





# Estimación del factor de efectividad en estructuras catalíticas generadas a partir de impresión 3D

## Estimation of the Effectiveness Factor in 3D-Printed Catalytic Structures

Taulamet, María J.<sup>2,\*</sup> , García Colli, Germán <sup>1</sup>, Keegan, Sergio D.<sup>1</sup>, Mariani, Néstor J.<sup>2</sup> 

<sup>1</sup> Universidad Nacional de La Plata, Argentina

<sup>2</sup> Universidad Nacional de La Plata, Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina

\* [mariajose.taulamet@ing.unlp.edu.ar](mailto:mariajose.taulamet@ing.unlp.edu.ar)

### Resumen

Se propone evaluar el proceso de difusión-reacción en distintas estructuras generadas a partir de impresión 3D, cuya utilización se ha incrementado notablemente en los últimos años en el campo de los reactores catalíticos. Se analizaron distintas expresiones cinéticas. A partir de los resultados alcanzados se pudo identificar el impacto de las diferentes estructuras sobre el factor de efectividad de acuerdo con la zona de trabajo (variación del módulo de Thiele), así como también el efecto de la expresión cinética utilizada. Asimismo, se analizaron alternativas 1D que permiten estimar el factor de efectividad de una forma simplificada, conservando un buen nivel de precisión.

**Palabras clave:** impresión 3D; velocidad de reacción efectiva; reacción-difusión; modelos 1D; descomposición de amoníaco.

### Abstract

The diffusion–reaction process in different structures generated by 3D printing is evaluated. The use of such structures has increased significantly in recent years in the field of catalytic reactors. Different kinetic expressions were analyzed. Based on the results obtained, the impact of the various structures on the effectiveness factor was identified according to the operating regime (variation of the Thiele modulus), as well as the effect of the kinetic expression employed. In addition, 1D alternatives were examined that allow the effectiveness factor to be estimated in a simplified manner while maintaining a good level of accuracy.

**Keywords:** 3D printing; effective reaction rate; reaction–diffusion; 1D models; ammonia decomposition.



## 1. INTRODUCCIÓN

La utilización de la tecnología de impresión 3D se ha incrementado notablemente en el campo de los reactores catalíticos. Se dispone de distintos procedimientos para generar las estructuras 3D que actúan como reactores (Mastroianni et al., 2024) lo que, sumado a la posibilidad de emplear diferentes tipos de materiales en la impresión, ha ampliado el campo de aplicación de esta tecnología. Dentro de los procesos estudiados resultan de particular interés los de liberación de  $H_2$ , usado como vector energético, a partir de sustancias empleadas para su transporte, como  $NH_3$  (Lucentini, 2021) o los denominados LOHC, *liquid organic hydrogen carriers* (Großmann, 2023).

El aporte de la impresión 3D está direccionado a generar estructuras que permitan minimizar, sino eliminar, las resistencias a los procesos de transporte de masa y energía que puedan resultar en un detrimento de la actividad y selectividad que tiene el material catalítico. Al mismo tiempo la posibilidad de modelar “*ad hoc*” dichas estructuras permite minimizar también la pérdida de presión. Disponer de herramientas que permitan evaluar el impacto de los procesos de transporte en dichas estructuras es un requisito fundamental a los efectos de diseñar, a través de la simulación, la estructura más adecuada y plasmarla a través de la impresión.





## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Características geométricas de las estructuras catalíticas impresas en 3D

La impresión 3D permite alcanzar una gran diversidad de estructuras catalíticas (Großmann, 2023) lo que hace muy atractiva su implementación. Existen dos formas diferentes de disponer el material catalítico en estas estructuras: depositar el material catalítico en una fina capa en la superficie exterior de la estructura (comparable a la de una partícula convencional con impregnación *egg-shell* o al depósito que se realiza en la mayor parte de estructuras monolíticas) o depositar el material catalítico en toda la estructura (análoga a la de una partícula convencional con “impregnación uniforme”). Sin embargo, para el segundo caso, la impresión 3D se diferencia con respecto a la partícula convencional porque, aunque exista una impregnación uniforme, el reactor en su conjunto se asemeja a un monolito pero que funciona como un catalizador másico. Se analizarán cuatro estructuras generadas con impresión 3D que presentan estas características (Lucentini, 2021). En la Tabla 1 se muestran los cortes perpendiculares al eje axial de las mismas junto a sus parámetros representativos.

Los canales son de sección cuadrada y la corriente reactiva circula por el interior suministrando el reactivo a la zona catalítica. El monolito tiene sección circular (con un diámetro exterior de 14.5 mm) y no existe suministro de reactivos por su envolvente, la cual se emplea para transferir la energía necesaria para mantener la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción.

**Tabla 1.** Estructuras catalíticas analizadas y sus principales características

| Denominación                          | $S_0$   | $S_1$  | $S_2$   | $S_3$   |
|---------------------------------------|---|--|---|---|
| Sección transversal                   |  |  |  |  |
| Número de canales                     | 36  | 52   | 52  | 24  |
| Dimensión de cada canal [mm]          | 0.96  | 1.1  | 0.74  | 1.05  |
| Espesor de pared (entre canales) [mm] | 0.61  | 0.4  | 0.49  | 0.45  |

### 2.2. Modelado matemático y resolución numérica

Las estructuras catalíticas impresas en 3D constituyen un microreactor y se debe involucrar su dimensión axial si se requiere calcular la conversión de un reactivo, pero a los efectos del análisis del



problema de difusión-reacción es suficiente tomar un plano perpendicular a este eje llevándolo a un sistema 2D (Tabla 1). Teniendo en cuenta la simetría en las estructuras es suficiente simular 1/8 para minimizar el costo temporal de la resolución numérica. En el planteo que se desarrollará se mantendrá el caso general tridimensional (3D), donde  $S_p$  es la superficie interna de los canales por donde accede el reactivo y  $V_p$  es el volumen total de la estructura 3D ( $V_p = S_p L$ , donde  $L$  es la longitud axial de dicha estructura).

Asumiendo que no hay una dirección preferencial de difusión en el medio poroso, la ecuación de difusión-reacción resulta:

$$\nabla \cdot D \nabla Y = \phi^2 r(Y), \quad \text{en } V_p; \quad (1)$$

Las coordenadas espaciales han sido adimensionalizadas con la longitud característica  $\lambda = V_p/S_p$ ;  $Y = C_A/C_{As}$  y  $r = r_A/r_{As}$  son la concentración y la velocidad de consumo adimensional, mientras que  $D = D_A/D_{As}$  es la difusividad efectiva adimensional del reactivo limitante A, donde el subíndice "s" indica el valor uniforme sobre la superficie del canal.

Considerando 1/8 de cada una de las secciones transversales de la Tabla 1, las condiciones de borde son de flujo de materia nulo en los bordes de la sección (simetría), flujo de materia nulo en la envolvente (*i.e.*, en el sector de circunferencia correspondiente, porque está aislada para la transferencia de materia) y concentración de reactivo uniforme y definida en el borde de cada canal, asumiendo que no hay resistencia externa a la transferencia de materia en cada canal.

Se definen el módulo de Thiele ( $\phi$ ) y el factor de efectividad ( $\eta$ , velocidad de reacción promedio adimensional), respectivamente, como:

$$\phi^2 = \lambda^2 r_{As} / [D_{As} C_{As}] \quad ; \quad \eta = \left[ \int_{V_p} r \, dV_p \right] / V_p \quad (2a, b)$$

El sistema se asume isotérmico. Aunque se aclara que se realizaron simulaciones incorporando el balance de energía, resultado de las cuales pudo verificarse que no se producen gradientes de temperatura significativos en ningún punto de la estructura.

A los fines de resolver los balances de conservación y evaluar  $\eta$  se utilizó el programa COMSOL Multiphysics®.

### 2.3. Sistemas reactivos analizados

Para las simulaciones se tomó como referencia el conjunto de condiciones estudiadas por Lucentini, I (2021) para la descomposición de  $\text{NH}_3$  con el fin de obtener  $\text{H}_2$ . Es una reacción endotérmica que se opera entre 350 y 550 °C. Aquí se presentan los resultados alcanzados para 350 °C, que resulta el caso más exigente. Se considera que se alimenta  $\text{NH}_3$  puro (reactivo limitante A), que es la condición del seno del fluido a la entrada al reactor y se emplea la siguiente expresión cinética:

$$\text{Expresión completa (Lucentini, 2021): } r = 108 Y / [1 + 9.4 Y + 5 (1-Y)^{0.5}]^2 \quad (3a)$$

A efectos de otorgarle mayor generalidad al análisis,  $\phi$  se varió en un amplio rango y se incluyeron, en adición, las siguientes variantes de expresiones cinéticas:

$$\text{Primer orden irreversible isotérmica (Lineal): } r = Y \quad (3b)$$

$$\text{LHHW (Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson): } r = 108 Y / (1 + 9.4 Y)^2 \quad (3c)$$

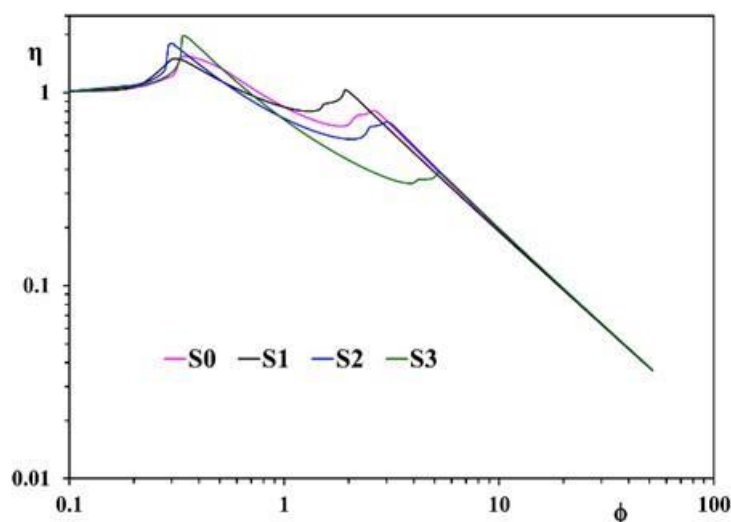
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Características geométricas de las estructuras catalíticas impresas en 3D

Al comparar el comportamiento de cada una de las estructuras para una reacción de primer orden se verifica que  $\eta \rightarrow 1$  para  $\phi$  bajos, mientras que para altos valores de  $\phi$ ,  $\eta$  tiende a un valor asintótico, coincidente para las 4 estructuras. El impacto del tipo de estructura se aprecia a valores intermedios de  $\phi$  (0.5-5), donde  $\eta_{S1} > \eta_{S0} > \eta_{S2} > \eta_{S3}$ . La estructura  $S_1$  es la más “abierta”, con mayor porosidad y menor espesor de las paredes entre canales, estos aspectos conducen a que sea la que presenta mayor eficiencia. El caso opuesto es el de la estructura  $S_3$ , que es la que tiene la menor porosidad y una zona en la “corona externa” de un espesor apreciable, generando mayores longitudes efectivas de difusión del reactivo y conduciendo a la menor eficiencia. El diseño final de la estructura más apropiada debe contemplar también otros aspectos. No obstante, es claro que las estructuras más “abiertas” presentan ventajas en relación con la eficiencia en el proceso de difusión-reacción y con la pérdida de carga.

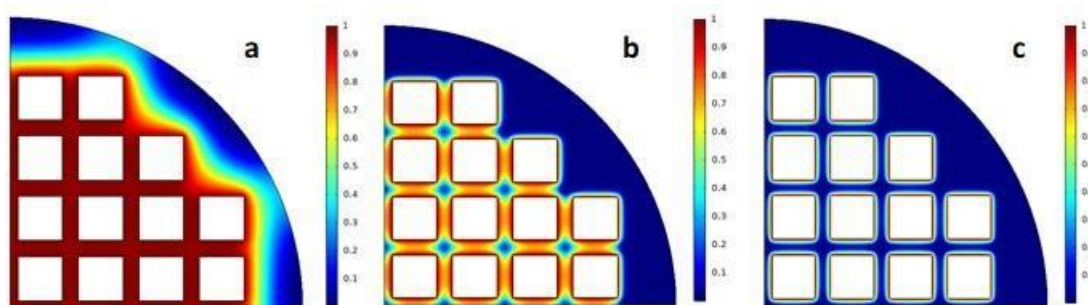
Los resultados alcanzados con la cinética “completa” son análogos a los obtenidos para la de primer orden. En el transporte en el medio poroso se produce una disminución del reactivo y un aumento de los productos, lo que conduce a prácticamente un pseudo primer orden.

La variación del  $\eta$  en función de  $\phi$  para la cinética de tipo LHHW para las 4 estructuras se muestra en la Fig. 1. Si bien está reportado en la bibliografía que este tipo de expresiones cinéticas pueden conducir a máximos en la curva  $\eta$  vs  $\phi$ , incluso en sistemas 1D, el que se visualiza en la Fig. 1 es muy particular, ya que se aprecian dos picos (máximos locales) en la curva de  $\eta$  y también aparece un hombro intermedio. Para interpretar físicamente estas curvas se emplearán los campos de concentración del reactivo dentro de la estructura  $S_1$  para tres valores de  $\phi$ , que se corresponden con el primer pico, el hombro y el segundo pico.



**Figura 1.**  $\eta$  vs.  $\phi$  para las cuatro estructuras analizadas y expresión cinética de tipo LHHW.

En la Fig. 2a se aprecia un agotamiento del reactivo en la zona exterior de la estructura, que provoca un aumento de la velocidad de reacción en dicha zona conduciendo al primer pico en la curva  $\eta$  vs.  $\phi$ . Sin embargo, en los tabiques entre canales la concentración de reactivo se mantiene elevada, cercana a la máxima. En la Fig. 2b ( $\phi$  mayor) la zona externa pierde su incidencia por el agotamiento prácticamente total del reactivo, pero se aprecia una disminución de la concentración en la zona de la intersección entre los tabiques, dando lugar al hombro. Un aumento ulterior de  $\phi$  lleva a una disminución de la concentración en los propios tabiques entre canales, generando la aparición del segundo pico. Finalmente, un aumento aún mayor de  $\phi$  conduce a la zona asintótica de la curva de  $\eta$ . El tipo de estructura catalítica, generada por impresión 3D, es la que conduce al comportamiento descrito, el cual no tiene lugar para geometrías 1D simples y la misma expresión cinética. Cabe aclarar que este comportamiento de  $\eta$  se replica para las otras estructuras analizadas, aunque el valor de los picos y su ubicación es específico de cada una. En estos casos no resulta evidente la selección de una estructura sobre otra basada en la efectividad. Una conclusión análoga fue alcanzada por Beckert, E.R. y Wei, J. (1977) al estudiar diferentes formas de impregnación en partículas catalíticas para reacciones que presentan cinéticas con fuertes efectos de inhibición.



**Figura 2.** Perfiles de concentración del reactivo dentro de la estructura  $S_1$  para una expresión cinética de tipo LHHW. a)  $\phi=0.31$ ; b)  $\phi=1.5$ ; c)  $\phi=1.93$

### 3.2. Características geométricas de las estructuras catalíticas impresas en 3D

A los efectos de simular el comportamiento de un reactor, la evaluación de  $\eta$  se debe reiterar en cada posición axial, por lo que, como estas evaluaciones se realizan en forma numérica sobre la sección transversal 2D, requieren un esfuerzo computacional apreciable. Por esta razón la búsqueda de aproximaciones con modelos 1D se torna de gran interés (Mariani et al., 2013; Taulamet et al., 2021, 2022). Para evaluar la capacidad predictiva de tales aproximaciones se calculará el error relativo como:

$$\varepsilon = 100 (\eta_{1D} - \eta) / \eta \quad (4)$$

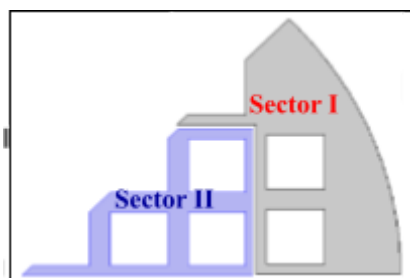
donde el subíndice 1D identifica al modelo unidimensional.

Se varió  $\phi$  en un amplio rango para detectar la zona de mayores errores y obtener el valor máximo ( $\varepsilon_{\max}$ ).

La evaluación de  $\eta$  con expresiones 1D básicas, como la de una placa plana “equivalente”, resulta insatisfactoria, incluso para la cinética de primer orden, con  $|\varepsilon_{\max}|$  que superan el 70% para la

estructura  $S_3$ . Los modelos 1D desarrollados previamente (Mariani et al., 2013) (*i.e.*, del cilindro generalizado 1D-CG y de difusividad variable 1D-DV) no pudieron implementarse para la geometría completa, dado que no se obtuvieron parámetros consistentes para aplicarlos.

Ante esta dificultad se intentó un enfoque análogo al usado por Taulamet, M.J. et al. (2021) consistente en dividir la geometría 2D en dos sectores y en cada uno de ellos aplicar modelos 1D. Por una parte, se toman los canales ubicados en el borde externo de la estructura (Sector I) y por el otro los canales del centro (Sector II). En la Fig. 3 se ejemplifica la partición realizada para la estructura  $S_1$ .



**Figura 3.** Esquema de los sectores I y II para la estructura  $S_1$

Se impuso como condición de borde flujo de materia nulo entre ambos sectores, lo cual fue chequeado adecuadamente. Para aproximar el Sector I se utilizó el modelo 1D-DV, mientras que para el Sector II se aplicaron dos alternativas, una aproximación como placa plana y otra empleando el modelo 1D-DV. Detalles adicionales respecto al empleo del enfoque de dividir la geometría en dos sectores se pueden consultar en Taulamet, M.J. et al. (2021).

Los mejores resultados se alcanzaron empleando el modelo 1D-DV para ambos sectores. En la Tabla 2 se muestra el valor absoluto de los errores máximos alcanzados,  $|\epsilon_{\max}|$ , en la evaluación de  $\eta$  y el valor  $\varphi_{\epsilon_{\max}}$  al cual se produce dicho error.

Para la cinética lineal se alcanza una estimación aceptable del factor de efectividad para todas las estructuras, con  $|\epsilon_{\max}|$  entre 4 y 8%, aproximadamente. Para la del tipo LHHW la división en dos sectores permite capturar la presencia de los dos picos y ubicar, razonablemente, los mismos.

**Tabla 2.**  $|\epsilon_{\max}|$  y  $\varphi_{\epsilon_{\max}}$  empleando el modelo 1DDV para cada sector de la estructura

| Estructura | Cinética Lineal     |                             | Cinética LHHW       |                             |
|------------|---------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------------|
|            | $ \epsilon_{\max} $ | $\varphi_{\epsilon_{\max}}$ | $ \epsilon_{\max} $ | $\varphi_{\epsilon_{\max}}$ |
| $S_0$      | 7.6                 | 4.4                         | 13.2                | 2.7                         |
| $S_1$      | 4.1                 | 3.3                         | 9.3                 | 0.3                         |
| $S_2$      | 6.3                 | 4.5                         | 11.2                | 2.5                         |
| $S_3$      | 8.3                 | 7.9                         | 20.3                | 0.3                         |

En cambio, el hombro que aparece antes del segundo pico no es capturado por las aproximaciones. Dado que la magnitud de estos hombros no es significativa, los  $|\epsilon_{\max}|$  resultan acotados con valores que se encuentran entre el 8 y 20 %.



Los resultados alcanzados con el modelo 1D-DV muestran que dicha herramienta puede considerarse satisfactoria para cinéticas simples y como una primera aproximación razonable en la búsqueda de las estructuras más eficientes para cinéticas más complejas.

#### 4. CONCLUSIONES

Se estudió el fenómeno de difusión-reacción en estructuras catalíticas generadas a partir de impresión 3D para distintas expresiones cinéticas. Para la cinética de primer orden la variación de  $\eta$  vs.  $\phi$  tiene un comportamiento cualitativo análogo al observado para una partícula, pero con diferencias cuantitativas. Para cinéticas del tipo LHHW con fuertes efectos de auto-inhibición se verifica un comportamiento muy particular de  $\eta$ , con la presencia de dos picos y un hombro que no se detectan habitualmente en pastillas convencionales. Se analizaron distintas alternativas para evaluar  $\eta$  con modelos 1D. La mejor resultó la de dividir en dos sectores el sistema 2D y aplicar en cada uno el modelo 1D-DV. La comparación con los resultados numéricos resultó muy adecuada para la expresión cinética de primer orden ( $|\epsilon_{\max}| < 8.3\%$ ), y satisfactoria para la cinética del tipo LHHW ( $7.8 < |\epsilon_{\max}| < 20.3\%$ ).

#### Agradecimientos

Los autores agradecen el aporte financiero de las siguientes instituciones CONICET (PIP 2005) y UNLP (PID I270). MJT y NJM son investigadores del CONICET.

#### Referencias

- Beckert, E. R. y Wei J. (1977). Nonuniform distribution of catalysts on supports: I. Bimolecular Langmuir reactions. *Journal of Catalysis*, 46(3), 365-371. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(77\)90220-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(77)90220-2)
- Großmann, P. F. (2023). *Advanced shaping of catalysts via additive manufacturing – Direct ink writing in the context of heterogeneous catalysis* [Tesis de doctorado, Technische Universität München]. <https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bvb:91-diss-20230605-1700587-1-9>
- Lucentini, I. (2021). *Producción de hidrógeno a partir de amoníaco en reactores de paredes catalíticas* [Tesis de doctorado, Universitat Politècnica de Catalunya]. <http://dx.doi.org/10.5821/dissertation-2117-360907>
- Mariani N. J., Taulamet M. J., Keegan S. D., Martínez O. M. y Barreto G. F. (2013). Prediction of effectiveness factor using one-dimensional approximations for complex pellet shapes and abnormal kinetics expressions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52(44), 15321–15329. <https://doi.org/10.1021/ie4005805>
- Mastroianni, L., Medina Ferrer A., De Domenico A., Eränen K., Di Serio M., Murzin D., Russo V. y Salmi T. (2024). DLP 3D printing of alumina catalyst architectures: Design, kinetics and modeling of structure effects on catalyst performance. *Chemical Engineering Journal*, 501, 157691. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.157691>
- Taulamet M. J., Mariani N. J., Martínez O. M. y Barreto G. F. (2021). Prediction of effective reaction rates in monoliths presenting channels of non-uniform coating. *Catalysis Today*, 372, 226-237. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.12.032>
- Taulamet M. J., Martínez O. M., Barreto G. F. y Mariani N. J. (2022). On the estimation of effectiveness factor in metallic monoliths presenting non-uniform coatings. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, 181, 109144. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.109144>