

ECONOMIA INDUSTRIAL I INVESTIGACIÓ QUÍMICA

per

J. M. ROQUÉ I MARGENET

De la Secció de Química de la SCCFQM i de
la Comissió d'Energia del Col·legi Oficial de Químics

RESUM: A partir dels rendiments d'equips de generació de vapor s'estima que es poden estalviar globalment a Catalunya uns 2.000 milions de pessetes. S'indiquen dues àrees d'investigació aplicada que reben poca atenció, però són de gran interès econòmic i on s'hi podrien esmerçar part d'aquells diners.

1. ESTALVI ENERGÈTIC A LES SALES DE CALDERES

En el curs d'aquest any (1983) hem visitat 67 indústries i, mitjançant llur control energètic¹, s'ha comprovat que el promig del rendiment dels equips generadors de vapor és del 72 %, oscil·lant des d'un valor mínim del 59 % en un equip amb caldera vertical, fins a un màxim observat del 79 %. Els instal·ladors i fabricants de calderes de vapor garanteixen el 85 % de rendiment; nosaltres hem comprovat que aquest valor és perfectament assolible i en algunes ocasions s'ultrapassa. Per tant un 85 % de rendiment és una quota a la qual poden aspirar la major part de generadors de vapor. Però siguem ridículament conservadors i rebaixem la quota ideal a un valor només lleugerament superior al màxim observat, per exemple un 80 %; en resulta que, en promig, es pot assolir un estalvi del 8 % (80 - 72).

¹ El qual s'ha dut a terme mercès a Tecnoquímica Analítica, Gran Via de les Corts Catalanes 628, Barcelona-7.

D'altra banda el promig de consum de fuel-oil pesant núm. 1, corresponent a dites 67 empreses, és de 1.420 tones l'any, segons dades subministrades per elles mateixes, oscil·lant des d'un valor mínim de 54 tones a l'any fins a un màxim de 2.600 tones/any. Per tant, la quantitat de combustible promig per empresa que poden estalviar equival a 113,6 tones l'any per empresa, és a dir, 7.611 tones/any en total. Aquesta quantitat de combustible representa, al preu actual del fuel-oil pesant núm. 1 de 27 ptes. per quilo (sense ports i altres despeses), més de 205 milions de pessetes l'any.

A la taula I es poden observar quines són les activitats de les indústries assistides.

Si considerem el consum de combustibles líquids a Catalunya durant l'any 1980² en les indústries d'alimentació, tèxtil i curtits, papereres i cartó i químiques obtenim el valor de 1.254.100 TEP, el qual pot servir-nos per a fer una estimació del consum de F.O. 1 per producció de vapor a 1983. Considerem el valor conservador d'un milió de tones l'any. Un estalvi d'un 8 % sobre aquest valor dóna 80.000 tones/any amb un valor de 2.160 milions de pessetes.

Papereres i cartró	16
Tèxtils i curtits	14
Síntesi química	11
Metallúrgiques	9
Petroli i olis industrials	7
Alimentació	5
Asfalt i formigó	4
Tintes	1
	<hr/>
Total:	67

Taula I. Tipus d'activitat en les indústries controlades

2. COM ACONSEGUIR L'ESTALVI

Per tal d'aconseguir aquest estalvi és suficient dur un control de la combustió i de la producció de vapor i rectificar les condicions de treball dels equips, d'acord amb les dades obtingudes.

² GENERALITAT DE CATALUNYA, *El llibre Blanc de l'Energia a Catalunya*, Vol. 1, pàg. 168.

Pel control cal considerar una sèrie de paràmetres, com són bàsicament la temperatura del combustible a l'entrada del cremador, la quantitat d'aire, el tiratge, l'estat del refractari, l'anàlisi dels gasos de combustió especialment temperatura, excés d'oxigen, incremats (hidrocarburs, sutge), òxids de carboni.

El seguiment d'aquestes variables i les accions empreses per a acostar-les als valors òptims són suficients per a obtenir aquells estalvis i estan a l'abast dels mitjans de la pròpia empresa amb unes despeses generalment mínimes.

Malgrat la facilitat del procediment la direcció de les empreses està pendent de produir més que de racionalitzar el consum energètic i difícilment *baixarà* a la sala de calderes per assabentar-se de la situació real.

Una manera de fer memòria a la Direcció d'algunes indústries seria gravar les que tinguin generadors de vapor treballant a rendiments inferiors al, per exemple, 75 %. Només amb aquesta mesura el Departament d'Indústria podria recaptar una xifra no inferior als mil milions de pessetes anualment, que no crec que li vinguessin malament.

Em pregunto si no estarien disposades aquestes empreses a pagar un petit tant per cent de l'estalvi que aconseguissin en el consum de combustible, per exemple un 10 %, per deslliurar-se d'aquell gravamen i a fi de finançar una investigació aplicada del seu interès.

3. EN QUÈ EMPRAR ELS DINERS ESTALVIATS

El millor fóra que els diners estalviats, ara tan generosament llençats, es destinessin a investigació, en benefici de les pròpies empreses. Investigació a qualsevol nivell, però segons plans concrets.

Si calgués arribar a gravar les empreses, com he apuntat més amunt, podrien dedicar-se a finançar: 1) algun aspecte de les àrees prioritàries d'investigació ja acceptades com a tals, o bé 2) sense voler indicar cap escala de valors, es podrien dedicar a millorar aspectes relacionats amb el propi procés de combustió.

En el primer cas podria ser una parcel·la especialment estimada per a mi com és un capítol de química biomèdica que resumiré a continuació, en el segon cas serien investigacions sobre els equips i els pro-

cessos d'energia primària, de manera semblant, o paral·lela, al que s'està fent en alguns centres estrangers.

3.1. *Medis de reacció aquosos a escala industrial*

Les conseqüències de la crisi energètica que s'inicià als anys 70 són múltiples. Per una banda ha dut a l'optimització dels processos de combustió industrial clàssics per a la producció de vapor (vegeu més endavant), per tal d'arribar a l'estalvi d'energia més elevat possible; d'altra banda, ha renovat l'interès per l'aplicació, amb noves tècniques, de combustibles tan clàssics com el carbó, aparentment desnonat, inclús el de baix poder calorífic. Finalment, motivà l'inici de l'estudi de la possible substitució dels dissolvents orgànics com a medis de reacció a escala industrial per sistemes acuosos, en conseqüència hom va interessar-se per l'estructura i dinàmica de sistemes col·loïdals aquosos i no aquosos.

Seguint aquesta línia d'innovació s'ha arribat a l'aplicació de sistemes micel·lars o d'altres sistemes relacionats. El resultat ha estat la descoberta d'una nova manera de controlar els productes de la reacció i també noves aplicacions sintètiques.

Recordem que la micel·la és un agregat de molècules o ions de tensio-actius que es formen quan sobrepassa una concentració crítica determinada que depèn de l'espècie química, en la dissolució aquosa. Els principals sistemes relacionats amb les micelles per la naturalesa química dels seus components són les microemulsions, les monocapes, les bicapes (o membranes de lípid negres), i com a cas particular les vesícules (bicapes closes) i els liposomes (vesícules de fosfolípids). Totes aquestes estructures es poden considerar com sistemes mimètics de membranes^{3, 4}.

La disposició geomètrica del reactiu dins la micel·la o membrana mimètica i els diferents microambients en que es troba, obren possibilitats de controlar la formació de productes i també els mecanismes de reacció. Els sistemes més emprats amb aquest objectiu són les micelles aquoses i les ciclodextrines. Com a exemple prenem la descom-

³ F. VOGTLE, ed., *Host Guest Complex Chemistry*, Springer, 1982.

⁴ K. MITTAL, *Micellization, Solubilization and Microemulsions*, 2 vol., Plenum, 1977; W. P. WEBER et al., *Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis*, Springer, 1977.

posició de l'ió 3-bromo-3-fenil propionat (taula II, exemple 6); el pas determinant de la reacció en solució aquosa és la formació del carbaníon híbrid. Aquest ió es descarboxila ràpidament amb eliminació donant estiré com a producte principal i una lactona, com a producte secundari. En presència de bromur de 1-hidroxietil-2-dimetilalquilamoní la reacció SN_1 és substituïda per un mecanisme E_2 i el producte principal és l'ió trans-cinamat. Altres exemples representatius es troben en la taula II.

Una altra qüestió relacionada és que les reaccions entre substrats insolubles en aigua i reactius solubles és un problema sintètic real no sempre resolt satisfactòriament. Els dissolvents apròtics dipolars són medis de reacció adients en aquests casos però cars. La reacció duta a terme en sistemes dissolvents aquós/apolar amb agitació mecànica i en presència d'agents de transferència de fase ofereixen moltes avantatges; s'elimina la necessitat d'emprar dissolvents orgànics cars i a més és possible usar nucleòfils menys cars, temperatures més baixes i temps de reacció més curts.

El mecanisme de la catàlisi micel·lar és conegut però existeixen encara poques aplicacions de les micelles en química preparativa. L'avantatge dels grans augments en les proporcions de certs productes és compensat a vegades per la solubilització limitada del substrat, l'interval estret de temperatura de treball i la dificultat de separar els productes resultants dels tensioactius.

Per evitar aquesta darrera dificultat s'ha recorregut a la immobilització dels tensioactius i dels agents de transferència de fase obtenint-se uns catalitzadors molt versàtils i eficients. Els principis d'aquesta catàlisi de tres fases s'il·lustren amb la reacció de cianur amb l-halooctà en benzè/aigua, com a sistema dissolvent en dues fases, emprant resina de poliestirè tramat que conté grups d'amoni quaternari com a catalitzador. En absència del catalitzador polimèric no hi ha reacció. Les avantatges del mètode són les grans superfícies catalítiques, la possibilitat d'operar contínuament i la recuperació del catalitzador.

La selecció de material i reaccions concretes a estudiar de forma immediata és de moment qüestió reservada ⁵.

⁵ Això no obstant, l'autor pot subministrar a qui ho sol·liciti un recull molt complet de bibliografia.

Sistema	Reacció	Resultats									
1. Aquós micellar de Brij-35	hidrogenació de diens	distrib. de productes alterada per les micelles									
2. Aquós micellar d'una sal d'amoni quaternari		distrib. de productes alterada									
3. Aquós micellar de dodecil sulfat sòdic	monohalogenació de n-pentil-fenil èter	relació p/o alterada									
4. α -ciclodextrina	$\text{PhOR} \xrightarrow{\text{OHCl}} \text{o- i p-Ph(OHC}_3\text{)}\text{Cl}$	<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>p</th> <th>o</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>ciclodextrina</td> <td>21.6</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>aquós</td> <td>1.48</td> <td>1</td> </tr> </tbody> </table>		p	o	ciclodextrina	21.6	1	aquós	1.48	1
	p	o									
ciclodextrina	21.6	1									
aquós	1.48	1									
5. Aquós micellar de dodecanoat potàssic		<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>HH</th> <th>HT</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>micella</td> <td>98</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>benzè</td> <td>9</td> <td>91</td> </tr> </tbody> </table>		HH	HT	micella	98	2	benzè	9	91
	HH	HT									
micella	98	2									
benzè	9	91									
6. Aquós micellar de sal d'amoni quaternari	$\text{PhCHBrCH}_2\text{CO}_2 \rightarrow \text{PhCHCH}_2\text{CO}_2$ \downarrow PhCH=CHCO_2	la micella substitueix el procés $\text{S}_{\text{N}}1$ totalment per una E_2									
7. Ciclodextrina		<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Stev. Som.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>ciclodextrina</td> <td>0.66 1</td> </tr> <tr> <td>aquós</td> <td>0.38 1</td> </tr> </tbody> </table>		Stev. Som.	ciclodextrina	0.66 1	aquós	0.38 1			
	Stev. Som.										
ciclodextrina	0.66 1										
aquós	0.38 1										
8. β -ciclodextrina	$\text{PhOH} \xrightarrow{\text{CHCl}_3} \text{o- i p-Ph(OH)CHCl}_2$	<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>p</th> <th>o</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>ciclodextrina</td> <td>19</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>aquós</td> <td>0.95</td> <td>1</td> </tr> </tbody> </table>		p	o	ciclodextrina	19	1	aquós	0.95	1
	p	o									
ciclodextrina	19	1									
aquós	0.95	1									

Taula II. Alguns exemples de reaccions en presència de tensioactius.

És interessant fer esment, en relació amb aquest tema, que encara resta un terreny verge, sense explorar, l'aplicació de monocapes, bicapes i vesícules, com a sistemes alternatius a les micelles, per a l'estudi de les modificacions dels curs de les reaccions clàssiques d'interès industrial.

3.2. *Investigacions sobre els equips i els processos d'energia primària*

Hi ha un gran nombre d'aspectes desconeguts o mal estudiats, des del disseny de calderes i cremadors fins a la utilització de models teòrics passant per l'estudi químic dels processos de la flama mitjançant tècniques espectroscòpiques i cromatogràfiques. Veiem algunes possibilitats⁶:

a) en algunes ocasions les calderes emprades no són adients per aconseguir un bon rendiment en vapor, cal un disseny adequat i substituir definitivament les calderes verticals;

b) les característiques dels cremadors no solen ser les més adequades als combustibles de què disposem al nostre país; cal una pulverització, una pressió del combustible, una entrada d'aire i una consegüent correcta formació de la flama, coses que s'aconsegueixen només atenent a les característiques del combustible que es crema;

c) actualment les investigacions de la química de la flama s'estan fent a nivell de substàncies pures (benzè, toluè, metà, etc.); cal passar a combustibles reals. A més la tendència és cremar combustibles més pesants i de menor poder calorífic, els quals tindran més facilitat a formar hidrocarburs i sutge;

d) el mecanisme de formació de partícules de carbó durant la combustió és lluny de ser totalment comprès;

e) actualment són objecte d'investigació els mecanismes i la velocitat de formació d'hidrocarburs d'alt pes molecular durant la combustió;

f) està per fer un estudi complet per a la reducció de contaminants ja que inclús en la combustió més perfecta en resulten mínimes quantitats de monòxid de carboni, òxids de nitrogen i hidrocarburs;

⁶ D. G. SIEGLA i G. W. SMITH, *Particulate Carbon*, Plenum, 1981.

- g) el mecanisme de conversió del nitrogen orgànic durant la combustió en cianur d'hidrogen és desconegut;
- b) la reacció dels hidrurs de nitrogen amb NO per donar nitrogen molecular no és clara;
- i) mitjançant models teòrics amb l'ajut de computadores es calculen els perfils de concentració de diverses espècies en la flama, la velocitat de la flama i la concentració de NO (que depèn de la temperatura màxima).

Les tècniques emprades per a dur a terme aquestes investigacions han estat fins ara les següents:

- a) la cromatografia de gasos i espectrometria de masses i també la cromatografia líquida, principalment per a l'anàlisi de gasos;
- b) espectroscòpia de fluorescència i de llum ultraviolada pels productes de la piròlisi en equips model;
- c) diverses tècniques emprant raigs làser per a mesures de temperatura, concentració de radicals lliures i determinació de les característiques del sutge; també per a l'estudi de l'estructura de la flama.

4. AGRAÏMENTS

Desitjo agrair a la Comissió Organitzadora de la II Trobada sobre Recerca Experimental en Física i Química, Prada de Conflent, agost 1983, la possibilitat d'exposar la part més essencial de la comunicació precedent. Lamento així mateix que no hagi estat possible, a causa de problemes tècnics, reflectir en aquesta publicació el sucós diàleg establert amb nombrosos assistents interessats en el tema.