

DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD LINEAL EN EL INTERIOR DE LOS CANALES DE UN AGITADOR MONOLÍTICO USADO COMO CATALIZADOR EN LA HIDROGENACIÓN DE ACEITE VEGETAL

Jhon F. Sánchez M., Gabriela M. Tonetto, Daniel E. Damiani

*Planta Piloto de Ingeniería Química PLAPIQUI-UNS-CONICET
Camino La Carrindanga km 7, CC 717, CP 8000, Bahía Blanca, Argentina. e-mail:
ddamiani@plapiqui.edu.ar*

RESUMEN

La hidrogenación de aceites es el proceso de modificación de aceites comestibles más difundido. Éste se utiliza para aumentar la temperatura de fusión e intensificar la resistencia a la oxidación. Este proceso se lleva a cabo industrialmente desde hace casi un centenar de años. Sin embargo está lejos de ser un problema totalmente resuelto. Un enfoque que todavía es incipiente en esta industria es la aplicación de sistemas catalíticos estructurados, el cual permitiría eliminar la etapa de filtración.

Los soportes estructurados son estructuras rígidas tridimensionales (cerámico o metálico) con canales que aseguran el paso de los fluidos con bajas pérdidas de carga y que exponen una gran superficie lateral sobre la que se puede adherir una delgada capa de catalizador [1,2].

Se estudió la reacción de hidrogenación de aceite de girasol en un reactor semibatch equipado con agitador monolítico. Es preciso que el hidrógeno y el aceite vegetal alcancen la superficie del catalizador (cuya fase activa es paladio). Para analizar las condiciones de transferencia de masa (a través del número de Sherwood) [3] es necesario conocer la velocidad del fluido en el interior de los canales (u). Ésta se puede determinar conociendo las propiedades del fluido (μ , ρ) y las características geométricas de los canales (longitud y diámetro hidráulico: L y d_h) a partir de la siguiente ecuación [4]:

$$u = \frac{\Delta P d_h^2}{28,46 \mu L} \left(1 + 0,0445 \text{Re} \frac{d_h}{L} \right)^{-0,5} \quad (1)$$

donde Re es el número de Reynolds y ΔP es la caída de presión a través de los canales, la cual se puede determinar a partir de mediciones experimentales del torque en el agitador.

El cálculo de la velocidad también nos permitirá establecer si se presenta flujo de Taylor en los canales del monolito. En ese caso, la pared de los canales es cubierta por un delgado film de aceite y el hidrógeno es transportado eficientemente a través de esta película permitiendo altas velocidades de transferencia de masa.

Palabras Claves: catalizador monolítico, velocidad lineal, hidrogenación, aceite vegetales.

1. INTRODUCCIÓN

Frecuentemente es necesario poner en contacto un reactivo en fase líquida con un catalizador sólido. En general, el catalizador se utiliza en la forma de un polvo fino suspendido en el líquido para maximizar el área de contacto y minimizar la difusión intrapartícula. Sin embargo, existen varios problemas asociados con el manejo de catalizadores en polvo: separación, atrición, erosión de los equipos, etc. También es complejo escalar la hidrodinámica de las suspensiones, lo que puede conducir a problemas como suspensión incompleta de las partículas y distribución no uniforme del catalizador.

Una solución es fijar el catalizador al agitador. Turek y Winter [5] usaron un reactor con una cesta giratoria para estudiar una reacción gas-líquido pero fallaron en obtener el flujo necesario a través del catalizador empacado, debido a la alta resistencia al flujo.

Una posible solución es utilizar sustratos monolíticos como soporte estructural del catalizador. Para idénticas áreas superficiales, la resistencia al flujo para un monolito con celdas de área transversal cuadrada es un orden de magnitud menor que en el caso de un lecho empacado de partículas esféricas [6].

Nuestro grupo de investigación estudia esta problemática en el marco de la hidrogenación de aceites vegetales. Esta reacción constituye el proceso de modificación de aceites comestibles más difundido industrialmente. Se utiliza para aumentar la temperatura de fusión e intensificar la resistencia a la oxidación. La aplicación de sistemas catalíticos estructurados a esta reacción permitiría eliminar la etapa de filtración, reduciendo costos y permitiendo una utilización más eficiente del catalizador.

Los soportes estructurados son estructuras rígidas tridimensionales (cerámico o metálico) con canales que aseguran el paso de los fluidos con bajas pérdidas de carga y que exponen una gran superficie lateral sobre la que se puede adherir una delgada capa de catalizador [1,2].

La reacción de hidrogenación se lleva a cabo en un sistema trifásico: es preciso que el hidrógeno (gas) y el aceite (líquido) alcancen la superficie del catalizador (sólido). En un sistema de estas características, los fenómenos de transferencia de masa son substanciales. Estos pueden ser analizados a través del número de Sherwood [3], para lo cual es necesario conocer la velocidad del fluido en el interior de los canales.

En el presente trabajo, la velocidad de fluido a través de los canales del monolito se predice a partir de mediciones experimentales del torque y la velocidad de agitación

2. EXPERIMENTAL

2.1. Agitador monolítico

Las mediciones se realizaron en un reactor de 600 cm³ y diámetro interno de 64 mm (Parr 452 HC3), el cual puede ser equipado con el agitador monolítico como se muestra en la Figura 1. Los monolitos se obtuvieron de un convertidor catalítico comercial, con sustrato de cordierita y una estructura tipo *honeycomb* de 400 cpsi. Los agitadores monolíticos fueron preparados en

forma de cilindros de 14 mm de diámetro y 15 mm de altura, y se acoplaron al eje del agitador por medio de un soporte como se detalla en las Figuras 1B y 2. En todos los ensayos se utilizó aceite de girasol comercial. La velocidad de rotación del agitador estuvo en el rango 100-1400 rpm.

El agitador es impulsado (sin reducción) por un motor de corriente continua de 0.25 HP (marca Bodine electric Co). El motor está conectado a un controlador (Parr 4842). El torque pueden ser calculado a partir de la medición de la corriente y el voltaje, para lo cual se utilizaron dos multímetros digitales BAW DT838 con resolución 10mA (precisión $\pm 0,5\%$ ± 2 dig) y 1V ($\pm 2\%$ ± 2 dig). La velocidad de agitación se midió utilizando un tacómetro digital óptico marca Schwyz SC114 (con intervalo de agitación: 2.5-99999rpm, resolución: 0.1 rpm en 2.5-999.9 rpm y 1 rpm en 1000 rpm). Se llevaron a cabo tres tipos de ensayos:

- (1) monolito abierto: modo de operación normal
- (2) monolito cerrado, el área frontal del monolito se rellenó con un sellador de silicona.
- (3) tubo abierto: el monolito fue reemplazado por un tubo vacío de las mismas dimensiones.

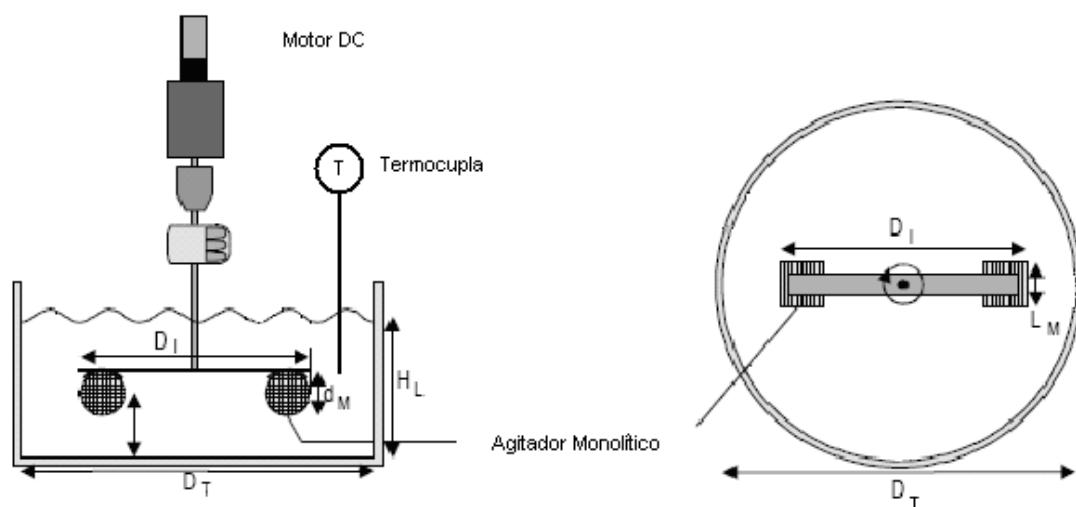


Figura 1 Configuración del reactor con agitador catalítico



Figura 2 Detalle del soporte que acopla los agitadores monolíticos al eje del agitador.

3. TEORÍA

3.1. Flujo dentro de los monolitos

La velocidad media en los canales de sección transversal cuadrada puede ser aproximada por la ecuación (1) [4]. La dependencia con respecto a la longitud se asume igual a la correspondiente a canales cilíndricos, la cual se obtiene del trabajo de Shah y London [7].

$$u = \frac{\Delta P d_h^2}{28,46 \mu L} \left(1 + 0,0445 \operatorname{Re} \frac{d_h}{L} \right)^{-0,5} \quad (1)$$

En el presente caso, el factor de corrección para los efectos de entrada es siempre cercano a uno. Si se desprecian estos efectos, la ecuación (1) puede expresarse de forma similar a la ley de Darcy:

$$u_{\text{sup}} = \frac{B \Delta P}{\mu L} \quad (2)$$

$$B = \frac{A_{\text{open}} d_h}{28.46} \quad (3)$$

Siendo d_h el diámetro hidráulico y A_{open} el área frontal abierta calculada como:

$$A_{\text{open}} = n_t (d_{ch} - \delta_w - 2\delta_c)^2 - (4 - \pi)R^2 \quad (4)$$

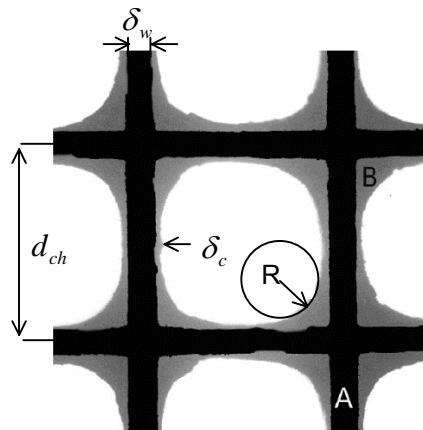


Figura 3 Características geométricas de los canales del agitador monolítico. A: sustrato, B: catalizador. Los valores de los parámetros se detallan en Tabla 1.

Tabla 1 Parámetros geométricos del monolito y del recubrimiento catalítico.

R (m)	0,0001
δ_w (m)	0,000165
δ_c (m)	0,00000988
d_{ch} (m)	0,00127
n_t (celdas)	97
L (m)	0,016

3.2. Flujo a través del agitador

Se asume:

- Las dimensiones de los monolitos utilizados como agitador (D_M) son pequeñas comparadas con el diámetro del agitador (D_I).
- La velocidad del monolito relativa a las del líquido que lo rodea no varía con el tiempo.
- La formación de remolinos en el líquido es insignificante.
- Las paletas del agitador están alejadas de las paredes del reactor.

Algunas de estas afirmaciones no son realistas, sino que presentan una situación idealizada de la situación, en la cual el monolito se mueve a través del fluido. Este es un primer modelo para establecer las relaciones fundamentales y sirve de punto de partida para un futuro modelo más refinado.

El movimiento relativo entre el monolito y el líquido que lo rodea origina una diferencia de presión a través del agitador, la que es proporcional a ρU^2 para una paleta impermeable, donde

U es la velocidad en el extremo de la paleta. Si la paleta es permeable, una fracción del líquido pasará a través de ella y la diferencia de presión será menor. El flujo a través de la paleta del agitador (monolito en nuestro caso) origina una caída de presión debido a la fricción, que es proporcional a $\alpha UL\mu/B$ (de ecuación 2) donde es α la fracción de líquido que pasa a través de la paleta. Fijando esas dos diferencias de presiones iguales, cuando α es cercana a cero (paleta impermeable) conduce al número de Reynolds:

$$\alpha = \frac{\left(\frac{B}{L}\right)\rho U}{\mu} \quad (5)$$

La ecuación (5) se puede escribir como:

$$\alpha = C\Phi \text{Re}_l \quad (6)$$

con

$$\Phi = \frac{D_1 - D_M}{D_1} \frac{B}{LD_1} \quad \text{Re}_l = \frac{ND_1^2 \rho}{\mu}$$

Donde ϕ es una función de la geometría del agitador. Al aproximarse Re_l a cero, α tiende a cero, y el monolito se comporta como una paleta impermeable. Para velocidades de rotación lentas (α pequeño), se puede esperar que α sea proporcionalmente lineal con Re_l . Cuando α aumenta, el incremento de presión no es tan grande y la ecuación (6) debe modificarse.

La velocidad a través de los monolitos se puede estimar a partir de la ecuación (2) una vez determinada la diferencia de presión. Ésta puede estimarse a partir de la medida del torque, después de restar la contribución del agitador no asociada con el flujo a través de los monolitos, según la ecuación (7):

$$\Delta P = \frac{M_{open} - M_{tube}}{(D_1 - D_M) \frac{\pi}{4} D_M^2} \quad (7)$$

La fracción de líquido barrido que pasa a través de los monolitos es aproximadamente:

$$\alpha = \frac{\left(\frac{B}{L} \frac{\Delta P}{\mu}\right)}{\pi(D_1 - D_M)N} \quad (8)$$

4. RESULTADOS

La Figura 4 muestra el torque como una función de la velocidad del agitador a dos temperaturas: 25°C y 100°C. Ésta última fue seleccionada porque es la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción cuando se trabaja con un catalizador monolítico con metal activo paladio. Modificar la temperatura provee una forma conveniente de variar la viscosidad ($5.02 \cdot 10^{-2}$ Pa.s a 25°C y $6.55 \cdot 10^{-3}$ Pa.s a 100°C). El gráfico para el monolito abierto cae entre el monolito cerrado y el tubo, probando que el líquido fluye a través de los canales del monolito. Comparado con el tubo vacío, se genera una diferencia de presión que origina el flujo. Cuando se compara con el monolito cerrado (medición solo realizada a 100°C), la resistencia total del agitador se reduce debido al flujo que pasa por el monolito. La temperatura afecta a la viscosidad, se puede ver claramente como disminuye el torque al disminuir la viscosidad.

Las velocidades lineales resultante a las dos temperaturas se muestran en la Figura 5. De acuerdo con lo antes mencionado, se observa que el flujo a través de los canales del monolito se ve favorecido con el aumento de temperatura (mayor relación ρ/μ). Cuando se calcula el Reynolds dentro de los canales del monolito, se encuentra que el flujo es laminar, aún para altas velocidades de agitación. En el caso más extremo, para 100°C con una velocidad lineal de 0.7m/s, se tiene $Re = 120$.

Fue reportado [8] que un flujo de régimen laminar dentro de los canales es condición necesaria para la presencia de flujo de Taylor. En ese caso, la pared de los canales es cubierta por un delgado film de aceite y el hidrógeno es transportado eficientemente a través de esta película permitiendo altas velocidades de transferencia de masa. Se están desarrollando trabajos en nuestro laboratorio a fin de determinar si se verifica este tipo de flujo en el sistema de trabajo, y en qué condiciones se lo puede promover.

Los valores de α como función del Re en el agitador se presentan en la Figura 6, para las mediciones correspondientes a 100°C. Para pequeños valores de α se espera una relación lineal entre α y el Re, de acuerdo con la ecuación 6. Pero esta ecuación no es válida para altos valores de α . Físicamente, α se vuelve mayor cuando menos líquido se desvía alrededor del agitador y el incremento de presión dinámica es menor que predicha por el modelo. También, como la velocidad del agitador es alta, se induce un remolino y la velocidad relativa entre el agitador y el líquido circundante, se reduce. En la Figura 6 se observa que una línea recta a través del origen no provee un buen ajuste. Moulijn y col. [3] sugieren que la expresión para la diferencia de presión a través del agitador se modifica por el factor $(1-\alpha)$, esto es la fracción desviada por el agitador. De esta forma, la expresión para α es:

$$\alpha = \frac{C\Phi Re_l}{1 + C\Phi Re_l} \quad (9)$$

Para el sistema estudiado en este trabajo, a 100°C se encontró un valor para la constante C de 0.91. Esta curva de ajuste, se grafica en la Figura 6 con líneas de punto.

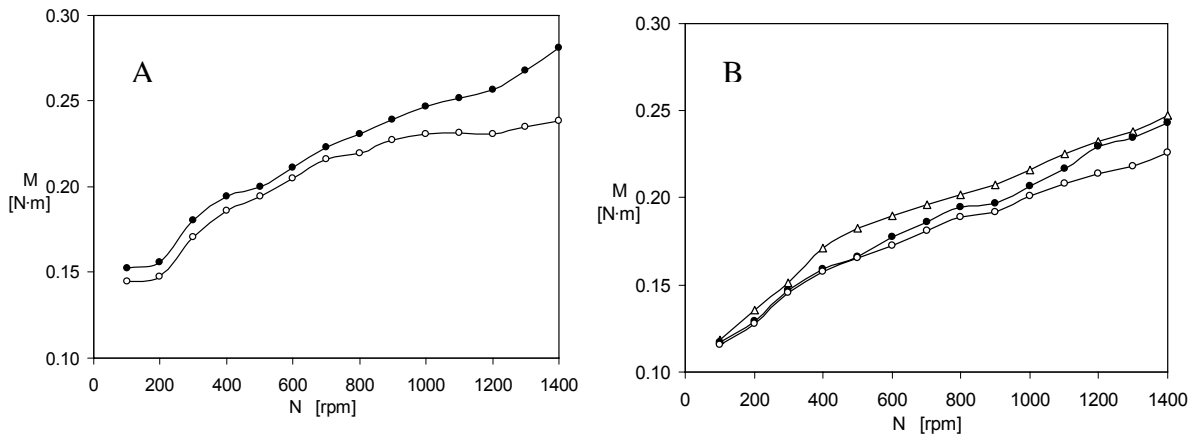


Figura 4 Torque vs. Velocidad de agitación para monolito abierto (o), cerrado (Δ) y tubo vacío (\bullet). A. 25°C, B. 100°C.

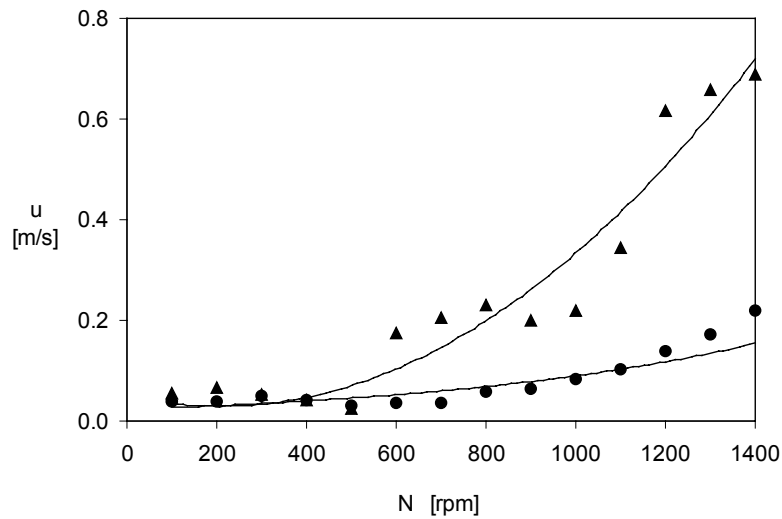


Figura 5 Velocidad lineal dentro de los canales del monolito como función de la velocidad de agitación. (\bullet)25°C, (\blacktriangle)100°C.

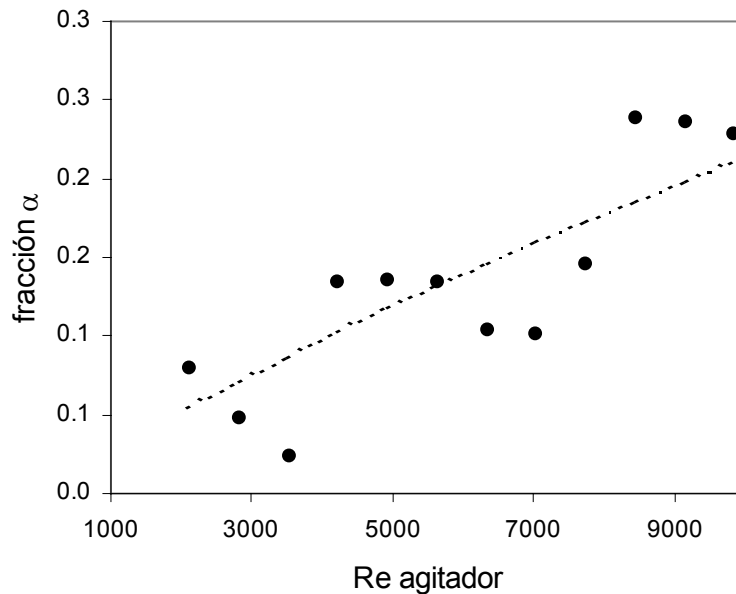


Figura 6 Fracción de líquido que pasa a través del agitador monolítico α , como función del número de Reynolds del agitador, a 100°C.

3. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se demostró que un agitador monolítico muestra un buen desempeño con un líquido de viscosidad media como el aceite de girasol.

La velocidad del flujo a través de los canales del monolito se predijo a partir de mediciones experimentales del torque y la velocidad de agitación y la aplicación de un modelo sencillo, lo que permitió encontrar que el flujo sigue un régimen laminar, aún a altas velocidades de agitación.

Nomenclatura:

n_t = número de canales presentes en un monolito

A_{open} = área frontal abierta (m^2)

B = Coeficiente de permeabilidad del monolito (m^2)

d_h = diámetro hidráulico (m)

D_M = diámetro del agitador monolítico (m)

D_I = diámetro del agitador (m)

D_T = diámetro del reactor (m)

L = longitud del canal en el monolito (m)

M = torque (N·m)

N = velocidad de agitación (s^{-1})

P_o = potencia de agitación (W)

P = presión (Pa)

u = velocidad lineal dentro de los canales del monolito (m/s)

u_{sup} = velocidad superficial a través del agitador monolítico (m/s)

Letras griegas

μ = viscosidad (Pa·s)

ρ = densidad (kg/m^3)

4. REFERENCIAS

- [1] V. Tomašić, F. Jović, State-of-art in the monolithic catalysts/reactors, *App. Cat. A*, **311**, 112, 2006.
- [2] A. Cybulski, J. Moulijn, Monoliths in Heterogeneous Catalysis, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **36**, 179, 1994.
- [3] R. Edvinsson, J. Houterman, T. Vergunst, E. Grolman, J. Moulijn, Novel monolithic stirred reactor, *AIChE Journal*, **44**, 2459, 1998.
- [4] R. Perry, D. Green, Perry's Chemical Engineers' Handbook, McGraw-Hill (7th Edition), 1997
- [5] F. Turek, H. Winter, Effectiveness Factor in a Three-Phase Spinning Basket Reactor: Hydrogenation of Butynediol, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 1546, 1990.
- [6] J. Coulson, J. Richardosn, Chemical Engineering, Vol. 2, Pergamon, Oxford, 1985.
- [7] R. Shah, A. London, "Laminar Flow Forced Convection Heat Transfer and Flow Friction in Straight and Curved Ducts-A Summary of Analytical Solutions" Tech. Rep. No. 75, Stanford Univ., Palo Alto, CA, 1971.
- [8] S. Irandoust, B. Andersson, Liquid Film in Taylor Flow through a Capillary, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 1684, 1989

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional del Sur (UNS) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el soporte financiero.