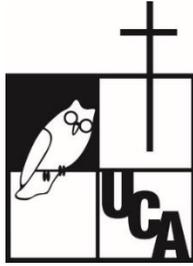


Informe final para el Fondo de Investigaciones 2022



Proyecto:

Implementación de distribuciones catalíticas no uniformes en reactores de lecho fijo

Coordinadora del eje:

Violeta Martínez

Investigadores:

Violeta Martínez
Farhang Shadman

Abril de 2024

Resumen

Uno de los principales desafíos en el diseño de reactores catalíticos para reacciones con múltiples rutas es la ocurrencia de reacciones y productos indeseables. En estos casos, dos factores principales deben ser considerados en el rendimiento del reactor: la “conversión” de la alimentación y la “selectividad” del proceso, que es la división de la conversión entre los productos deseados e indeseados.

En este trabajo, se desarrolla y utiliza un modelo integral para evaluar el impacto de la distribución del tamaño de los poros (PSD) tanto en la conversión como en la selectividad en reacciones catalíticas en serie. En particular, la evaluación considera los efectos de varias combinaciones de micro- y macro-porosidad, las ventajas potenciales de la variación radial de la porosidad en los pellets de catalizador, y el efecto del tamaño del pellet.

Los resultados muestran que, para reacciones en serie cuando la formación del producto deseado es seguida por una reacción de degradación indeseable, una mayor porosidad en los pellets, particularmente en el rango los micro-poros, da una mayor conversión total, pero una menor selectividad de la formación del producto deseado. La selectividad en estos pellets puede mejorarse utilizando una PSD no uniforme que proporciona un gradiente radial de difusividad efectiva en los pellets aumentando desde el centro hasta la superficie exterior del pellet. El tamaño del pellet tiene un efecto significativo y los pellets más grandes muestran una menor selectividad en la mayoría de los casos. En general, las tendencias de conversión y selectividad con los cambios en PSD y las propiedades estructurales de los pellets se mueven en direcciones opuestas. Por lo tanto, encontrar el diseño óptimo de los pellets es un proceso de optimización que requiere simulación.

Índice

Resumen	2
1. Introducción.....	6
2. Fundamentación teórica	7
3. Metodología.....	9
3.1. Descripción del modelo	9
3.2. Efecto de la porosidad y de la distribución en el tamaño de los poros (PSD)	11
3.3. Aplicación de gránulos de catalizador no uniformes con gradiente de porosidad.....	11
3.4. Efecto del tamaño del catalizador	12
3.5. Parámetros utilizados en el modelo	12
4. Resultados.....	13
4.1. Efecto de la porosidad y de la distribución en el tamaño de los poros (PSD)	13
4.2. Efecto de la aplicación de gránulos de catalizador no uniformes con gradiente de porosidad	15
4.3. Efecto del tamaño del catalizador	17
5. Conclusiones	19
Referencias.....	20

Índice de figuras

Figura 1. Distribución del tamaño de los poros (PSD). Fuente: Elaboración propia.....	8
Figura 2. Distribución uniforme (a), creciente (b) y decreciente (c) de la porosidad (PSD) en el catalizador.	12
Figura 3. Efecto de la porosidad en las tasas netas de A, R y S y en la selectividad, incluyendo microporosidades de $\epsilon_{\mu}=0.1$ (a), 0.3 (b) y 0.5 (c).	14
Figura 4. Efecto de los perfiles uniformes y no uniformes de D_e en la tasa de producción de R y S y selectividad utilizando microporosidades de $\epsilon_{\mu}=0.1$ (a), 0.3 (b) y 0.5 (c).	17
Figura 5. Efecto del tamaño del pellet en la tasa de producción de R y selectividad utilizando los perfiles uniformes (a), decrecientes (b) y crecientes (c) de D_e . Se consideraron variaciones del 50%, 150% y 200% con respecto al valor original de R en el análisis. La micro-porosidad se fijó en $\epsilon_{\mu}=0.1$ en todos los casos.	18

Índice de tablas

Tabla 1. Parámetros utilizados en el modelo.....	13
--	----

1. Introducción

Uno de los principales retos en el diseño y operación de reactores catalíticos para reacciones con múltiples pasos es la ocurrencia de productos indeseables durante los pasos intermedios. En la deshidrogenación industrial, por ejemplo, un proceso catalítico se encarga de eliminar hidrógeno de compuestos orgánicos para generar enlaces de carbono insaturados, pero muchas veces estas reacciones químicas conllevan la formación de subproductos indeseables que pueden dañar la calidad del producto final o disminuir el rendimiento del catalizador. Algunas aplicaciones comerciales de este tipo incluyen la refinación de combustibles, fabricación de fertilizantes y aceites comestibles, y producción de derivados de etileno, propileno, etilbenceno, buteno y butadieno a partir de hidrocarburos.

En general, la mayoría de estas reacciones son favorecidas cuando los reactores se operan a bajas presiones y altas temperaturas. No obstante, trabajar bajo estas condiciones puede aumentar la ocurrencia de reacciones secundarias o indeseables y reducir los rendimientos del proceso. La hipótesis explorada en esta investigación es que estos inconvenientes pueden evitarse si el catalizador se diseña de tal manera que la distribución del tamaño de los poros (PSD, por sus siglas en inglés) pueda favorecer la ocurrencia de las reacciones deseables y disminuir las reacciones y productos indeseables. Sin embargo, los efectos de este diseño óptimo sólo son observables a escala industrial, por lo que estudiar la validez de esta hipótesis en el laboratorio tendría un valor limitado. En su lugar, una estrategia factible es estudiar las aplicaciones y los méritos potenciales del diseño óptimo del catalizador mediante la simulación de procesos a escala real. En ese sentido, la simulación también permite explorar una variedad más amplia de parámetros y tendencias cualitativas cuya investigación no sería económicamente viable en reactores a gran escala. En este estudio, se desarrollará un modelo matemático en el cual se implementarán varias combinaciones de PSD de catalizadores utilizados en un amplio rango de aplicaciones de deshidrogenación. El modelo incluirá un mecanismo de reacción con dos reacciones en serie, modos clave de transferencia de masa y la capacidad de realizar estudios paramétricos con una amplia gama de distribuciones de los macro y micro-poros. Además, se ha incluido el estudio de cómo el tamaño del catalizador puede influenciar el rendimiento del proceso.

Para llevar a cabo la investigación, se han seleccionado la selectividad y la producción de los compuestos deseados y no deseados como indicadores del proceso. La selectividad, por un lado, permite cuantificar la fracción de la alimentación que es consumida en la reacción principal con respecto a la cantidad gastada en la reacción secundaria. La producción neta de los compuestos deseados y no deseados, por otro lado, mide la tasa de moles por segundo que se generan tanto del producto final como del material indeseado que disminuye su calidad. En esta primera fase del estudio, no se ha considerado que esta impureza pueda disminuir el rendimiento del catalizador. Sin embargo, el modelo es lo suficientemente robusto para incorporar reacciones adicionales y se espera que en una segunda fase de la investigación pueda considerarse la deposición de coque u otros mecanismos de desactivación catalítica a los cuales son susceptibles este tipo de aplicaciones. El objetivo primordial del proyecto es desarrollar un modelo general que incluya los parámetros la selectividad y las tasas de producción, los fenómenos de transporte en la intra-fase y la estructura porosa del catalizador para mejorar el rendimiento de varios modelos cinéticos que incorporan reacciones múltiples con formación de productos de interés en los pasos intermedios de la reacción. Los objetivos específicos incluyen: (i) determinar la influencia de la PSD en el rango de los micro y macro-poros sobre el rendimiento de un mecanismo de reacción que involucra reacciones en serie con formación de productos de interés en los pasos intermedios, (ii) evaluar la implementación de distribuciones no uniformes de PSD y cuantificar su impacto en la selectividad y el rendimiento de este tipo de reacciones, y (iii) determinar el rol que desempeña el tamaño del catalizador en el rango de operación óptimo.

2. Fundamentación teórica

Uno de los desafíos en el diseño y operación de reactores catalíticos es que las reacciones deseadas para la producción de un compuesto a menudo van acompañadas de reacciones indeseables que ocurren simultáneamente. Las reacciones no deseadas producen compuestos que son un desperdicio y disminuyen el rendimiento del reactor. Hay varios ejemplos de esta situación en el procesamiento de hidrocarburos, como la hidrogenación, la deshidrogenación y el craqueo, cuando múltiples reacciones complican el proceso (AlAsseel et al., 2018; Coker, 2001; Helfferich, 2004; Kiperman, 1986; Murzin, 2015; Newson, 1975; Speight, 2006).

La ruta de reacción indeseable puede ser en paralelo o en serie con la reacción principal. En estos casos, se deben considerar dos factores principales en la evaluación del rendimiento del reactor para múltiples reacciones: la “conversión” de la alimentación y la “selectividad”, que muestra la división entre los productos deseados y los no deseados. La selectividad es una medida de la fracción de la conversión que se convierte en producto deseado (Fogler, 2006). Sin embargo, los diseños para tales procesos no solo deben apuntar a maximizar tanto la conversión de la alimentación como la selectividad de las reacciones.

El problema de la conversión y la selectividad es particularmente importante en muchas reacciones catalíticas industriales en serie. En estas reacciones, el paso inicial (parte inicial de la reacción en serie) conduce a la producción del producto deseable, pero la continuación de la reacción (parte posterior de la reacción) causa la degradación del producto deseado en compuestos de desecho indeseables. Este fenómeno es común en muchas reacciones catalíticas de procesamiento de hidrocarburos, como la hidrogenación, la deshidrogenación, la isomerización y el craqueo (Fu & Harvey, 1978; Murzin, 2015; Ponec, 1995; Ponec & Bond, 1995; Speight, 2019; Vora, 2012). Maximizar tanto la selectividad como la conversión es crítico, pero a menudo es un desafío complejo de diseño y optimización. La elección del material del catalizador y la química es claramente un factor. No obstante, dado que las reacciones catalíticas heterogéneas están influenciadas por el transporte de masa en los gránulos del catalizador, los pasos de transporte también tienen efectos significativos tanto en la conversión como en la selectividad. De hecho, esta influencia del transporte puede convertirse en un factor grande e incluso dominante en muchos casos y en una forma práctica de ajustar el rendimiento del reactor.

La principal resistencia al transporte en las reacciones en gránulos de catalizador porosos típicos es lo que se llama transporte intrafase, que implica varios mecanismos de difusión dentro de los poros de los gránulos de catalizador. Este transporte depende fuertemente de las propiedades de la estructura de los poros, como la porosidad y la distribución del tamaño de los poros (Krishna & Wesselingh, 1997). Dado el considerable progreso en la síntesis de catalizadores porosos (Choi et al., 2006; Christensen et al., 2003; Groen et al., 2007; Petkovich & Stein, 2013; Sun et al., 2003; Triantafillidis et al., 2013; Van Donk et al., 2003; J. Wang et al., 2007; Yao et al., 2010; Ye et al., 2015), es posible utilizar la selección y las propiedades estructurales de los poros en los gránulos, como la distribución del tamaño de los poros (PSD) en los rangos de micro, macro y meso-poros (Figura 1), como una herramienta para aumentar tanto la tasa de producción general como la selectividad al tratar con múltiples reacciones.

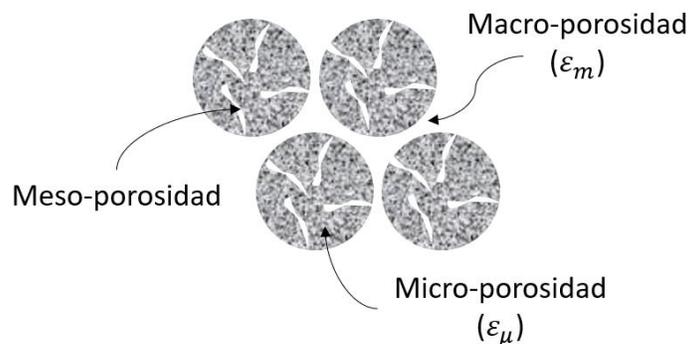


Figura 1. Distribución del tamaño de los poros (PSD). Fuente: Elaboración propia.

El efecto del tamaño de los poros y la distribución dentro de los gránulos de catalizador en las reacciones heterogéneas ha sido objeto de muchos estudios (G. Wang & Coppens, 2010). Algunos de estos estudios han investigado los efectos de las distribuciones espaciales del tamaño de los poros y la porosidad en los rendimientos de reacción y la selectividad (Rao & Coppens, 2012; Shimada et al., 1984; G. Wang & Coppens, 2008, 2010; Ye et al., 2015; Zhu et al., 2018). Por ejemplo, en el trabajo de Zhu et al. (2018), el tamaño de los poros y la porosidad variaban continuamente desde la superficie externa del gránulo hasta el núcleo para evaluar el efecto de esta distribución en el rendimiento del gránulo de catalizador poroso de metanol a olefina. Los resultados de este estudio mostraron que los diámetros de poro más pequeños favorecen el proceso. En un trabajo similar, G. Wang & Coppens (2008) encontraron que la introducción de macro-poros en un material catalítico mesoporoso aumenta la actividad catalítica para reacciones de primer orden en un solo paso. Algunos otros informaron que la distribución uniforme del tamaño de los poros (PSD) es óptima bajo esas condiciones (Gheorghiu & Coppens, 2004; G. Wang et al., 2007).

En general, evaluar el impacto de la PSD a escala industrial no es práctico debido al alto costo del equipo y la mano de obra, además de la interrupción importante y el impacto en la operación si se intenta en una instalación existente. Esta evaluación, al menos para estudios de factibilidad y tendencias, es preferida y más factible mediante la simulación de procesos (Carberry, 1962; Dođfu, 1998; Dođu & Dođu, 1980; Kulkarni et al., 1981; Loewenberg, 1994; V. A. C. Martínez & Shadman, 2020; V. Martínez & Shadman, 2022; Örs & Dođu, 1979). Además, la modelización del proceso es un método más efectivo en comparación con el enfoque de prueba y error que a veces se utiliza para la selección y desarrollo de catalizadores (Beeckman & Hegedus, 1991; Hegedus, 1980; V. A. C. Martínez & Shadman, 2020; V. Martínez & Shadman, 2022; Pereira et al., 1988). Considerando estos factores, el objetivo principal de este estudio ha sido desarrollar un modelo general y completo que incluya las características clave del rendimiento del proceso (conversión y selectividad) y proporcione la flexibilidad para usar diversas cinéticas y múltiples reacciones, así como los efectos de transporte de intrafase y los parámetros de estructura y distribución de poros. En particular, el enfoque del presente trabajo ha consistido en evaluar el efecto de la PSD en una clase de reacciones en serie donde el producto deseado se produce en la primera parte del proceso. En la segunda parte de las reacciones en serie, este producto puede sufrir degradación, produciendo residuos indeseables. Ejemplos de este caso son la hidrogenación, la deshidrogenación y varias reacciones de procesamiento de hidrocarburos, como el craqueo y la reformación. Actualmente, no existe un modelo integral para el análisis del efecto de la estructura de poros del gránulo en este tipo de reacciones. De manera global, el objetivo de este estudio ha sido desarrollar un modelo detallado aplicable a estos procesos, con flexibilidad para analizar el efecto de la PSD, así como el uso de la no uniformidad y la elección de otras propiedades de los gránulos de catalizador.

3. Metodología

En este trabajo, se ha utilizado un modelo integral para evaluar el impacto de la PSD tanto en la conversión como en la selectividad en una reacción catalítica en serie. En esta reacción en serie, un producto intermedio generado en la primera reacción es deseable, mientras que un subproducto no deseado resulta de una segunda reacción de degradación donde este compuesto deseable se transforma en residuo. La evaluación de la PSD ha incluido diferentes combinaciones de micro y macro-porosidad, variación radial creciente y decreciente de la difusividad efectiva (distribución no uniforme), y diferentes tamaños de gránulos.

3.1. Descripción del modelo

El mecanismo de reacción descrito en las Ec. 1-2 consiste en un conjunto de reacciones en serie que ocurren sobre un gránulo de catalizador. En este conjunto de reacciones, el reactivo A forma el compuesto de interés R. Sin embargo, R se degrada en una reacción subsiguiente para formar S, un producto no deseado. Los compuestos que participan en el proceso reactivo están en la fase gaseosa, mientras que el gránulo de catalizador está en la fase sólida. Se ha supuesto que todas las reacciones son reversibles.



Los balances de masa expresados en las Ec. 3-5 consideran las difusividades efectivas de cada especie, así como la convección a través del gránulo de catalizador en coordenadas esféricas en el estado estacionario bajo condiciones isotérmicas. En estas ecuaciones, D_e es la difusividad efectiva de las especies A, R, o S, en cm^2/s ; C_i representa la concentración de las especies A, R, o S, en mol/cm^3 ; r representa el radio del catalizador, en m ; k_1 y k_3 son los coeficientes de velocidad de reacción para las reacciones directas, y k_2 y k_4 para las reacciones inversas, todos ellos en s^{-1} . Los coeficientes de velocidad de reacción son proporcionales al área intrafase de los gránulos de catalizador. Esta área es una propiedad de la PSD y se calcula utilizando los valores base dados en la Tabla 1.

$$D_e \left(\frac{2}{r} \frac{dC_a}{dr} + \frac{d^2 C_a}{dr^2} \right) = k_1 C_a - k_2 C_r \quad (\text{Ec. 3})$$

$$D_e \left(\frac{2}{r} \frac{dC_r}{dr} + \frac{d^2 C_r}{dr^2} \right) = -k_1 C_a + k_2 C_r + k_3 C_r - k_4 C_s \quad (\text{Ec. 4})$$

$$D_e \left(\frac{2}{r} \frac{dC_s}{dr} + \frac{d^2 C_s}{dr^2} \right) = -k_3 C_r + k_4 C_s \quad (\text{Ec. 5})$$

En las expresiones anteriores, C_i y r fueron sustituidos por sus formas adimensionales (Marquardt, 1996) dadas en las Ec. 6-9. En estas expresiones, R es el radio del gránulo, en cm ; r' , C_a' , C_r' , y C_s' son las formas adimensionales de r , C_a , C_r , y C_s , respectivamente; y C_{bulk} es la concentración en volumen de A en los alrededores del gránulo de catalizador, en mol/cm^3 .

$$r' = \frac{r}{R} \quad (\text{Ec. 6})$$

$$C_a' = \frac{C_a}{C_{\text{bulk}}} \cdot r' \quad (\text{Ec. 7})$$

$$C_r' = \frac{C_r}{C_{\text{bulk}}} \cdot r' \quad (\text{Ec. 8})$$

$$C_s' = \frac{C_s}{C_{\text{bulk}}} \cdot r' \quad (\text{Ec. 9})$$

Después de simplificaciones, las Ec. 6-9 se reducen a las expresiones mostradas en las Ec. 10-12. La variable ϕ_i es el módulo de Thiele, que es una medida de la influencia relativa de la cinética al transporte en la tasa observada.

$$\frac{d^2 C_a'}{dr'^2} = \phi_1 C_a' - \phi_2 C_r' \quad (\text{Ec. 10})$$

$$\frac{d^2 C_r'}{dr'^2} = -\phi_1 C_a' + \phi_2 C_r' + \phi_3 C_r' - \phi_4 C_s' \quad (\text{Ec. 11})$$

$$\frac{d^2 C_s'}{dr'^2} = -\phi_3 C_r' + \phi_4 C_s' \quad (\text{Ec. 12})$$

Las Ec. 10-12 fueron resueltas con las condiciones de frontera que se indican en las Ec. 13-18.

$$r' = 0, C_a' = 0 \quad (\text{Ec. 13})$$

$$r' = 0, C_r' = 0 \quad (\text{Ec. 14})$$

$$r' = 0, C_s' = 0 \quad (\text{Ec. 15})$$

$$r' = 1, C_a' = 1 \quad (\text{Ec. 16})$$

$$r' = 1, C_r' = 0 \quad (\text{Ec. 17})$$

$$r' = 1, C_s' = 0 \quad (\text{Ec. 18})$$

Para evaluar el efecto de la PSD, las Ec. 19-22 definen los parámetros de selectividad, tasa neta de consumo de A, y tasa neta de producción de R y S, que se utilizarán para evaluar el rendimiento del catalizador. En estas ecuaciones, M_a , M_r , y M_s son las tasas netas de consumo o producción de A, R, y S, todas ellas en mol/s.

$$M_a = \int_0^R 4\pi r^2 (k_1 C_a - k_2 C_r) dr \quad (\text{Ec. 19})$$

$$M_r = \int_0^R 4\pi r^2 (k_1 C_a - k_2 C_r - k_3 C_r + k_4 C_s) dr \quad (\text{Ec. 20})$$

$$M_s = \int_0^R 4\pi r^2 (-k_3 C_r + k_4 C_s) dr \quad (\text{Ec. 21})$$

$$\text{Selectividad} = \frac{M_r}{M_a} \quad (\text{Ec. 22})$$

3.2. Efecto de la porosidad y de la distribución en el tamaño de los poros (PSD)

Las Ec. 23-24 definen la relación de la macro-porosidad (ϵ_m) a la micro-porosidad (ϵ_μ) así como su contribución a la porosidad total (ϵ). En la Ec. 23, n representa un parámetro que varía de 0 a 1 que permite la evaluación de diferentes PSD. La micro-porosidad se varió de 0.1 a 0.5 con incrementos de 0.1. Para cada valor de ϵ_μ , n varió de 0 a un valor máximo de manera que ϵ era menor que 0.8.

$$\epsilon_m = n \cdot \epsilon_\mu \quad (\text{Ec. 23})$$

$$\epsilon = \epsilon_m + \epsilon_\mu \quad (\text{Ec. 24})$$

A una temperatura fija (T) y peso molecular determinado (MW), las Ec. 25-26 se utilizan para calcular las difusividades de Knudsen de los macro ($D_{k,m}$) y micro ($D_{k,\mu}$)-poros, ambos en cm^2/s , utilizando los valores listados en la Tabla 1 para los radios de los micro (a_μ) y macro (a_m)-poros.

$$D_{k,m} = 9700 \cdot a_m \sqrt{\frac{T}{MW}} \quad (\text{Ec. 25})$$

$$D_{k,\mu} = 9700 \cdot a_\mu \sqrt{\frac{T}{MW}} \quad (\text{Ec. 26})$$

Con un valor fijo de difusividad (D_{AB}), las difusividades en los rango macro (\overline{D}_m) y micro (\overline{D}_μ) se calculan utilizando las Ec. 27-28. Luego, la difusividad efectiva se obtiene con la Ec. 29.

$$\frac{1}{\overline{D}_m} = \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{k,m}} \quad (\text{Ec. 27})$$

$$\frac{1}{\overline{D}_\mu} = \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{k,\mu}} \quad (\text{Ec. 28})$$

$$D_e = \epsilon_m^2 \overline{D}_m + \frac{\epsilon_\mu^2 (1+3\epsilon_m)}{1-\epsilon_m} \overline{D}_\mu \quad (\text{Ec. 29})$$

3.3. Aplicación de gránulos de catalizador no uniformes con gradiente de porosidad

La difusividad efectiva está relacionada con la porosidad del catalizador (Armatas, 2006; Cui et al., 1989; Mezedur et al., 2002). Para evaluar esta dependencia y sus efectos en la selectividad y los rendimientos de reacción, se utilizaron distribuciones creciente (D_e aumenta desde el núcleo del gránulo hasta la superficie), decreciente (D_e disminuye desde el núcleo del pellet hasta la superficie) y uniforme (perfiles mostrados en la Figura 2) en las Ec.s 10-12 y 19-22. En todos los casos, el área bajo la curva de D_e versus r' se ha mantenido constante e igual a D_{eb} , con $r'=0$ en el núcleo del pellet y $r'=1$ en la superficie. D_{eb} corresponde a la difusividad efectiva del caso base con parámetros listados en la Tabla 1.

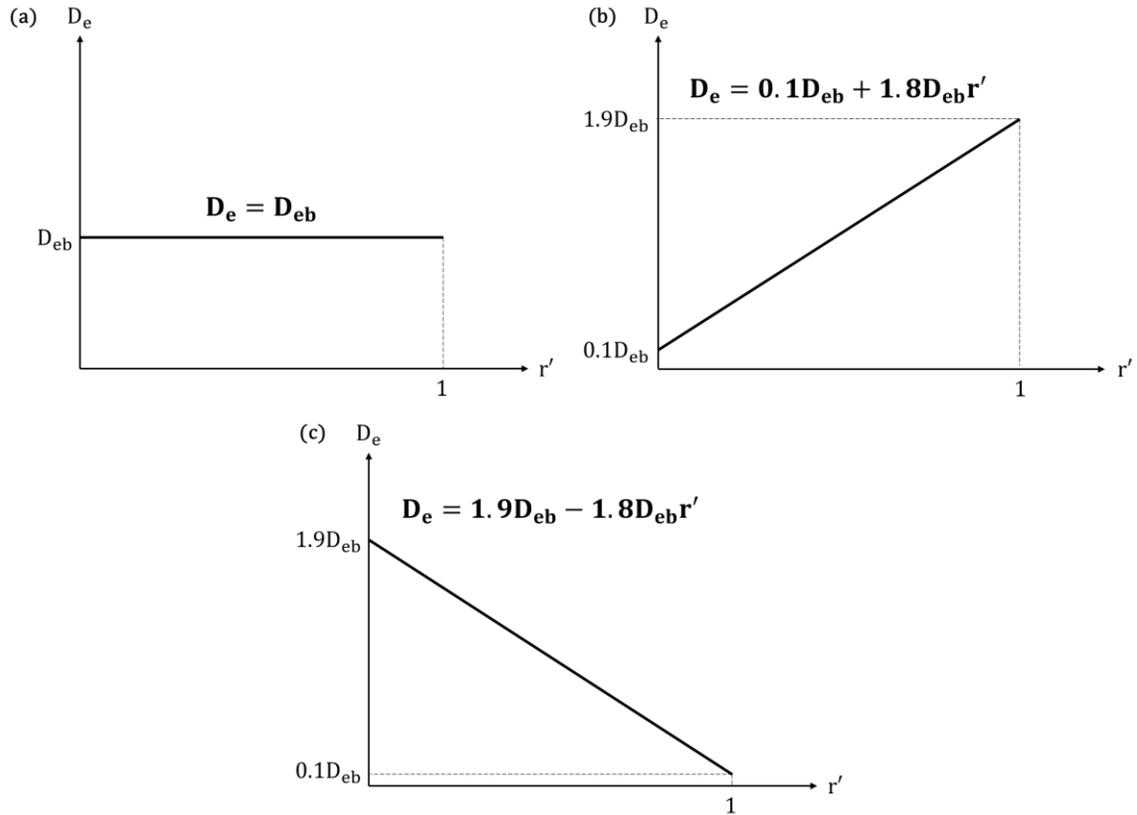


Figura 2. Distribución uniforme (a), creciente (b) y decreciente (c) de la porosidad (PSD) en el catalizador.

3.4. Efecto del tamaño del catalizador

La relación óptima de macro-porosidad a micro-porosidad identificada en la primera sección se utilizó para explorar el efecto del tamaño del pellet. Tomando como referencia el caso base de la Tabla 1, se implementaron variaciones del 50%, 150% y 200% con respecto al radio original del pellet. Al igual que en el caso anterior, los efectos de los diferentes perfiles de difusividad mostrados en la Figura 2 también se incluyeron en el análisis.

3.5. Parámetros utilizados en el modelo

La Tabla 1 muestra la lista completa de parámetros utilizados para realizar la simulación. En el estudio paramétrico, la porosidad varió a un valor máximo de 0.8 para la porosidad total y 0.6 para la micro-porosidad. Los valores para la difusividad en masa, los diámetros de los poros, el radio del pellet, la temperatura y el peso molecular fueron valores típicos para aplicaciones catalíticas industriales relevantes (Reid et al., 1987).

Tabla 1. Parámetros utilizados en el modelo.

Parámetro	Símbolo	Valor
Temperatura	T	500 K
Peso molecular	MW	30
Radio de los macro-poros	a_m	25×10^{-6} cm
Radio de los micro-poros	a_μ	1.5×10^{-7} cm
Radio del gránulo	R	2 cm
Difusividad del gas	D_{AB}	0.57 cm ² /s
Concentración de A en las cercanías del gránulo de catalizador	C_{bulk}	1×10^{-5} mol/cm ³
Constante de velocidad de reacción de la primera reacción directa en el caso base	k_{1b}	70 s ⁻¹
Constante de velocidad de reacción de la primera reacción reversible en el caso base	k_{2b}	70 s ⁻¹
Constante de velocidad de reacción de la segunda reacción directa en el caso base	k_{3b}	210 s ⁻¹
Constante de velocidad de reacción de la segunda reacción reversible en el caso base	k_{4b}	2.1 s ⁻¹
Radio de los macro-poros en el caso base	a_{mb}	25×10^{-6} cm
Radio de los micro-poros en el caso base	$a_{\mu b}$	1.5×10^{-7} cm
Macro-porosidad en el caso base	ϵ_{mb}	0.2
Micro-porosidad en el caso base	$\epsilon_{\mu b}$	0.5

4. Resultados

4.1. Efecto de la porosidad y de la distribución en el tamaño de los poros (PSD)

La Figura 3 muestra la variación en las tasas de producción y consumo de las especies A, R y S, así como la selectividad con respecto a la porosidad total de los pellets. En cada caso, se han utilizado valores fijos de microporosidades ($\epsilon_\mu = 0.1$ en la Figura 3a, 0.3 en la Figura 3b y 0.5 en la Figura 3c). La porosidad total varió en los rangos de $0.1-0.8$ para el caso con $\epsilon_\mu = 0.1$, $0.3-0.8$ para el caso con $\epsilon_\mu = 0.3$ y $0.5-0.8$ para el caso con $\epsilon_\mu = 0.5$, permitiendo así que la macro-porosidad aumentara hasta 0.8 en cada combinación. Los resultados muestran que con valores más grandes de micro-porosidad, la producción neta de R aumenta, pero también aumenta la producción del compuesto indeseable S. Como se muestra en las Figuras 3b y 3c, la producción neta de S se duplica y la selectividad cae de aproximadamente 0.9 a 0.5 cuando aumenta la micro-porosidad. Sin embargo, valores más altos de porosidad total y macro-porosidad aumentan los rendimientos del proceso y reducen la producción de la especie indeseable S. Esto se debe a la reducción de la resistencia general a la difusión intra-fase a medida que aumenta la macro-porosidad. Los resultados muestran que los valores más pequeños de ϵ_μ y los valores más grandes de ϵ_m aumentan las tasas generales de producción y consumo; pero esta tendencia no es totalmente beneficiosa ya que también causa una mayor producción del compuesto indeseable S.

En general, los resultados indican que, en el caso de una reacción en serie, la dependencia de la tasa de conversión general y la selectividad del proceso están en direcciones opuestas. Por lo tanto, el diseño o la selección de una estructura de catalizador adecuada para un reactor particular no es un asunto simple o intuitivo y requiere un proceso de optimización. El modelo general desarrollado en este estudio proporciona una herramienta robusta para encontrar las propiedades estructurales óptimas de los pellets de catalizador para cualquier reacción y proceso específicos.

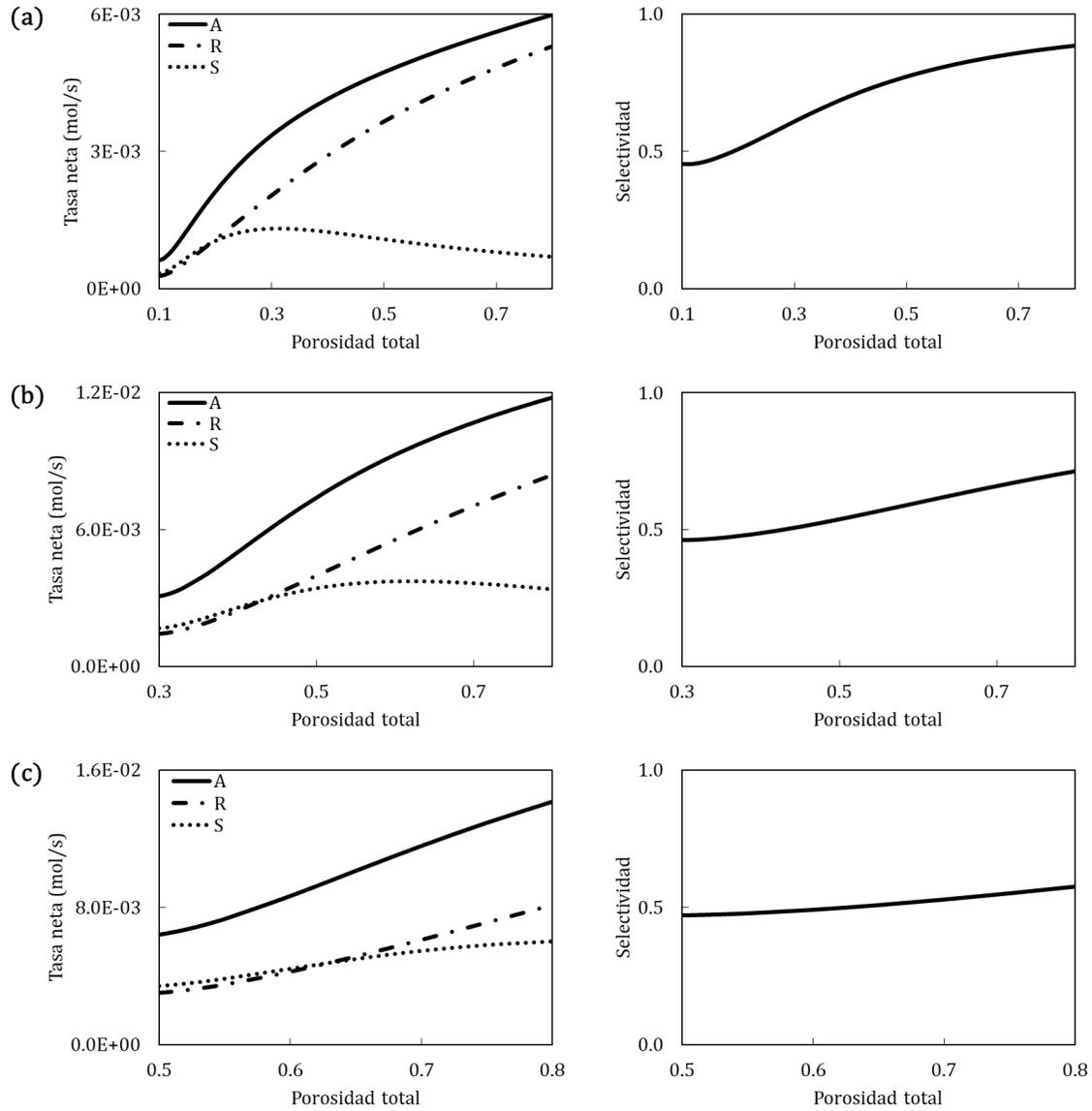


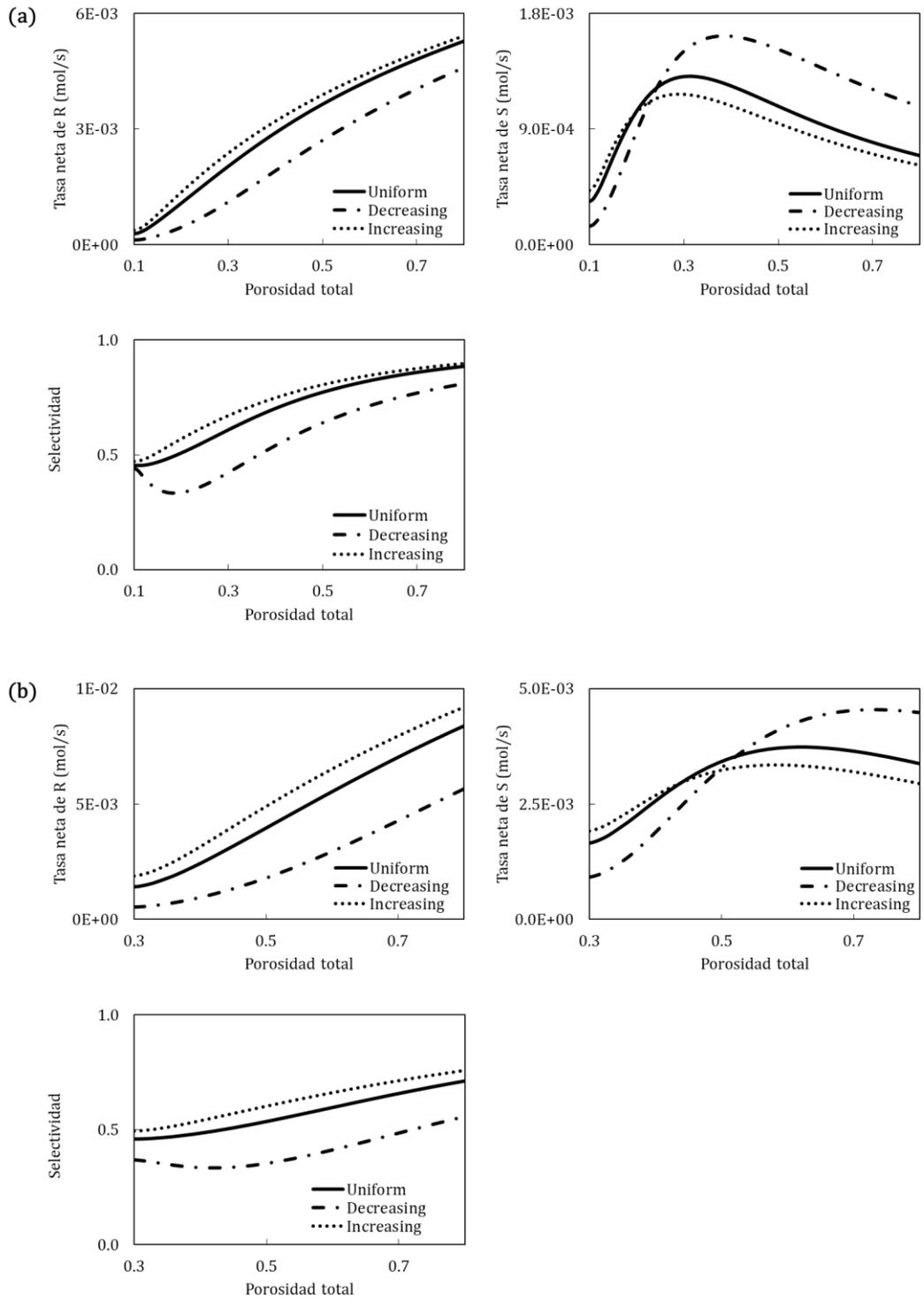
Figura 3. Efecto de la porosidad en las tasas netas de A, R y S y en la selectividad, incluyendo microporosidades de $\epsilon_\mu = 0.1$ (a), 0.3 (b) y 0.5 (c).

4.2. Efecto de la aplicación de gránulos de catalizador no uniformes con gradiente de porosidad

El efecto de la porosidad y el tamaño de los poros en el transporte de especies en medios porosos y, en particular, en la difusividad efectiva (D_e) está bien documentado (Gheorghiu & Coppens, 2004). Para utilizar este efecto, el modelo desarrollado en este estudio se empleó para analizar las ventajas potenciales de los pellets de catalizador con una PSD no uniforme en reacciones catalíticas en serie. Para explorar los méritos de esta idea, se compararon las configuraciones de D_e uniforme (Figura 2^a), creciente (Figura 2b) y decreciente (Figura 2c). Considerando la dependencia de D_e en la porosidad, cada uno de estos perfiles representa un gradiente de porosidad y PSD en el pellet. Cada caso se evaluó con valores fijos de micro-porosidad (ϵ_{μ} = 0.1 en la Figura 4^a, 0.3 en la Figura 4b y 0.5 en la Figura 4c), permitiendo así que la porosidad total aumente desde 0.1, 0.3 o 0.5 hasta un máximo de 0.8, respectivamente.

Los resultados de este estudio muestran que la distribución no uniforme con D_e aumentando desde el centro hasta la superficie del pellet proporciona una mejor tasa de producción de R y una mayor selectividad en comparación con las otras dos configuraciones. Este hallazgo es importante y potencialmente aplicable en casos donde la no uniformidad puede incorporarse en la preparación de los pellets de catalizador. El peor caso es donde D_e disminuye desde el centro hasta la superficie. Esta situación no es infrecuente y surge cuando la reacción catalítica está sujeta a coquización y obstrucción de poros debido a impurezas o productos sólidos indeseables que se adsorben en el catalizador (Solsvik & Jakobsen, 2011). Por lo general, estos procesos de desactivación reducen selectivamente la porosidad y el tamaño de los poros cerca de la superficie exterior de los pellets.

Los resultados también indican que el efecto de la no uniformidad en la distribución de poros dentro de los pellets es más pronunciado en valores grandes de micro-porosidad. A una micro-porosidad de 0.1, D_e no uniforme tiene el menor efecto en la producción del compuesto deseable R; el efecto se vuelve más pronunciado para valores más altos de micro-porosidad. La producción de R y la selectividad son mayores para el caso con D_e aumentando desde el núcleo del pellet hasta la superficie del catalizador, y más baja para D_e disminuyendo a lo largo del radio del pellet. A medida que la micro-porosidad aumenta a 0.3 (Figura 4b), el efecto de D_e no uniforme se vuelve más pronunciado. Por lo tanto, en catalizadores altamente microporosos, la no uniformidad puede utilizarse para mejorar el rendimiento. Sin embargo, como se muestra en la Figura 4, el inconveniente es que, en todos los casos, el aumento en la micro-porosidad acompaña la disminución de la selectividad. Esto se debe a la interacción no intuitiva y compleja de los efectos de la distribución de poros mientras se busca una configuración óptima de pellet. Por lo tanto, es necesario contar con un modelo integral, como el desarrollado aquí, como herramienta para encontrar propiedades estructurales adecuadas de los pellets de catalizador para un conjunto de reacciones dado.



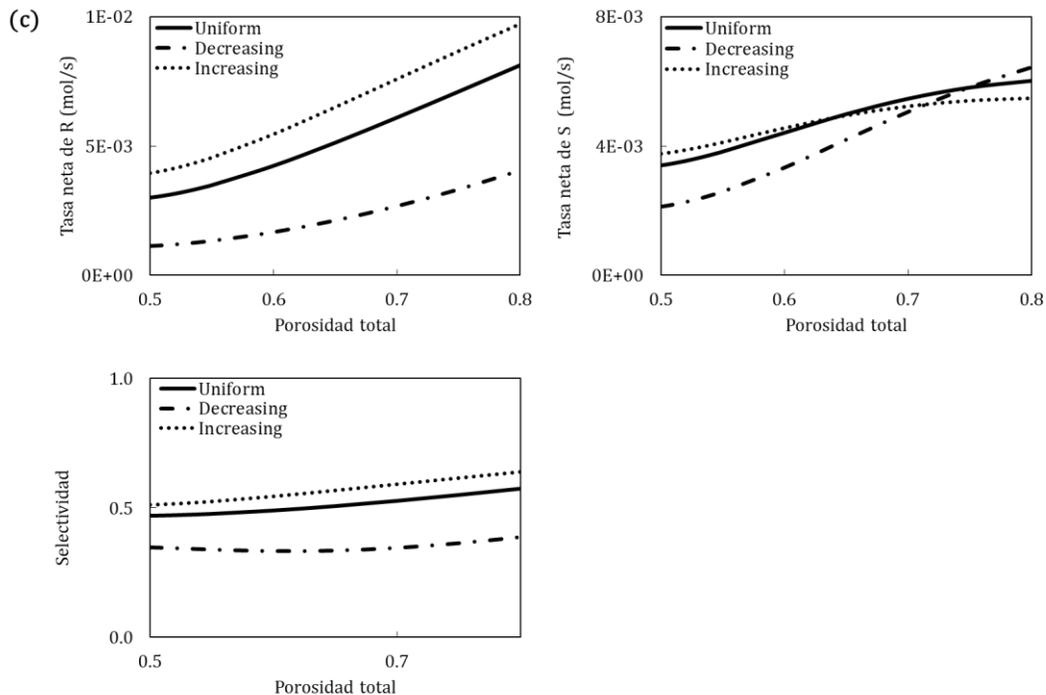


Figura 4. Efecto de los perfiles uniformes y no uniformes de D_e en la tasa de producción de R y S y selectividad utilizando microporosidades de $\epsilon_\mu=0.1$ (a), 0.3 (b) y 0.5 (c).

4.3. Efecto del tamaño del catalizador

Otra consideración importante en la selección de las características del catalizador es el tamaño del pellet. Para investigar el efecto del tamaño del pellet en el rendimiento en el caso de reacciones catalíticas en serie, se investigaron variaciones del 50%, 150% y 200% en el tamaño del pellet con respecto a los valores base dados en la Tabla 1. Esta evaluación se realizó utilizando el valor óptimo de $\epsilon_\mu = 0.1$ y considerando los perfiles uniformes (Figura 5a), decrecientes (Figura 5b) y crecientes (Figura 5c) de D_e . Según los resultados mostrados en la Figura 5, el radio del pellet más pequeño produjo la máxima producción de R y los valores de selectividad más altos. Por el contrario, aumentar el radio del pellet en un 200% disminuye la producción de R y la selectividad, incluso cayendo por debajo de la mitad de los valores obtenidos cuando el radio se redujo en un 50%. Los mejores resultados se obtuvieron cuando la porosidad total era de 0.8 ($\epsilon_\mu = 0.1$, $\epsilon_m = 0.7$). En general, el aumento de la resistencia difusional total al usar pellets más grandes tiene un efecto perjudicial en el rendimiento del catalizador en el caso de reacciones en serie bajo las condiciones estudiadas.

La tendencia observada en el efecto del tamaño del pellet para las reacciones en serie es particularmente importante y no intuitiva, considerando que la difusión puede ser beneficiosa y puede utilizarse para suprimir la formación de productos indeseables y mejorar la selectividad en algunas otras reacciones múltiples. Aunque un tamaño de pellet más pequeño ofrece un mejor rendimiento, existen limitaciones para reducir el tamaño del pellet en los reactores de lecho empacado debido a factores no relacionados con la cinética de la reacción. Algunos de estos factores incluyen el efecto del tamaño del pellet en la caída de presión, la atrición mecánica de los pellets en los reactores empacados y otras consideraciones más allá del alcance de este trabajo. Las tendencias de selectividad para el caso de D_e disminuyendo hacia la superficie son bastante diferentes de las demás (Figura 5b). Sin embargo, basándose en los resultados de

la sección anterior, este tipo de distribución no uniforme no es una buena elección para las reacciones en serie consideradas aquí.

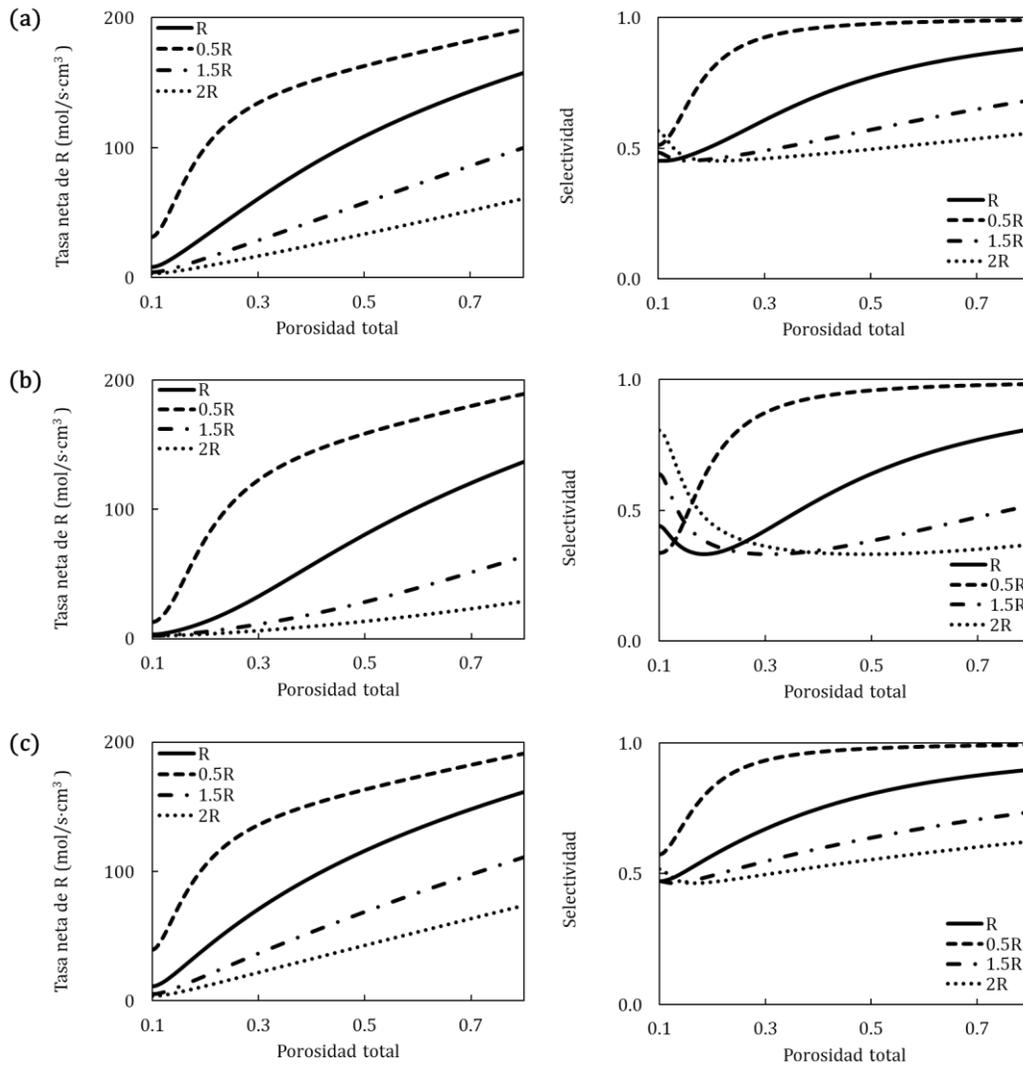


Figura 5. Efecto del tamaño del pellet en la tasa de producción de R y selectividad utilizando los perfiles uniformes (a), decrecientes (b) y crecientes (c) de D_e . Se consideraron variaciones del 50%, 150% y 200% con respecto al valor original de R en el análisis. La micro-porosidad se fijó en $\epsilon_\mu = 0.1$ en todos los casos.

5. Conclusiones

En sistemas reactivos para múltiples reacciones que producen productos tanto deseables como indeseables, dos factores determinan el rendimiento general del catalizador: la conversión y la selectividad. Estos factores de rendimiento son sensibles a las propiedades físicas de los pellets de catalizador porosos y la estructura de los poros. En este estudio se investigó el caso de múltiples reacciones en serie con el producto deseable generado en uno de los pasos intermedios, cubriendo un amplio rango de propiedades del catalizador. Los resultados muestran que cuando se varían las propiedades físicas, las tendencias de mejora en la conversión y en la selectividad a menudo van en direcciones opuestas. Esto indica que encontrar las propiedades óptimas del pellet de catalizador requiere un modelo de proceso detallado como herramienta y método esencial para determinar el equilibrio deseado entre la conversión y la selectividad. El modelo integral desarrollado en este estudio es robusto y útil para este proceso de optimización y para determinar los efectos del tamaño del pellet, la porosidad total y la distribución del tamaño de los poros entre los poros macro y micro en los pellets de catalizador para reacciones catalíticas en serie.

Referencias

- AlAsseel, A. K. A., Allgeier, A. M., Hargreaves, J. S. J., Kelly, G. J., Kirkwood, K., Lok, C. M., Schauermaun, S., Schmidt, S. R., & Sengupta, S. K. (2018). 1. Structure and performance of selective hydrogenation catalysts. In *Hydrogenation*. <https://doi.org/10.1515/9783110545210-001>
- Armatas, G. S. (2006). Determination of the effects of the pore size distribution and pore connectivity distribution on the pore tortuosity and diffusive transport in model porous networks. *Chemical Engineering Science*, *61*(14). <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.02.036>
- Beeckman, J. W., & Hegedus, L. L. (1991). Design of Monolith Catalysts for Power Plant NO_x Emission Control. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *30*(5). <https://doi.org/10.1021/ie00053a020>
- Carberry, J. J. (1962). The micro-macro effectiveness factor for the reversible catalytic reaction. In *AIChE Journal* (Vol. 8, Issue 4). <https://doi.org/10.1002/aic.690080428>
- Choi, M., Cho, H. S., Srivastava, R., Venkatesan, C., Choi, D. H., & Ryoo, R. (2006). Amphiphilic organosilane-directed synthesis of crystalline zeolite with tunable mesoporosity. *Nature Materials*, *5*(9). <https://doi.org/10.1038/nmat1705>
- Christensen, C. H., Johannsen, K., Schmidt, I., & Christensen, C. H. (2003). Catalytic Benzene Alkylation over Mesoporous Zeolite Single Crystals: Improving Activity and Selectivity with a New Family of Porous Materials. *Journal of the American Chemical Society*, *125*(44). <https://doi.org/10.1021/ja037063c>
- Coker, A. (2001). Modeling of chemical kinetics and reactor design. In *Technology*.
- Cui, C. L., Schweich, D., & Villermaux, J. (1989). Influence of pore diameter distribution on the determination of effective diffusivity in porous particles. *Chemical Engineering and Processing*, *26*(2). [https://doi.org/10.1016/0255-2701\(89\)90004-4](https://doi.org/10.1016/0255-2701(89)90004-4)
- Doğfu, T. (1998). Diffusion and reaction in catalyst pellets with bidisperse pore size distribution. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *37*(6). <https://doi.org/10.1021/ie970613t>
- Doğu, G., & Doğu, T. (1980). A General criterion to test the importance of diffusion limitations in bidisperse porous catalysts. *AIChE Journal*, *26*(2). <https://doi.org/10.1002/aic.690260212>
- Fogler, H. S. (2006). Elements of Reaction Engineering. In *Bioprocess Engineering*.
- Fu, P. P., & Harvey, R. G. (1978). Dehydrogenation of Polycyclic Hydroaromatic Compounds. *Chemical Reviews*, *78*(4). <https://doi.org/10.1021/cr60314a001>
- Gheorghiu, S., & Coppens, M. O. (2004). Optimal Bimodal Pore Networks for Heterogeneous Catalysis. *AIChE Journal*, *50*(4). <https://doi.org/10.1002/aic.10076>
- Groen, J. C., Zhu, W., Brouwer, S., Huynink, S. J., Kapteijn, F., Moulijn, J. A., & Pérez-Ramírez, J. (2007). Direct demonstration of enhanced diffusion in mesoporous ZSM-5 zeolite obtained via controlled desilication. *Journal of the American Chemical Society*, *129*(2). <https://doi.org/10.1021/ja065737o>
- Hegedus, L. L. (1980). Catalyst Pore Structures by Constrained Nonlinear Optimization. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, *19*(4). <https://doi.org/10.1021/i360076a010>
- Helfferich, F. G. (2004). Kinetics of multistep reactions, 2nd edition: Preface. In *Comprehensive Chemical Kinetics* (Vol. 40).
- Kiperman, S. L. (1986). Some problems of chemical kinetics in heterogeneous hydrogenation catalysis. *Studies in Surface Science and Catalysis*, *27*(C). [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)65347-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)65347-1)
- Krishna, R., & Wesselingh, J. A. (1997). The Maxwell-Stefan approach to mass transfer. *Chemical Engineering Science*, *52*(6). [https://doi.org/10.1016/s0009-2509\(96\)00458-7](https://doi.org/10.1016/s0009-2509(96)00458-7)
- Kulkarni, B. D., Jayaraman, V. K., & Doraiswamy, L. K. (1981). Effectiveness factors in bidispersed catalysts: the general nth order case. *Chemical Engineering Science*, *36*(5). [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(81\)85050-6](https://doi.org/10.1016/0009-2509(81)85050-6)

- Loewenberg, M. (1994). Diffusion-controlled, heterogeneous reaction in a material with a bimodal poresize distribution. *The Journal of Chemical Physics*, *100*(10). <https://doi.org/10.1063/1.466851>
- Marquardt, W. (1996). Applied Mathematics and Modeling for Chemical Engineers., R. G. RICE, D. D. DO, John Wiley, Chichester 1995, 706 Seiten, viele Formeln u. Tab., £ 22.95, ISBN 0-471-11156-2. *Chemie Ingenieur Technik*, *68*(6). <https://doi.org/10.1002/cite.330680619>
- Martínez, V. A. C., & Shadman, F. (2020). Improving the Performance of Fixed-Bed Catalytic Reactors by Innovative Catalyst Distribution. *Journal of Applied Mathematics and Physics*, *08*(04). <https://doi.org/10.4236/jamp.2020.84052>
- Martínez, V., & Shadman, F. (2022). Non-uniform catalyst distribution in fixed-bed reactors to improve dehydrogenation processes. *Chemical Engineering Journal Advances*, *10*, 100254. <https://doi.org/10.1016/J.CEJA.2022.100254>
- Mezedur, M. M., Kaviani, M., & Moore, W. (2002). Effect of pore structure, randomness and size on effective mass diffusivity. *AIChE Journal*, *48*(1). <https://doi.org/10.1002/aic.690480104>
- Murzin, D. Y. (2015). Chemical Reaction Technology. In *Chemical Reaction Technology*. <https://doi.org/10.1515/9783110336443>
- Newson, E. (1975). Catalyst Deactivation Due to Pore-Plugging by Reaction Products. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, *14*(1). <https://doi.org/10.1021/i260053a005>
- Örs, N., & Doğu, T. (1979). Effectiveness of bidisperse catalysts. *AIChE Journal*, *25*(4). <https://doi.org/10.1002/aic.690250422>
- Pereira, C. J., Kubsh, J. E., & Hegedus, L. L. (1988). Computer-aided design of catalytic monoliths for automobile emission control. *Chemical Engineering Science*, *43*(8). [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(88\)87088-X](https://doi.org/10.1016/0009-2509(88)87088-X)
- Petkovich, N. D., & Stein, A. (2013). Controlling macro- and mesostructures with hierarchical porosity through combined hard and soft templating. *Chemical Society Reviews*, *42*(9). <https://doi.org/10.1039/c2cs35308c>
- Ponec, V. (1995). *Catalysis by Metals and Alloys*. Elsevier.
- Ponec, V., & Bond, G. (1995). Catalysis by Metals and Alloys. In *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 95, Issue 2). <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1532>
- Rao, S. M., & Coppens, M. O. (2012). Increasing robustness against deactivation of nanoporous catalysts by introducing an optimized hierarchical pore network-Application to hydrodemetalation. *Chemical Engineering Science*, *83*. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.11.044>
- Reid, R. C., Prausnitz, J. M., & Poling, B. E. (1987). The properties of gases & liquids: 4th Edition. In *McGraw-Hill Book Company, New York, NY*.
- Shimada, H., Kurita, M., Sato, T., Yoshimura, Y., Kawakami, T., Yoshitomi, S., & Nishijima, A. (1984). Effects of pore size distribution on the catalytic performance for coal liquefaction. I. The activity and selectivity of the catalyst. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, *57*(7). <https://doi.org/10.1246/bcsj.57.2000>
- Solsvik, J., & Jakobsen, H. A. (2011). Modeling of multicomponent mass diffusion in porous spherical pellets: Application to steam methane reforming and methanol synthesis. *Chemical Engineering Science*, *66*(9). <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.01.060>
- Speight, J. G. (2006). The Chemistry and Technology of Petroleum. In *The Chemistry and Technology of Petroleum*. <https://doi.org/10.1201/9781420008388>
- Speight, J. G. (2019). Handbook of industrial hydrocarbon processes. In *Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes*. <https://doi.org/10.1016/C2015-0-06314-6>
- Sun, J. H., Shan, Z., Maschmeyer, T., & Coppens, M. O. (2003). Synthesis of bimodal nanostructured silicas with independently controlled small and large mesopore sizes. *Langmuir*, *19*(20). <https://doi.org/10.1021/la0351156>

- Triantafillidis, C., Elsaesser, M. S., & Hüsing, N. (2013). Chemical phase separation strategies towards silica monoliths with hierarchical porosity. *Chemical Society Reviews*, 42(9). <https://doi.org/10.1039/c3cs35345a>
- Van Donk, S., Janssen, A. H., Bitter, J. H., & De Jong, K. P. (2003). Generation, characterization, and impact of mesopores in zeolite catalysts. In *Catalysis Reviews - Science and Engineering* (Vol. 45, Issue 2). <https://doi.org/10.1081/CR-120023908>
- Vora, B. V. (2012). Development of dehydrogenation catalysts and processes. *Topics in Catalysis*, 55(19–20). <https://doi.org/10.1007/s11244-012-9917-9>
- Wang, G., & Coppens, M. O. (2008). Calculation of the optimal macropore size in nanoporous catalysts and its application to DeNO_x catalysis. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47(11). <https://doi.org/10.1021/ie071550+>
- Wang, G., & Coppens, M. O. (2010). Rational design of hierarchically structured porous catalysts for autothermal reforming of methane. *Chemical Engineering Science*, 65(7). <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.09.079>
- Wang, G., Johannessen, E., Kleijn, C. R., de Leeuw, S. W., & Coppens, M. O. (2007). Optimizing transport in nanostructured catalysts: A computational study. *Chemical Engineering Science*, 62(18–20). <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.01.046>
- Wang, J., Groen, J. C., Yue, W., Zhou, W., & Coppens, M. O. (2007). Single-template synthesis of zeolite ZSM-5 composites with tunable mesoporosity. *Chemical Communications*, 44. <https://doi.org/10.1039/b708822a>
- Yao, J., Huang, Y., & Wang, H. (2010). Controlling zeolite structures and morphologies using polymer networks. *Journal of Materials Chemistry*, 20(44). <https://doi.org/10.1039/c0jm01003k>
- Ye, G., Duan, X., Zhu, K., Zhou, X., Coppens, M. O., & Yuan, W. (2015). Optimizing spatial pore-size and porosity distributions of adsorbents for enhanced adsorption and desorption performance. *Chemical Engineering Science*, 132. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.04.024>
- Zhu, L. T., Ma, W. Y., & Luo, Z. H. (2018). Influence of distributed pore size and porosity on MTO catalyst particle performance: Modeling and simulation. *Chemical Engineering Research and Design*, 137. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.07.005>