

EFFECTO DE LA DIFUSION NO ISOTROPICA SOBRE LAS VELOCIDADES DE REACCION EFECTIVAS EN CATALIZADORES GRANULARES

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 - CCT La Plata, Calle 47 No. 257, CP B1900AJK, La Plata, Argentina



OBJETIVO

Proponer la utilización del **modelo unidimensional del Cilindro Generalizado (1D-CGF)** para calcular el factor de efectividad en el caso de difusión anisotrópica en pastillas cilíndricas con cualquier tipo de sección transversal y un conjunto de expresiones cinéticas.

Tres expresiones cinéticas

- $r = Y$ (Primer orden irreversible isotérmica)
- $r = 1$ (Orden cero)
- $r = 81 Y / (1 + 8 Y)^2$ (LHHW)

INTRODUCCIÓN

CATALIZADORES EXTRUDADOS
con el empleo de matrices de distinta sección transversal.

CATALIZADORES POR PRENSADO (PELETS)
de un polvo seco.



Tanto en las pastillas peletizadas como en los extrudados puede aparecer **anisotropía** como consecuencia del proceso de fabricación

PROBLEMÁTICA

Caso general: problema de **reacción-difusión** en pastillas **3D** \Rightarrow resolución numérica.

- Complejidad moderada para casos sencillos (reacción única / cálculos no recurrentes)
- Inviabile para casos prácticos (simulación recurrente en optimización o diseño de una planta de procesos, múltiples reacciones, etc.).

Alternativa: **empleo de modelos que reduzcan la dimensión espacial del problema**

BALANCE DE CONSERVACIÓN PARA LA PASTILLA 3D

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial Y}{\partial r} + \frac{\partial^2 Y}{\partial (z^2/\kappa)} = \frac{\phi^2}{\ell^2} r(Y) \text{ en } V_p^*$$

$Y=1$ sobre S_p^*

Módulo de Thiele:
 $\phi = \ell (r_{A,S} / C_{A,S} D_A)^{1/2}$
Factor de efectividad:
 $\eta = \int_{V_p^*} r(Y) dV^*$

Hipótesis: reacción única, composición uniforme sobre la superficie de la pastilla, actividad uniforme, simetría angular y difusividades efectivas, D_A y $D_{A,z}$, constantes independientes de la posición para las direcciones r y z .

$Y = C_A / C_{A,S}$ $r = r_A / r_{A,S}$
 $\ell = V_p / S_p$: longitud característica de difusión
 V_p^* y S_p^* : volumen y superficie externa adimensional de la pastilla
 s : evaluado en la superficie de la pastilla

D_A : difusividad efectiva radial
 $D_{A,z}$: difusividad efectiva axial

$$\kappa = D_{A,z} / D_A$$

Altos ϕ :
 $\eta_{asin} = \frac{\int_0^1 r(Y) r dr}{\phi^2}$
(Keegan y col. 2005)

Γ : Parámetro de forma que caracteriza el comportamiento catalítico de una pastilla a altos valores de ϕ y depende de la geometría de la misma

Presenta una débil dependencia con $r(Y)$

¿Cómo se calcula Γ para la "pastilla 3D equivalente isotrópica"?

Altura de la "pastilla equivalente isotrópica" (con la misma sección transversal que la pastilla real)

Expresión estrictamente válida para una cinética de primer orden (puede emplearse para otras cinética con precisión aceptable)
(Mariani y col. 2008)

$$\Gamma = \frac{\Gamma_\infty + \frac{16}{\pi} \ell_\infty / H'}{(1 + 2\ell_\infty / H')^2}$$

$$H' = H/\kappa^{1/2}$$

MODELO UNIDIMENSIONAL DEL CILINDRO GENERALIZADO (1D-CGF)

Balace de masa para la especie A
> Flujo difusivo unidimensional (en la coordenada x)

$$x^{-\sigma} \frac{d}{dx} \left(z^\sigma \frac{dY}{dx} \right) = (1 + \sigma)^2 \phi^2 r(Y) \quad Y=1, \text{ en } x=0$$

$$dY/dz=0, \text{ en } x=1$$

σ exponente de forma (ajustable) del modelo 1D-CGF

$\sigma=0$ placa plana
 $\sigma=1$ cilindro infinito
 $\sigma=2$ esfera

$$\eta_{asin}^{1D-CGF} = \frac{\int_0^1 r(Y) x^{-\sigma} dx}{\phi^2 (1 + \sigma)}$$

$$\eta_{asin}^{1D-CGF} = \eta_{asin} \quad \sigma = \frac{\Gamma}{1 - \Gamma}$$

(Mariani y col., 2008)

RESULTADOS

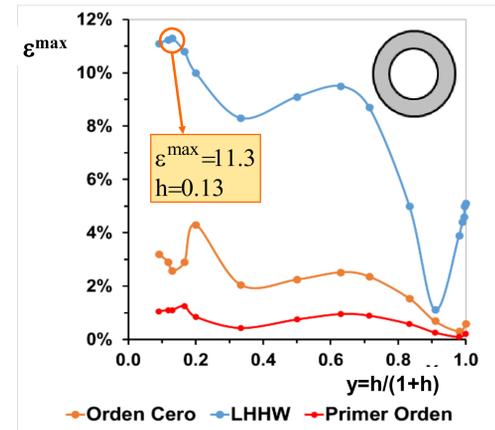
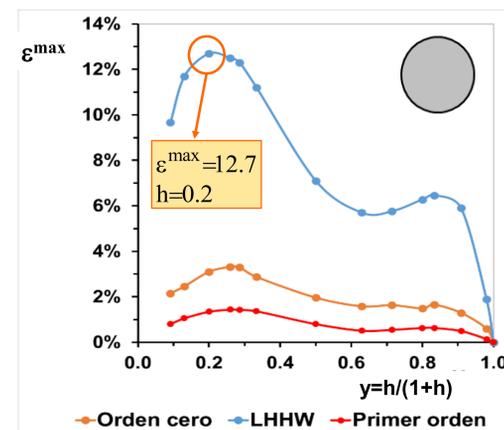
$$\varepsilon^{\max} = \max_{\phi, H'} |\varepsilon|$$

$$\varepsilon = \frac{(\eta_{1D-CGF} - \eta)}{\eta} 100$$

η_{1D-CGF} : factor de efectividad para el modelo 1D-CGF
 η : factor de efectividad para el monolito real

Geometría	$\kappa \neq 0$ ($h=H'/b$ finito), $r=Y$				
	Cilindro Sólido	Anillo Raschig	Paralelepípedo	3-lóbulos	4-lóbulos
Sección transversal					
Dimensiones de la sección transversal	$b=1$	$b=1$ $a=0.5$	$a=b=1$	$a=1$ $b=1.155$	$a=1$ $b=1.414$
ε^{\max}	1.4	1.3	1.6	1.3	1.4
$h=H'/b$	0.35	0.2	0.2	0.43	0.35

Geometría	$\kappa = 0$ ($h=H'/b \rightarrow \infty$), $r=Y$			
	8-lóbulos	Estrella	4-agujeros	10-agujeros
Sección transversal				
Dimensiones de la sección transversal	$a=1$ $b=2.613$	$b=1$ $a=0.292$	$b=1$ $a=2.727$ $c=0.833 a$	$b=1$ $a=0.125$ $c_1=1.6 a$ $c_2=2.4 a$ $d=2 a$
ε^{\max}	4.8	5.3	4.9	5.9



El error se anula cuando $\kappa \rightarrow 0$ ($h \rightarrow \infty$)

Presenta un error residual cuando $\kappa \rightarrow 0$ ($h \rightarrow \infty$)

Difusión preponderante en dirección radial

Inferior al error máximo en todos los casos

CONCLUSIONES

El modelo 1D-CGF puede ser utilizado con una precisión aceptable en pastillas de catalizador 3D con difusión anisotrópica para las cinéticas analizadas:

- $|\varepsilon^{\max}| \leq 6\%$ para la cinética de primer orden irreversible isotérmica
- $|\varepsilon^{\max}| \leq 12.7\%$ para la cinética tipo LHHW

(ϕ es el mismo que para la pastilla 3D)