

---

# PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y DISTRIBUCION DE MATERIAL ACTIVO OPTIMAS EN PASTILLAS CATALITICAS

E.E. GONZO\*, J.C. GOTTIFREDI y M. PARENTIS

Univ. Nacional de Salta, Fac. de Ingeniería, INIQUI, Buenos Aires N° 177, (4400) Salta - Argentina  
(e-mail: gonzo@unas.edu.ar)

\*autor a quien debe ser dirigida la correspondencia

---

## RESUMEN

En este artículo se utiliza el modelo tridimensional para la estructura porosa de un catalizador, basada en agregados de microesferas, para predecir las difusividades efectivas. Se introduce la porosidad y el tipo de distribución de catalizador en la pastilla como variables para optimizar la productividad en un reactor. La reacción de prueba estudiada es la oxidación parcial de metanol a formaldehído, reacción para la que los parámetros cinéticos han sido cuidadosamente determinados. Se muestra que con la aplicación del modelo es posible optimizar la estructura porosa y la distribución de material activo en pastillas catalíticas, para obtener máxima velocidad de producción de formaldehído. Se concluye que la utilización del modelo tridimensional permite la optimización del catalizador en forma simple y con cortos tiempos de cálculo, lo que hace posible un rápido control y optimización del proceso.

## OPTIMAL STRUCTURAL PROPERTIES AND DISTRIBUTION OF ACTIVE MATERIAL IN CATALYST PELLETS

### ABSTRACT

This report uses a three-dimensional model for the porous structure of a catalyst, based on aggregates of microspheres, to predict effective diffusivities. Porosity, and the type of distribution of the catalyst in the pellet are used as variables to optimize the productivity in a reactor. The reaction test studied is partial oxidation of methanol to formaldehyde, for which the kinetic parameters have been carefully determined. It has been shown that with the application of the model, it is possible to optimize the porous structure and distribution of active material in the catalytic pellets to obtain maximum velocity in the production of formaldehyde. It is concluded that use of the three-dimensional model permits optimization of the catalyst in a simple manner with short calculating times, and makes possible the rapid control and optimization of the process .

*Keywords: porous structure, catalyst, diffusion-reaction, effectiveness factor, optimization*

## INTRODUCCION

Es muy común en catálisis heterogénea, que el transporte de reactivos y productos controlan la velocidad de la reacción, como así también la selectividad de las reacciones que se llevan a cabo sobre sólidos catalíticos porosos. El análisis detallado de este proceso de difusión y reacción, en general, no es posible realizarlo debido a la falta de un modelo que represente adecuadamente la estructura porosa de la pastilla catalítica. Una de las técnicas más utilizadas hoy en día para la preparación de materiales cerámicos porosos es la de sol-gel. Mediante esta técnica, se obtiene una dispersión coloidal de partículas esféricas de dimensiones sub-microscópicas. Posteriormente mediante compresión y sinterizado se forman las pastillas de soporte o directamente de catalizador.

La estructura resultante de este tipo de pastillas es el de un agregado aleatorio de microesferas con diferente grado de superposición, la que puede ser descrita a través de la teoría de la percolación, la que provee la descripción estructural y permite la estimación de las propiedades de transporte mediante un proceso de simulación (Abbasi et al., 1983; Reyes y Jensen, 1981; Tomadakis y Sortichos, 1991); tal como lo demostraron Reyes e Iglesia (1991). Recientemente Gonzo y Gottifredi (1998), estudiaron la influencia de distintas distribuciones de material activo en las pastillas catalíticas sobre la desempeño de un reactor en la oxidación parcial de metanol a formaldehído.

En este trabajo se utiliza el modelo tridimensional, para la estructura porosa, basada en agregados de microesferas en contacto entre si o parcialmente superpuestas, que generan estructuras que semejan bien las observadas en silica-gel, alúmina o titania, comúnmente utilizadas como soportes catalíticos, para estudiar el efecto de las características estructurales del sólido poroso y de distintas distribuciones de material catalíticamente activo, sobre el factor de efectividad de estas partículas y la velocidad de reacción efectiva (productividad). Este método, posibilita la optimización de la estructura porosa y la distribución de material activo en catalizadores utilizados en procesos que presentan importantes interacciones entre los fenómenos de transporte y la reacción química.

## ANALISIS

La difusividad de una molécula en un medio poroso depende de la relación entre la dimensión característica de los poros ( $r_p$ ) y el camino libre medio de la misma ( $\lambda$ ), como así también del volumen disponible para la difusión (porosidad  $\epsilon$ ), de la forma, ramificación, conectividad, cambio de

forma, etc., de los poros. Por ello, según el modelo del símil homogéneo del sólido poroso, la difusividad efectiva de un reactivo A está dado por

$$D_{Aef} = \epsilon D_{Am} / \tau \quad (1)$$

donde  $D_{Am}$  es una difusividad equivalente promedio en todos los poros y  $\tau$  es el factor de tortuosidad que mide el aumento del camino a recorrer por la molécula en los poros debido a los obstáculos presentados por el sólido.

Reyes e Iglesia (1991), demostraron mediante una simulación de Monte Carlo y posterior convalidación experimental, que para sólidos porosos constituidos por un agregado de esferas, el factor normalizado de difusión E; definido como la relación entre la difusividad efectiva  $D_{Aef}$  y el coeficiente de difusión equivalente promedio en los poros del sólido  $D_{Am}$ , es función únicamente de la porosidad:

$$E = -0.016 + 0.22.\epsilon + 0.94.\epsilon^2 \quad (2)$$

La que considera los efectos de los poros sin salida (dead end), distribución de tamaños de poros y las trayectorias tortuosas que siguen las moléculas que difunden (conectividad espacial). Según esta formulación no es, por lo tanto, necesario obtener experimentalmente el factor de tortuosidad para conocer la difusividad efectiva, lo que permite encarar el estudio del proceso difusión - reacción desde un punto de vista absolutamente nuevo y único. Permitiendo la estimación del factor de efectividad de procesos catalíticos, que utilizan este tipo de sólidos porosos, conociendo solo la porosidad de los mismos.

Si bien la funcionalidad de E con  $\epsilon$  es estrictamente válida para régimen de difusión en los poros, tipo Knudsen; es extendible a procesos con régimen de difusión de transición entre molecular y Knudsen, utilizando para este caso el coeficiente de difusión calculado mediante la aproximación de Bosanquet.

$$1/D_{Am} = 1/D_{AM} + 1/D_{AK} \quad (3)$$

El valor del radio medio de poros  $r_p$  puede obtenerse de la relación:

$$r_p = 2.\epsilon / a_v \quad (4)$$

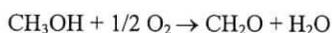
La cual resulta ser bastante precisa para sólidos porosos, constituidos por agregados al azar de microesferas uniformes parcialmente superpuestas.

El término  $a_v$  es el área por unidad de volumen de pastilla.

Las propiedades estructurales (distribución de tamaño de poros) y las difusivas, para el caso en que la pastilla esté conformada por el agregado de esferas de tamaño que obedece una distribución Gaussiana de distintas amplitudes (dispersiones), si bien el radio medio de poros disminuye a medida que aumenta el grado de amplitud de la distribución Gaussiana de tamaños de esferas, el factor normalizado de difusión  $E$  prácticamente no es afectado y puede utilizarse la ecuación (2) para su cálculo.

## APLICACION

El sistema reaccionante a estudiar será la reacción de oxidación parcial de metanol (M) a formaldehído (Windes et al., 1989) :



con una entalpía de reacción  $\Delta H = -37.9$  Kcal/mol; que se lleva a cabo sobre un catalizador a base de  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{MoO}_3$  (20 : 80), presión total próxima a la atmosférica y temperaturas entre 500 K y 600 K. La pastilla catalítica es esférica y de diámetro  $D_p$  igual a 2.84 mm. La reacción consecutiva de oxidación del acetaldehído no es considerada dada la baja conversión que se alcanza (Gonzo y Gottifredi, 1998).

La cinética de la reacción obedece a la expresión :

$$R_M = k_1 \cdot P_M^{1/2} / (1 + K_A \cdot P_M^{1/2}) \quad (5)$$

en la ecuación (5):

$$k_1 = 6.25 \times 10^9 \exp(-1900/RxT)$$

en (mol metanol/s.m<sup>3</sup><sub>past.</sub>·atm<sup>-1/2</sup>)

$$\text{y } K_A = 27x \exp(-2000/RxT) \text{ (atm}^{-1/2}\text{)}$$

La conductividad térmica efectiva de la pastilla catalítica es de aproximadamente 0.1 cal/m.s.K. Teniendo en cuenta la concentración molar del metanol y el calor de reacción, el salto térmico adiabático adimensional (número de Prater) en la pastilla catalítica es de  $5 \times 10^{-3}$ . Dado este salto máximo posible; puede considerarse a la pastilla isotérmica.

Se analizará el proceso difusión - reacción en el reactor donde se alcanza una situación intermedia entre controles difusivos y por reacción química, con una conversión de metanol cercana al 21%, determinando además la influencia de diferentes tipo de distribución de material activo en la pastilla sobre el factor de efectividad y la velocidad de reacción efectiva.

Las condiciones experimentales empleadas son:

$$T = 565 \text{ K; } P_M = 0.061 \text{ atm; } P_T = 1.515 \text{ atm; } y_M = 0.040; y_{\text{Aire}} = 0.95035 \text{ y } y_F = 0.00965$$

La superficie específica por unidad de volumen ( $a_v$ ) es una propiedad clave que afecta al rendimiento de un catalizador. Esta, determina la cantidad de material activo que puede depositarse en un soporte o la cantidad de sitios activos que presenta la pastilla catalítica. Es una magnitud que está estrechamente vinculada a la porosidad y a los tamaños de poros del sólido catalítico. En el caso particular de estos sólidos cerámicos,  $a_v$  depende del diámetro de las microesferas y de la porosidad  $\epsilon$  de la pastilla, según la forma general (Reyes e Iglesia, 1993) :

$$a_v = a_{v0} \cdot B \cdot \epsilon (1 - \epsilon) \quad (6)$$

Esta dependencia con la porosidad refleja los efectos de competición entre creación y destrucción de superficie porosa a medida que aumenta la porosidad; observándose un máximo en general próximo a  $\epsilon = 0.5$ . En el caso bajo estudio, se tomará como referencia, agregados sólidos de microesferas de 50 nm de diámetro y  $a_{v0}$  correspondiente a  $\epsilon = 0.2$ . De esta manera el factor  $B$  toma el valor de 6.25. En todos los casos se normalizó la velocidad de reacción teniendo en cuenta el efecto de la porosidad en el área por unidad de volumen de la pastilla.

Bajo estas condiciones la ecuación de balance adimensional de materia para el componente guía (metanol, M) en la pastilla catalítica esférica, en estado estacionario es :

$$1/x^2 (d/dx) [x^2 (dC_M^*/dx)] = h^2 \cdot f(x) \cdot R_M^* (C_M^*) \quad (7)$$

donde :

$$x = r/R_p \quad C_M^* = P_M/P_{Ms} \quad R_M^* = (R_M/R_{Ms})(a_v/a_{v0})$$

$$\text{y } h^2 = R_p^2 \cdot R_{Ms} / D_{Mef} \cdot C_{Ms} \quad (8)$$

El subíndice "s" indica condiciones sobre la superficie externa de la pastilla, siendo  $R_p$  el radio de la pastilla,  $C_M$  la concentración molar del metanol,  $R_M^*$  la velocidad de reacción adimensional normalizada con la superficie específica disponible y referido a su valor sobre la superficie externa, y  $f(x)$  la distribución de actividad catalítica normalizada en la pastilla que cumple con (Gottifredi et al., 1986):

$$3 \int_0^1 f(x) \cdot x^2 \cdot dx = 1 \quad (9)$$

La ecuación diferencial (7) está sujeta a las siguientes condiciones de contorno:

$$\begin{aligned} \text{en } x = 0 \quad dC_M^*/dx &= 0 \\ \text{y} & \\ \text{en } x = 1 \quad C_M^* &= 1 \end{aligned} \quad (10)$$

Utilizando el procedimiento de Gottifredi y Gonzo (1986) para encontrar las soluciones asintóticas para el factor de efectividad, calculamos el mismo haciendo uso de la ecuación de ensamble propuesta por Gottifredi et al. (1986).

$$\eta = [h_R^2 + \exp(-\phi \cdot h_R^2)]^{-1/2} + \rho_2 \cdot h_R^2 [h_R^2 + \exp(-d \cdot h_R^2)]^{-2} \quad (11)$$

con

$$h_R = h/\rho_1 \quad \rho_1 = 3 \cdot [2 \cdot \int_0^1 R_M^* \cdot f(1) \cdot dC_M^*]^{1/2} \quad (12)$$

$$\rho_2 = (9/\rho_1^3) [2 + f(1)/2 \cdot f(1)] \int_0^1 p \cdot dC_M^* \quad (13)$$

y

$$p = - [2 \cdot f(1) \cdot \int_0^1 R_M^* \cdot f(1) \cdot dC_M^*]^{1/2} \quad (14)$$

Los parámetros  $\phi$  y  $d$  vienen definidos como:

$$\phi = 1 - 2 \cdot (\sigma_1 + \rho_2) \quad (15)$$

$$\text{siendo } \sigma_1 = \rho_1^2 \cdot \alpha \cdot R_M^*(1) \quad (16)$$

y

$$\alpha = 3 \cdot \int_0^1 x^{-2} \cdot [ \int_0^1 x^2 \cdot f(x) \cdot dx ]^2 \cdot dx \quad (17)$$

Mientras que el parámetro  $d$  se obtiene de:

$$(3/8)(1 - \phi)^2 - (1/4) \cdot \phi^2 - 2 \cdot (\rho_2/\rho_1^2) \cdot (1 - d) = \sigma_2 \quad (18)$$

Tanto  $R_M^*(1)$  como  $f(1)$  representan la derivada primera de las funciones evaluadas en condiciones sobre la superficie externa ( $C_M^* = 1$ ).

Se utilizó el método de Fuller et al. (Reid et al., 1987) para el cálculo del coeficiente de difusión molecular de los distintos pares de compuestos de la mezcla y la ecuación de Wilke, para el coeficiente de difusión molecular  $D_{MM}$  del metanol en la mezcla. La difusión Knudsen, la que depende de  $\varepsilon$  a través de  $r_p$  y  $a_v$ , se la calculó según la fórmula:

$$D_{MK} = 2 \cdot r_p / 3 \cdot (8 \cdot R \cdot T / \pi \cdot M_M)^{1/2} \quad (19)$$

Se utilizaron cinco tipos de distribuciones de actividades catalíticas en la pastilla, las que cubren prácticamente los casos que se encuentran experimentalmente (Au et al., 1995) como así también los que pueden prepararse industrialmente

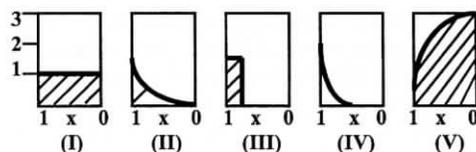


Fig. 1: Perfiles de material activo en la pastilla

Estas distribuciones son:

I) uniforme :

$$f(x) = 1 \quad 1 \geq x \geq 0$$

II) parabólica decreciente:

$$f(x) = (5/3) \cdot x^2 \quad 1 \geq x \geq 0$$

III) uniforme en cáscara externa:

$$f(x) = 1,522 \quad \text{en } 1 \leq x \leq 0,7$$

IV) parabólica en cáscara externa:

$$f(x) = 4,171 (x - 0,3)^2 \quad \text{en } 1 \leq x \leq 0,3$$

V) parabólica creciente hacia el centro:

$$f(x) = 3 - (5/2) \cdot x^2 \quad 1 \geq x \geq 0$$

Las diferentes distribuciones están esquematizadas en Figura 1.

## RESULTADOS Y DISCUSION

En la figura 2, puede observarse como varia el factor de efectividad en función de la porosidad para los cinco tipos de distribuciones estudiados.

Como era de esperarse, dada la relación entre el factor de difusividad  $E$  con  $\varepsilon$ , en todos los casos el factor de efectividad aumenta con  $\varepsilon$  ya que disminuye el factor de tortuosidad con el aumento de la porosidad.

Sin embargo la funcionalidad de  $\eta$  con  $\varepsilon$  muestra definitivamente, que el efecto de la porosidad es cada vez menos importante sobre el aumento de  $\eta$ , especialmente para los valores más altos de  $\varepsilon$  estudiados.

Obsérvese que dicho efecto es menor para el caso de distribución parabólica en cáscara (IV), siendo máximo para el caso de distribución parabólica creciente (núcleo activo)(V), donde los efectos difusivos internos se hacen notar en forma más pronunciada.

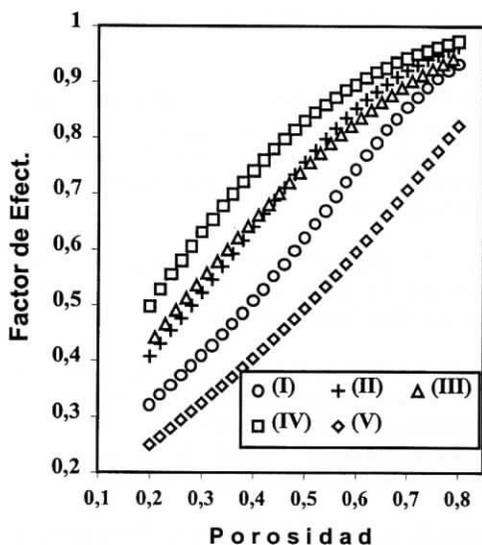


Fig. 2: Variación del Factor de efectividad con la porosidad y la distribución catalítica.

Así mismo, teniendo en cuenta las ecuaciones (1), (2) y (3), a medida que aumenta la porosidad, disminuye el factor de tortuosidad y aumenta la difusividad efectiva. En el rango de porosidad  $0,2 < \varepsilon < 0,8$ , la tortuosidad varía entre 3.049 y 1.05. Mientras que  $D_{Mef}$  varía aproximadamente en dos órdenes de magnitud ( $4.43 \times 10^{-7}$  y  $1.271 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ). Todo esto en concordancia con lo discutido anteriormente con respecto a la influencia de la porosidad en el factor de efectividad.

Es importante hacer notar que para una porosidad de 0.57, que es la porosidad del catalizador experimental (Windes et al., 1989), la estimaciones de  $D_{Mef}$  es de  $4.4 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ; mientras que el valor medio obtenido por ajuste de los datos experimentales es de  $4.9 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ; lo que indica una excelente consistencia y coincidencia con los valores estimados con nuestro procedimiento.

La figura 3 muestra la variación de la velocidad de reacción efectiva  $R_{Mef}$  (velocidad de reacción promedio en la pastilla) en función de la porosidad, para las diferentes distribuciones. Esta velocidad de reacción efectiva de consumo de metanol por unidad de volumen de pastilla y tiempo, viene definida como :

$$R_{Mef} = R_{Ms} \cdot \eta \quad (17)$$

Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción, la velocidad de reacción efectiva es coincidente con la velocidad media de producción de formaldehído en la pastilla catalítica.

Como puede observarse en todos los casos la velocidad de reacción efectiva pasa por un máximo. Los cambios en la porosidad trae como consecuencia una variación en el tamaño de los poros, en la superficie específica y una fuerte competencia entre las velocidades de reacción y de difusión, lo que lleva en todos los casos alcanzar máximos en el intervalo estudiado; que en ningún de ellos coincide con el máximo en  $\eta$ .

Esta simulación muestra que los máximos en las velocidades de producción efectiva se alcanzan a valores de radio de poros medios que oscilan entre los 39 y los 52 nm, a porosidades entre 0.58 y 0.68, respectivamente.

## CONCLUSIONES

Con la utilización del modelo tridimensional para la estructura porosa de pastillas obtenidas por aglomerado al azar, compactación y/o sinterizado de microesferas, y el procedimiento de cálculo del factor de efectividad, aquí indicados; permite la optimización del catalizador, tanto desde el punto de vista de su estructura como de distribución de actividad catalítica; en forma simple y con muy cortos tiempos de cómputo; lo que permite en definitiva un rápido control y optimización del proceso. Además, la difusividad efectiva estimada muestra una excelente concordancia con el valor promedio obtenido por ajuste con los datos experimentales (Windes et al., 1989).

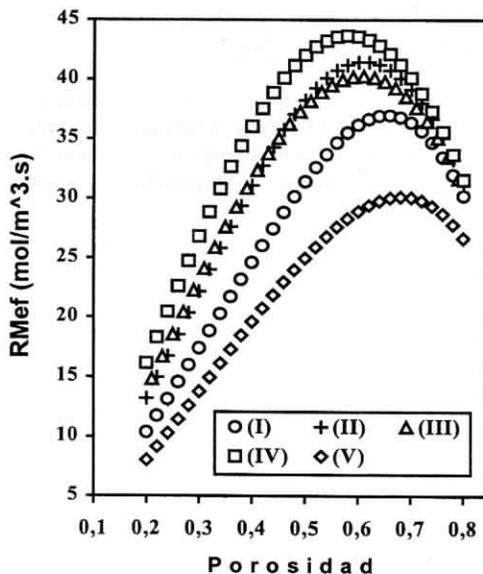


Fig.3: Variación de la velocidad de reacción efectiva con la porosidad y la distribución catalítica en la pastilla

Dado que el sistema reaccionante es afectado en forma apreciable por la difusión interna, la distribución de material activo más efectivo u óptimo para este sistema es el parabólico en cáscara externa de la pastilla (IV); si bien con el perfil uniforme en cáscara (III) también se alcanzaron rendimientos similares. Esta última distribución es más fácil de obtener industrialmente en pastillas formadas por aglomerados de microesferas.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo recibido del CONICET y del CIUNSA (UNSA).

#### REFERENCIAS

Abbasi, M., Evans, J. y Abramson, I.; "Diffusion of Gases in Porous Solids: Monte Carlo Simulations in the Knudsen and Ordinary Diffusion Regimes", *AIChE J.*; **24**, 617(1983).

Au, S.S., Dranoff, J. y Butt, J.B.; "Nonuniform Activity Distribution in Catalyst Particle: Benzene Hydrogenation on Supported Nickel in a Single Pellet Diffusion Reactor"; *Chem. Eng. Sci.*, **50**, 23, 3801 (1995).

Gonzo, E. y Gottifredi, J.C.; "Steady State Simulation of a Packed Bed Reactor for the Partial Oxidation of Methanol to Formaldehyde. Influence of Diffusional Phenomena and Catalyst Activity Distribution within the Particle", *Chem. Eng. Comm.*, 168, 127-143 (1998).

Gottifredi, J.C. y Gonzo, E.E.; "Application of Perturbation and Matching Techniques to Solve Transport Phenomena Problems" en "Advances in Transport Processes", Mujumdar, A. and

Mashelkar, R., Eds. Wiley Eastern Limited. New Delhi (1986).

Gottifredi, J.C., Gonzo, E.E. y Quiroga, O.D.; "Effectiveness Factor Calculations" en "Concepts and Design of Chemical Reactors". Whitaker, S. and Cassano, A. Eds. Gordon and Breach Sci. Pub. New York (1986).

Reid, R., Prausnitz, J.M. y Poling, B.; "The Properties of Gases and Liquids". Cuarta Ed., McGraw-Hill. New York (1987).

Reyes, S. y Iglesia, E.; "Simulation Techniques for the Characterization of Structural and Transport Properties of Catalyst Pellets" en "CompuAided Design of Catalysts". Becker, E. and Pereira, C. Eds. Marcel Dekker Inc. New York (1993).

Reyes, S. y Iglesia, E.; "Effective Diffusivities in Catalyst Pellets: New Model Porous Structures and Transport Simulation Techniques"; *J. Catal.*, **129**, 457 (1991).

Reyes, S. y Jensen, K.; "Estimation of Effective Transport Coefficients in Porous Solids based on Percolation concepts"; *Chem. Eng. Sci.*, **40**, 1723 (1981).

Tomadakis, M. y Sotirchos, S.; "Knudsen Diffusivities and Properties of Structures of Unidirectional Fibers"; *AIChE J.*, **37**, 1174 (1991).

Windes, L.C., Schwedock, M.J. y Harmon Ray, W.; "Steady State and Dynamic Modelling of a Packed bed Reactor for the Partial Oxidation of Methanol to Formaldehyde. Model Development" *Chem. Eng. Comm.*, **78**, 45 (1989).