

PREDICCIÓN DE LAS VELOCIDADES DE REACCIÓN EFECTIVAS EN CANALES DE MONOLITOS CON DEPÓSITO NO UNIFORME

M. J. Taulamet, N. J. Mariani*, O. M. Martínez, G. F. Barreto

Departamento de Ingeniería Química,
Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata,
La Plata, Argentina
Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. J. J. Ronco"
(CINDECA) CONICET- CIC - UNLP
Calle 47 No. 257, CP B1900AJK, La Plata, Argentina
*e-mail: javier.mariani@gmail.com

INTRODUCCIÓN

Los reactores catalíticos estructurados del tipo monolitos se han utilizado ampliamente en las últimas décadas, principalmente en el tratamiento de corrientes gaseosas con distintos contaminantes. Como ejemplos pueden citarse la eliminación de VOCs en corrientes de aire, de NO_x provenientes de fuentes fijas y móviles y la oxidación preferencial de CO en celdas de combustible. Particularmente importante es su aplicación en los denominados escapes catalíticos de los vehículos para la eliminación de HC sin quemar, CO y NO_x. Por su parte, recientemente se han empleado a escala laboratorio para estudiar reacciones de interés industrial que se llevan a cabo en reactores de lecho fijo como síntesis avanzadas del tipo Fischer Tropsch e hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno en presencia de 1-buteno en fase líquida. La principal ventaja de este tipo de reactores es la combinación de una alta superficie específica y una baja pérdida de carga. Normalmente el largo de los monolitos es mucho mayor que el diámetro hidráulico de la sección transversal de los canales, el cual resulta del orden de los milímetros. Pueden encontrarse distintas formas para la sección transversal de los canales: circular, hexagonal, rectangular (incluyendo el caso particular de la geometría cuadrada), triangular o sinusoidal. Cabe señalar que los monolitos de sección transversal cuadrada son los más extensamente empleados, en particular, por tratarse de la alternativa mayormente seleccionada para los escapes catalíticos.

La pared de los monolitos está compuesta por una capa catalítica adherida a una matriz (a veces se la denomina sustrato) que es la que determina la estructura del dispositivo, pero que no es activa catalíticamente. De acuerdo al material de construcción las matrices pueden ser de tipo cerámico o metálico. Las matrices metálicas se construyen mayoritariamente a partir de chapas de una aleación de metal apropiada, las cuales se enrollan hasta alcanzar el diámetro necesario; mientras que las matrices cerámicas son normalmente fabricadas a través de un proceso de extrusión. Aún cuando existen ejemplos en los que la matriz tiene incorporado el o los agentes catalíticos activos, en la gran mayoría de las aplicaciones se deposita sobre las paredes internas de los canales una capa catalítica de material diferente al de la matriz. El espesor de la capa se encuentra normalmente en el rango 10-100 μm, es decir, alrededor de un orden de magnitud menos que el tamaño de los canales y, usualmente, menor que el espesor de los tabiques de la matriz (eventualmente puede ser comparable). Tanto en el libro de Cybulski y Moulijn [1] como en la reciente revisión de Sandeeran y Friedrich [2] se discuten las técnicas empleadas para la deposición de la capa catalítica. Una de las técnicas de mayor difusión es la de recubrimiento, en la cual los elementos activos se encuentran en una capa de material poroso, la cual se ha depositado sobre las paredes de los canales de la matriz monolítica a partir de un sol o de una suspensión (*slurry*) de los componentes (un óxido o una mezcla de óxidos). En general, a causa del propio proceso de recubrimiento el espesor de esta capa resulta no uniforme, tendiendo a concentrarse en los vértices de la sección transversal del canal. Esta acumulación no es deseable, pero resulta a menudo inevitable. En general, se puede prever que el espesor de la capa será no uniforme excepto para el caso de canales de sección circular. Por esta razón, desde un punto de vista riguroso, la evaluación de la velocidad efectiva de reacción debería llevarse a cabo resolviendo numéricamente los balances microscópicos contemplando las dos dimensiones espaciales (2D) de la sección transversal. Aún cuando existen en la actualidad plataformas

numéricas apropiadas para resolver este problema, el tiempo de cálculo puede convertirse en un aspecto determinante cuando tal evaluación debe reiterarse una enorme cantidad de veces, en el análisis, diseño u optimización de estos reactores.

Por lo tanto, es deseable, o a veces imprescindible, disponer de modelos que reduzcan la dimensión espacial y permitan aproximar el comportamiento catalítico de un monolito real manteniendo una adecuada precisión. Dentro de la bibliografía disponible, Papadías y col. [3-5] propusieron un método simplificado denominado *Sector method*. El mismo consiste en dividir la sección transversal del washcoat en un número de sectores, en cada uno de los cuales se asume se comporta en forma unidimensional e independiente del otro a los fines de evaluar la difusión con simultánea reacción química. Los autores aplicaron el método a monolitos de sección transversal cuadrada con distintas distribuciones del depósito catalítico utilizando distintas expresiones cinéticas, encontrando errores de hasta el 14% para algunos de los casos analizados. Recientemente Lopes y col. [6] propusieron un procedimiento más preciso (*Modified Sector method*), el cual se basa en el método propuesto por Papadías y col. [3-5], adicionándole un segundo parámetro que tiene en cuenta la curvatura. El mismo se encuentra limitado a catalizadores que presentan una delgada capa activa depositada sobre la superficie externa. Este procedimiento lo aplicaron con adecuada precisión a monolitos de sección transversal circular y espesor de recubrimiento uniforme con distinto tipo de expresiones cinéticas y adicionalmente, analizaron monolitos de sección transversal cuadrada con distintas distribuciones del depósito catalítico, pero considerando solamente una reacción irreversible isotérmica de primer orden. Para el caso de cinéticas no lineales Lopes y col. [6] proponen emplear un módulo de Thiele generalizado. Sin embargo, aclararon que esta aproximación sólo puede emplearse cuando la curva de factor de efectividad frente al módulo de Thiele es monótona decreciente. Por lo tanto, no sería aplicable para la cinética tipo LHHW analizada en este trabajo. Debido a esto se propone emplear una modificación del método propuesto por Lopes y col. [6], en la cual se utilizan las mismas ecuaciones propuestas por los autores, pero el factor de efectividad se obtiene resolviendo los balances de materia en cada sector considerando a los mismos como placas planas, en lugar de emplear el módulo de Thiele generalizado propuesto por los mismos. Los errores alcanzados empleando este procedimiento son menores a los obtenidos por Papadías y col. [3-5], pero aún siguen siendo de consideración para algunos de los casos estudiados.

En nuestro grupo de trabajo, anteriormente, se propusieron modelos 1D: el modelo del cilindro generalizado de un parámetro (1D-CG, [7-13]) y el modelo de difusividad variable de 3 parámetros (1D-DV; [13, 14]). Estos modelos fueron aplicados a una gran cantidad de formas de catalizador y expresiones cinéticas. Al intentar aplicarlos al caso de los monolitos, se obtuvieron errores de significación debido a que no se verifican algunas de las hipótesis que conducen a obtener las expresiones de los parámetros geométricos que caracterizan el comportamiento catalítico de un cuerpo.

En este contexto se concluye que resulta necesario contar con un modelo 1D alternativo que pueda ser empleado para estimar el factor de efectividad con adecuada precisión para distintas expresiones cinéticas y distintas cantidades de depósito catalítico no uniforme.

En función de lo expuesto en este trabajo se propone un nuevo modelo 1D, denominado *modelo de dos cuerpos* (1D-2C), de aplicación general que permite alcanzar un nivel de precisión apreciablemente superior al que presentan las alternativas de bibliografía en la estimación de la velocidad efectiva de reacción para depósitos catalíticos no uniformes en canales de monolitos.

Empleo de Modelos Unidimensionales para Predecir las Velocidades Efectivas en el Caso de Monolitos

Como se mencionó anteriormente, en los monolitos, normalmente la longitud axial del canal es mucho mayor que el diámetro hidráulico de la sección transversal del mismo. Debido a esto es posible despreciar la difusión en el sentido axial, y así considerar que el problema a tratar es bidimensional (2D) sobre la sección transversal del washcoat. No obstante, en el planteo que se desarrollará a continuación mantendremos el caso general tridimensional (3D), donde S_p es la superficie externa del washcoat accesible a los reactivos y V_p es el volumen del mismo ($V_p = S_p L$, donde L es la longitud axial del monolito).

El balance de conservación en estado estacionario para el problema de reacción-difusión en un cuerpo 3D, considerando actividad catalítica uniforme es:

$$\nabla \cdot D \nabla Y = \phi^2 r(Y), \text{ en } V_p; \quad Y = 1 \text{ en } S_p \quad (1)$$

Las coordenadas espaciales han sido adimensionalizadas con la longitud característica $\lambda = V_p/S_p$, $Y = C_A/C_{AS}$ es la concentración adimensional del reactivo limitante A, $r = r_A/r_{AS}$ es la velocidad de consumo adimensional del reactivo limitante A y $D = D_A/D_{AS}$ es la difusividad efectiva adimensional del reactivo limitante A, donde el subíndice "s" indica el valor uniforme de la respectiva propiedad sobre S_p .

Se definen el módulo de Thiele (ϕ) y el factor de efectividad (η , velocidad de reacción promedio adimensional), respectivamente, como:

$$\phi^2 = \ell^2 r_{AS} / [D_{AS} C_{AS}] \quad ; \quad \eta = \frac{1}{V_p} \int_{V_p} r \, dV_p \quad (2a, b)$$


Se emplearon dos expresiones cinéticas:

Primer orden irreversible isotérmica: $r = Y$ (3a)

LHHW (Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson): $r = 81 Y / (1 + 8 Y)^2$ (3b)

Cualquiera sea la geometría de la sección transversal del canal del monolito, se plantea que el recubrimiento presentará un espesor no uniforme, caracterizado por la acumulación de material activo en las esquinas, como puede visualizarse en las Figuras I y II para las secciones transversales analizadas en este trabajo. Tal acumulación es un fenómeno no deseado propio del proceso de recubrimiento y su extensión dependerá de cuán efectivo y preciso sea el mismo.

Se emplearon dos formas de sección transversal del canal, cuadrada y triangular, con distintas cantidades de depósito no uniforme (Figuras I y II, respectivamente). Se tomó un espesor mínimo de washcoat de $40 \mu\text{m}$ (δ_0) mientras que la acumulación de material catalítico en las esquinas se caracterizó geoméricamente a partir de una sección circular, cuyo centro se fue desplazando desde el centro geométrico del canal (cuadrado o triangular) hacia las esquinas y cuyo radio de curvatura R_c se fue variando, de modo de generar las geometrías (I) a (IV).

En el modelo 1D-2C se plantea que ambas regiones pueden ser modeladas como dos cuerpos independientes, denominados 1 y 2, en los cuales la difusión (y simultánea reacción) tiene lugar en una única dirección (1D) y con actividad unitaria. Uno de los cuerpos se considera una placa plana (sector 1 de espesor constante, señalado con  en la Figura I-III para 1/8 de geometría debido a la simetría que presenta la misma) mientras que al otro cuerpo (sector 2) se le aplica el modelo de 1D-DV (con los parámetros de forma γ, β, Γ del mismo).

Luego el factor de efectividad del modelo 1D-2C se evalúa:

$$\eta = \frac{V_{p1} \eta_1 + V_{p2} \eta_2}{V_{p1} + V_{p2}} \quad (4)$$

Donde η_1 y η_2 se calculan empleando las expresiones dadas en [10] y [13], respectivamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A fin de resolver las ecs. (1) (en realidad como se mencionó al comienzo del apartado 2 sólo se analiza la sección transversal del washcoat) y evaluar el factor de efectividad (ecuación 2b) se utilizó el programa COMSOL Multiphysics®. En cambio, en el caso de los balances del modelo 1D-2C se utilizó una rutina basada en un procedimiento de *shooting* para aproximar los factores de efectividad de cada uno de los cuerpos y luego se emplea la ecuación 4 para obtener el factor de efectividad correspondiente al modelo 1D-2C. Para los métodos *Sector* y *Modified Sector* se empleó una rutina realizada en MATLAB. En todos los casos

se ajustó el tamaño de la malla o la cantidad de sectores en la evaluación numérica, según corresponda, para garantizar una precisión superior al 0.1%.

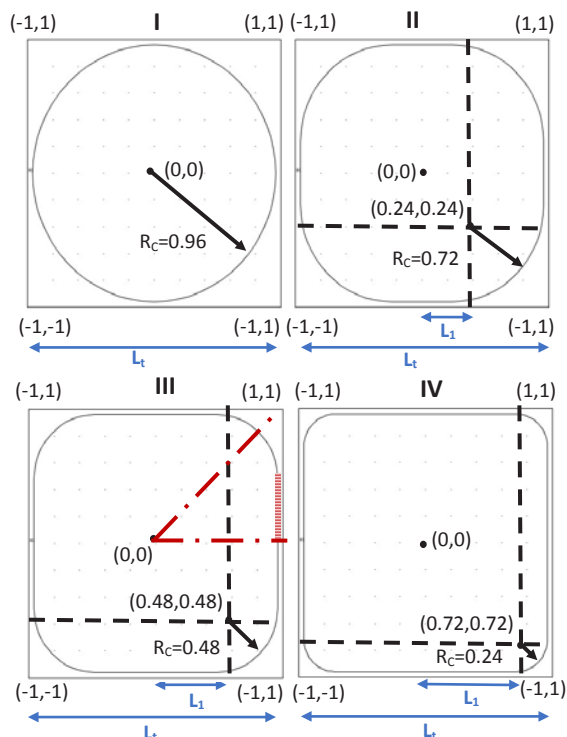


Figura I: Canal de sección transversal cuadrada. $L_t = 2$ mm.

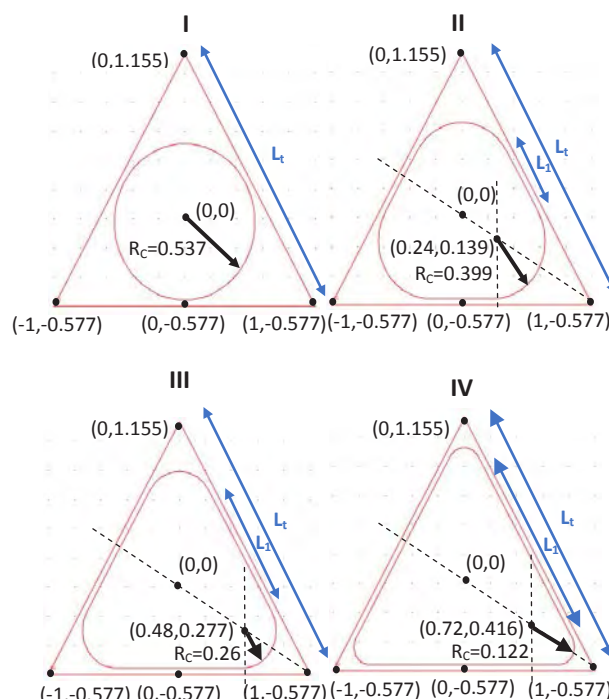


Figura II: Canal de sección transversal triangular. $L_t = 2$ mm.

El error relativo en el que se incurra por la aplicación de los modelos se evaluará de acuerdo a:

$$\varepsilon = 100(\eta_m - \eta) / \eta \quad (5)$$

donde el subíndice m identifica el modelo que se está utilizando (Sector, Modified Sector o 1D-2C).

Para valorar la precisión de los modelos 1D, para cada esquema cinético y geometría, se compararán los errores máximos:

$$\varepsilon^{\max} = \max_{\phi} |\varepsilon| \quad (6)$$

En la Figura III se muestran los valores de $|\varepsilon|$ frente a ϕ para el modelo 1D-2C para la geometría Triangular III y la cinética irreversible de primer orden isotérmica, así como también para los métodos *Sector* [3-5] y *Modified Sector* [6]. Se observa que todos los modelos presentan errores aceptables tanto a bajos como a altos ϕ , encontrándose los mayores errores a valores intermedios del mismo. El error máximo se encuentra desplazado hacia valores de ϕ más bajos para los métodos de los sectores y a valores de ϕ mayores para el modelo 1D-2C, siendo además este último el que presenta el menor error máximo.

En las Tabla 1 se presentan los ε_{\max} obtenidos para todas las geometrías y cinéticas analizadas. Cabe aclarar que para el Triángulo I y el Cuadrado I se empleó sólo el modelo 1D-DV, ya que estas geometrías no admiten la aplicación del modelo 1D-2C porque no cuentan con el cuerpo 1. Comparando Cuadrados y Triángulos (con el modelo 1D-2C), resulta que para las geometrías I y II, el error máximo en los Triángulos es mayor que en los Cuadrados. En cambio, para las geometrías III y IV son comparables. Respecto a la incidencia de la forma del canal del monolito en la precisión de las predicciones se observa que para las geometrías I y II, el error máximo en

los triángulos es mayor que en los cuadrados. En cambio, para las geometrías III y IV los errores pueden considerarse comparables.

Para el modelo 1D-2C siempre los mayores errores se obtuvieron para las geometrías I y decrecen al ir de I a IV. Para los restantes métodos sucede prácticamente lo mismo, a excepción de lo observado para el método *Sector* con la cinética LHHW al pasar del Cuadrado I al II. Puede afirmarse que tanto el modelo de 1D-2C como el *Modified Sector Method* pueden ser usados con adecuada precisión para la cinética de primer orden isotérmica (ε^{\max} del orden del 5%), mientras que el *Sector Method* presenta errores de consideración (ε^{\max} del orden del 10%). Para la cinética tipo LHHW el modelo 1D-2C es el que presenta los menores errores ($\varepsilon^{\max} < 9\%$), mientras que los restantes métodos conducen a errores máximos superiores al doble (del orden del 20%).

En adición al valor del error máximo en el que se incurre utilizando las distintas alternativas aquí analizadas resulta de interés visualizar la calidad de las estimaciones cuando se modifica ϕ en un extenso rango con esta finalidad. En la Figura IV se muestran los valores de η frente a ϕ para los mismos modelos que en la Figura III, para la geometría Triangular II y la cinética tipo LHHW.

Cabe aclarar que si se compara el tiempo de cálculo insumido por los distintos modelos empleados (para el caso de las cinéticas no lineales), en la estimación de un único punto de la curva de factor de efectividad, el mismo resulta del orden de los segundos para el modelo 1D-2C, mientras que es del orden de los minutos para los métodos *Sector* y *Modified Sector*. Esta diferencia en los tiempos de cálculo insumidos por ambos modelos se hace aún más significativa cuando la evaluación del factor de efectividad debe reiterarse una enorme cantidad de veces, como en el caso de análisis, simulación o diseño de reactores monolíticos.

Tabla 1. ε_{\max} y para las distintas expresiones cinéticas

Geometría	Primer orden irreversible isotérmica			LHHW		
	1D-2C	Sector	Modified sector	1D-2C	Sector	Modified sector ⁽²⁾
Cuadrado I ⁽¹⁾	3.4	4.7	2.0	6.4	12.9	13.1
Cuadrado II	2.2	3.9	1.7	5.2	15.1	12.2
Cuadrado III	1.1	3.1	1.2	4.6	10.1	9.8
Cuadrado IV	0.3	1.8	0.5	3.3	6.3	4.8
Triángulo I ⁽¹⁾	5.1	10.3	3.7	8.4	21.5	18.8
Triángulo II	3.1	8.9	3.1	6.6	20.0	17.1
Triángulo III	1.5	6.7	2.1	4.1	17.2	13.9
Triángulo IV	0.3	3.6	0.9	2.6	10.7	6.5

⁽¹⁾ Modelo 1D-DV

⁽²⁾ Incorporando la corrección propuesta en este trabajo

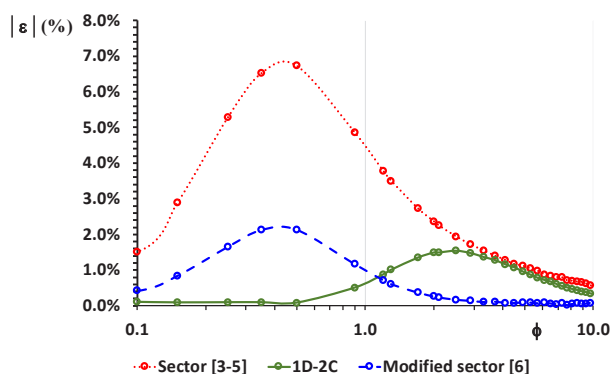


Figura III: $|\varepsilon|$ vs. ϕ (Geometría: Triángulo III, Cinética: irreversible de primer orden isotérmica)

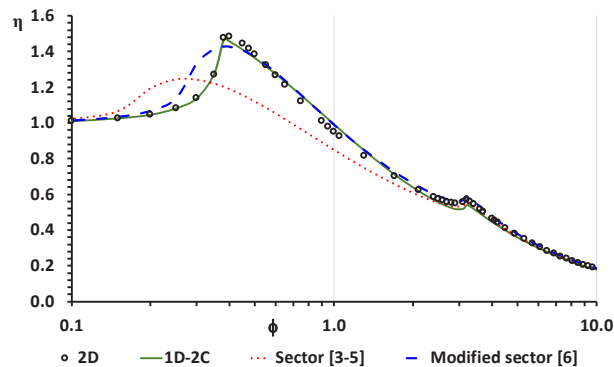


Figura IV: η vs. ϕ (Geometría: Triángulo II, Cinética: LHHW)

CONCLUSIONES

En este trabajo, se propone un nuevo modelo unidimensional (1D), denominado modelo de dos cuerpos (1D-2C) para aproximar el problema de reacción-difusión en catalizadores estructurados del tipo monolitos. En la mayoría de las aplicaciones los monolitos están constituidos por una matriz cerámica o metálica sobre las paredes de la cual se deposita la capa catalítica activa (washcoat). El espesor de la capa no resulta uniforme, tendiendo a concentrarse en los vértices del canal, lo cual hace que se deba considerar la difusión con simultánea reacción química en una geometría bidimensional (2D). El modelo propuesto plantea dividir la sección transversal del waschoat en dos cuerpos independientes, en los cuales la difusión (y simultánea reacción química) tiene lugar en una única dirección. Uno de los cuerpos corresponde a la región estrecha lejos de los vértices, que no presenta curvatura, y se lo considera estrictamente una placa plana. Mientras que al otro cuerpo que tiene un tamaño considerablemente mayor y adicionalmente presenta una curvatura, se le aplica el modelo de difusividad variable (1D-DV, [14]). Luego, se obtiene el factor de efectividad del waschoat completo haciendo un promedio de los factores de efectividad estimados para ambos cuerpos, ponderado por los volúmenes de los mismos.

El objetivo de este trabajo es evaluar las predicciones en el factor de efectividad del modelo 1D-2C, y compararlas con las estimaciones obtenidas a partir de los métodos disponibles en la bibliografía: *Sector Method* [3-5] y *Modified Sector Method* [6]. Para ello se estudiaron dos formas de sección transversal de monolito: cuadrada y triangular, con diferentes magnitudes del depósito no uniforme y dos tipos de expresiones cinéticas: primer orden irreversible isotérmica y tipo LHHW. Se observó que tanto el modelo de 1D-2C como el *Modified Sector Method* pueden ser usados con adecuada precisión para la cinética de primer orden isotérmica (ε^{\max} del orden del 5%), mientras que el *Sector Method* presenta errores de consideración (ε^{\max} del orden del 10%). Para la cinética tipo LHHW el modelo 1D-2C es el que presenta los menores errores ($\varepsilon^{\max} < 9\%$), mientras que los restantes métodos conducen a errores máximos superiores al doble (del orden del 20%).

Por otra parte, comparando cuadrados y triángulos, resulta que para las geometrías I y II, el error máximo en los triángulos es mayor que en los cuadrados. En cambio, para las geometrías III y IV los errores pueden considerarse comparables.

Agradecimientos

Los autores agradecen el aporte financiero de las siguientes instituciones ANPCyT- MINCyT (PICT'15 - 3546), CONICET (PIP 0018) y UNLP (PID I226).

REFERENCIAS

- [1] A. Cybulski, J. Moulijn; A. Structured catalysts and reactors, 2nd edition. Taylor & Francis Group (2006).
- [2] G. Sandeeran, F. B. Holger ; Catalysts, 7-62 (2017) 1-29
- [3] D. Papadías, L. Edsberg, P. BjoKrnbon; Chem. Eng. Sci. 55 (2000a) 1447-1459.
- [4] D. Papadías, L. Edsberg, P. Björnbon; Catalysis Today 60 (2000b) 11-20.
- [5] D. Papadías; Phd Dissertation (2001) – Capitulo 3.
- [6] J. P. Lopes, S. S. S. Cardoso, A. E. Rodrigues; Chem. Eng. Sci. 71 (2012) 46-55.
- [7] S. D. Keegan, N. J. Mariani, O. M. Martínez, G. F. Barreto; Chem. Eng. J. 110 (2005) 41-56.
- [8] S. D. Keegan, N. J. Mariani, O. M. Martínez, G. F. Barreto; Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 85-97.
- [9] N. J. Mariani, S. D. Keegan, O. M. Martínez, G. F. Barreto; Chem. Eng. Res. Des. 81A (2003) 1033-1042.
- [10] N. J. Mariani, S. D. Keegan, O. M. Martínez, G. F. Barreto; Cat. Today 133-135 (2008) 770-774.
- [11] N. J. Mariani, C. Mocchiato, S. D. Keegan, O. M. Martínez, G. F. Barreto; Chem. Eng. Sci. 64 (2009) 2762-2766.

- [12] N. J. Mariani, , C. Mocciaro, S. D. Keegan, O. M. Martínez, G. F. Barreto; Ind. Eng. Chem. Res. 48 (3) (2009) 1172-1177.
- [13] N. J. Mariani, M.J. Taulamet, S. D. Keegan, O. M. Martínez, G. F. Barreto; Ind. Eng. Chem. Res. 52 (2013) 15321-15329.
- [14] C. Mocciaro, N. J. Mariani, O. M. Martínez, G. F. Barreto; Ind. Eng. Chem. Res. 50 (2011) 2746-2754.