

Simulación de Desactivación y Regeneración de Reactores catalíticos

En la Industria se utiliza ampliamente catalizadores sólidos para reacciones de fluidos. Así, la mayoría de los procesos de producción y refino de combustibles, y de muchos productos químicos se basan en procedimientos catalíticos. En el refino del petróleo, los procesos catalíticos de cracking, reforming y alquilación, no solo han revolucionado la industria, sino que han hecho posible un gran desarrollo en el campo de la producción de gasolinas de alto octanaje. También en otras producciones químicas los catalizadores son esenciales, como en el caso de la fabricación de productos como amoníaco, metanol, hidrógeno y polietileno, y también en gran número de reacciones de síntesis, oxidación, hidrogenación y polimerización.

Muchas veces un catalizador se define como una sustancia que acelera la velocidad de una reacción química y que se regenera cíclicamente en la misma. Sin embargo, esta definición puede hacernos pensar que el catalizador no cambia con el tiempo y que permanece inalterable, no obstante, porque se regeneren no se puede decir que su capacidad catalítica permanezca siempre constante, ya que después de un cierto tiempo en funcionamiento, el cual puede variar desde unos pocos segundos a varios años dependiendo del tipo del catalizador, la actividad del mismo se ve reducida hasta llegar a niveles en los cuales continuar con el proceso puede ser económicamente inviable. Además, la selectividad del catalizador puede reducirse antes de que se produzca un cambio apreciable en la actividad, lo que en muchas ocasiones es más importante, ya que hace ineficiente la función del catalizador. En estos casos en los que la actividad del catalizador, su selectividad, o ambas, decaen, el catalizador debe ser renovado o bien, en los casos en los que sea posible, regenerado.

La regeneración del catalizador va a depender, fundamentalmente, del mecanismo que haya causado la pérdida de la actividad y cuando ésta sea factible, se debe tener en cuenta el tipo de reactor y el proceso en sí.

En el diseño del reactor hay que tener en cuenta, no sólo las consideraciones químicas, pues en lechos fijos ha de mantenerse la pérdida de carga dentro de unas especificaciones de forma que el catalizador se usa como pellet. Por tanto ha de tenerse en cuenta las limitaciones a la difusión en el interior de los poros y las posibilidades de aparición de gradientes de concentración y temperatura. Estos factores han de tenerse en cuenta en el estudio de la desactivación y su influencia en el comportamiento global determina el plan de operación óptima para minimizar los efectos de la desactivación y efectuar la regeneración.

Las posibilidades de regeneración del catalizador y minimización de los efectos de la pérdida de actividad dependen en gran manera del tipo de desactivación. La clasificación de ésta varía según los diferentes autores, pero se puede considerar una tendencia general a considerar principalmente tres tipos de desactivación: envenenamiento, ensuciamiento y sinterización:

1.- Envenenamiento. Se considera como tal la quimiadsorción fuerte de reactivos, productos o impurezas, sobre un centro catalítico mente activo. El veneno bloquea el centro activo y puede inducir, además, cambios en la superficie o con el resultado de formación de compuestos.

Los venenos son específicos para un catalizador específico, y frecuentemente se asocian con contaminantes tales como compuestos de azufre, en la corriente de alimentación de fracciones de petróleo.

Muchos procesos de envenenamiento son irreversibles, y finalmente hay que sustituir el catalizador

2.-La sinterización. Es un fenómeno de degradación térmica que da lugar a la desactivación del catalizador por pérdida del área específica del mismo debido a un crecimiento de cristales en la fase catalítica, o bien pérdida del área del soporte por

derrumbamiento. Es un proceso que tiene lugar a elevadas temperaturas, superiores a 500°C, y generalmente se acelera en presencia de vapor de agua.

Desde el punto de vista de la regeneración y debido a que la mayoría de los procesos de sinterización son irreversibles, es importante escoger las condiciones de operación adecuadas para que no se produzca.

3.- El ensuciamiento: consiste en una deposición física de especies procedentes de la fase fluida sobre la superficie del catalizador dando lugar a la pérdida de actividad por bloqueo de los centros activos del catalizador y por disminución del radio efectivo de los poros donde tiene lugar la reacción catalítica deseada. En aquellos casos en los que el grado de ensuciamiento es elevado, produciéndose depósitos pesados, se puede llegar a la desintegración de las partículas del catalizador e incluso al taponamiento de los espacios vacíos del reactor.

Según su naturaleza podemos diferenciar dos tipos de ensuciamiento. El primero debido a la deposición de metales o compuestos metálicos como, por ejemplo, depósitos de níquel, vanadio o hierro, y el segundo consiste en la deposición de material carbonoso o "coque" en el catalizador. Por coque se entiende los depósitos orgánicos formados por la descomposición de hidrocarburos. El coque contiene cierta cantidad de hidrógeno y se acepta generalmente como fórmula empírica CH_x donde x varía entre 0,5 y 1.

El coque se puede formar en la propia fase gaseosa, cuando la temperatura es alta, o sobre la superficie del sólido como consecuencia de la acción catalítica a temperatura baja y presenta un problema ya que ocurre junto a la reacción principal y por tanto en contraste con el envenenamiento y la sinterización, que pueden ser minimizados purificando la alimentación y con un control cuidadoso de la temperatura, el coquing no puede ser totalmente eliminado. Afortunadamente si el catalizador se coquiza, el coque depositado puede ser eliminado mediante oxidación a temperaturas entre 400 y 600°C usando una corriente gaseosa que contienen una pequeño porcentaje de oxígeno.

Los precursores de coque pueden ser reactivos, productos o ambos a la vez, dando lugar a ensuciamiento en paralelo, serie o serie/paralelo respectivamente. Por tanto si la reacción principal se representa por:



El ensuciamiento puede ser:

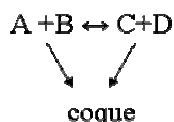
- ensuciamiento en paralelo:



- ensuciamiento en serie:



- ensuciamiento serie paralelo:



La regeneración de catalizadores coquizados se basa en el calentamiento de los mismos a temperatura moderada en una atmósfera con cierto contenido en oxígeno con el fin de producir la combustión o quema del coque depositado, permitiendo así, que la superficie activa del catalizador quede libre para actuar de nuevo.

En ocasiones es necesario realizar un tratamiento previo del catalizador desactivado poniéndolo en contacto con una corriente de vapor de agua, con objeto de eliminar los hidrocarburos de alto punto de ebullición adheridos a su superficie, así se evita que

dichos hidrocarburos se quemen junto con el coque aumentando el consumo de aire en el regenerador.

El principal problema que se plantea en la regeneración de catalizadores coquizados es el controlar y minimizar la temperatura, ya que, al ser la reacción de combustión una reacción exotérmica se podría llegar a un aumento excesivo de temperatura que puede ocasionar la sinterización del catalizador. Este problema se agrava en el caso de que se opere con un reactor de lecho fijo, debido a la dificultad que estos reactores plantean para la eliminación del calor residual. El procedimiento habitual en estos casos, para evitar la formación de puntos calientes en el reactor, es un control en las primeras etapas de la regeneración, permitiendo solo bajas concentraciones de oxígeno e ir incrementando dichas concentraciones con el tiempo hasta conseguir la oxidación completa del coque depositado.

En la práctica de la regeneración suele presentarse un problema añadido cuando se realizan ciclos de producción y regeneración de forma periódica, y es el tiempo de duración de dichos ciclos. Si se aumenta el tiempo de producción, es evidente que se consigue un aumento de la cantidad de producto deseado, sin embargo, este aumento ira en detrimento de una disminución de la velocidad de la reacción deseada, ya que la cantidad de coque depositado sobre el catalizador será mayor y, en consecuencia, el tiempo necesario para la regeneración, con lo cual se dispararían los costes de producción. Por esta razón es necesario un balance entre los objetivos básicos de maximizar la producción y minimizar los costos de producción, dicho balance lleva a la contemplación de un tiempo óptimo del ciclo de reacción-regeneración, que, en algunos casos pasa por una regeneración incompleta.

Para optimizar el proceso de regeneración evitando los aumentos excesivos de temperatura que pueden provocar sinterización irreversible del catalizador, es necesario conocer el estado del lecho catalítico, cuanto coque se ha depositado y de que forma, es decir cual es su perfil a lo largo del reactor. Una vez conocidos estos parámetros habrá que determinar cuales serán las condiciones de regeneración que habría que utilizar para evitar la sinterización del catalizador, es decir temperatura, caudal de la corriente gaseosa y su concentración en oxígeno a utilizar en el reactor durante la reacción.

Tanto los perfiles de coque en el reactor desactivado como los aumentos de temperaturas originados durante su regeneración son muy difíciles de determinar experimentalmente, ya que, el primero implicaría la toma de muestras de catalizador a distintas alturas de un lecho catalítico, prácticamente imposible de realizar en un reactor industrial, y el segundo supone someter el catalizador a los incrementos de temperaturas originados durante al reacción de regeneración, lo que en el caso de que el aumento sea muy alto, ya se ha perdido el catalizador sin posibilidad de regenerarlo.

Por tanto en problemas de este tipo la posibilidad de simular el proceso es de vital importancia, ya que nos permite saber en que momento debemos parar la reacción para que la desactivación no sea excesiva conociendo el estado de deposición del lecho, y además, una vez ese dato es conocido, poder establecer las condiciones en que ese lecho pueda ser regenerado sin peligro de ser sinterizado.

Para poder llevar a cabo la simulación de los proceso será necesario conocer las leyes fundamentales de la física y la química, así como datos obtenidos experimentalmente de ecuaciones cinéticas y parámetros fisico-químicos

A continuación se presenta un ejemplo de ambas simulaciones, no de una manera exhaustiva, sino con el objetivo de mostrar como las matemáticas pueden colaborar estrechamente con la tecnología en la optimización de un proceso industrial.

Además, como siempre que se realiza una simulación, se comprobará la bondad tanto de los modelos empleados como de su resolución matemática comparándolo con algunos resultados obtenidos experimentalmente.

Simulación de la desactivación por ensuciamiento de un lecho catalítico en un reactor de lecho fijo.

Para comenzar la simulación habrá que conocer la reacción principal que está teniendo lugar en el reactor, así como las reacciones de deposición de coque que están ocurriendo simultáneamente. Estas reacciones se pueden representar en general por las ecuaciones (1) y (2). Además de los datos ya mencionados que serán necesarios para la simulación el modelo precisa de una serie de hipótesis que fijen el problema.

Para la simulación de este proceso en un reactor de lecho fijo, se consideran las siguientes hipótesis:

- Reactor Flujo de Pistón y adiabático
- Los calores específico y densidades de la fase gaseosa, difusividad efectiva y la conductividad térmica son constantes
- Los coeficientes de transferencia de materia y calor no están afectados por las condiciones de reacción.
- La radiación y la convección se consideran despreciables.
- La reacción transcurre en régimen pseudoestacionario
- El modelo se considera heterogéneo y se realizan balances de materia y energía tanto en el interior de la pellet o partícula como en la corriente gaseosa.

Balances de materia y energía en la fase gaseosa

Con las hipótesis anteriores se pueden establecer balances de materia y energía en régimen pseudoestacionario que se pueden escribir de la forma:

$$\frac{dC_{A0}}{dz} = \frac{1-\varepsilon}{u\varepsilon} r_A(C_{A0}, T_0, S) \cdot \eta(C_{A0}, T_0, S)$$

$$\frac{dT}{dz} = - \frac{(1-\varepsilon)(-\Delta H)}{u\rho_g C_A \varepsilon} r_A(C_{A0}, T_0, S)$$

siendo z la posición en el reactor donde se realiza el balance, $r_A(C_{A0}, T_0, S)$ la cinética de la reacción y S la actividad del catalizador en ese punto.

Además será necesario conocer las condiciones límites del sistema, para que esté bien definido, que en este caso será:

- Para tiempo = 0

$$C_{A0} = C_{A0}|_{z=0} \quad T_0 = T_0|_{z=0}$$

- Para cualquier tiempo y $z=0$

$$C_{A0} = C_{A0}|_{z=0} \quad T_0 = T_0|_{z=0}$$

Ecuaciones de continuidad en el pellet.

Para que la reacción tenga lugar los componentes tienen que entrar en los poros de las pellets catalíticas y tendrán que cumplirse los balances de materia y energía

para cada una de las pellets, con la posibilidad de que exista o no resistencia de la película externa.

El caso mas general será ensuciamiento no isoterma que incluye la resistencia de la película externa y las ecuaciones serían:

$$De \frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{2}{r} De \frac{dC_A}{dr} = r_A(C_A, T, S)$$

Análogamente para la temperatura:

$$Ke \frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{2}{r} Ke \frac{dT}{dr} = -(-\Delta(H))r_A(C_A, T, S)$$

Con las condiciones límites:

Para $r=0$

$$\left. \frac{dC_A}{dr} \right|_{r=0} = \left. \frac{dT}{dr} \right|_{r=0} = 0 \quad \text{por simetría esférica}$$

Para $r=R$

$$k_g(C_{A0} - C_{As}) = De \left. \frac{dC_A}{dr} \right|_{r=R} \quad \text{y} \quad -h(T_s - T_0) = ke \left. \frac{dT}{dr} \right|_{r=R}$$

Para poder resolver las ecuaciones es necesario conocer la cinética de la reacción principal y las de formación de coque, que a su vez dará lugar a una perdida de actividad del catalizador. Por tanto para poder simular el proceso será necesario realizar experimentación que permita obtener la cinética de las reacciones.

Como ejemplo podría ser una de formación de coque, en serie/paralelo, de orden “n” respecto al reactivo y “m” respecto al producto lo que daría:

$$\frac{dC_C}{dt} = \left[k_0 C_A^n \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) + k_0' C_B^m \exp\left(-\frac{E_B}{RT}\right) \right] \exp(-\alpha C_C) \quad (3)$$

donde la exponencial final representa la actividad del catalizador relativa a la reacción de coquización. Esta pérdida de actividad también se verá reflejada en la reacción principal, pudiéndose expresar como:

$$S = \exp(-\alpha' C_C) \quad (4)$$

Resolución del modelo

El problema de los modelos matemáticos de esta magnitud es su resolución, ya que constan de una serie de ecuaciones diferenciales que habría que resolver simultáneamente.

Una de las posibles soluciones sería resolver las ecuaciones para el pellet individualmente, $\eta(C_{A0}, T_0, S)$, y así obtener el factor de efectividad para un tiempo determinado. Dicho factor de efectividad, se sustituye en las ecuaciones del reactor, las cuales se resuelven simultáneamente obteniéndose los perfiles de concentración y temperatura a lo largo del reactor. Una vez conocidos dichos perfiles las ecuaciones (3) y (4) nos permitirán encontrar la deposición de coque producida en ese tiempo y se vuelve a empear para el intervalo de tiempo siguiente.

Se puede utilizar un método de resolución simultánea de ecuaciones diferenciales y como ejemplo podemos mencionar el método de colocación

ortogonal sugerido por Villasdsen, Sdtewart y Finlayson, el cual convierte expresiones diferenciales en ecuaciones algebraicas. Existen dos ventajas principales en usar este método de aproximación: primero, las funciones triales son polinomios ortogonales y por tanto las soluciones obtenidas serán para unos puntos de colocación determinados (posiciones en el reactor y en el interior de cada pellet), y segundo, como la solución algebraica de ecuaciones es mas simple el tiempo de computación se reduce.

La conversión de expresiones diferenciales en algebraicas se realiza según:

$$\left. \frac{dy^{(n)}}{dx} \right|_{x=x_i} = \sum_{j=1}^{n+1} A_{ij}(n)y^{(n)}(x_j)$$

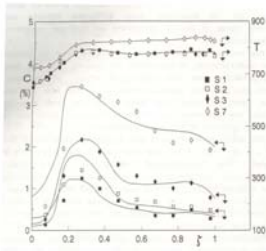
$$x^{1-a} \frac{d}{dx} \left((x^{a-1}) \left. \frac{dy^{(n)}}{dx} \right|_{x=x_i} \right) = \sum_{j=1}^{n+1} B_{ij}(n)y^{(n)}(x_j)$$

para $i=1, n+1$

siendo i y j las coordenadas el reactor y de la pellet. Además

$$y^{(n)}(x) = y(1) + (1-x^2) \sum_{i=0}^{n-1} a_i^{(n)} P_i(x^2)$$

La complejidad y tiempo de resolución será mayor y los resultados mas precisos cuantos mas puntos se utilizan en la resolución de las ecuaciones. Además para la aplicación del método las ecuaciones deben ser previamente adimensionalizadas.

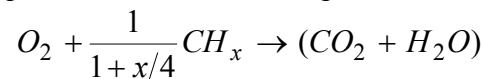


En la figura se presenta un ejemplo de los perfiles de coque obtenidos para una reacción de deshidrogenación de 1-buteno, representando los resultados simulados con una línea y los experimentales con un símbolo. En ella se observa la buena concordancia del modelo.

Regeneración de catalizadores coquizados

Una vez realizada la simulación anterior se conoce la concentración y perfil de coque en el reactor desactivado y se puede comenzar a simular su regeneración.

La oxidación de coque es una reacción del tipo:



Existen diferentes modelos para simular la oxidación de cada uno de los granos de coque. Unos consideran que el coque es no poroso y que se va quemando del exterior al interior del grano, otros que que no solo el grano es no poroso sino que lo es también la pellet desactivada, pero también, un posible modelo del proceso sería suponer que la pellet está formada por una serie de granos de coque que se queman según un modelo de núcleo central sin transformar, es decir no poroso, según la ecuación:

$$-\frac{dC_{O_2}}{dt} = \frac{3(1-\varepsilon_1)Kr_c C_{O_2s}}{r_0^3 [1 + (r_c K / D_w)(1 - r_c / r_0)]} \quad (5)$$

También será necesario simular el hecho experimentalmente encontrado de que el hidrógeno del coque se quema más rápidamente que el carbono. Para simular este hecho se puede suponer que en cada grano existen dos capas de diferente composición CH_n , de tal forma que la composición media del grano coincida con la real, siendo la capa más externa la más rica en hidrógeno. El espesor de cada capa dependerá de la composición media del coque

Para la simulación del proceso de regeneración en un reactor de lecho fijo habrá que considerar una serie de hipótesis:

- Flujo de Pistón. La difusividad efectiva y la conductividad térmica, calores específicos y densidades de la fase gaseosa son constantes.
- Los coeficientes de transferencia de materia y calor no están afectados por las condiciones de reacción.
- La radiación como la conducción pellet-pellet se consideran despreciables
- La pellet tiene forma esférica y no cambia de tamaño durante la reacción.
- En el interior de la pellet se consideran perfiles de tipo uniforme.

Para las ecuaciones del modelo se realizan balances de materia y energía tanto en el interior de la partícula como en la corriente gaseosa. Y además hay que tener en cuenta la reacción de oxidación del coque, lo que permitirá calcular el coque remanente en cada momento.

Balance de materia en el pellet será:

$$De\nabla^2 C_A - r_A(T, C_A) = \varepsilon_1 \frac{\partial C_A}{\partial t}$$

Balance de energía el pellet:

$$ke\nabla^2 T - (\Delta H)r_A(T, C_A) = \sigma_s Cp_s \frac{\partial T}{\partial t}$$

Donde la velocidad de reacción $r_A(T, C_A)$ será la obtenida anteriormente (5).

Las condiciones límites en la pellet serán:

Para $r = R$

$$-De \left(\frac{\partial C_A}{\partial r} \right)_{r=R} = K_g (C_{A0} - C_{AS}) \quad \text{y} \quad -ke \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=R} = h(T_s - T_o)$$

Para $r = 0$

$$\left(\frac{dC_A}{dr} \right)_{r=0} = \left. \frac{dT}{dr} \right|_{r=0} = 0$$

Los balances de materia y energía para la fase gaseosa serán:

$$\varepsilon_2 \frac{\partial C_{A0}}{\partial t} \Big|_z = D_L \varepsilon_2 \frac{\partial^2 C_{A0}}{\partial z^2} - u \varepsilon_2 \frac{\partial C_{A0}}{\partial z} - K_g a_v (C_{A0} - C_{AS})$$

$$\varepsilon_2 Cp_g \sigma_g \frac{\partial T_0}{\partial t} \Big|_z = K_L \varepsilon_2 \frac{\partial^2 T_0}{\partial z^2} - u \varepsilon_2 Cp_g \sigma_g \frac{\partial T_0}{\partial z} - ha_v (T_s - T_0)$$

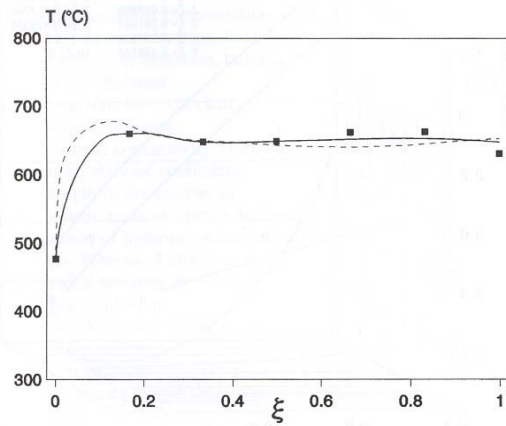
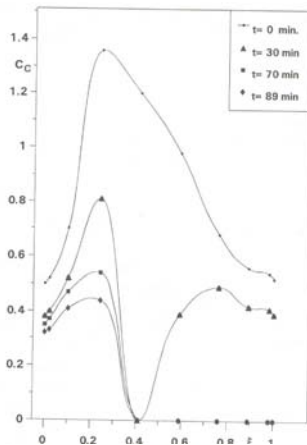
Con unas condiciones límites en el reactor:

$$C_{A0} = C_{A0}|_{z<0} \quad T_0 = T_0|_{z<0} \quad \text{para } z=0 \text{ y todo } t$$

$$C_{A0} = C_{A0}|_{z<0} \quad T_0 = T_0|_{z<0} \quad \text{para } t=0 \text{ y todo } z$$

De nuevo, para la resolución del modelo también se puede utilizar el método de colocación ortogonal para linealizar las ecuaciones diferenciales respecto a la posición y posteriormente resolver el sistema de ecuaciones diferenciales respecto al tiempo mediante un Runge Kutta de cuarto grado. De nuevo la aplicación del método implica que las ecuaciones deben ser previamente adimensionalizadas y su complejidad y tiempo de resolución dependerá de el número de puntos en el reactor y en el interior del pellet en el que deseamos conocer la temperatura, necesario para evitar sinterización, y el coque remanente, para conocer si el lecho está o no regenerado.

En las siguientes figura se observa los valores máximos de temperaturas obtenidos en diferentes puntos de un lecho desactivado de Cromium/Alumina durante su regeneración. Como se comentó el modelo permitirá conocer también como van evolucionando los perfiles de coque durante la regeneración. Los valores obtenidos por el modelo se presentan por una línea y los puntos los experimentales.



De nuevo se encuentra una buena concordancia entre los resultados experimentales y el modelo.

Una vez comprobado el modelo se puede aplicar a cualquier reactor de lecho fijo donde tenga lugar esta reacción con el catalizador que se haya estudiado, obteniéndose el estado de ensuciamiento en cada momento y determinando cuando será el momento óptimo de parar la reacción y comenzar la regeneración.

Conocido estos detalles el modelo de regeneración permitirá decidir cuales serán las condiciones de operación a utilizar para que el tiempo y el deterioro del material sea el mínimo .