

## PREDICCIÓN DEL FACTOR DE EFECTIVIDAD EN MONOLITOS DE MATRIZ METÁLICA CON RECUBRIMIENTO CATALÍTICO NO UNIFORME

Taulamet María J. \*, Mariani Néstor J., Martínez Osvaldo M., Barreto Guillermo F.

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: mariajose.taulamet@ing.unlp.edu.ar

**Palabras clave:** factor de efectividad, monolitos, recubrimiento no uniforme, matriz metálica, modelos unidimensionales

### 1. 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 compuestos orgánicos volátiles (VOCs) en corrientes de aire, de NO<sub>x</sub> provenientes de fuentes fijas y móviles, la oxidación preferencial de CO en celdas de combustible y el tratamiento de HC sin quemar, CO y NO<sub>x</sub> en los gases de escape de los motores. 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 la síntesis avanzada del tipo Fischer Tropsch [1] y la hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno en presencia de 1-buteno en fase líquida [2]. 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 y sinusoidal [1-3].

La pared de los monolitos está compuesta por un recubrimiento catalítico adherido 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. Estas últimas se fabrican mayoritariamente a partir de chapas de una aleación de metal apropiada, las cuales se enrollan hasta alcanzar el diámetro necesario, constituyendo un cartucho. Esta alternativa es especialmente atractiva dado que su fabricación resulta relativamente simple y, por otro lado, el cartucho puede ser perfectamente alojado en el interior de recipientes cilíndricos de cualquier diámetro, permitiendo además su desmontaje completo. El espesor del recubrimiento se encuentra normalmente en el rango 5-100 μm [1-3], es decir, alrededor de un orden de magnitud menos que el tamaño de los canales. En general, a causa del propio proceso de recubrimiento el espesor del mismo resulta no uniforme, tendiendo a concentrarse en los vértices de la sección transversal del canal. Esta acumulación es indeseable, pero normalmente inevitable. En este contexto la evaluación rigurosa de la velocidad efectiva de reacción debería llevarse a cabo resolviendo numéricamente los balances microscópicos considerando las dos dimensiones espaciales (2D) de la sección transversal. Aun 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, como en el análisis, diseño u optimización de estos reactores.

Por lo tanto, es altamente deseable, o a veces imprescindible, disponer de modelos que permitan reducir la dimensión espacial y aproximar el comportamiento catalítico de un monolito real manteniendo una adecuada precisión.

En función de lo mencionado anteriormente, en nuestro grupo de trabajo, se propuso recientemente un nuevo modelo 1D, denominado modelo de dos zonas (1D-2Z) [4]. En este modelo se plantea dividir al recubrimiento en dos regiones, las cuales pueden ser modeladas como dos cuerpos independientes, en los cuales la difusión (y simultánea reacción) tiene lugar en una única dirección (1D). Uno de los cuerpos se considera una placa plana, mientras que al otro cuerpo se le aplica el modelo de difusividad variable (1D-DV), desarrollado previamente por el grupo de trabajo [5-6]. El modelo 1D-2Z se aplicó a monolitos de matriz cerámica con sección transversal cuadrada y triangular y distintos espesores de recubrimiento catalítico no uniforme, para distintas expresiones cinéticas, y se lo comparó frente a las alternativas de bibliografía propuestas por Papadias y col. [7] y Lopes y col. [8]. Se encontró que el mismo permite alcanzar un nivel de precisión apreciablemente superior al que presentan las alternativas de bibliografía (excepto en algunos casos en los cuales el método propuesto por Lopes y col. [8] arroja errores comparables) en la estimación de la velocidad efectiva de reacción, siendo el error máximo del orden del 8.5% para el conjunto de casos analizados [4].

En este trabajo se propone emplear el modelo 1D-2Z para predecir la velocidad de reacción efectiva en monolitos de matriz metálica y sección transversal sinusoidal con distintos grados de no uniformidad en el recubrimiento catalítico, empleando diferentes expresiones cinéticas.

## 2. Empleo del Modelo Unidimensional 1D-2Z 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 desprestigiar la difusión en el sentido axial, y así considerar que el problema a tratar es bidimensional (2D) sobre la sección transversal del recubrimiento. No obstante, en el planteo que se desarrollará a continuación se mantiene el caso general tridimensional (3D), donde  $S_p$  es la superficie externa del recubrimiento accesible a los reactivos y  $V_p$  es el volumen del mismo ( $V_p = S_p L$ , siendo  $L$  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:

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

Las coordenadas espaciales han sido adimensionalizadas con la longitud característica  $\ell = V_p/S_p$ ,  $Y = C_A/C_{As}$  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" corresponde al valor uniforme sobre la superficie del recubrimiento expuesta a los reactivos,  $S_p$ .

Se definen el módulo de Thiele ( $\phi$ ) y el factor de efectividad ( $\eta$ , velocidad de reacción promedio adimensional) como:

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

Se plantea que el recubrimiento presentará un espesor no uniforme, caracterizado por la acumulación de material activo en las esquinas de la sección transversal, como puede visualizarse en la Fig. 1 para la sección sinusoidal empleada en este trabajo. Tal acumulación es un fenómeno indeseado propio del proceso de recubrimiento y su extensión dependerá de cuan efectivo y preciso sea el mismo. Se emplearon distintas cantidades de recubrimiento no uniforme tomando un espesor mínimo de  $40\mu\text{m}$  ( $\delta_0$ ) y caracterizando geoméricamente la acumulación de material catalítico en las esquinas a partir de una

sección circular, cuyo centro se fue desplazando desde el centro geométrico del canal hacia las esquinas y cuyo radio de curvatura  $R_C$  se fue variando, de modo de generar las geometrías (I) a (III) de la Fig. 1.

Para aplicar el modelo 1D-2Z a los monolitos de sección transversal sinusoidal se plantea dividir al recubrimiento en dos regiones, las cuales 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. A uno de los cuerpos, el que presenta un espesor aproximadamente constante, se lo considera una placa plana (identificado como cuerpo 1 en la Fig. 1 para 1/2 de geometría debido a la simetría que presenta la misma), mientras que al segundo cuerpo (cuerpo 2) se le aplica el modelo 1D-DV (a partir de los denominados parámetros de forma  $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $\Gamma$  reales del mismo) [6]. Cabe aclarar que en la conformación del cuerpo 1, una parte es estrictamente una placa plana mientras que la otra corresponde a un sector sinusoidal, el cual fue asimilado a una placa plana debido a que presenta una curvatura que a los efectos del problema analizado puede desprejiciarse mientras que su espesor es aproximadamente uniforme. Se adelanta que se comprobó que este enfoque no genera un incremento en el nivel de errores máximos que surgen de la aplicación del modelo.

Luego, el factor de efectividad del modelo 1D-2Z se evalúa como:

$$\eta_{1D-2Z} = (V_{p1}\eta_1 + V_{p2}\eta_2) / (V_{p1} + V_{p2}) \quad (3)$$

donde  $\eta_1$  corresponde a una placa plana y  $\eta_2$  se calcula empleando la expresión dada en [6].

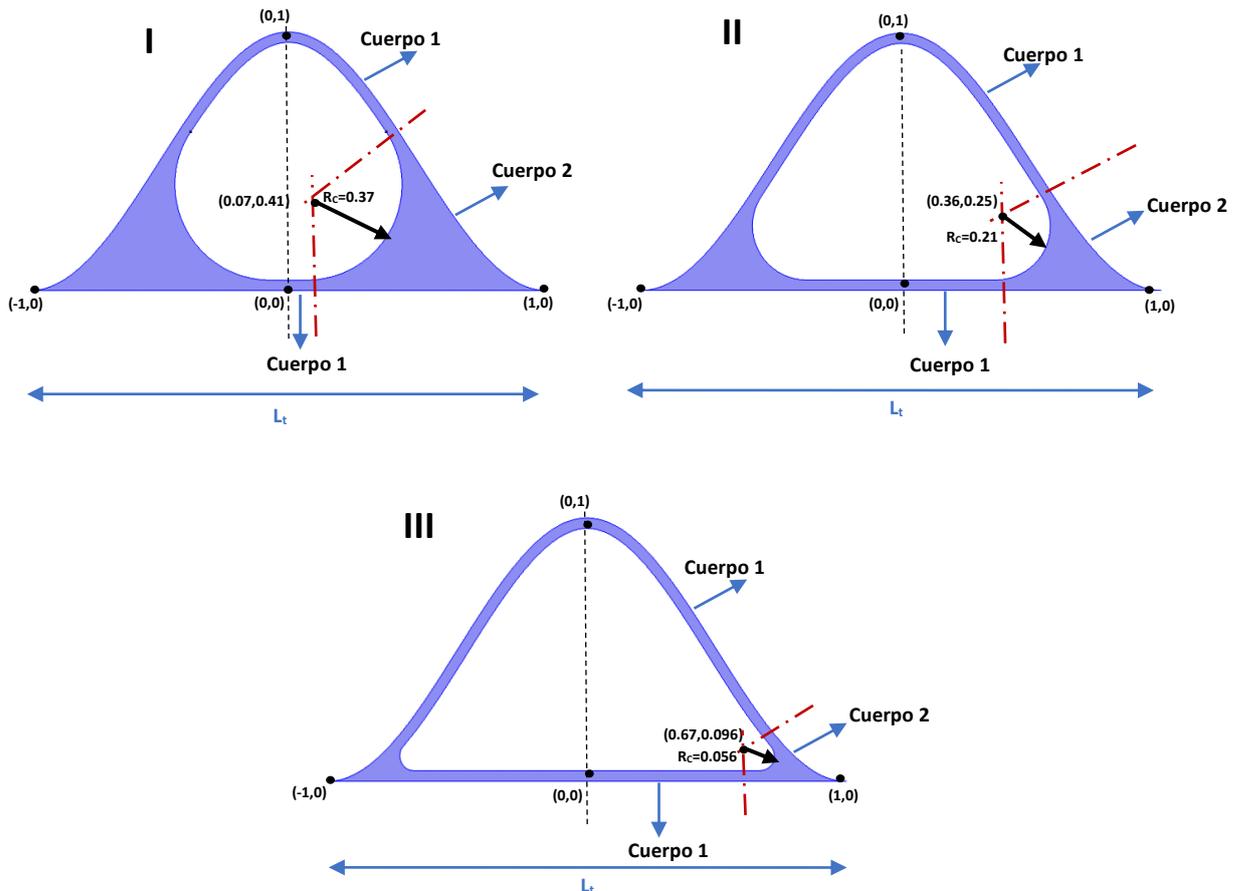


Figura 1: Secciones transversales del recubrimiento analizadas.  $L_t = 2$  mm.

### 3. Expresiones cinéticas analizadas

Se emplearán tres expresiones cinéticas con un nivel de complejidad creciente partiendo de la clásica referencia constituida por una de primer orden para evaluar la capacidad predictiva del modelo 1D-2Z:

$$\text{Primer orden irreversible:} \quad r = Y \quad (4a)$$

$$\text{LHHW1 (Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson 1):} \quad r = 36 Y / (1 + 5 Y)^2 \quad (4b)$$

$$\text{LHHW2 (Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson 2):} \quad r = 81 Y / (1 + 8 Y)^2 \quad (4c)$$

Es importante señalar que la expresión (4c) resulta exigente en relación al nivel de precisión alcanzable por el modelo 1D-2Z dado que los parámetros involucrados se encuentran próximos (alrededor del 10% por debajo) a los que conducen a la aparición de los estados estacionarios múltiples.

### 4. Resultados y discusión

A fin de resolver las Ecs. (1) (en realidad como se mencionó al comienzo del apartado anterior sólo se analiza la sección transversal del recubrimiento) y evaluar el factor de efectividad (Ec. 2b) se utilizó el programa COMSOL Multiphysics®. En cambio, en el caso de los balances del modelo 1D-2Z 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 empleó (3) para obtener el factor de efectividad correspondiente al modelo 1D-2Z. En todos los casos se ajustó el tamaño de la malla en la evaluación numérica para garantizar una precisión superior al 0.1%.

El error relativo en el que se incurre por la aplicación del modelo se evaluará de acuerdo a:

$$\varepsilon = 100(\eta_{1D-2Z} - \eta) / \eta \quad (5)$$

donde el subíndice 1D-2Z identifica que se está utilizando el modelo de dos cuerpos.

Para valorar la precisión del modelo 1D, para cada expresión cinética y cada sección transversal del recubrimiento (geometría), se analizarán los errores máximos:

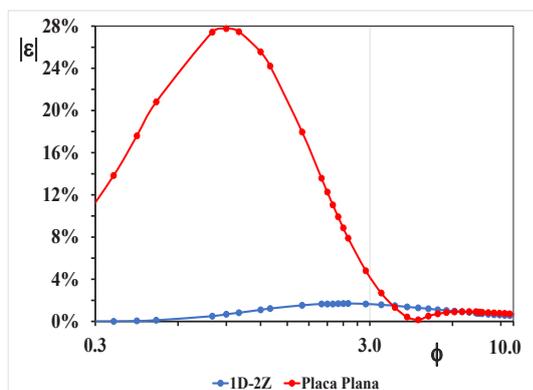
$$\varepsilon^{\max} = \max_{\phi} |\varepsilon| \quad (6)$$

En la Tabla 1 se presentan los  $\varepsilon^{\max}$  obtenidos para las distintas geometrías y expresiones cinéticas analizadas, así como el valor de  $\phi$  al cual se produce el mismo. Si se analiza el efecto de la cinética resulta que, para cada geometría, el error máximo aumenta con la complejidad de la expresión cinética, es decir, los menores  $\varepsilon^{\max}$  se obtuvieron para la cinética de primer orden isotérmica y los mayores para la cinética LHHW2. En cuanto a la incidencia de la geometría, en general, se observa que para cada expresión cinética los mayores errores se obtuvieron para la geometría I y decrecen de la I a la III. Esto se debe a que al ir de I a III la cantidad de recubrimiento catalítico no uniforme va disminuyendo y, por lo tanto, la contribución del cuerpo 2 (i.e., la región de espesor no uniforme) al factor de efectividad se hace mayor y, la del cuerpo 1 (i.e., la placa plana) menor. No obstante, para la cinética tipo LHHW2 en la geometría III, se presenta una diferencia. La complejidad de la cinética asociada al mayor peso de la contribución de la región considerada una placa plana, hacen que se ponga de manifiesto de una manera más importante el haber ignorado la curvatura del sector que comprende la sinusoide, lo cual se refleja en el valor de  $\varepsilon^{\max}$ . Las mayores desviaciones se alcanzan para la cinética LHHW2 y las geometrías I/III, siendo el valor del  $\varepsilon^{\max}$  de 5.6%. Adicionalmente, en la Tabla 1 se observa para todos los casos, que los  $\varepsilon^{\max}$  se encuentran a valores intermedios de  $\phi$ .

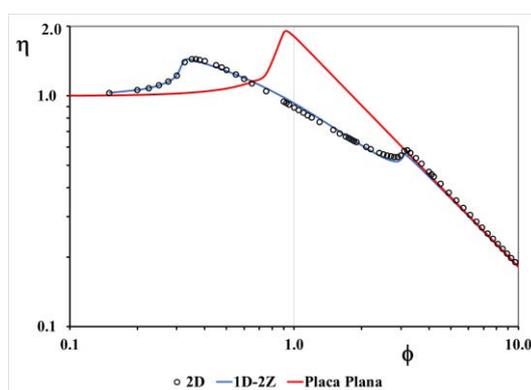
Geometría	Primer orden		LHHW1		LHHW2	
	$\varepsilon^{\max}$	$\phi(\varepsilon^{\max})$	$\varepsilon^{\max}$	$\phi(\varepsilon^{\max})$	$\varepsilon^{\max}$	$\phi(\varepsilon^{\max})$
Sinusoide I	3.4	4.5	5.0	3.3	5.6	3.3
Sinusoide II	1.7	2.5	2.6	2.1	3.4	0.7
Sinusoide III	0.8	2.1	1.1	1.4	5.6	1.1

**Tabla 1.**  $\varepsilon^{\max}$  y  $\phi(\varepsilon^{\max})$  empleando el modelo 1D-2Z para las distintas geometrías y expresiones cinéticas.

En adición al valor de  $\varepsilon^{\max}$  en el que se incurre utilizando el modelo 1D-2Z resulta de interés visualizar la calidad de la estimación cuando se modifica  $\phi$  en un extenso rango. Con esta finalidad en la Figura 2 se presentan los valores de  $|\varepsilon|$  frente a  $\phi$  para el modelo 1D-2Z para la geometría Sinusoidal II y la cinética irreversible de primer orden isotérmica. En concordancia con lo mencionado anteriormente al analizar la información mostrada en la Tabla 1, los mayores errores se presentan a valores intermedios de  $\phi$ . Se incluyó también en la Fig. 2 el error obtenido al aproximar la geometría completa (todo el recubrimiento) a una placa plana, observándose que dicha aproximación presenta fuertes desviaciones con respecto al valor numérico 2D incluso para la cinética de primer orden isotérmica, con un máximo del orden de 28%. Para esta misma cinética, la magnitud del error resulta aún de importancia para la Sinusoide III (en la cual el grado de no uniformidad de recubrimiento es el mínimo), con un  $\varepsilon^{\max}$  de 6.5%, aproximadamente un orden de magnitud mayor al que arroja el modelo 1D-2Z (0.8%, ver Tabla 1). Adicionalmente, en la Figura 3 se muestran los valores de  $\eta$  frente a  $\phi$  para el modelo 1D-2Z, la aproximación de placa plana para la geometría completa y los valores numéricos 2D, para la Sinusoide I y la cinética LHHW2. Se observa que el modelo logra reproducir apropiadamente la forma de la curva real de  $\eta$  para el rango completo de  $\phi$ , capturando de una manera ajustada los dos máximos que se generan. En cambio, la aproximación de placa plana no sólo no reproduce correctamente dicho comportamiento (ya que predice un solo máximo) sino que aparecen desviaciones de marcada significación (superiores al 100%).



**Figura 2:**  $|\varepsilon|$  vs.  $\phi$  (Geometría: Sinusoide II, Cinética: irreversible de primer orden)



**Figura 3:**  $\eta$  vs.  $\phi$  (Geometría: Sinusoide I, Cinética: LHHW2)

Por último, se menciona que si se modifica la amplitud de la sinusoide que genera la geometría II, aumentándola y disminuyéndola en un 50 % respecto al valor que corresponde a la Fig. 1, para la cinética LHHW2, no se observan cambios significativos en el valor de  $\varepsilon^{\max}$ .

## 5. Conclusiones

En este trabajo, se propone aplicar el modelo unidimensional de dos cuerpos (1D-2Z) para aproximar el problema de reacción-difusión en el recubrimiento no uniforme de monolitos metálicos con sección transversal sinusoidal. El modelo plantea dividir la sección transversal del recubrimiento en dos cuerpos independientes, en los cuales la difusión (y simultánea reacción química) tiene lugar en una única dirección. A uno de los cuerpos se lo considera una placa plana, mientras que al otro cuerpo, que presenta una mayor curvatura, se le aplica el modelo de difusividad variable, 1D-DV [6]. Luego, se obtiene el factor de efectividad del recubrimiento completo haciendo un promedio de los factores de efectividad estimados para los dos cuerpos, ponderado por los volúmenes de los mismos.

Si se analiza el efecto de la cinética sobre las predicciones del modelo 1D-2Z resulta que, para cada geometría, el error máximo aumenta con la complejidad de la expresión cinética (el error mínimo se obtuvo para la cinética de primer orden y el máximo para la LHHW2). En cuanto a la incidencia de la geometría, para cada expresión cinética los mayores errores se obtuvieron, en general, para la geometría I y decrecen al ir de la I a la III, debido a que la cantidad de recubrimiento no uniforme va disminuyendo, es así que la contribución del cuerpo 2 (i.e., la región de espesor no uniforme) al factor de efectividad global disminuye.

Se observó, además, que el modelo de 1D-2Z reproduce la forma de la curva de factor de efectividad del monolito real para el rango completo de módulos de Thiele y que puede ser usado con adecuada precisión tanto para la cinética de primer orden isotérmica ( $\varepsilon^{\max}$  del orden del 3.4%) como para las cinéticas tipo LHHW. Para este último tipo aún en el caso de que los parámetros involucrados se encuentran próximos (alrededor del 10% menores) a los que conducen a la aparición de los estados estacionarios múltiples,  $\varepsilon^{\max}$  se mantiene por debajo del 5.6%.

Se espera que el modelo 1D-2Z sea aplicable con similar nivel de precisión aún si la geometría tuviese alguna modificación, así como si se utilizasen otras expresiones cinéticas.

## 6. Agradecimientos

Los autores agradecen el aporte financiero de las siguientes instituciones CONICET (PIP 0018) y UNLP (PID I226).

## 7. Referencias

- [1] D. Merino, O. Sanz, M. Montes, *Chemical Engineering Journal* 327 (2017) 1033–1042
- [2] F. J. Méndez, O. Sanz, M. Montes, J. Guerra, C. Olivera-Fuentes, S. Curbelo, J. L. Brito; *Cat. Today* 289 (2017) 151–161
- [3] R.E. Hayes, B. Liu, R. Moxom, M. Votsmeier; *Chem. Eng. Sci.* 59 (2004) 3169 – 3181
- [4] M.J. Taulamet, N.J. Mariani, O.M. Martínez, G.F. Barreto; *Cat. Today* 372 (2021) 226–237.
- [5] N. J.Mariani, M.J.Taulamet, S. D. Keegan, O. M. Martínez, G. F. Barreto; *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 15321-15329.
- [6] C. Mocciaro, N. J. Mariani, O. M. Martínez, G. F. Barreto; *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 2746-2754.
- [7] D. Papadias, L. Edsberg, P. Bjornbom; *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000) 1447-1459.
- [8] J. P. Lopes, S. S. S. Cardoso, A. E. Rodrigues; *Chem. Eng. Sci.* 71 (2012) 46–55.