Tratamendu honetan, gelaren deshidratazioak lehortzearen ondorengo xerogelaren poro-bolumen desberdineko (9) egitura desberdina bitara (6 edo 5) eroan gintuzkeelako, azken ur-edukia kontrolatu egin behar da.

Kiskalketak ere, silize/aluminen propietate fisikoetan eragin nabarmena du. Gainazal espezifikoaren eta poro-bolumenaren baliorik handiena 300 eta 500°C-ren artean lortzen da gutxi gora behera. 500°C-tatik gorantz, egitura porotsuaren sinterizazioagatik, propietate fisiko hauek (10) txikitu egiten dira.



1. Irudia.

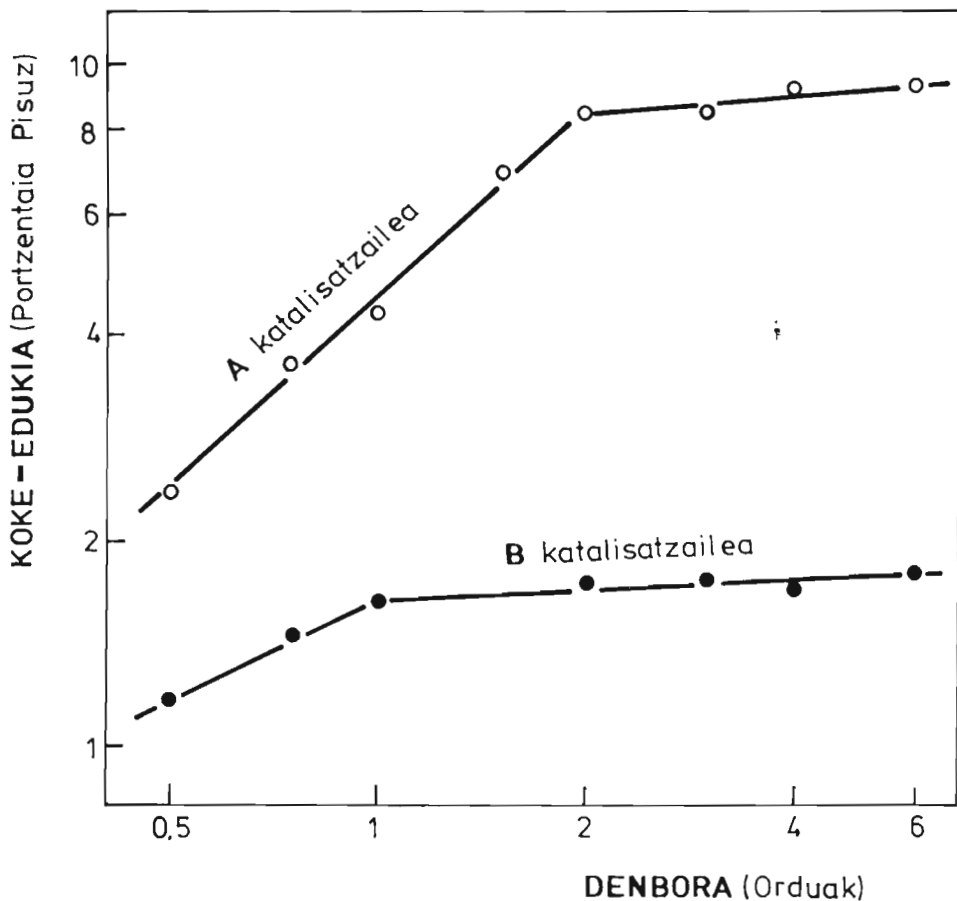
Pastilatzeak ere, zatiki pilatuen artean eraturako mesoporoen bi m<sup>o</sup> dutako egitura porotsua sortuz, katalisatzailearen poro-bolumena handitu egiten du. 2. Irudian, ezarritako kokea denborarekiko errepresentatu da, egitura porotsu desberdineko katalisatzaile biren bidezko n-butanolaren deshidratazioan (10).

Bertan ikus daitekeenez, kokearen ezartzea eta beraz desaktibazioa, B katalisatzailean gutxiago da. Hau, B katalisatzailea A katalisatzailea (poro-bolumena = 0,8 cm<sup>3</sup>/g) pastilatuz prestatzearen, poro-bolumen handiagoa duelako da (1,1 cm<sup>3</sup>/g).

Zentru aktiboen gainazal-azidotasanaren banaketak, egitura porotsuak are baino eragin handiagoa du katalisatzailearen selektibitatean, desaktibatze erresistentzian eta aktibitatean.

3. Irudian, 2-etilhexanolaren deshidratazioaren konstante zinetikoa katalisatzaileen azidotasan-maile biekiko errepresentatu da, berriak 3,3-tik (azidotasan bortitza) 6,8-ra (azidotasan totala) balorazio pK-ei dagozkiela (11).

Konstante zinetikoa azidotasan totalaz baino azidotasan bortitzez arinago handitzen dela nabari daiteke bertan. Honek 2-etilhexanolaren deshidratazioan neurri-



2. Irudia.

rik handiengan laguntzen dutenak, zentru bortitzak direla frogatzen digu.

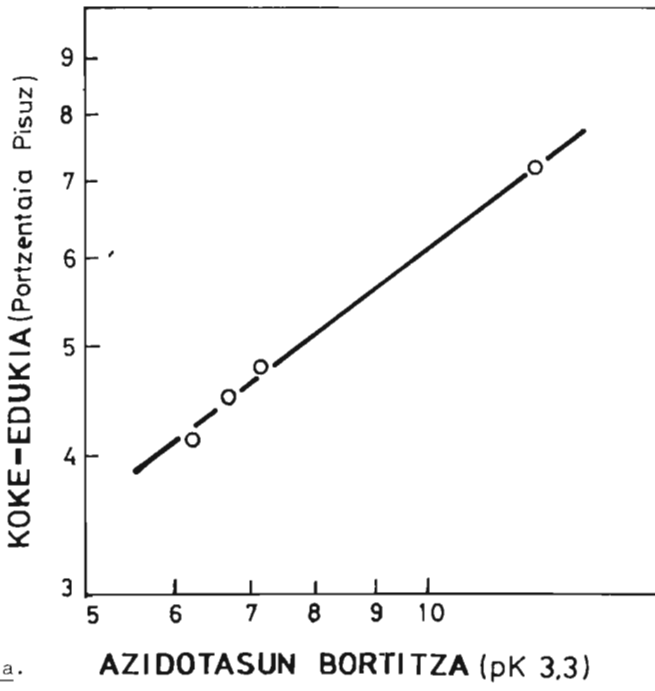
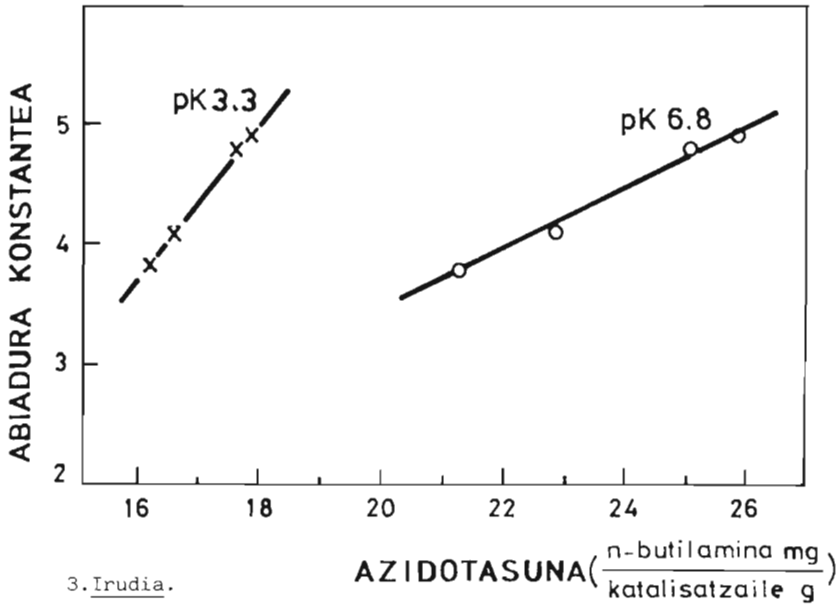
Hala ere, 4. Irudian erakusten den moduan, koke-portzentaia pK 3,3-raino baloratuko azidotasanare kiko errepresentatzen dela bertan, 2-etilhexanolaren kokerainoko degradazioaren errudun zentru bortitzak dira (11).

Irudiko balioak ondoko ekuazioari egokitzen zaizkio:

$$C_c = a (\text{azidotasan bortitza})^n \quad n=0,81$$

hemen,  $C_c$  koke-edukia da (portzentaia) eta  $a$  aktibitatea.

Emaitza hauen, krotonaldehidoa eta ura, gainera, etanolaren polikondentsazioak gertatzen dira, pa-

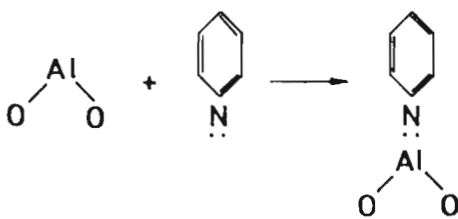


raldehidoa kantitate neurgarria eta proportzio txikiagoan beste goipolimero batzu formatuz. Katalisatzaileko polimero ezarketa honek, poroak ia guztiz taponatu egiten dituzenez gero, beraren desaktibazio azkarra sorterazi egiten du. Katalisatzailean aukeratu behar izango den funtsezko propietatea selektibitatea izango da eta hau beraren zentru aktiboetako azidota sun indarren banaketak baldintzatunik egongo da.

Silize-aluminen azidotasunaren birbanaketarako erabide posibleen artean, ondokoak aipa genitzake:

1.- Base-kimisortzioaren bidezko pozoadura.

Nitrogeno-konposatu basikoak, temperatura altuetan era itzulezinean kimisortzen dira silize-aluminazko geletan, honela, beraien zentru azidoak neutralizatu eginez (12). Pozoadura, ezosoki koordinatutako silize- edo alumunio-oiien basean kimisortzeagatik gertatzen dela postulatu da. Ioi hauen egoera gainazalean, Lewis-azidoen gisakoa da:



1. Eskema.

Erabilitako konposatu basikoen efektibotasuna honela sailka daiteke (13): amoniakoa > Kinaldina > Kinoleina > Pirrola > Piperidina > Dezilamina > Anilina. Ordena hau, ez da basikotasunaren berdina, aipatutako konposatu batzu, pipe-

ridina bezala, erreakzio baldintzetan crackingdu egiten direla kontsideragarriro eduki behar da kontuan.

Hugheny-k (14) etanalaren krotalaldehidorako kondentsazioan aplikatu du teknika hau, pozoatzaile gisa amoniakoa erabiliz, baina polikondentsazioko zentru azidoen gainean adsortzio selektiboa lortu barik eta beraz hasiera selektribitatea gehitu barik. Hala ere, operazio-denboraren iraganaz, polikondentsatuen formazio-abiadura saiatutako katalisatzaileetan, jatorrizko katalisatzaileetan baino txikiagoa zen.

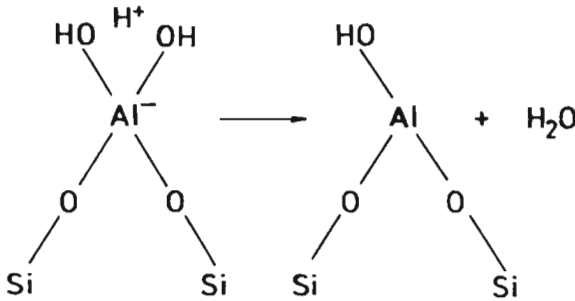
2.- Berun fluorurozko pozoadura.

Patente batzu (15) silize-gelari berun fluoruroa gehitzea gomendatzen dute. Baina metodo honek, polikondentsatuen formazioaz batera gainazal espezifikoa txikitu ere egiten du. Beraz, selektibitate-gehiketa krotalaldehido-produkzioaren beherakada estimagarriaz batera doa.

3.- Kiskalketa temperaturaren kontrola.

Silize-alumina aktibatu egiteko, 300°C-tara gutxienez heltzen den bero-tratamendupean jarri behar da. Tratamendu honez gelaren ur-partea eta sulfatoak desagertu egiten dira, katalisatzailearen poroak eta zentru azidoak libre gertuz. Azidotasan totalak bere balio maximoa, poro-motaren eta batezbesteko neurriaren arabera, 450°C eta 600°C-ren arteko tartean lortzen duela forgatu da (16).

Kiskalketan gertatzen den deshidratazioak, Brönsted-zentruen Lewis-era truketzea darama batera, ondoko eskemaren arabera (17):



2. Eskema.

Birtrukatze honek, Trambouze-k (18), Parry-k (19) eta Schwartz-ek (20) ere bilatua azidotasunaren balorazio-teknika desberdinak erabiliz, 600°C-taraino Brönsted zentruen beheratze progresiboa eta beraz Lewis-en gehiketa dakar. Tenperatura honetatik aurrera, hidroxilo taldeak galtzeagatik, Lewis zentzuen kopuruaren beheratzea ere hasten da.

Teknika hau oraintsu erabili da, (21), katalisatzaileak 550, 600, 650, 700 eta 800°C-tako kiskalketa-tenperaturaz prestaturik. J. lru dian, krotonaldehido-formazioaren hasierako trukaera katalisatzaileen azidotasun bortitzarekiko erre-presentatu da.

Bertan dakusagunez, kiskalketa-tenperaturaren egoerak, azidotasun bortitzaren eta hasierako trukaeraren beherakada gero eta nabarmenagoa darama batera.

Lortutako emaitzen ondorio gisa zera atera liteke: 600°C-tan selektibitatea handia delako eta aktibitatea kiskaltenperatura baxuagoaz lortzen denaren ia ia berdina delako, tenperatura honexek ematen digu katalisatzaile hauen-tzako gainazal-azidotasunaren banaketarik egokiena.

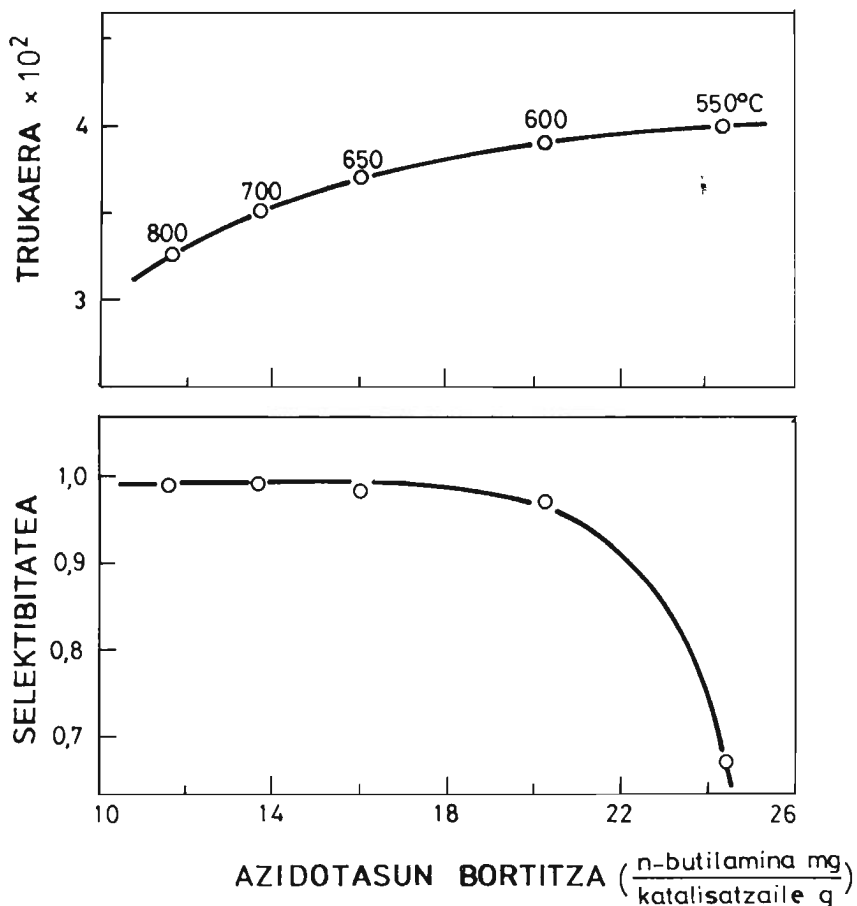
### Ondorioak.

Gainazal espezifikoaren eta poro-bolumenaren balio altuen lorpena, katalisatzailearen portaera zinetikoaren onerako izango da. Konposatu aromatiko astunen (koke-erakuntzako tartekoak) kanporanzko barreiapena errezagoa delako, hasiera-aktibitatea handiagoa izango da eta koke ezarpena gutxituz joango da.

Porobolumenaren eta gainazal espezifikoaren balio handiak lortzeko, euskarriaren hutseango lehorke ta (22) eta fin-fin zatituko katalisatzailearen pastilaketa tekniken bidez ondorio onak lortu dira.

Azidotasun-banaketaren eragipena portaera zinetikoan oso garrantzitsua da. Zentru azido bortitzak katalisatzailearen aktibitatea neurri handian laguntzen duten arren, koke-erakuntzaren eta emaitza edo erreakzionatzaileen degradazioaren errudun ere zentru hauexek direla egiaztatu da. Industri prozesuan katalisatzaile-bizitza luzea aseguratzeko beraz, zentru azido bortitzen proportzio baxuaz ahalik azidotasun totalik handiena edukitzea interesatzen da.

Katalisatzailearen selektibitatea



5. Irudia.

ere bere zentru aktiboen azidotasun indarraren banaketaren ondorio izango da. Azidotasun-banaketaren aldarazteko bibliografian erabili litako tekniken artean, praktikan jartzeko errezena beharbada, kis-

kalketa temperaturaren kontrola (23) eta Brönsted zentru/Lewis zentru proportzioa beraz izango da, eta egiaztatu denez ondorio onetara bideratzen du.



**Erreferentziak:**

- (1) Oblad,A.G.; Catal.Rev.Sci.Eng., 14, 83 (1976).
- (2) Pines,H.; Manassen,J.; Adv.Catal., 16, 49 (1966).
- (3) Hall,W.K.; Lutinski,F.E.; Gerberich,H.R.; J.Catal., 3, 512 (1964).
- (4) Tarama,K.; Teraniski,S.W.; Hattori,K.; Shokubai, 4, 69 (1962).
- (5) Prasher,B.D.; Gabriel,G.A.; Hua,Y.H., Ind.Eng.Chem.Process.Des.Dev., 17, 266 (1978).
- (6) Sato,G.; Int.Chem.Eng., 13, 526 (1973).
- (7) Barby,D.; "Characterization of Powder Surface", (Ed.G.D.Parfit eta K.S.W. Sing); Academic Press, London, 353 orr. (1976).
- (8) Okkerse,G.; "Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts", (Ed.B.G.Linsen),Academic Press, London, 235 orr. (1970).
- (9) Pines,H.; Haag,W.D.; J.Amer.Chem.Soc., 82, 2471 (1960).
- (10) Aguayo,A.; Tesis Doctoral. Universidad del Pais Vasco. Febrero (1981).
- (11) Sancho,M.H.; Tesis Doctoral. Univ.del Pais Vasco. Enero (1977).
- (12) Misono,M.; Saiton,Y.;Yoneda,Y.; "Proceedings of the 3rd International Congress on Catalysis", Amsterdam 1964, 1, 408 (1965).
- (13) Mills,G.; Boedeker,E.R.; Oblad,A.G.; J.Amer.Chem.Soc., 72, 1554 (1950).
- (14) Hugheny,C.; Mourges,L.; Trambouze,Y.; Prettre,M.; Bull.Soc.Chim.France, 497 (1965)
- (15) Distillers Co.; Pat.Brit., 887,688 (1962).
- (16) Manton,M.R.S.; Davidtz,J.C.; J.Catal., 60, 156 (1979).
- (17) Bourne,K.H.; Cannings,F.R.; Pitkethly,R.C.; J.Phys.Chem., 69, 2117 (1965)
- (18) Trambouze,Y.J.; J.Chem.Phys., 51, 723 (1954).
- (19) Parry,E.P.; J.Catal., 2, 371 (1963).
- (20) Schwartz,J.A.; J.Vac.Sci.Technol., 12, 321 (1975).
- (21) Arandes,J.M.; Tesis Doctoral. Universidad del Pais Vasco. Marzo (1981).
- (22) Romero,A.; Bilbao,J.; Aguayo,A.T.; An.Quim., 78, 365 (1982).
- (23) Romero,A.; Bilbao,J.; Aguayo,A.T.; An.Quim., prentsan.