

CAMBIO CATALIZADOR UNIDAD DE REFORMING – REFINOR S.A.

Carla Carelli – Nicolás Finetti – REFINOR S.A.

(carla.carelli@refinor.com – nicolas.finetti@refinor.com)

*La unidad de Reforming se puso en servicio en el Complejo Campo Durán en el año 1995. Es una unidad semiregenerativa de lecho fijo en la cual es necesario realizar regeneraciones periódicas debido a la formación de carbón en el catalizador. De esta manera se opera la planta en ciclos comprendidos entre cada una de las regeneraciones. Hasta el año 2014 se realizaron 8 ciclos, procesando más de 2 MMm3 de Nafta Desulfurizada en un total de 18 años de servicio. El catalizador utilizado durante este tiempo fue el **R-62** de UOP, de forma esférica de 1/16” de diámetro y el contenido de metales preciosos 0,22 % peso de Platino y 0,44 % de Renio.*

Con el paso de los ciclos el catalizador sufre una desactivación irreversible, lo cual determina su vida útil remanente. En los últimos tres ciclos, este decrecimiento en la actividad catalítica se hizo más evidente, haciendo necesario el cambio del mismo. En este informe se analizarán los logros alcanzados con el cambio de catalizador.

SELECCIÓN DEL CATALIZADOR

Durante el proceso de selección del nuevo catalizador se trabajó con un objetivo claro:

- Aumentar la duración de ciclo y vida útil del catalizador

El catalizador seleccionado fue el **R-500** de UOP. Entre sus características más destacadas se pueden mencionar una alta densidad, formulación de metales optimizada para aumentar la selectividad de reacciones (0,25 % peso de Platino y 0,25 % Renio) y mejor estabilidad debido a su forma trilobulada.

Es una tecnología que se empezó a comercializar a nivel mundial en el año 2010 y se cargó en la unidad de Reforming de Refinor en Febrero de 2014. Actualmente se encuentra la unidad en su primer ciclo de operación con el nuevo catalizador.

CAMBIO DE CATALIZADOR

Una vez finalizado el octavo ciclo de operación del R-62 se procedió a realizar el cambio de catalizador por el R-500. Previo al reemplazo se realizó el quemado de carbón del catalizador usado siguiendo los procedimientos correspondientes a esta operación. La eliminación de carbón fue necesaria para acondicionar el R-62 para su posterior exportación para recuperación de metales preciosos (Renio y Platino).

La descarga del catalizador se realizó recibiendo el contenido en tambores de 200 litros preparados para tal fin que se almacenaron para ser tamizados. Durante todo el proceso se tomaron las precauciones necesarias para evitar el ingreso de humedad tanto en el catalizador como en los reactores.

Con todo el catalizador descargado se procedió a realizar las inspecciones dentro de los reactores y ensayos no destructivos.

Finalmente se realizó la carga del R-500 supervisada por un especialista de UOP y personal de REFINOR. La carga se hizo a través de manga y realizando ingresos frecuentes al interior del reactor para distribuir el catalizador correctamente. De esta manera se logró alcanzar valores altos de densidad de lecho catalítico como se analizará posteriormente. Tantos los tambores de bolas cerámicas como de catalizador fueron izados para luego ser descargados dentro de los reactores.



Fig. N°1: Descarga del catalizador R-62.



Fig. N°2: Tamizado del catalizador descargado y posterior almacenaje.



Fig. N°3: Carga del catalizador R-500

DENSIDAD DE CARGA

El catalizador R-500 se caracteriza por presentar mayor densidad de carga. Esta densidad se logra por técnicas de fabricación propias desarrolladas por UOP. En la planta de Reforming de REFINOR S.A. se dispone de cuatro reactores, con un volumen de lecho catalítico total de 14 m³, distribuidos según se muestra de la siguiente manera en 20% el primer reactor, 13% el segundo, 21% el tercero y 46% el cuarto.

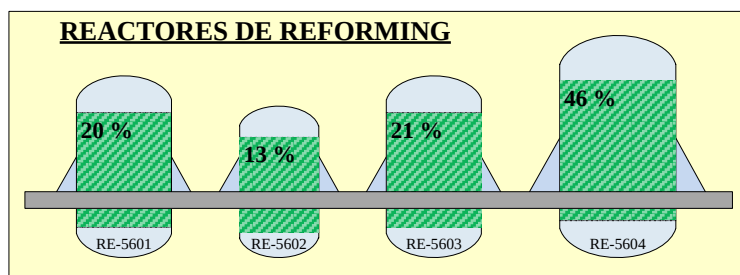


Fig. N°4: Distribución de volumen de lecho catalítico.

En los ciclos anteriores se cargaron con 9,7 Tn de catalizador R-62 lo que representa una densidad aparente de 693 kg/m³. En el año 2014 se lograron cargar 10 Tn del R-500 resultando una densidad aparente de 715 kg/m³. En la siguiente tabla se muestran los valores comparados por cada reactor.

Reactor N°	Volumen m ³	Catalizador R-62		Catalizador R-500	
		Peso kg	Densidad kg/m ³	Peso kg	Densidad kg/m ³
RE-5601	2,82	1990	706	2059	730
RE-5602	1,83	1176	643	1313	718
RE-5603	2,94	2013	685	2135	726
RE-5604	6,41	4527	706	4503	702
TOTAL	14 m³	9706 kg	693 kg/m³	10010 kg	715 kg/m³

Tabla N°1: Densidad de cargas comparadas.

Se observa que se logró aumentar en un 3% la densidad de carga. Al mismo tiempo se puede ver como la misma varía para cada uno de los reactores. Esto se debe al procedimiento de carga y se observa una oportunidad de mejora principalmente en el reactor RE-5604 considerando que es el de mayor volumen.

Por otra parte, la densidad de carga informada por UOP es de 710 kg/m³ para el R-62 y 737 kg/m³ para el R-500; por lo que se puede estimar una eficiencia de carga de 97,6 % para el R-62 y 97,0 % para el nuevo catalizador R-500.

FORMA DEL CATALIZADOR

La forma del catalizador R-500 es trilobulada y se obtiene por extrusión. Esta estructura mejora la estabilidad del catalizador aumentando los rendimientos y la vida útil del catalizador. El catalizador R-62 utilizado anteriormente es de forma esférica de 1/16" de diámetro.

La mayor estabilidad resulta en mayores rendimientos promedio por ciclo y la posibilidad de aumentar el tiempo de ciclo entre regeneraciones.

Por otro lado permite una mayor superficie específica de 220 m²/g, mientras que el R62 tiene 190 m²/g..

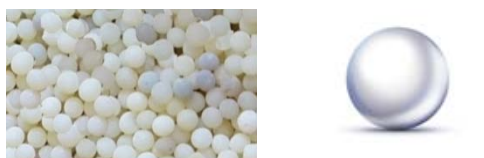


Fig. N°5: Catalizador R-62 forma esférica.



Fig. N°6: Catalizador R-500 forma trilobulada.

INICIO DE LA OPERACIÓN

Una vez finalizada la etapa de secado de la puesta en marcha, se procedió a realizar la prueba de Octanaje. Para esto se aumentó la temperatura de los reactores de 482 °C a 487 °C obteniendo un cambio en el RON de la nafta reformada de 89,5 a 92,3 lo que representa aproximadamente un punto de RON por cada 2 °C de aumento de temperatura de ingreso. Luego se incrementó a 491 °C y el RON de la nafta reformada aumentó a 94,3. Esto confirmó que el catalizador se encontraba correctamente clorado y no se requirió de ningún ajuste adicional. Terminada la prueba de octanaje se fijaron las inyecciones de cloro y humedad en los valores normales de operación.

Una vez que se estabilizó la operación, se realizó la prueba de demostración, asistida por el especialista de UOP. Se fijaron las variables de proceso acordadas durante la compra del catalizador (presión, caudal, temperatura, relación H2/HC, etc) obteniendo los resultados esperados de RON en nafta reformada.

SEVERIDAD DE LA OPERACIÓN

La presión de operación de los reactores tanto en los ciclos anteriores como en el actual se mantiene en 23 kg/cm2 promedio. Debido a las nuevas características de diseño del R-500 tanto químicas como físicas se logra para iguales condiciones de proceso, trabajar a 10°C menos de temperatura de ingreso a los reactores para alcanzar la misma calidad de Nafta Reformada.

Con el nuevo catalizador R-500 se trabaja actualmente con 2 puntos más de octanaje en Nafta Reformada. Anteriormente el RON objetivo era 93, mientras que actualmente se logran valores de 95.

En cuanto al caudal de proceso, el máximo por diseño de la unidad es de 520 Sm3/d, aunque por requerimientos de formulación de motonaftas en los ciclos anteriores se procesó un promedio de 350 Sm3/d. A continuación se muestra el detalle de cada ciclo en cuanto a duración y carga acumulada para el R-62 y el proyectado para el R-500.

Nº Ciclo	Duración del ciclo (días)	CARGA ACUM. (Sm3)	Caudal Promedio (Sm3/d)	Máximo DWAIT calculado (°C)
R62 - 1	1.107	332.904	301	43
R62 - 2	532	193.500	364	43
R62 - 3	816	258.259	316	28
R62 - 4	1.107	323.238	292	29
R62 - 5	1.238	334.040	270	42
R62 - 6	932	308.205	331	28
R62 - 7	490	215.482	440	34
R62 - 8	283	129.567	458	29
Promedio	813	261.899	346	34
R500 - 1	900	468.000	520	40

Tabla N°2: Caudal promedio por ciclo.

DOSIFICACIÓN DE CLORO Y AGUA

El control de la relación entre agua y cloro resulta importante para mantener los sitios ácidos de reacción dentro de la estructura del catalizador. Estos sitios son responsables de las reacciones deseadas de dehidrociclación y de isomerización, pero al mismo tiempo favorecen las reacciones de dealquilación que son indeseadas.

Por su parte la función del agua es redistribuir el cloro a través de todo el lecho catalítico.

Por estos motivos es fundamental mantener control sobre la inyección de cloro y agua y las mediciones de cloro y humedad en gas de reciclo. En REFINOR se aportan estos compuestos a través del uso de Tricloroetileno y Metanol.

El nuevo catalizador R-500 presenta una mayor retención de Cloro, lo que permite disminuir la dosificación de cloro según lo indicado:

- Dosificación de Cloro R-62: 0,7 – 0,8 wtppm de la carga
- Dosificación de Cloro R-500: 0,5 wtppm de la carga

Esto representa una reducción en el consumo de Tricloroetileno de aproximadamente 35% para el mismo caudal procesado.

DURACIÓN DEL CICLO DE OPERACIÓN

Durante la operación del catalizador el mismo se va desactivando debido a la deposición de carbón formado por reacciones indeseadas de cracking. Para contrarrestar esta desactivación es necesario aumentar la temperatura de ingreso a los reactores (WAIT). La diferencia entre la temperatura real y la que sería necesaria para condiciones iniciales de ciclo se conoce como delta WAIT y representa una medida de la desactivación del catalizador.

A cierta temperatura ya no es posible aumentar más debido a condiciones de diseño de los hornos de calentamiento. En este momento se alcanza el delta WAIT máximo y se requiere realizar la regeneración del catalizador para quemar el carbón formado. Por lo tanto la duración del ciclo queda definida por la velocidad de desactivación y el delta WAIT máximo que se podrá alcanzar.

Se muestra a continuación la duración de los ocho ciclos del R-62:

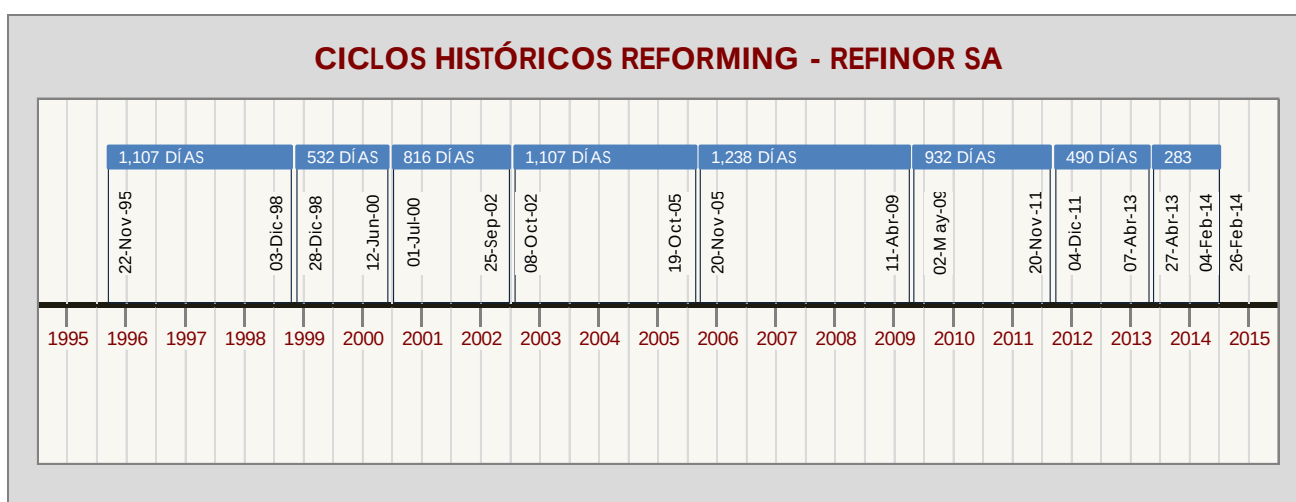


Fig. N°7: Duración ciclos R-62.

El catalizador R-500 presenta características que le permiten disminuir la velocidad de desactivación aumentando la duración del ciclo. Al mismo tiempo es posible alcanzar un delta WAIT máximo de 10°C más que con el R-62 debido al menor requerimiento de temperatura. Se muestra la curva de aumento de delta WAIT promedio de los ciclos del R-62 y la tendencia del ciclo actual con el R-500:

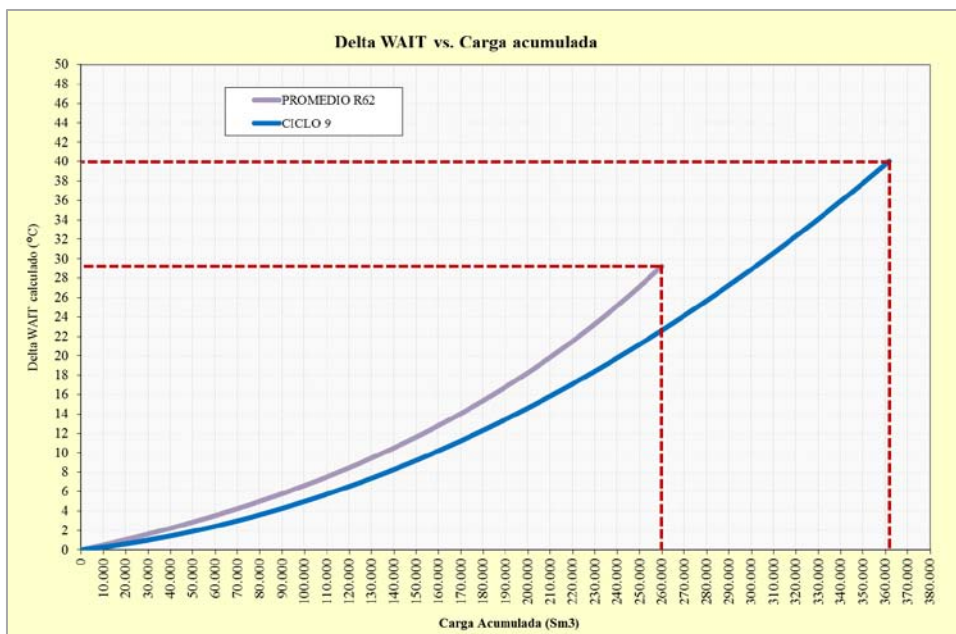


Fig. N°8: Desactivación del R-62 y R-500.

Se observa que el aumento de ciclo se debe a dos factores: mayor delta WAIT máximo y menor velocidad de desactivación. Esto permite aumentar la carga acumulada a alcanzar por ciclo. De acuerdo a lo estimado por UOP para el R-500 se podría procesar 468.000 Sm3 hasta alcanzar un delta WAIT de 40 °C. Esto representa un aumento en la duración de ciclo del 80% aproximadamente.

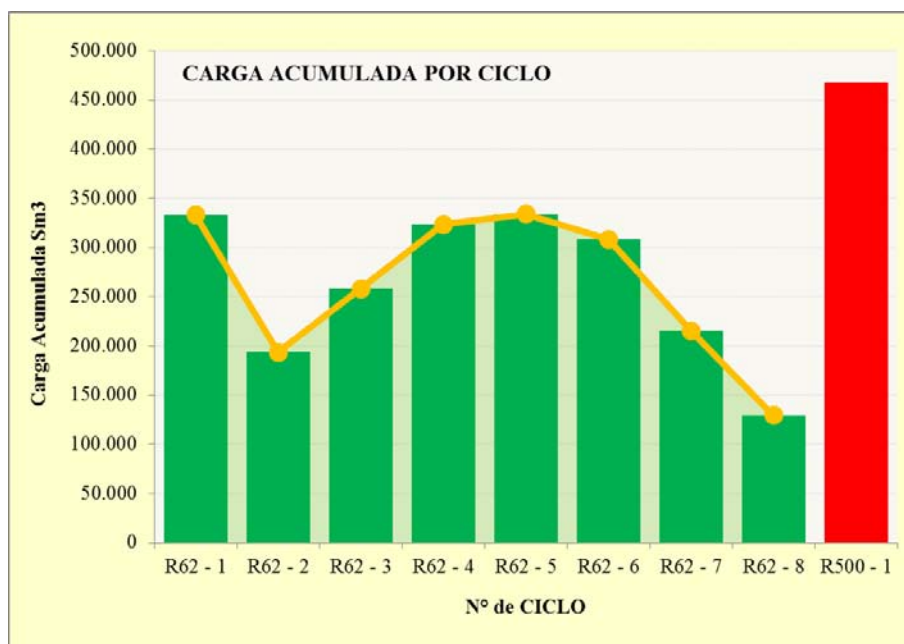


Fig. N°9: Desactivación del R-62 y R-500.

RENDIMIENTOS DE PRODUCTO

Se verifica que en la operación del nuevo catalizador se alcanza un mayor rendimiento de C5+. El rendimiento promedio de todos los ciclos del R-62 fue de 71,2% y con el R-500 se alcanza un valor de 73,0% lo que representa un 1,8% adicional de rendimiento.

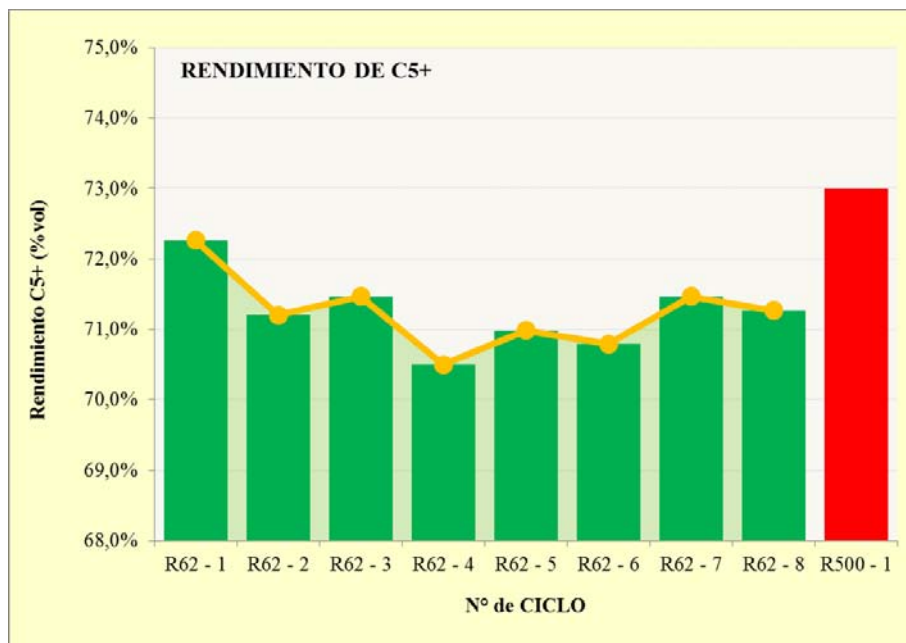


Fig. N°10: Rendimiento de C5+.

CONCLUSIONES

Dentro de las características destacadas del nuevo catalizador R-500 cargado en Febrero del 2014 se mencionan:

- Alta densidad.
- Alta superficie específica.
- Mayor selectividad.
- Formulación optimizada de metales (Platino y Renio).
- Forma trilobulada.

Estas características permiten lograr las siguientes mejoras:

- Menor requerimiento de temperatura para las mismas condiciones de operación.
- Mayor delta WAIT máximo.
- Mayor carga acumulada por ciclo y por lo tanto mayor duración de ciclo.
- Menor consumo de TCE.
- Mayor rendimiento de C5+