

# Ubicación Óptima de Platino en Pellets Catalíticos para la Oxidación Total de Propileno

Javier Fontalvo Alzate\*-Luis M. Carballo Suárez\*\*

## RESUMEN

En el presente artículo se muestra cual debe ser desde el punto de vista matemático, la ubicación óptima de platino dentro de un pellet catalítico para lograr que la actividad del pellet o el factor de efectividad sean máximos para la oxidación total de hidrocarburos, como el propileno. Esta ubicación de agente activo se lleva a cabo mediante una distribución Delta-Dirac. Adicionalmente se presenta el factor de efectividad como una función del módulo de Thiele, de la resistencia externa a los fenómenos de transporte y de la ubicación del platino dentro del pellet catalítico.

## INTRODUCCIÓN

El estudio presentado se realiza con el objetivo de utilizar pellets catalíticos más eficientes en los exostos de los automóviles buscando disminuir la contaminación por hidrocarburos tales como el propileno. Por tanto, todos los datos de concentraciones, temperaturas y flujos presentados son los encontrados generalmente en estos sistemas de escape de gases de los automóviles y según la regulación de contaminación colombiana sobre fuentes móviles [3].

Se considera el modelo matemático que describe el proceso de transporte de masa, así como también la velocidad de reacción global en los pellets catalíticos esféricos. Este proceso comienza por la facilidad o dificultad de transporte de materia desde el exterior de la partícula y después con la difusión de los reactantes dentro del pellet catalítico.

Para la reacción:



Se tiene que el balance de materia con una cinética arbitraria es:

$$D_{eA} \frac{1}{x^2} \frac{d}{dx} \left[ x^2 \frac{dC}{dx} \right] = r(C, T) g(x) \quad (2)$$

La densidad de distribución local de agente activo  $g(x)$  debe asegurar que la carga de catalizador es la misma para diferentes pellets catalíticos de tal forma que:

$$\int_{V_p} g(x) dV = G = g_o V_p \quad (3)$$

Donde  $G$  es la carga de catalizador y  $g_o$  es la densidad promedio de distribución de agente activo (Correspondiente a la de un pellet uniformemente impregnado).

Con las condiciones de frontera:

$$\begin{aligned} \frac{dC}{dx} &= 0; & x=0 \\ D_{eA} \frac{dC}{dx} &= K_g (C_o - C); & x=R \end{aligned} \quad (4)$$

En las ecuaciones (4) se considera la resistencia a la transferencia externa de masa.

Ahora se introducirán las siguientes variables adimensionales:

$$\begin{aligned} a(x) &= g(x)/g_o \\ s &= x/R \\ u &= C/C_o \\ \varphi(u, \theta) &= r(C, T) / r(C_o, T_o) \\ \text{Bim} &= K_g R / D_{eA} \\ \Phi^2 &= g_o R^2 r(C_o, T_o) / (n+1) D_{eA} C_o \end{aligned} \quad (5)$$

Con estas variables adimensionales se obtienen las siguientes ecuaciones para el balance de materia:

$$L[u] = 3 \Phi^2 \varphi(u, \theta) a(s) \quad (6)$$

\* Ingeniero Químico, M.Sc., Profesor Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales.

\*\* Ingeniero Químico, PhD. Universidad Nacional de Colombia Sede Santa Fe de Bogotá.

Con las siguientes condiciones de frontera:

$$\begin{aligned} \frac{du}{ds} &= 0; & s=0 \\ \frac{du}{ds} &= Bim(1-u); & s=1 \end{aligned} \quad (7)$$

donde  $L[u]$  corresponde al Laplaciano de  $u$  para la esfera:

$$L[u] = \frac{1}{s^2} \frac{d}{ds} \left( s^2 \frac{d[u]}{ds} \right) \quad (8)$$

Se pueden utilizar las variables adimensionales y la ecuación 3 para obtener:

$$\int_0^1 a(s) s^2 ds = \frac{1}{3} \quad (9)$$

de la definición del factor de efectividad se tiene que:

$$\eta = \frac{\int_0^1 \varphi(u, \theta) a(s) s^2 ds}{\int_0^1 a(s) s^2 ds} \quad (10)$$

El problema consiste en encontrar una distribución  $a(s)$  en la ecuación (6), que maximice el factor de efectividad en la ecuación (10) con la misma carga de catalizador  $G$  (3).

Otra forma de abordar el problema y que no se considera aquí, es minimizar la cantidad de agente activo de tal forma que se consiga una cierta velocidad global de reacción.

### I. VELOCIDAD DE REACCIÓN ADIMENSIONAL PARA EL PROPILENO

La cinética de reacción del propileno está descrita con la siguiente ecuación [2,11]:

$$r(C, T) = \frac{k C_{O_2} C}{(1 + k_a C)^2} \left[ \frac{\text{mol de propileno}}{\text{gr de platino Expuesto} \cdot s} \right] \quad (11)$$

Donde  $C$  es la concentración molar de propileno y  $C_{O_2}$  es la concentración molar de oxígeno, ésta es mucho mayor que la concentración de propileno, por lo tanto en la cinética anterior, la concentración de oxígeno se toma constante pues su disminución con el avance de la reacción es despreciable.

En la figura 1, que se observa a continuación, se puede apreciar el comportamiento de la Ecuación (11), cuando la

concentración de oxígeno es de  $7,73 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$ . La figura indica los cambios con la concentración de propileno ( $C$ ) y la temperatura ( $T$ ).

Obsérvese que para valores menores a 533 K (250 °C) la velocidad de reacción es prácticamente nula.

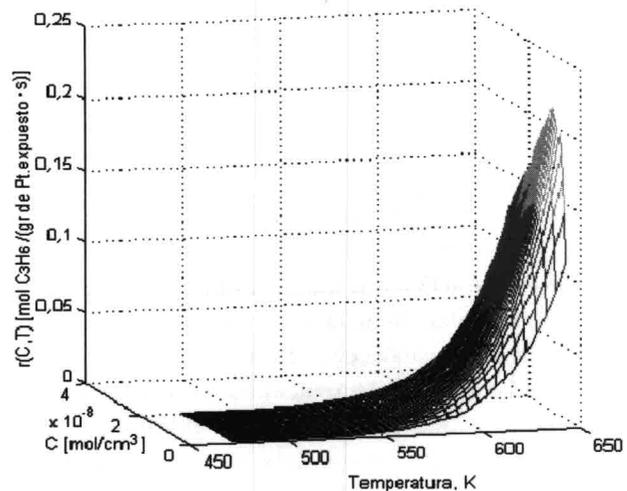


Figura 1. Velocidad de reacción para la oxidación total de propileno. ( $C_{O_2} = 7,73 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$ ).

Se puede expresar una nueva constante de velocidad de reacción para la ecuación (11), como  $k_1 = k C_{O_2}$ , pues la concentración molar de oxígeno permanece prácticamente invariable. Así que [2,11]:

$$k_1 = 3,4972 \times 10^{24} \cdot C_{O_2} \cdot \exp[-15109/T] \quad [\text{mol de propileno} / (\text{g de Pt expuesto} \cdot s)]$$

Con la temperatura ( $T$ ) dada en K y adicionalmente  $k_a = 2,579 \times 10^8 \exp[-191/T]$

Los intervalos de concentración para el propileno y el oxígeno se presentan en el Cuadro 1, con temperaturas desde 473 a 643 K (200-370 °C).

Cuadro 1. Intervalo de concentraciones molares para la oxidación total de propileno [ $\text{mol/cm}^3$ ]

Compuesto	Propileno	Oxígeno
Nivel bajo	$9,4764 \times 10^{-10}$	$2,464 \times 10^{-8}$
Nivel alto	$2,0612 \times 10^{-9}$	$7,73 \times 10^{-7}$

Como se muestra en la definición de las variables adimensionales (ecuación 5) y teniendo en cuenta la cinética de la velocidad de oxidación para el propileno (ecuación 11), se tiene que la velocidad de reacción adimensional está descrita por la siguiente ecuación, para el caso isotérmico:

$$\varphi(u, \theta) = \varphi(u) = \frac{u(1+\sigma)^2}{(1+\sigma u)^2} \quad (12)$$

En donde  $\sigma$  es la constante adimensional de adsorción definida como:

$$\sigma = k_a * C_o = 2,579 \times 10^8 * C_o \exp [-191/T] \quad (13)$$

Siendo  $C_o$  la concentración molar de propileno exterior a la partícula y  $T$  la temperatura en K. Teniendo en cuenta las concentraciones de propileno (Cuadro 1) y un intervalo de temperaturas de 200 a 370 °C se obtiene que el parámetro de adsorción sigma ( $\sigma$ ) varía entre 0,1632 y 3,9182.

Por otro lado, es importante establecer el comportamiento de la velocidad de reacción adimensional para diferentes valores del parámetro de adsorción

En la figura 2 se observa que para el mínimo valor que toma  $\sigma$ , la velocidad de reacción adimensional tiene un comportamiento monótono creciente; es decir, no presenta características típicas de Langmuir-Hinshelwood. Pero en la figura 3 para un parámetro de adsorción ( $\sigma$ ) de 3,9182 se puede notar que existe un intervalo en la concentración adimensional  $u$ , en la cual se presenta una misma velocidad de reacción para dos valores de concentración adimensional ( $u$ ).

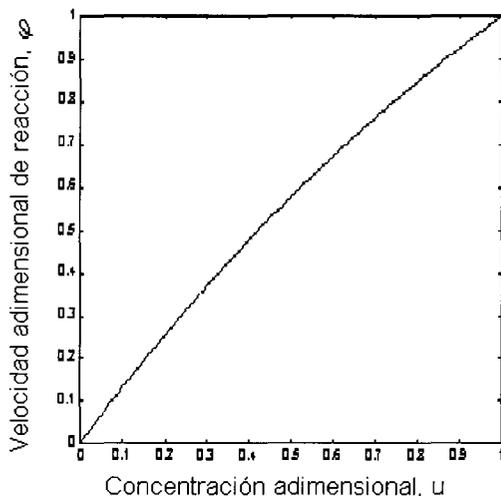


Figura 2. Velocidad de reacción adimensional vs Concentración adimensional de propileno ( $\sigma=0,1632$ ).

Como puede apreciarse en las figuras 2 y 3, se pasa de un estado en donde se tiene un solo valor de concentración (figura 2) para cada velocidad de reacción, a uno en el cual pueden existir dos valores de concentración (figura 3). Esto puede producir, como se ve más adelante, valores del factor de

efectividad mayores a la unidad para el caso isotérmico situación, que comparada con reacciones que siguen la Ley de potencia con valores enteros positivos diferentes a cero, no se presenta. Y es fácil de establecer, pues estas cinéticas de potencias positivas tienen gráficas parecidas a la de la figura 2, en donde el mayor valor que puede tomar la velocidad adimensional de reacción es uno [9].

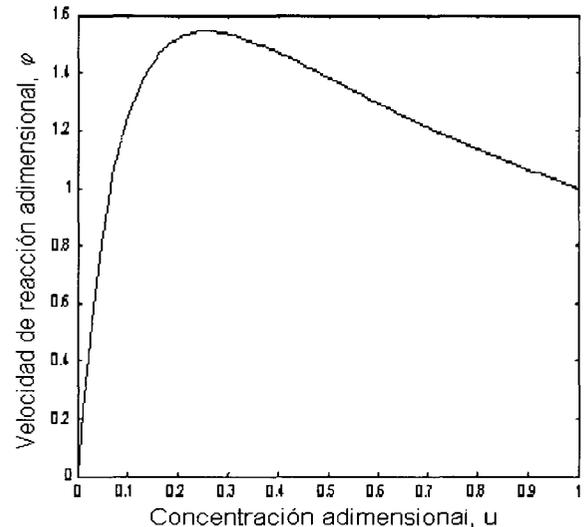


Figura 3. Velocidad de reacción adimensional vs Concentración adimensional de propileno ( $\sigma=3,9182$ ).

Existe pues un valor de sigma ( $\sigma$ ) a partir del cual se presentan los múltiples estados como los observados en la figura 3. Estos múltiples estados se manifiestan a partir de valores de sigma de uno ( $\sigma=1$ ).

## II. UBICACIÓN ÓPTIMA DE AGENTE ACTIVO CON DISTRIBUCIONES DELTA-DIRAC.

Como lo muestra Morbidelli [6,7,8] y Vayenas y Pavlou [10] entre el gran abanico de posibles distribuciones de agente activo, la que logra la máxima actividad es la distribución Delta-Dirac. Y es este tipo de distribución, para el platino, que se presenta en este documento.

La distribución Delta-Dirac distribuye el platino a una distancia específica y única del centro de la partícula.

La expresión entonces para esta distribución en términos adimensionales  $a(s)$  es:

$$a(s) = \frac{1}{3s^2} \delta(s - s_{opt}) \quad (14)$$

Donde  $\delta$  corresponde a la función Delta-Dirac [12] evaluada en el punto  $s_{opt}$ . Esta expresión cumple con la restricción de la ecuación (9), es decir se mantiene la carga de platino G

constante. El objetivo es determinar la ubicación óptima de agente activo  $S_{opt}$ , manteniendo la misma carga de platino  $G$ , de tal forma que el factor de efectividad sea máximo.

El número de Biot de Masa (Bim) típico para el sistema de oxidación de propileno en los exostos de los automóviles toma valores en el intervalo (60-160) [4].

En la figura 4 se indica la ubicación óptima de agente activo, la cual maximiza el factor de efectividad para el caso en el cual el parámetro de adsorción adimensional sigma es 0,1632 (el menor valor que toma bajo las condiciones del estudio) y el número de Biot es de 60 (mayor resistencia externa a la transferencia de masa), sin considerar la transferencia de calor.

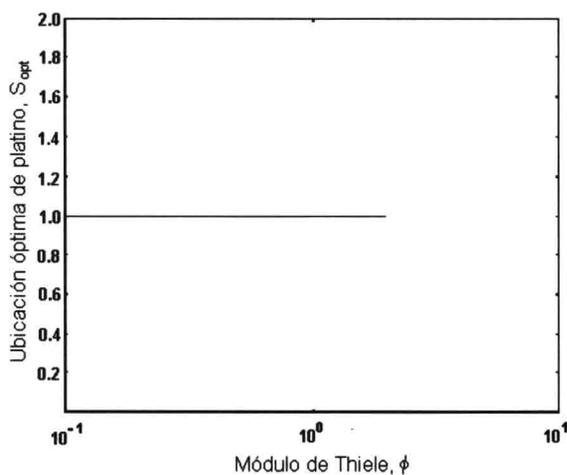


Figura 4. Ubicación óptima de agente activo en función del número de Thiele. ( $\sigma=0,1632$ ;  $Bim=60$ ).

En la figura 4 se observa que la mejor posición para el agente activo es sobre la superficie del pellet catalítico. Este comportamiento es de esperarse, ya que la mayor velocidad de reacción se presenta cuando la concentración adimensional es uno (ver figura 2), o es máxima, y en un pellet catalítico la mayor concentración se encuentra sobre la superficie del pellet.

Como contraste con la figura 4, en la figura 5 se presenta la ubicación óptima de agente activo para varios módulos de Thiele, para un  $\sigma=3,9182$  y un número de Biot de 160.

Obsérvese (figura 5) que la ubicación óptima del platino se distribuye desde posiciones muy cercanas al centro hasta ubicaciones sobre la superficie del pellet. Se puede adicionalmente identificar un intervalo "crítico" de módulos de Thiele, en la cual se cubre casi la totalidad de las posibles ubicaciones a lo largo del radio del pellet. Este intervalo para la figura 5 está entre aproximadamente 0,2 hasta 2, en donde la ubicación óptima del platino se desplaza rápidamente desde muy cerca al centro de la partícula hasta casi la superficie.

También puede verse en la figura 5 que con el aumento en el número de Thiele, la ubicación óptima del platino se desplaza hacia la superficie y a partir de módulos de Thiele de 5 la ubicación de agente activo se encuentra básicamente sobre la superficie.

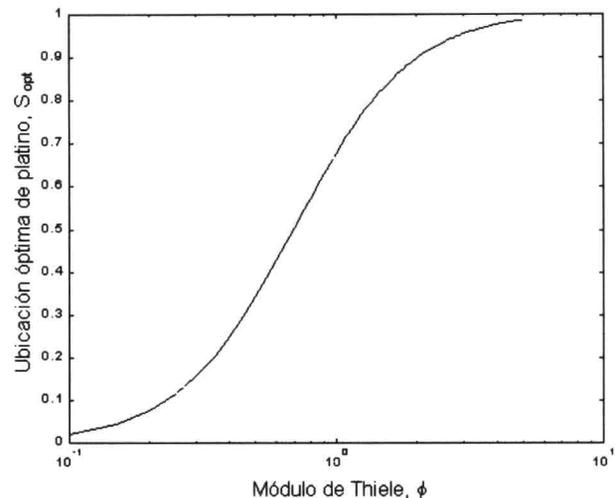


Figura 5. Ubicación óptima de agente activo en función del número de Thiele. ( $\sigma=3,9182$ ;  $Bi=160$ )

Ahora se verá si se puede concluir en general que para módulos de Thiele de 5 la mejor ubicación para el platino, en la reacción de oxidación del propileno, está sobre la superficie del pellet catalítico. La figura 6 indica la ubicación óptima de agente activo en función del parámetro adimensional de adsorción ( $\sigma$ ) y el número de Biot de masa, para un módulo de Thiele de 5.

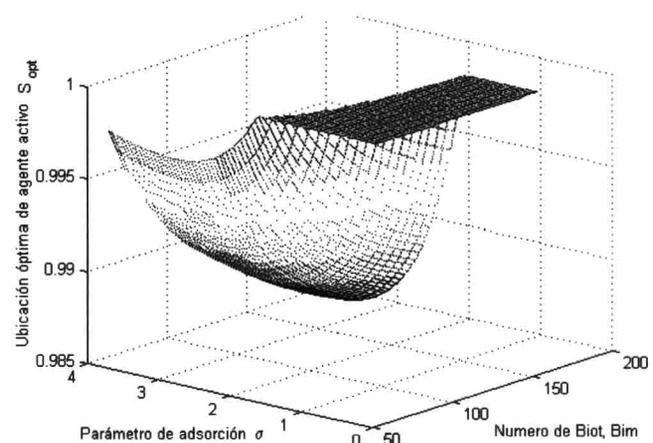


Figura 6. Ubicación óptima de platino ( $\phi=5$ )

La figura 6 muestra que para cualquier valor de sigma ( $\sigma$ ) y para el intervalo de valores de Biot de masa de interés en el estudio, la ubicación de agente activo se encuentra prácticamente sobre la superficie cuando el módulo de Thiele es 5. A la misma conclusión se llega para números de Thiele mayores a 5.

Se analiza a continuación el comportamiento de la ubicación óptima del platino cuando el valor del número de Thiele pertenece al intervalo "crítico" de 0,2 a 2. Para ello en la figura 7 se ha graficado la ubicación óptima de agente activo para un módulo de Thiele de 1,2.

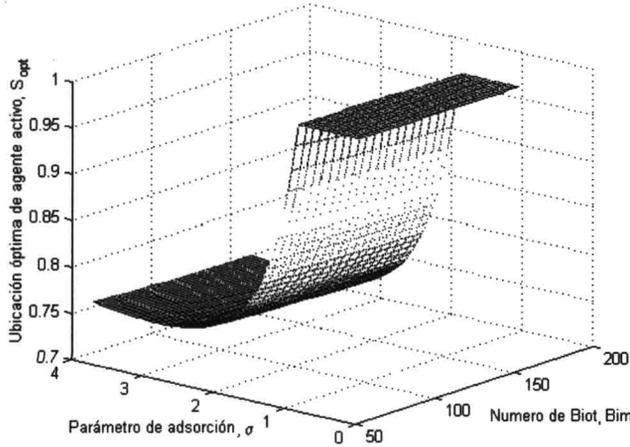


Figura 7. Ubicación óptima de platino ( $\phi=1,2$ ).

En la figura 7 la ubicación óptima de platino para constantes de adsorción ( $\sigma$ ) menores de aproximadamente 1,0 se presenta sobre la superficie del pellet catalítico. Adicionalmente parece ser que al no importar el valor en el número de Biot (Bim) la ubicación de platino es la misma. Por lo tanto se observará la misma figura 7 pero vista perpendicularmente al plano  $S_{opt}$  vs  $\sigma$ .

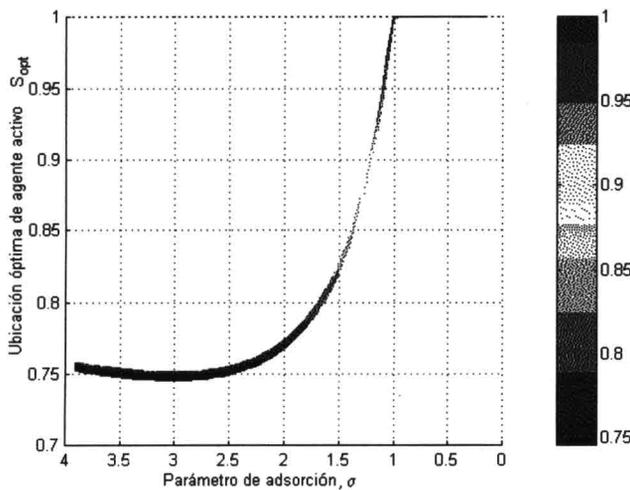


Figura 8. Ubicación óptima de platino ( $\phi=1,2$ ).

Si el número de Biot tuviera una gran influencia sobre la ubicación óptima del platino se observaría una banda ancha en la figura 8. El ancho de esta banda es aproximadamente 0,7% de la longitud del radio, muy por debajo de los anchos de agente activo que pueden ser obtenidos experimentalmente [5]. Este análisis resulta ser igual para otros valores del número de Thiele  $\phi$  en el intervalo 0,2 a 2. También en la misma figura se presenta

la mejor ubicación de agente activo sobre la superficie del pellet cuando el parámetro de adsorción  $\sigma$  es menor que 1.

### III. ANÁLISIS DEL FACTOR DE EFECTIVIDAD

El factor de efectividad es ahora función no sólo del módulo de Thiele y del número de Biot, para la oxidación total del propileno, sino también de la ubicación del platino dentro del pellet catalítico. En la figura 9 se muestra la gráfica del factor de efectividad vs el módulo de Thiele, cuando el agente activo se localiza en  $S=0,7525$ . Esta ubicación del platino es el valor óptimo para  $\phi=1,2$  como se puede leer de la figura 5.

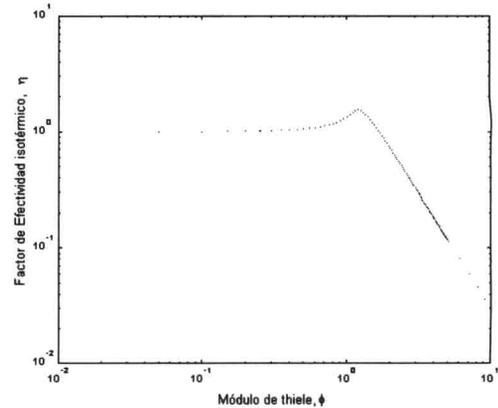


Figura 9. Variación del factor de efectividad con el módulo de Thiele. ( $\sigma=3,9182$ ;  $Bi=160$ ;  $s_{opt}=0,7525$ ).

Esta ubicación ( $S=0,7525$ ) hace que el factor de efectividad sea máximo a un módulo de Thiele de 1,2 en la figura 9. También se puede observar que el factor de efectividad es mayor a la unidad y levemente más pequeño al máximo valor que toma la velocidad de reacción adimensional cuando el parámetro de adsorción es también de 3,9182 (figura 3). En realidad al analizar otras gráficas semejantes a la figura 9, pero para otras ubicaciones de agente activo y el mismo parámetro de adsorción ( $\sigma$ ), también se observa que el factor de efectividad máximo alcanzado es el mismo al máximo valor de la velocidad de reacción adimensional de la figura 3.

Se presenta en la figura 10 la variación del factor de efectividad con la ubicación del platino en un valor del módulo de Thiele de 1,2. Como se mostró anteriormente, el máximo factor de efectividad se presenta cuando el platino está ubicado a una distancia adimensional  $s=0,7525$ .

Morbidelli, Servida y Varma [7] muestran que para una reacción del mismo tipo que la oxidación del propileno (Langmuir-Hinshelwood), pero con un parámetro de adsorción mucho más fuerte ( $\sigma=20$ ), y en el caso de un pellet de pastilla, si la ubicación se realiza un poco más hacia la superficie a partir de la ubicación óptima entonces el factor de efectividad decrece abruptamente, caso contrario al observado en la figura

10. En esta gráfica el factor de efectividad, primero no decrece abruptamente y segundo decrece más rápidamente si se ubica el agente activo un poco más cerca al centro a partir de la ubicación óptima ( $S=0,7525$ ). En este caso una desviación en la ubicación del platino, desde la ubicación óptima del 10% hacia la superficie, causa una pérdida del factor de efectividad del orden del 20%, pero la misma desviación del 10% hacia el centro del pellet produce una pérdida en la efectividad del pellet del orden del 25%.

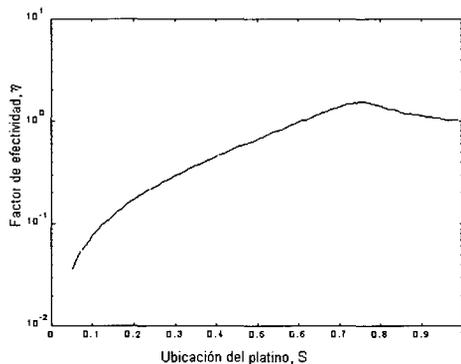


Figura 10. Variación del Factor de Efectividad con la ubicación del platino. ( $\sigma=3,9182$ ;  $s_{opt}=0,7525$ ;  $Bi=160$ ;  $\phi=1,2$ ).

Estas mismas desviaciones desde la ubicación óptima, de por ejemplo el 10% en la ubicación del platino, causan cada vez menores pérdidas en el factor de efectividad al disminuir el parámetro de adsorción  $\sigma$ . Esta pérdida puede ir desde un 10% para  $\sigma=0,1632$  hasta un 20% para  $\sigma=3,9182$  con un módulo de Thiele constante de 1,2.

Por otro lado al disminuir el número de Thiele el factor de efectividad se vuelve más sensible a un cambio de la ubicación del platino desde la ubicación óptima; por ejemplo: para un módulo de Thiele de 0,2, un cambio en la ubicación de sólo el 5% desde la ubicación óptima hacia la superficie causa un decrecimiento en el factor de efectividad de cerca del 60% como se observa en la figura 11 y adicionalmente un error en la ubicación del agente activo del 5% desde la ubicación óptima hacia el centro del pellet causa un decrecimiento en el factor de efectividad de casi el 100%.

### CONCLUSIONES

La ubicación de agente activo dentro del pellet catalítico afecta el desempeño de un catalizador y esta ubicación puede ser aprovechada para que este desempeño sea óptimo. La ubicación del agente activo sobre la superficie de un pellet esférico, para módulos de Thiele mayores a cinco, hace que el pellet catalítico para la oxidación total de propileno tenga la máxima actividad. Para módulos de Thiele menores a 2, la mejor ubicación para el platino es bajo la superficie del pellet catalítico

y debe ser establecida con la mayor precisión. Errores en la ubicación del agente activo para módulos de Thiele pequeños (menores a 2) causan un decrecimiento apreciable de la actividad. Adicionalmente este decrecimiento en la actividad es mayor si la desviación desde la ubicación óptima se presenta hacia el centro del pellet, pudiendo ser casi del 100% para una desviación en la ubicación del platino del 5 % con un módulo de Thiele de 0,2 (figura 11).

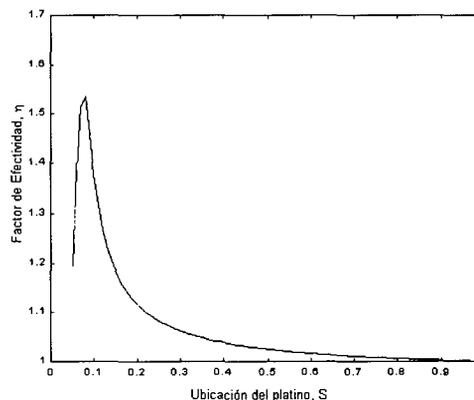


Figura 11. Variación del Factor de Efectividad con la ubicación del platino. ( $\sigma=3,9182$ ;  $s_{opt}=0,0766$ ;  $Bi=160$ ;  $\phi=0,2$ ).

### NOMENCLATURA

- $D_{ef}$ : Difusividad efectiva
- $C$ : Concentración molar de propileno
- $x$ : Ubicación radial dentro del pellet
- $T$ : Temperatura [K]
- $r(C,T)$ : Cinética de reacción [mol/ g de Pt expuesto . s]
- $g(x)$ : Distribución local de agente activo.
- $V$ : Volumen.
- $G$ : Carga de agente activo en el pellet catalítico.
- $g_o$ : Densidad promedio de agente activo en el pellet.
- $V_p$ : Volumen total de la partícula
- $K_g$ : Coeficiente de transferencia de masa.
- $C_o$ : Concentración molar de propileno en el exterior de la partícula
- $a(x)$ : Distribución adimensional de agente activo en el pellet
- $S$ : Ubicación adimensional
- $u$ : Concentración adimensional
- $\sigma$ : Parámetro adimensional de adsorción  $k_s C_o$ .
- $\theta$ : Temperatura adimensional  $T/T_o$ .
- $\phi$ : Cinética de reacción adimensional (ecuación 5)
- $\eta$ : Factor de efectividad.
- $\Phi$ : Módulo de Thiele
- $\delta$ : Función Delta-Dirac (ref. 12).
- $Bi_m$ : Número de Biot de masa
- $k$ : Constante de reacción. (ec. 11)
- $k_a$ : Constante de adsorción. Denominador de la (ecuación 7)

**BIBLIOGRAFÍA**

1. BIRD, R.B., STEWARD, W.E. y LIGHFOOT, E.N., *Fenómenos de Transporte*, Reverté.
2. CAVENDISH, James C. y HEGEDUS, L. Louis, *AIChE Journal*, Vol. 26, No 6, 1980, pp. 935-943.
3. CORPOCALDAS, Corporación Autónoma Regional de Caldas, Información suministrada por Fernando González de la división de recurso aire, Manizales.
4. FONTALVO ALZATE, Javier, tesis presentada a la Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química, para optar al grado de "Maestría", 1998.
5. GAVRIILIDIS, A., VARMA, Arvind y MORBIDELLI, Massimo, *Cat. Rev. - Sci. Eng.*, Vol. 3, No. 35, 1993, pp. 399-456.
6. MORBIDELLI, Massimo, SERVIDA, Alberto y VARMA, Arvind, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, No. 21, 1982, pp. 278-284.
7. MORBIDELLI, Massimo y VARMA, Arvind, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, No. 21, 1982, pp. 284-289.
8. MORBIDELLI, Massimo *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, No. 24, 1985, pp. 119-120.
9. RUTHERFORD, Aris., "The mathematical theory of diffusion and reaction in permeable catalysts", Vol. 1, *Oxford University Press.*, 1975.
10. VAYENAS, C.G. y PAVLOU, S., *Chem. Eng. Sci.*, No. 42, 1987, p. 2633.
11. VOLTZ, S.E. *et al.*, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, Vol. 12, No 4, 1973.
12. ZILL, Dennis G., *Ecuaciones diferenciales con aplicaciones*, Iberoamérica, 1982, pp. 335-336.