



Empleo del modelo unidimensional de Difusividad Variable para aproximar el comportamiento catalítico en pastillas de catalizador comerciales con reacciones múltiples

María J. Taulamet^{1,2*}, Néstor J. Mariani^{1,2}, Osvaldo M. Martínez^{1,2}, Guillermo F. Barreto^{1,2}

¹PROIRQ, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, UNLP, La Plata, Argentina

²Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. J. J. Ronco" (CINDECA) CCT-La Plata-CONICET- UNLP, calle 47 No. 257, CP B1900AJK, La Plata, Argentina

* Autor a quien debe dirigirse la correspondencia. E-mail: mtaulamet@yahoo.com.ar

Palabras Claves: factor de efectividad, modelo unidimensional, reacción-difusión, reacciones múltiples

Resumen

En este trabajo se emplea un modelo unidimensional de tres parámetros, denominado modelo de Difusividad Variable (1D-VD), para aproximar el comportamiento de pastillas catalíticas reales tridimensionales (3D), para dos esquemas cinéticos de reacciones múltiples. Con el objetivo de valorar la capacidad del modelo unidimensional para predecir la velocidad de reacción observada se seleccionó un conjunto de formas de pastillas de catalizador de catálogo. Se muestra que el modelo 1D-DV es capaz de predecir las velocidades observadas con errores máximos del orden del 5%, para el rango completo de módulos de Thiele.

Abstract

A three parameters one-dimensional model (called Variable Diffusivity model-1D-DV) is employed to predict the observed reaction rates in two schemes of multiple reactions. In order to test the model performance, a typical set of commercial catalytic pellets are selected. It is shown that the 1D-VD model is able to predict observed reaction rates with maximum errors of around 5% for the whole range of Thiele modulus.

Introducción

Normalmente en el modelado de lechos rellenos catalíticos, los balances de masa en el interior de las pastillas catalíticas deben ser planteados en dos (2D) o tres (3D) dimensiones espaciales. Esta circunstancia hace que, prácticamente, la única vía de resolución de los mismos sea numérica, tarea que resulta computacionalmente asequible cuando se tiene un único conjunto de condiciones. Si se pretende abordar la optimización de un reactor o cuando se trata de sistemas que involucran un conjunto de reacciones, es evidente que la demanda de tiempo de cómputo crece de manera significativa, debido a que los cálculos deben realizarse miles de veces. Por lo tanto, resulta altamente conveniente evitar cálculos que involucren 2 ó 3 dimensiones espaciales.

Aris [1] presentó un enfoque simple para reducir los problemas 2D ó 3D en un problema 1D. El mismo se basa en reconocer que a altos valores del módulo de Thiele (ϕ), el factor de efectividad para una reacción única no depende de la forma de la pastilla catalítica, sino sólo del cociente entre el volumen y la superficie externa de la misma ($\ell=V_p/S_p$). Para llevar a cabo evaluaciones aproximadas a valores de ϕ bajos e intermedios, puede adoptarse cualquier geometría que presente el mismo valor de

ℓ que la pastilla analizada. La precisión esperable empleando esta aproximación es del orden del 20% para una única reacción y una expresión cinética relativamente simple.

Datta y Leung [2] propusieron un modelo 1D más conveniente, denominado del cilindro generalizado (1D-CG), en el cual se plantea que la difusión procede a lo largo de una única dirección z , en una distancia L de un cuerpo hipotético cuya sección transversal es variable de acuerdo a z^σ , siendo z la coordenada adimensional. La obtención de los valores de los dos parámetros del modelo, L (longitud de difusión) y, especialmente, σ (factor de forma), fue extensamente discutida y sistematizada por Mariani y col. [3-6], demostrando la potencialidad del modelo 1D-CG para reacciones únicas con expresiones cinéticas sencillas.

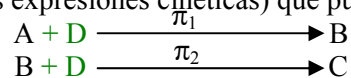
Sin embargo, se detectó que el modelo 1D-CG puede conducir a errores significativamente mayores para pastillas comerciales cuyas relaciones entre las dimensiones geométricas se varían respecto a los valores de catálogo [7]. Para restaurar dicho nivel de precisión se propuso un nuevo modelo unidimensional, denominado de difusividad variable (1D-DV), que introduce tres parámetros, para cuya evaluación se establece que el mismo reproduzca el comportamiento catalítico de la pastilla real a altas y bajas velocidades de reacción en forma simultánea. El modelo 1D-DV garantiza una precisión superior al 2% para un amplio conjunto de pastillas catalíticas con una expresión cinética lineal isotérmica. Mariani y col. [8] analizaron el efecto de la expresión cinética sobre la capacidad predictiva de los modelos unidimensionales, extendiendo el análisis hasta el límite de los estados estacionarios múltiples para un conjunto representativo de pastillas catalíticas comerciales, encontrando que el modelo 1D-CG alcanza errores que superan el 40%. Sin embargo, el empleo del modelo 1D-DV permite reducir considerablemente el nivel de error, alcanzando valores máximos del orden del 10%, aún en los casos más críticos.

Estos antecedentes constituyen una sólida base para representar el comportamiento de reacciones únicas empleando modelos 1D, pero es muy frecuente en los procesos industriales encontrar sistemas de reacciones múltiples, donde no solo la evaluación de la efectividad de la pastilla, sino también la selectividad hacia el producto deseado deben ser cuantificadas. En este sentido, no hay, en nuestro conocimiento, estudios que aborden de una manera sistemática el desarrollo de herramientas que permitan reducir la evaluación de las velocidades de reacción de una pastilla 2D ó 3D mediante un modelo 1D, cuando existen reacciones múltiples.

Teniendo en cuenta los resultados alcanzados para una reacción única, el objetivo de este trabajo es analizar la capacidad del modelo 1D-DV para aproximar el comportamiento cinético de reacciones múltiples (empleando dos esquemas cinéticos), para un conjunto representativo de pastillas catalíticas comerciales.

Modelo unidimensional de Difusividad Variable (1D-DV)

Se empleó el modelo 1D-DV aplicado a dos casos de reacciones múltiples: un sistema de reacciones en serie de primer orden isotérmicas (caso I) y un conjunto de reacciones que corresponden al proceso de hidrogenación selectiva (caso II). Ambos sistemas presentan un esquema de reacciones irreversibles análogo (con diferentes expresiones cinéticas) que puede ser escrito del siguiente modo:



donde π_1 y π_2 son las velocidades de reacción para las reacciones 1 y 2. Las velocidades netas de consumo de A, B y C resultan: $\pi_A = \pi_1$, $\pi_B = \pi_2 - \pi_1$ y $\pi_C = -\pi_2$

El balance de conservación en estado estacionario para el problema de reacción-difusión en una pastilla 3D, considerando actividad catalítica y difusividad uniforme D_i es:

$$D_i \mathcal{L}(C_i) = \ell^2 \pi_i \text{ en } V_p; \quad C_i = C_i^S \text{ en } S_p \quad (i=A, B) \quad (1)$$

V_p es el volumen del catalizador y S_p la superficie externa de la pastilla; el operador Laplaciano \mathcal{L} ha sido adimensionalizado con la longitud característica ℓ , C_i es la concentración de i y C_i^S es la concentración de i sobre S_p .

El módulo de Thiele se define como

$$\phi_j^2 = \ell^2 \pi_{j,s} / [D_i (C_i^S - C_i^e)] \quad (2)$$

donde “j” e “i” se definen convenientemente de acuerdo con la reacción que se esté considerando. El sufijo “s” indica el valor sobre la superficie externa, mientras que “e” corresponde al valor de equilibrio ($\pi_i=0$).

Se definen las velocidades de reacción observadas como:

$$(\pi_i)^{obs} = \int_{V_p} \pi_i dV \quad (i=A, B) \quad (3)$$

El comportamiento catalítico de la pastilla, que determina las $(\pi_i)^{obs}$, puede caracterizarse a través de los denominados parámetros de forma γ , β y Γ , definidos y empleados en publicaciones previas del grupo de trabajo [3-10]. Si bien estos parámetros dependen principalmente de la geometría de la pastilla, debe realizarse una distinción entre ellos. Mientras que γ y β son estrictamente geométricos [3], el parámetro Γ presenta, en adición, una débil funcionalidad con la expresión cinética, tal cual se demostró en [9, 10] para el caso de una única reacción. Esta circunstancia hace que para sistemas de reacciones múltiples se genere un valor de Γ para cada una de las reacciones. Puede demostrarse que en el caso de sistemas de reacciones múltiples de primer orden, el valor de Γ de cada reacción coincide con el obtenido para una única reacción de primer orden [11]. Teniendo en cuenta esto y que, como se mencionó anteriormente, la dependencia de Γ con la expresión cinética es débil, se puede aproximar el valor de Γ para sistemas de reacciones múltiples no lineales con el de una única reacción de primer orden.

En el modelo 1D-DV se propone una pastilla hipotética que permite el transporte de materia en una única coordenada espacial x' , $0 < x' < L$, que se adimensionaliza: $x = x'/L$.

Se asume que la difusividad de la especie i varía de acuerdo con:

$$D_i D^*(x), \quad D^*(0) = 1 \quad (4)$$

donde $D^*(x)$ es la siguiente función positiva:

$$D^*(x) = \exp(C_1 x + C_2 x^\alpha) \quad (5)$$

siendo C_1 , C_2 y α parámetros a ajustar, haciendo que el modelo replique exactamente el valor de la velocidad efectiva de reacción de la pastilla real 3D a altas y bajas valores de la misma (es decir, altos y bajos módulos de Thiele, ϕ). Las relaciones que surgen entre los parámetros del modelo (C_1 , C_2 y α) y los de la pastilla real (γ , β y Γ) pueden consultarse en [8].

Los balances de materia para el modelo 1D-DV resultan:

$$D_i d[D^*(x) dC_i/dx]/dx = \ell^2 \pi_i; \quad C_i = C_i^S \text{ en } x=0; \quad dC_i/dz=0 \text{ en } x=1 \quad (i=A, B) \quad (6)$$

mientras que las velocidades de reacción observadas para el modelo 1D-DV pueden calcularse:

$$(\pi_i)_{1D-DV}^{obs} = \int_0^1 \pi_i dx \quad (i=A, B) \quad (7)$$

Resultados y discusión

Se seleccionaron las pastillas de catalizador de catálogo (cilindro sólido, trilobular, 4-agujeros, *wagon wheel*) mostradas en la Tabla 1. En particular se incluyeron las pastillas con múltiples agujeros internos ya que estas presentaron los mayores errores cuando se utilizaron aproximaciones 1D en el caso de reacciones únicas.

Tanto para resolver el balance de materia en la pastilla real 3D (Ecs. 1), como para los del modelo 1D-DV (Ecs. 6) se utilizó el programa Comsol Multiphysics. En ambos casos se ajustó el tamaño de la malla en la evaluación numérica para garantizar una precisión superior al 0.1%.

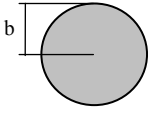
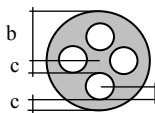
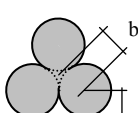
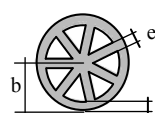
Se define el error relativo como:

$$\varepsilon_i = 100 \left[(\pi_i)_{1D-DV}^{obs} - (\pi_i)^{obs} \right] / (\pi_i)^{obs} \quad (8)$$

Para valorar la precisión del modelo 1D-DV, para cada esquema cinético y forma de pastilla, se compararán los errores máximos para cada una de las velocidades observadas

$$\varepsilon_i^{max} = \max_{\phi} \{ |\varepsilon_i| \} \quad (9)$$

Tabla 1. Secciones transversales y parámetros geométricos de las pastillas analizadas ($y=a/b$; $h=H/(H+b)$). H corresponde a la altura de la pastilla).

Pastilla	Cilindro sólido	4-agujeros	Trilobular	Wagon wheel
Sección transversal				
Dimensiones	$h=0.4 / 1.7$	$y=0.273$ $c=0.833 a$ $h=0.645$	$y=0.866$ $h=0.684$	$e=0.2 b$ $h=0.477$

Caso I: Reacciones en serie de primer orden

Para el sistema de reacciones en serie de primer orden isotérmicas se analizaron dos situaciones: por un lado se utilizaron las relaciones finitas mostradas en la Tabla 1 y por el otro se analizó el caso de $h=1$ (correspondiente a $H \rightarrow \infty$, i.e., sección transversal de la pastilla).

En la Tabla 2 se muestran los valores de Γ , γ y β para las pastillas de la Tabla 1, así como también los parámetros derivados para el modelo 1D. Teniendo en cuenta la explicación previa, Γ se evaluó para una cinética irreversible isotérmica de primer orden.

Tabla 2: Parámetros de forma para las partículas 3D de la Tabla 1 y valores de los parámetros del modelo 1D-DV.

Parámetro		Pastilla							
		Cilindro sólido		4-agujeros		trilobular		Wagon wheel	
		$h = 1.7$	$h = 0.4$	$h=1$	$h=0.645$	$h=1$	$h=0.684$	$h=1$	$h=0.477$
Pastilla 3D	Γ	0.792	0.561	-0.241	0.164	0.377	0.732	-0.173	0.297
	γ	0.680	0.500	0.366	0.448	0.443	0.625	0.347	0.448
	β	0.690	0.334	0.185	0.290	0.255	0.566	0.180	0.307
1D-DV	α	3.14	4.835	5.229	5.795	4.156	3.356	12.375	11.302
	C_1	-1.584	-1.574	0.482	-0.327	-0.754	-1.463	0.346	-0.594
	C_2	-2.567	-2.476	-6.381	-5.970	-1.976	-2.483	-9.938	-8.497

Las expresiones cinéticas para el caso I son:

$$\pi_1=k_1C_A, \quad \pi_2=k_2C_B,$$

donde k_1 y k_2 son las constantes cinéticas de las reacciones 1 y 2, C_A y C_B son las concentraciones de A y B. Se asumió que las difusividades efectivas de A y B son idénticas.

En primer lugar, se tomaron los siguientes valores para las concentraciones de A y B en la superficie: $C_A^s = 1 \text{ mol/l}$, $C_B^s = 0$.

Para cada forma de pastilla se analizaron tres casos $\phi_2/\phi_1=0.1 / 1 / 10$ buscando tener en cuenta las posibilidades de que la segunda reacción sea más lenta, igual o más rápida que la primera, respectivamente. Contemplando las tres relaciones ϕ_2/ϕ_1 mencionadas, los rangos de ϕ_i cubiertos fueron: $0.003 \leq \phi_i \leq 1000$ ($i=1,2$).

En la Tabla 3 se muestran los valores de ε_{\max} , para las reacciones 1 y 2 y la sustancia B, obtenidos empleando el modelo 1D-DV para las dimensiones mostradas en la Tabla 1 (alturas finitas) y para $H \rightarrow \infty$.

Se puede advertir que el modelo tiene una precisión completamente aceptable para el rango completo de módulos de Thiele, ya que el error máximo en la estimación de $(\pi_i)^{\text{obs}}$ resulta, en general, inferior al 1%. Los errores máximos se dan para valores intermedios de ϕ_1 y/o ϕ_2 (entre 1 y 5).

Adicionalmente se consideró $C_B^s \neq 0$ ($C_B^s [\text{mol/l}] = 0.5 / 1$), manteniendo $C_A^s = 1 \text{ mol/l}$, para la pastilla de 4-agujeros con $h=1$, obteniéndose errores del mismo orden de magnitud que para $C_B^s = 0$.

Tabla 3: Error máximo ($\varepsilon_A^{\max} = \varepsilon_1^{\max} / \varepsilon_B^{\max} / \varepsilon_2^{\max}$) en la predicción de la velocidad observada (π_j^{obs}) usando el modelo 1D-DV para partículas comerciales.

	Pastilla [$\varepsilon_1^{\max} / \varepsilon_B^{\max} / \varepsilon_2^{\max}$]				
	Cilindro sólido h = 1.7	Cilindro sólido h = 0.4	4-agujeros	Trilobular	Wagon wheel
Caso I (h finito)	0.3/0.3/0.6	0.3/0.3/0.7	0.5/0.6/0.3	0.4/1.0/0.6	0.8/0.9/0.6
Caso I (h=1)	-	-	0.03/0.1/0.1	0.1/0.1/0.3	0.2/0.2/0.2
Caso II	-	-	0.5/1.9/1.0	0.8/5.0/1.3	0.1/0.5/0.3

Caso II: Hidrogenación selectiva

Los procesos de hidrogenación selectiva de olefinas se llevan a cabo para eliminar impurezas como dienos o acetilénicos. En el corte C₄ se trata de eliminar el 1,3 butadieno (BD) y el 1-butino (BY) para obtener 1-buteno (1BE) de alta pureza. La eliminación del BD es crítica en el proceso de purificación, ya que el BY se hidrogena en primer lugar. Un aspecto clave del proceso es evitar la hidrogenación del 1BE a butano (BA) para tener alta selectividad. Un estudio cinético completo de este sistema sobre un catalizador comercial fue realizado por Alves [12].

Considerando el sistema de reacciones planteado en la sección anterior, resulta A \equiv BD, B \equiv 1BE, C \equiv BA y D \equiv H₂. Las expresiones cinéticas para este caso son:

$$\pi_1 = \left(\frac{K_{BD}}{K_{1BE}} \right) k_1 C_{BD} / \text{DEN}_{HC} ; \quad \pi_2 = k_2 C_{1BE} / \text{DEN}_{HC}$$

$$\text{con } \text{DEN}_{HC} = \left(\frac{C_T}{K_{1BE}} \right) + \left(\frac{K_{BD}}{K_{1BE}} \right) C_{BD} + C_{1BE}$$

K_{BD} y K_{1BE} son las constantes de equilibrio de adsorción-desorción del BD y 1BE, C_{BD} y C_{1BE} son las concentraciones de BD y 1BE en fase líquida, C_T es la concentración total de la corriente.

El H₂ no aparece explícitamente en las expresiones de las velocidades de reacción, ya que se encuentra en exceso.

Buscando darle generalidad a este estudio, se tomaron los siguientes valores para los parámetros anteriores: C_T / K_{1BE} \approx 10⁻⁴, K_{BD} / K_{1BE} = 5 – 1000, k₁ / k₂ = 1, D_{BD} / D_{1BE} \approx 1, C^s_{BD} [mol/l] = 0.01 – 0.05, C^s_{1BE} [mol/l] = 0 – 0.2.

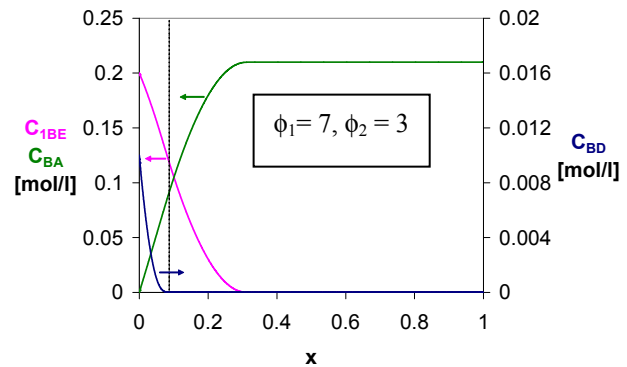
Los resultados presentados para este caso solamente corresponden a h=1, ya que el nivel de errores es muy bajo y sin una clara dependencia del valor de h. Los valores de Γ , γ y β , así como los parámetros derivados para el modelo 1D, se muestran en la Tabla 2.

Para cada forma de pastilla se analizaron los siguientes rangos de ϕ : 0.6 < ϕ_1 < 20.5 y 0.02 < ϕ_2 < 0.6.

En la Tabla 3 también se muestran los valores de ε_{\max} obtenidos empleando el modelo 1D-DV para tres de las pastillas cuyas dimensiones se muestran en la Tabla 1 (para h=1), C^s_{BD} = 0.01 mol/l, C^s_{1BE} = 0.2 mol/l y K_{BD} / K_{1BE} = 1000. Se puede advertir que el error máximo en la estimación de (π_j)^{obs} resulta, en general, inferior al 5%.

En la Figura 2 se muestran los perfiles de concentración obtenidos con el modelo 1D-DV, para distintos valores de ϕ_1 y ϕ_2 (manteniendo k₁/k₂=1) y empleando los parámetros correspondientes a la geometría trilobular. En la Figura 2a, correspondiente a altos valores de ϕ_1 y ϕ_2 , se puede observar que el 1BE recién comienza a reaccionar cuando se agotó el BD (indicado con la línea punteada); la caída en la composición de 1BE hasta este punto corresponde a la difusión del mismo exclusivamente. En la Figura 2b, correspondiente a valores intermedios de ϕ , se observa que el 1BE primero se produce a partir de la reacción 1 y que comienza a consumirse por medio de la reacción 2 una vez que se agotó el BD.

Figura 2a: Perfiles de concentración obtenidos para el sistema de hidrogenación selectiva usando la aproximación 1D-DV con C^s_{BD} = 0.01, C^s_{1BE} = 0.2 y K_{BD} / K_{1BE} = 1000, $\phi_1 = 7$, $\phi_2 = 3$



Mientras que en la Figura 2c, puede verse al 1BE comportándose únicamente como producto de reacción, ya que al no consumirse el BD, la adsorción del 1BE está inhibida.

Figura 2b: Perfiles de concentración obtenidos para el sistema de hidrogenación selectiva usando la aproximación 1D-DV con $C_{BD}^s=0.01$, $C_{1BE}^s=0.2$ y $K_{BD}/K_{1BE}=1000$, $\phi_1=2$, $\phi_2=1$

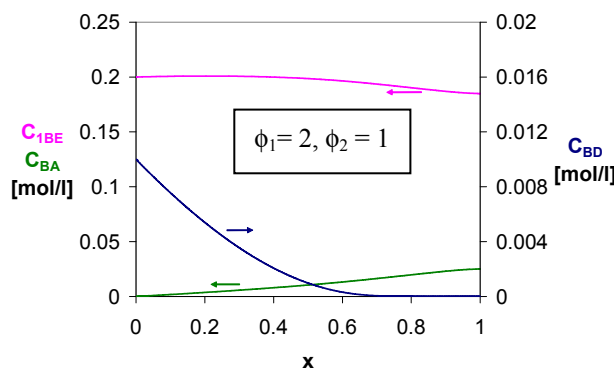
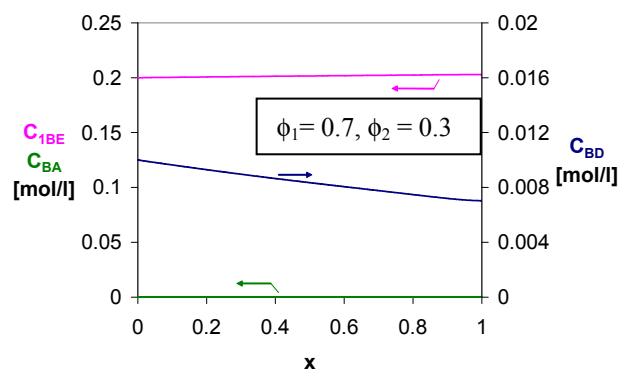


Figura 2c: Perfiles de concentración obtenidos para el sistema de hidrogenación selectiva usando la aproximación 1D-DV con $C_{BD}^s=0.01$, $C_{1BE}^s=0.2$ y $K_{BD}/K_{1BE}=1000$, $\phi_1=0.7$, $\phi_2=0.3$



Conclusiones

Se utilizó el modelo unidimensional de Difusividad Variable (1D-DV) para aproximar el comportamiento catalítico de pastillas de catalizador comerciales con sistemas de reacciones múltiples. Se pudo observar que, para los esquemas de reacción analizados en este trabajo (reacciones en serie de primer orden isotérmicas y conjunto de reacciones correspondientes al proceso de hidrogenación selectiva de C_4), el modelo 1D-DV puede ser utilizado con una precisión completamente adecuada (nivel máximo de error en el orden del 5%) en el rango completo de módulos de Thiele.

Agradecimientos

Los autores agradecen el aporte financiero de las siguientes instituciones ANPCyT- MINCyT (PICT'11 - 1641), CONICET (PIP 0304) y UNLP (PID 11/I177). N. J. Mariani, O. M. Martínez y G. F. Barreto son investigadores del CONICET, M. J. Taulamet es becaria del CONICET.

Referencias

- [1] R. Aris; Ind. Eng. Chem. Fundam. 4 (1965) 227-229.
- [2] R. Datta, S. W. K. Leung; Chem. Eng. Comm. 39 (1) (1985) 155-173.
- [3] N. J. Mariani, S. D. Keegan, O. M. Martínez, G. F. Barreto; Chem. Eng. Res. Des. 81A (2003) 1033-1042.
- [4] N. J. Mariani, S. D. Keegan, O. M. Martínez, G. F. Barreto; Cat. Today 133-135 (2008) 770-774.
- [5] N. J. Mariani, C. Mocchiari, S. D. Keegan, O. M. Martínez, G. F. Barreto; Chem. Eng. Sci. 64 (2009) 2762-2766.
- [6] N. J. Mariani, C. Mocchiari, S. D. Keegan, O. M. Martínez, G. F. Barreto; Ind. Eng. Chem. Res. 48 (3) (2009) 1172-1177.
- [7] C. Mocchiari, N. J. Mariani, O. M. Martínez, G. F. Barreto; Ind. Eng. Chem. Res. 50 (2011) 2746-2754.
- [8] N. J. Mariani, M. J. Taulamet, S. D. Keegan, O. M. Martínez, G. F. Barreto; Ind. Eng. Chem. Res. 52 (2013) 15321-15329.
- [9] S. D. Keegan, N. J. Mariani, O. M. Martínez, G. F. Barreto; Chem. Eng. J. 110 (2005) 41-56.
- [10] S. D. Keegan, N. J. Mariani, O. M. Martínez, G. F. Barreto; Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 85-97.
- [11] M. J. Taulamet, Tesis Doctoral en desarrollo.
- [12] J. A. Alves, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata, 2009.