



---

## Efecto de la difusión no isotrópica sobre las velocidades de reacción efectivas en catalizadores granulares

María J. Taulamet<sup>1,2\*</sup>, Néstor J. Mariani<sup>1,2</sup>, Osvaldo M. Martínez<sup>1,2</sup>, Guillermo F. Barreto<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, UNLP, La Plata, Argentina

<sup>2</sup>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

\*Autor a quien debe dirigirse la correspondencia. E-mail: mariajose.taulamet@ing.unlp.edu.ar

**Palabras Claves:** anisotropía, velocidad de reacción efectiva, modelo unidimensional, reacción-difusión

---

### Resumen

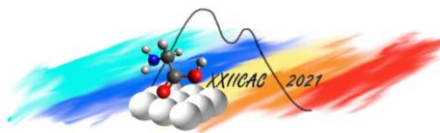
En este trabajo se propone aplicar el modelo unidimensional (1D-CGF) con un único parámetro de cálculo directo, previamente formulado y validado en contribuciones previas, para predecir el factor de efectividad en el caso de difusión no isotrópica en pastillas cilíndricas con distinta sección transversal y un conjunto de expresiones cinéticas. Para ello se consideró que la difusividad en la dirección axial es diferente al valor en la dirección radial, estableciendo que ambas son constantes e independientes de la posición. Se plantea valorar la capacidad predictiva del modelo 1D-CGF para pastillas cilíndricas con distinta sección transversal y diferentes expresiones cinéticas (una cinética de primer orden irreversible e isotérmica, una reacción de orden cero y una expresión tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson -LHHW con fuertes efectos de auto-inhibición). Se comprobó que, para el rango completo de módulos de Thiele, el modelo 1D-CGF conduce a errores en la estimación de la velocidad de reacción efectiva que pueden considerarse aceptables, con errores máximos inferiores al 6% para la cinética de primer orden, mientras que en el caso de las cinéticas no lineales, para los anillos Raschig y los cilindros (sólidos circulares), los mismos crecen hasta valores de alrededor del 9% y 11%, respectivamente.

---

### Abstract

The diffusion-reaction problem in non-isotropic cylindrical pellets with different cross-sections and a set of different kinetic expressions is analyzed in this work. A one-dimensional model termed 1D-CGF with a single parameter of straightforward calculation, whose predictive capability has been tested in previous works, is employed. The effective diffusivity in the axial direction is supposed to be different to the one in the radial direction, considering that both values are independent of position. It is proposed to assess the 1D-CGF model predictive capabilities for cylindrical pellets with different cross section and a set of kinetic expressions (an irreversible first order reaction, a zero-order reaction and a Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson type expression -LHHW- with strong self-inhibiting effects). The results show that the performance of 1D-CGF model is acceptable, for the complete range of Thiele modules, with maximum errors in the estimation of the effectiveness factor below 6% for the first order reaction, while for nonlinear kinetics the maximum errors rise up to around 9% and 11% in the case of Raschig rings and solid circular cylinders, respectively.

---



## 1. Introducción

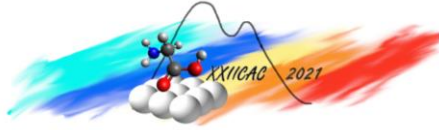
El modelado de los catalizadores y soportes es una etapa clave en el proceso de fabricación de los mismos. La forma y el tamaño de las pastillas de catalizador deben promover la actividad catalítica, facilitar el transporte de masa a través del lecho y minimizar la pérdida de carga. Por otra parte, las mismas deben ser resistentes al aplastamiento y a la abrasión. La selección de la forma y el tamaño depende principalmente del tipo de reactor. Por ejemplo, para los reactores de lecho fijo, se utilizan partículas de gran tamaño (de varios milímetros) para evitar pérdidas de carga de consideración. De las distintas técnicas de fabricación de pastillas de catalizadores, la extrusión es la más económica y comúnmente utilizada. Con el empleo de matrices adecuadas se pueden obtener catalizadores de distinta sección transversal (trilobulares, anillos Raschig, cilindros con agujeros internos, etc.). En cambio, los catalizadores peletizados (como las tabletas) se preparan a través de la compresión de un polvo seco en una prensa [1]. Tanto en las pastillas peletizadas como en los extrudados puede aparecer anisotropía como consecuencia del proceso de fabricación [2,3]. Normalmente, en las pastillas extrudadas la difusividad efectiva axial es mayor que la radial mientras que lo inverso ocurre en las peletizadas. Si bien no existe un acuerdo unánime en la bibliografía sobre la magnitud de este efecto, Wijngaarden y col. [4] mencionan que la anisotropía intrínseca de los catalizadores sólidos cilíndricos no ha sido estudiada en profundidad, pero que, no obstante, pueden esperarse diferencias en las difusividades efectivas de hasta 10 veces si se producen grietas o fisuras en la dirección longitudinal durante el proceso de extrudado. Satterfield [2] menciona que estudió la anisotropía en catalizadores cilíndricos peletizados, encontrando que las pastillas preparadas en el laboratorio por prensado de una única cara en moldes sin lubricación presentan valores de difusividad efectiva que difieren en hasta 3 a 4 veces dependiendo de la posición axial, mientras que las pastillas de catalizador fabricadas por prensado desde ambas caras en moldes lubricados prácticamente no presentan efectos de anisotropía. Aún con estas prevenciones para la fabricación, Davidová y Schneider [5] encontraron diferencias significativas (de hasta 4 veces) en los radios de poro promedio para las direcciones radial y axial en anillos Raschig comerciales, indicando fuertes efectos de anisotropía. Por su parte, Rigby y col. [6], reportaron valores de difusividad radial de alrededor del doble que la axial para pastillas tableteadas.

En cuanto a la evaluación del factor de efectividad para el caso de pastillas catalíticas con difusión anisotrópica se ha encontrado escasa información en la bibliografía. Asif y col. [7] obtuvieron dos aproximaciones constituidas por series infinitas para la estimación del factor de efectividad restringidas al caso de una reacción de primer orden isotérmica en anillos Raschig. Los autores proponen utilizar alternativamente una u otra serie de acuerdo al valor de la relación entre las difusividades axial y radial para alcanzar un mejor nivel de precisión.

En este contexto el objetivo de esta contribución es proponer la utilización de un modelo unidimensional (1D-CG $\Gamma$ ) previamente formulado y validado por el grupo de trabajo [8,9], cuyo único parámetro se obtiene de una manera simple, conocida la geometría y dimensiones de la pastilla, 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, con un nivel de precisión que puede considerarse aceptable. Cabe destacar que para el caso particular de una cinética de primer orden el cálculo del factor de efectividad a partir del modelo 1D-CG $\Gamma$  puede hacerse de manera directa a partir de una expresión analítica [8].

## 2. Comportamiento catalítico de las pastillas con difusión no isotrópica

El balance de conservación en estado estacionario (en coordenadas cilíndricas y considerando simetría angular) para el problema de reacción-difusión en una pastilla cilíndrica con una sección transversal cualquiera, para una única reacción con actividad uniforme y asumiendo como válida la ley de Fick para la especie clave A en las direcciones radial ( $r$ ) y axial ( $z$ ) resulta:



$$D_A \left( \frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) + D_{A,z} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} = r_A \quad (1a); \quad C_A = C_{AS} \text{ en } S_p \quad (1b)$$

donde  $r_A$  es la velocidad de consumo de A y el subíndice “S” indica valor uniforme sobre la superficie permeable a las especies,  $S_p$ .

$D_A$  y  $D_{A,z}$  son las difusividades efectivas en las direcciones  $r$  y  $z$ , para las cuales se asume que son constantes, independientes de la posición y que se cumple que  $D_{A,z} = \kappa D_A$ .

Se aclara que la composición y la velocidad de consumo de la especie A se mantienen constantes sobre la superficie externa permeable de la pastilla, dado que, las resistencias difusionales externas a la transferencia de materia y calor se consideran despreciables.

Definiendo las variables adimensionales  $Y = C_A/C_{AS}$  (concentración adimensional del reactivo limitante A) y  $r = r_A/r_{AS}$  (velocidad de consumo adimensional del reactivo limitante A) las Ecs. (1) resultan.

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial Y}{\partial r} + \kappa \frac{\partial^2 Y}{\partial z^2} = \frac{1}{\lambda^2} r(Y) \quad (2a); \quad Y=1 \text{ en } S_p \quad (2b)$$

donde  $\lambda$  es la escala global de reacción, que se define como  $\lambda^2 = D_A C_{AS}/r_{AS}$ .

Si en la Ec. (2a) se define  $z^* = z/\kappa^{1/2}$  y luego se adimensionalizan las coordenadas espaciales ( $r$  y  $z$ ) empleando  $\ell = V_p/S_p$  (volumen respecto al área superficial permeable a las especies) se obtiene:

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial Y}{\partial \rho} + \frac{\partial^2 Y}{\partial \zeta^{*2}} = \phi^2 r(Y) \quad (3a); \quad \text{con } Y=1, \text{ en } S_p \quad (3b)$$

con  $\rho = r/\ell$  y  $\zeta^* = z^*/\ell$ . Se definen el módulo de Thiele ( $\phi$ ) y el factor de efectividad ( $\eta$ , velocidad de reacción promedio adimensional), respectivamente como:

$$\phi^2 = \ell^2/\lambda^2 \quad (4a); \quad \eta = \int_{V_p} r \, dV_p / V_p \quad (4b)$$

La Ec. (3a) implica que el balance de conservación para una pastilla cilíndrica de sección transversal cualquiera considerando comportamiento anisotrópico para la difusión, resulta equivalente al de una pastilla con la misma sección transversal y una altura modificada en condiciones de difusión isotrópica, siempre que se asuma que las difusividades efectivas para la dirección radial y para la axial son uniformes y guardan una proporcionalidad conocida.

## 2.1 Modelo 1D-CGΓ

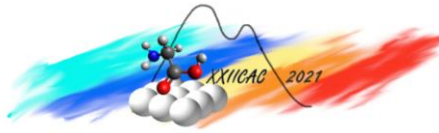
Como se mencionó anteriormente, se empleará el modelo unidimensional del cilindro generalizado (1D-CGΓ), desarrollado previamente por el grupo de trabajo, el cual consiste en un sólido que permite el transporte de calor y materia en una única coordenada espacial  $x'$ ,  $0 < x' < L$ , y presenta una sección transversal variable según  $S(x) = S_p (x'/L)^\sigma = S_p x^\sigma$ . El modelo posee dos parámetros libres: la longitud de difusión  $L$  y el exponente de forma  $\sigma$ . Estableciendo que el volumen y el área expuesta de la pastilla real y la del modelo coincidan se tiene que  $\ell = L/(\sigma+1)$  y se consigue que el modelo satisfaga el comportamiento asintótico de  $\eta$ , tanto a muy bajos como a muy altos valores de  $\phi$ . En el modelo 1D-CGΓ, el balance de conservación puede escribirse como:

$$x^{-\sigma} \left[ \frac{d}{dx} \left( x^\sigma \frac{dY}{dx} \right) \right] = (1 + \sigma)^2 \phi^2 r(Y) \quad (5a); \quad Y = 1 \text{ en } x=0 \quad (5b); \quad dY/dx = 0 \text{ en } x=1 \quad (5c)$$

Se aclara que el módulo de Thiele es el mismo para la pastilla real y para el modelo 1D-CGΓ.

Si  $\sigma=0, 1, 2$  el modelo se reduce a una placa plana, a un cilindro circular infinito y a una esfera, respectivamente.

El parámetro  $\sigma$  se ajusta de manera tal que el modelo reproduzca el comportamiento de la pastilla real a altas velocidades de reacción, haciendo que el segundo término de la serie de expansión de  $\eta$  en función de  $1/\phi$  sea idéntico para el modelo que para la pastilla real. De esta forma:



$$\sigma = \Gamma / (1 - \Gamma) \quad (6)$$

El parámetro  $\Gamma$  de la “pastilla equivalente isotrópica” (*i.e.*, una pastilla de la misma sección transversal cuya altura se obtiene como  $H' = H/\kappa^{1/2}$ , siendo  $H$  la altura de la pastilla real) puede obtenerse en forma aproximada a partir de la siguiente expresión [8]:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty} + \frac{16}{\pi} \ell_{\infty} / H'}{(1 + 2\ell_{\infty} / H')^2} \quad (7a); \quad \text{con } \ell = \frac{\ell_{\infty}}{1 + 2\ell_{\infty} / H'} \quad (7b)$$

donde  $\Gamma_{\infty}$  y  $\ell_{\infty}$  corresponden a los valores para la sección transversal de la pastilla.

La Ec. (7a) es estrictamente válida para una cinética de primer orden, aunque no se produce una modificación significativa en la precisión del modelo si se la emplea para otras expresiones cinéticas. Una expresión general para obtener  $\Gamma$ , válida para cualquier cinética, puede encontrarse en [9].

### 2.2 Expresiones cinéticas analizadas

Se analizan tres expresiones cinéticas con creciente nivel de complejidad a partir la clásica referencia constituida por una de primer orden:

Primer orden irreversible isotérmica:  $r = Y$  (8a)

Orden cero:  $r = 1$  (8b)

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

Se aclara que la expresión (8c) resulta exigente en relación al nivel de precisión alcanzable por el modelo 1D-GC $\Gamma$  en virtud de que los parámetros involucrados en la misma se encuentran próximos (aprox. 10% por debajo) a los que conducen a la aparición de los estados estacionarios múltiples.

### 3. Resultados y discusión

Para resolver el balance en la pastilla real con difusión anisotrópica (Ec. 1a) se empleó el software *Comsol Multiphysics*, mientras que para la aplicación del modelo 1D-CG $\Gamma$  es necesario determinar, en primer lugar, el parámetro de forma  $\Gamma$  (Ec. 7a) para luego calcular  $\sigma$  (Ec. 6). Una vez obtenido el parámetro  $\sigma$ , el modelo se aplica sin modificación alguna respecto al caso isotrópico.

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

$$\varepsilon = 100(\eta_{1D-CG\Gamma} - \eta) / \eta \quad (9)$$

donde el subíndice 1D-CG $\Gamma$  identifica el modelo utilizado.

Para valorar la precisión del modelo 1D-CG $\Gamma$ , para cada expresión cinética y geometría, se compararán los errores máximos definidos del siguiente modo:

$$\varepsilon_{MAX} = \max_{\phi, H'} |\varepsilon| \quad (10)$$

Se recuerda que  $H' = H/\kappa^{1/2}$ , siendo  $H'$  la altura de la “pastilla equivalente isotrópica” y  $H$  la altura de la pastilla real.

En la Tabla 1 se presentan los  $\varepsilon_{MAX}$  obtenidos con el modelo 1D-CG $\Gamma$  para una cinética de primer orden isotérmica y una importante variedad de geometrías de pastilla, en las cuales dichos máximos se producen a una relación de difusividades distinta de cero,  $\kappa \neq 0$  (*i.e.*, valores finitos de  $h = H'/b$  en la Tabla 1, en la cual  $H'$  se ha adimensionalizado con una magnitud geométrica de identificación directa en la de sección transversal de las pastillas). Para este grupo de geometrías, el mayor valor de  $\varepsilon_{MAX}$  resulta de 1.6%.

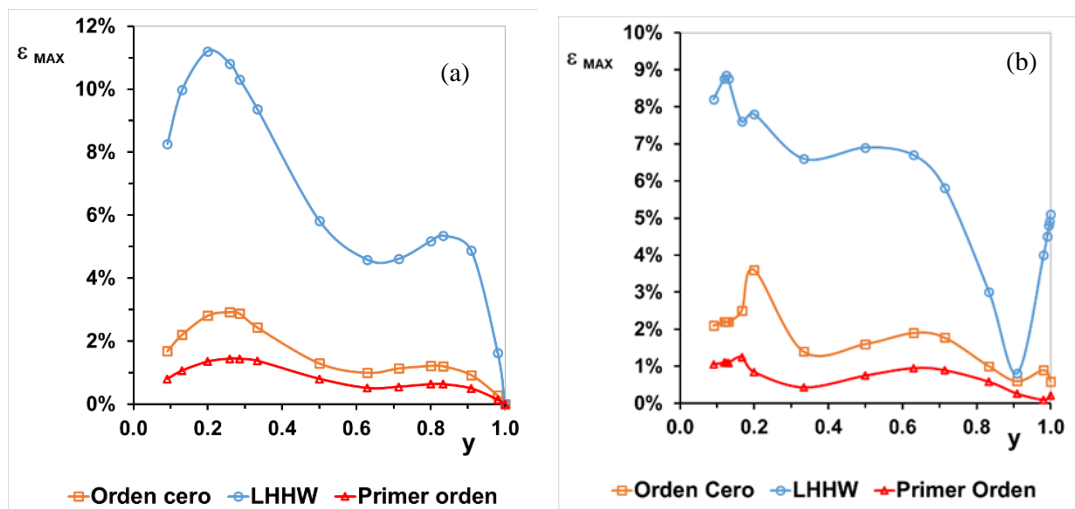
Análogamente en la Tabla 2, se reportan los  $\varepsilon_{MAX}$  para aquellas pastillas en las que el mismo se produce para una relación de difusividades nula,  $\kappa = 0$  (*i.e.*,  $h \rightarrow \infty$ ), que corresponde en la práctica a aquellos casos en los cuales la difusión axial se encuentra fuertemente impedida. Para este grupo de geometrías el mayor valor de  $\varepsilon_{MAX}$  se encuentra alrededor del 6%. En las Tablas 1 y 2 se informan, además, los valores de  $\Gamma_{\infty}$  que se emplearon en los cálculos.

**Tabla 1.** Sección transversal, dimensiones y  $\epsilon_{MAX}$  para el modelo 1D-CGF, para distintas geometrías, cinética de primer orden y  $\kappa \neq 0$ .

Geometría	Cilindro Sólido	Anillo Raschig	Paralelepípedo	3-lóbulos	4-lóbulos	7-lóbulos con agujero central	6 muescas con agujero central
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	a=1 b=2.305 c=1.29	a=1 b=2.727 c=2.18 $\alpha=1.047$
$\epsilon_{MAX}$	1.4%	1.3%	1.6%	1.3%	1.4%	1.1%	1.2%
$h=H'/b$	0.35	0.2	0.2	0.43	0.35	0.22	0.07
$\Gamma_{\infty}$	0.5	0.0	0.637	0.866	0.707	-0.375	0.222

**Tabla 2.** Sección transversal, dimensiones y  $\epsilon_{MAX}$  para el modelo 1D-CGF, para distintas geometrías, cinética de primer orden y  $\kappa \rightarrow 0$  ( $h \rightarrow \infty$ ).

Geometría	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 c1=1.6 a c2=2.4 a d=2 a
$\epsilon_{MAX}$	4.8%	5.3%	4.9%	5.9%
$\Gamma_{\infty}$	0.547	0.306	-0.241	-0.636



**Figura 1:**  $\epsilon_{MAX}$  vs.  $y=h/(1+h)$  para el modelo 1D-CGF y distintas expresiones cinéticas (a) cilindro sólido (b) anillo Raschig

Al analizar el efecto de la expresión cinética se observó que las expresiones más complejas magnifican los errores en la estimación. En las Figuras 1 se muestran los  $\epsilon_{MAX}$  obtenidos frente a  $y=h/(1+h)$  empleando las tres expresiones cinéticas explicitadas en el apartado 2.2, correspondiendo la

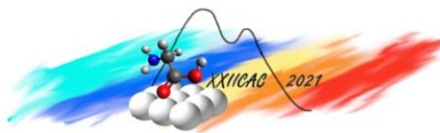


Figura 1a al cilindro sólido circular y la Figura 1b al anillo Raschig. Se observa que el  $\varepsilon_{\text{MAX}}$  para el caso del cilindro sólido se presenta para valores intermedios de  $h$  en el intervalo 0.25-0.35 (*i.e.*,  $y=0.2-0.26$ ) dependiendo de la expresión cinética, siendo el mayor valor 11.2% para  $y=0.2$  y la cinética del tipo LHHW (ver Figura 1a). Por su parte, para el anillo Raschig  $\varepsilon_{\text{MAX}}$  se produce para valores de  $h$  entre 0.1425-0.25 (*i.e.*,  $y=0.125-0.2$ ), resultando el mayor error de 8.9% para  $y=0.125$  y nuevamente para la cinética tipo LHHW (ver Figura 1b). Cabe destacar que el error en el que se incurre por la aplicación del modelo, en el caso del cilindro sólido, se anula cuando  $\kappa \rightarrow 0$  (sólo se produce difusión en la coordenada radial), o lo que es lo mismo,  $y \rightarrow 1$  (*i.e.*,  $h \rightarrow \infty$ ). No obstante, esto no ocurre para el anillo Raschig, para el cual el modelo presenta un error residual que depende de la cinética empleada, pero que en todos los casos es considerablemente inferior al error máximo.

#### 4. Conclusiones

Se utilizó el modelo unidimensional 1D-CGF con un único parámetro de cálculo directo, previamente formulado y validado por el grupo de trabajo, para predecir el factor de efectividad en el caso de difusión no isotrópica en pastillas cilíndricas con distinta sección transversal y un conjunto de expresiones cinéticas. Para ello se consideró que la difusividad en la dirección axial es proporcional al valor en la dirección radial siendo  $\kappa$  la constante de proporcionalidad y considerando que ambas difusividades son constantes e independientes de la posición. Para el caso de una cinética de primer orden, el error máximo en la estimación del factor de efectividad barriendo el rango completo de valores del módulo de Thiele y de la relación entre las difusividades resultó del 1.6% para aquellas geometrías en las cuales el mismo se produce a un valor finito de  $H'$  (altura equivalente de la pastilla isotrópica) y, por ende, de  $\kappa$ , mientras que fue del alrededor de 6% para aquellos casos en los cuales el máximo se encuentra para  $\kappa=0$  (difusión preponderante en la dirección radial). Por otra parte, se observó que conforme la expresión cinética es más compleja se incrementan los errores, alcanzándose, no obstante, niveles de precisión que pueden considerarse tolerables. Tomando dos pastillas típicas que se emplean ampliamente a nivel industrial como los extrudados cilíndricos y los anillos Raschig el error máximo resultó de aproximadamente 11 y 9%, respectivamente, para valores finitos de  $H'$  y la expresión cinética del tipo LHHW que conduce a condiciones cercanas a los estados estacionarios múltiples.

#### 5. Agradecimientos

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

#### 6. Referencias

- [1] J. Hagen, Industrial Catalysis: A Practical Approach. Chapter 6. Catalyst Shapes and Production of Heterogeneous Catalysts, 3rd edition. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2015).
- [2] C. N. Satterfield, Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis. MIT Press, Cambridge, MA (1970).
- [3] S. P. Rigby, L. F. Gladden, Journal of Catalysis, 173 (1998) 484–489.
- [4] R.I. Wijngaarden, K.R. Westerterp, A. Kronberg, Ind. Catal.: Optimizing Catalysts & Processes (1998).
- [5] H. Davidová, P. Schneider. Applied Catalysis, 66 (1990) 167-180.
- [6] S.P. Rigby, K-Y Cheah, L.F. Gladden, Applied Cat. A: General 144 (1996) 377-388.
- [7] M. Asif, A.A. Ibrahim, Y.A. Mohammed, E. H. Al-Ghurabi, Pol. J. Chem. Technol., 19-3 (2017) 99-105.
- [8] N. J. Mariani, S. D. Keegan, O. M. Martínez, G. F. Barreto, Catal. Today 133–135 (2008) 770–774.
- [9] S. D. Keegan, N.J. Mariani, O.M. Martínez, G.F. Barreto, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 85-97.