

DESCARGUÍO DE CATALIZADOR EN ATMÓSFERA DE NITRÓGENO

Marco Antonio Arellano Hervoso, *Ph.D.*
Petrobras Bolivia Refinación

Sinopsis

El trabajo describe el procedimiento y medidas de seguridad que se tuvieron que adoptar *in situ* en el descarguío de catalizador de un reactor de hidrotratamiento de nafta en atmósfera de Nitrógeno durante el paro de planta programado de la unidad de Hydrobon de refinería Cochabamba en Octubre de 2006.

El descarguío del catalizador, normalmente, se realiza través de una manga metálica que se conecta en la parte inferior del reactor, sin embargo, siendo que en el interior del reactor (parte superior del catalizador), se encuentran dispuestas unas canastillas de acero inoxidable austenítico, que cumplen la función de distribuidor del flujo de nafta, se observó que éstas caían junto con el catalizador hacia el fondo de reactor hasta que, en un momento determinado, una de ellas obstruyó el orificio de la manga dentro el reactor impidiendo la salida del catalizador.

Ante esta situación se tuvo ingresar al reactor, inundado con Nitrógeno, por la parte superior para extraer el resto del catalizador (más de tres toneladas) en forma manual. Para realizar este trabajo se tuvieron que tomar todas las medidas de precaución y, principalmente, concientización al personal contratista que prestaba sus servicios sobre el alto riesgo que implicaba entrar a un espacio confinado con atmósfera de Nitrógeno.

Introducción

La refinería Gualberto Villarroel, ubicada en la ciudad de Cochabamba – Bolivia, inició sus actividades en 1979 con dos plantas – una de Carburantes y otra de Lubricantes. La primera fue diseñada y licenciada por UOP y cuenta con una unidad de destilación atmosférica y dos unidades de conversión catalítica: la de Hydrobon ó hidrotratamiento catalítico de nafta y la de Reformación catalítica, ambas con una capacidad de procesamiento de 8160 BPD (1297.5 m³/día).

Desde hace más de veinte años, el reactor de la unidad de Hydrobon no fue inspeccionado, motivo por el cual, se decidió realizar dicha inspección en Octubre de 2006. Siendo que el trabajo

de inspección estaba asociado al descarguío del catalizador del reactor, se evaluó la actividad catalítica del catalizador en base a los reportes históricos regeneración, los cuales mostraron que el catalizador había sido regenerado solo una vez en 1986. Por otro lado, los reportes operativos e informes de laboratorio sobre el análisis y control de calidad de la carga de nafta hidrotratada mostraban claramente que la actividad del catalizador no había disminuido significativamente y que el catalizador podía continuar operando sin necesidad de regeneración por varios años más. Sin embargo, la necesidad de descargar el catalizador obligaba a realizar dicha regeneración con la finalidad de protegerlo y aprovechar la oportunidad de recuperar la actividad catalítica. Por lo expuesto, en este documento nos referirá exclusivamente a los hechos y aspectos más relevantes ocurridos durante el proceso de regeneración del catalizador de Hydrobon y, en particular, sobre el proceso de descarguío del catalizador debido a la complejidad de la operación y situación en la que se desarrolló la misma.

Desarrollo

El procedimiento de regeneración del catalizador de Hydrobon incluye las siguientes etapas:

- **Quema controlada de carbón del catalizador en atmósfera de vapor-aire**

Se inició la quema controlada de carbón en horario nocturno. Momentos previos a su inicio, se verificó en campo las líneas de suministro de aire y de vapor así como de las válvulas de control e instrumentos de registro. La verificación se aplica con la finalidad de garantizar una quema controlada del carbón depositado en la superficie del catalizador con concentraciones de oxígeno bien definidas en el manual de UOP. Durante la quema se monitorea la temperatura en el reactor y las concentraciones de oxígeno y dióxido de carbono. El proceso de quema de carbón continuó por tres días. A su conclusión, se procedió con el aislamiento del reactor y horno con la finalidad de enfriar el primero con una corriente de nitrógeno.

- **Enfriamiento del sistema de reacción**

Todo el enfriamiento del sistema de reacción, por la existencia de internos con acero inoxidable austenítico, debía realizarse con Nitrógeno. La hoja de datos de seguridad del Nitrógeno según [1], advierte sobre los riesgos relacionados con el mismo:

- a. Peligros relacionados con la salud humana durante el trabajo en un espacio confinado:
 - Efectos de una sobre exposición aguda: existe el riesgo de una asfixia por desplazamiento de Oxígeno.
 - Inhalación: existe el riesgo de una asfixia por desplazamiento de Oxígeno.
 - Contacto con la piel: no existe peligro

- Contacto con los ojos: no existe peligro
 - Condiciones médicas que se agravan con exposición al producto: personas que tengan enfermedades que puedan ser agravadas debido a la exposición de Nitrógeno gaseoso, no deben estar autorizadas para trabajar con él.
- b. Peligros relacionados con el medio ambiente
- No aplicable
- c. Peligros especiales con el producto:
- Gas inerte, desplaza Oxígeno.

Con estas precauciones se inició el proceso de enfriamiento del reactor de la unidad de Hydrobon. Para ello, de acuerdo a la metodología estándar, se tenía que cambiar la posición del codo a la salida del horno (Foto 1) con la finalidad de evitar el paso del Nitrógeno entrante por el horno caliente y, de esta manera, asegurar que el gas inerte pueda enfriar el reactor. Pese a ello, debido a que la distancia que existía desde los botellones de almacenamiento de Nitrógeno hasta el reactor era demasiado larga y, durante su recorrido el Nitrógeno se calentaba hasta una temperatura de 34°C, se tuvo que instalar un sistema de enfriamiento adicional en la plataforma del reactor a la entrada del mismo. Dicho enfriamiento consistió en la instalación de dos serpentines sumergidos en tambores con hielo y sal (Foto 2) que permitían disminuir su temperatura hasta 6-7 °C a la entrada del reactor.

El control de la presión de entrada del flujo del Nitrógeno a la cabeza del reactor se realizó a través de un sistema de cascada de manómetros reductores en los cuales se estableció una presión manométrica de inyección constante de 0,3 – 0,5 Kg/cm² (Foto 3).

El descarguío del catalizador, de acuerdo con las recomendaciones del licenciador, se debería realizar cuando la temperatura del flujo de Nitrógeno a la salida del reactor, por el fondo, sea de aproximadamente 50°C. Sin embargo, la poca disponibilidad de Nitrógeno prolongaron el tiempo de enfriamiento hasta que está llegó a convertirse en la ruta crítica del paro de planta. Por esta situación surgieron opiniones que alentaban a descargar el catalizador a 87°C, pero, se logró explicar que esto era imposible debido a que la temperatura en la superficie del catalizador podría llegar fácilmente a 150°C y que en esas condiciones el riesgo de quemadura o inflamación del catalizador al contacto del aire eran muy elevadas. Se esperó que la temperatura descendiera a 67°C y se tomó la decisión de descargar el catalizador. ¿Qué encontramos? - la temperatura del catalizador llegaba a 210°C. Este es un dato que no podemos olvidar para el futuro.

▪ **Descarguío del catalizador**

El inicio del proceso de descarguío del catalizador comienza por el cambio de sentido del suministro de Nitrógeno al reactor, es decir, la corriente ingresa por el fondo del reactor y

sale por la cabeza. Esta precaución se adopta con la finalidad de generar una presión positiva de Nitrógeno y evitar el ingreso de aire al reactor durante la apertura de la brida y codo de entrada al reactor. De esta manera, se protegen los internos (canastillas de distribución) del reactor fabricados de acero inoxidable austenítico. Las canastillas están distribuidas uniformemente en la parte superior del reactor y asentadas sobre el catalizador. Su fijación se complementa con parte de catalizador alrededor de las mismas y material inerte cerámico de diferente granulometría (Foto 4).

El aire y la humedad, que podría ingresar al reactor, en condiciones de operación del reactor, atacan fuertemente este material causando un stress en las soldaduras de las canastillas por efecto de formación de ácidos politiónicos ($H_2S_xO_6$; $x = 3,4,..$) durante la operación del reactor.

Seguidamente, se procede con la apertura del reactor por la cabeza y se extrae el distribuidor de flujo (Foto 5), fabricado también de acero inoxidable austenítico, mismo que es inmediatamente sumergido en una solución de soda ash (Na_2CO_3) para evitar su contacto con el aire y humedad. De la misma forma, las canastillas, una vez extraídas, son sumergidas en la misma solución.

Desde este momento, apertura del reactor, los operadores complementan su equipo de protección individual (EPI) con un sistema de respiración autónomo con la finalidad de evitar cualquier tipo de inhalación de la corriente de Nitrógeno saliente de la cabeza del reactor y se establece un régimen de máxima de seguridad operacional. Es importante mencionar que, previa la realización de esta actividad, se realizó un análisis preliminar de riesgos (APR) con el personal contratista en el que se analizaron en detalle los peligros a que podrían ser expuestos los operadores durante la ejecución del servicio y los cuidados que se deberían tomar en todo momento. Así mismo, todo personal, antes de subir a la plataforma del reactor, debía pasar su control médico obligatorio y recibir su tarjeta de habilitación para trabajos en altura.

Una vez concluida la extracción del distribuidor de flujo de la cabeza del reactor, se intentó retirar en forma manual las canastillas del reactor, sin embargo, no se consiguió debido al peso del catalizador y material cerámico acomodado en sus alrededores. La falta de un procedimiento escrito de cómo proceder con las canastillas en forma previa al descargó mismo del catalizador por la manga del reactor ubicada en la parte inferior del mismo, motivó a que se analice esta situación con el personal de refinería así como contratista. Como resultado del mismo se sugirió asegurar con sogas las canastillas y

evitar, de esta manera, su descenso o caída junto con el catalizador hacia la parte inferior del reactor. Es de reconocer que esta situación fue considerada pero, por la gran cantidad de trabajo y desfase en el cronograma del paro de planta, no se logró protocolizar en un procedimiento a seguir durante la etapa de descarguío. Por esta situación, el momento de dar la orden de descarguío, se descuidó la sujeción previa de las canastillas a la brida de la cabeza del reactor y se procedió con el descarguío.

La instalación de descarguío fue analizada con detenimiento debido a que se tenía conocimiento que la temperatura del Nitrógeno a la salida del reactor era de 67°C, es decir, superior a la recomendada por el licenciador de 50°C y se decidió soldar un caño en la manga de descarguío por la cual se suministraría una corriente de Nitrógeno para desplazar el aire presente en la manga y de esta manera evitar todo tipo de combustión del catalizador y surgimiento de llama alguna y propagación de esta última hacia el interior del reactor (Foto 6).

Iniciado el proceso de descarguío (Foto 7), comenzó a descender catalizador por la manga instalada a una temperatura de 210°C. Los operadores encargados de recibir el catalizador y tamizar el mismo estaban con todo el EPI adecuado a las más estrictas normas de seguridad: cascos, sistema autónomo de respiración, guantes de cuero y trajes de bombero. Se logró descargar de esta forma cinco tambores de catalizador y, repentinamente el catalizador dejó de fluir por la manga de descarguío. Se tomaron varias iniciativas en sentido de tratar de desbloquear su paso, sin embargo todo fue inútil, pues, finalmente se detectó que era una canastilla la que, durante el deslizamiento del catalizador hacia abajo, perdió estabilidad y cayó conjuntamente con el catalizador hasta acomodarse (casualmente) en forma transversal sobre el orificio de descarguío de la manga de extracción del catalizador. Se intentó removerla mecánicamente desde la parte inferior del reactor, sin embargo, todo fue inútil debido a la enorme fuerza que el peso del catalizador ejercía sobre la canastilla.

Analizada esta situación de emergencia, se decidió continuar con el descarguío del catalizador por la cabeza del reactor en forma manual. Para ello, se elaboró un segundo APR conjuntamente con el personal contratista donde se explicó todos los detalles y advirtió de los peligros de trabajo en una atmósfera de Nitrógeno dentro un espacio confinado. Este hecho, probable de ocurrir, fue el que se intentó desde un inicio evitar, sin embargo, fue el que llegó a darse.

El personal contratista capacitado en tareas de trabajo en espacio confinado y atmósfera de Nitrógeno, ingresó al reactor con un sistema autónomo de respiración y se procedió a extraer el catalizador en baldes hacia los tambores dispuestos en la plataforma del reactor. El descarguío se extendió por varias horas de trabajo (Fotos 8 – 11), liberando el reactor para las tareas de inspección.

Durante el descarguío, se fueron recuperando las canastillas según descendía el nivel del catalizador, sin embargo, en este proceso, el personal contratista experimentó una nueva dificultad – no podía permanecer mucho tiempo en el interior del reactor debido a que la temperatura de la superficie del catalizador era muy alta. Se procedió a medir la temperatura con una pistola de rayos infrarrojos y se detectó que ésta llegaba a 210°C. Si bien la sensación térmica del ambiente no era elevada, alrededor de los 35°C, el flujo de calor atravesaba rápidamente las plantas de los zapatos de seguridad de los operadores en el interior del reactor. Ante esta situación se dotó a este personal con botas de bomberos para poder facilitar su permanencia en el reactor. Pese a ello, la permanencia de los operadores dentro del reactor se limitó a 10 minutos como máximo y se conformaron tres relevos para mantener la operación en forma continua. Con estas medidas se continuó hasta el descarguío total del catalizador.

- **Tamizado o cernido del catalizador**

El tamizado del catalizador se realizó con mucho cuidado (Foto 12-13) y se pesaron todos los tambores. Como resultado de esta actividad se verificó que la cantidad descargada del reactor excedía en, aproximadamente, 47 Kg a la carga de diseño, por lo que no hubo necesidad de utilizar catalizador de reposición. La cantidad de catalizador cargada efectivamente fue en 20 Kg mayor a la diseño, este excedente se considera imperceptible a efectos de la operación del reactor de Hydrobon.

- **Carguío del catalizador**

Finalmente, se procedió con el carguío del material cerámico y catalizador (Fotos 14-15) de acuerdo a procedimiento UOP. Para ello se hicieron los cálculos respectivos y se establecieron los pesos de cada una de las fracciones de material cerámico para acomodar posteriormente el catalizador en el reactor.

Durante el carguío del catalizador, se detectó sobre las paredes del embudo una acumulación de polvo de catalizador (fines), por lo que se recomendó al personal

contratista evitar la introducción del mismo al reactor. Para ello, se procedió a recoger el polvo acumulado en el embudo en forma manual antes del carguío del siguiente tambor. Es recomendable disponer de un pequeño ventilador en este proceso.

El carguío del catalizador concluye con la colocación de las canastillas una vez logrado el nivel respectivo del catalizador de acuerdo al cálculo de peso del mismo. La colocación de las canastillas es un proceso que ocurre en dos fases: en la primera se colocan las canastillas grandes de acuerdo a la distribución de diseño del diseñador. A continuación, se debe completar con catalizador hasta lograr una distribución uniforme del mismo de tal forma que la altura del catalizador, tape completamente la base las canastillas. Se debe llenar con catalizador hasta que ésta sirva de base para acomodar las canastillas pequeñas y la altura de las tapas de todas las canastillas sea la misma. Para lograr este resultado, personal contratista tuvo que ingresar al reactor y distribuir el catalizador con pala en forma manual. De hecho, esta actividad es bastante incómoda y ocupa por lo menos alrededor de 2 horas efectivas de trabajo.

Seguidamente se procede con la acomodación de las canastillas pequeñas, también de acuerdo al plano original de diseño. La distribución de éstas fue aún más complicada que las primeras debido al reducido espacio en el reactor. Una vez acomodadas, se procedió con el vaciado del material cerámico hasta lograr cubrir la malla de las canastillas pequeñas.

Concluido el carguío del catalizador y material cerámico, se procedió con el cierre del reactor – colocado del distribuidor, codo del reactor y ajuste de las bridas de entrada al reactor a la línea de alimentación.

▪ **Sulfurización del catalizador**

La última etapa del proceso de regeneración del catalizador de Hydrobon es la de sulfurización. Este proceso es necesario para controlar la actividad catalítica del catalizador regenerado en las primeras horas de operación del reactor.

La dosificación del agente sulfurizante - Dimetildisulfuro (DMDS), se realiza una vez que el reactor se encuentra presurizado a 14 Kg/cm². Por ello, se requiere de una bomba inyectora de alta presión y bajo caudal con la finalidad de suministrar este químico lentamente.

Para la inyección de este compuesto se fabricó un recipiente especial (Foto 16) que estaba conectado a una bomba reciprocante de alta presión.

Sin embargo, fallas en la bomba durante la inyección, hicieron que en las dos primeras horas se inyecte un equivalente al 60% de la cantidad calculada. Este hecho rápidamente se detectó en la unidad de reformación catalítica por la disminución de la actividad de su catalizador por acción del DMDS que fue arrastrado en la corriente gaseosa hasta la misma. Se tuvo que suspender de inmediato la inyección de DMDS hasta que la unidad de reformación catalítica recupere su estado normal de operación y calidad de su producto.

El azufre representa un veneno temporal para el catalizador de la unidad de reformación catalítica, pues su remoción es posible incrementando la dosificación de cloruros al sistema y manteniendo un valor promedio de cloruros en el gas de reciclo de 2 ppm. Sin embargo, para las primeras horas de recuperación de la actividad catalítica del catalizador, tuvimos que mantener este valor en 3,2 ppm que, según el correr del tiempo fue disminuyendo hasta llegar a su valor típico de 1,2-1,3 ppm.

Mientras se recuperaba la unidad de Platforming, se decidió continuar con la dosificación, pues, necesariamente se debía completar la deposición de DMDS en el catalizador hasta lograr el 6% del peso de catalizador. Para ello, considerando que el caudal de la bomba era demasiado elevado, se definió dosificar por tiempo volúmenes constantes, es decir, cada 30 minutos de los cuales, los primeros 5 se dosificaban y los restantes 25 se esperaba a que ocurra el arrastre y deposición de DMDS en el catalizador a lo largo de reactor. Para cada inyección de DMDS se registraba la cantidad de H₂S desprendida. Laboratorio se encargó de tomar todas estas muestras y llevar el registro de las mismas.

- **Puesta en marcha y estabilización de la unidad**

Concluida la fase anterior, se procedió con la estabilización de la unidad en condiciones de operación normal. Este proceso normalmente ocurre en las 48 horas siguientes.

Conclusiones

- Se realizó la regeneración del catalizador de Hydrobon de acuerdo a procedimiento establecido por el licenciador y se obtuvieron los resultados esperados.
- Se realizó un trabajo de descarguío de catalizador en forma manual en situación no estándar en el que se aplicaron todas las previsiones y normas de seguridad para los operadores y se garantizó su integridad física en todo momento.
- Se protocolizó este procedimiento y se difundió al personal de refinería y personal contratista con fines preventivos para próximas ocasiones.

Bibliografía

- [1] – Nitrógeno: Hoja de datos de seguridad (MSDS), AGA, N° 004
- [2] – UOP PROCESS TECHNOLOGY – HYDROBON UNIT

Anexo 1 - FOTOS

Fuente: Gerencia de Ingeniería (Octubre de 2006)

1

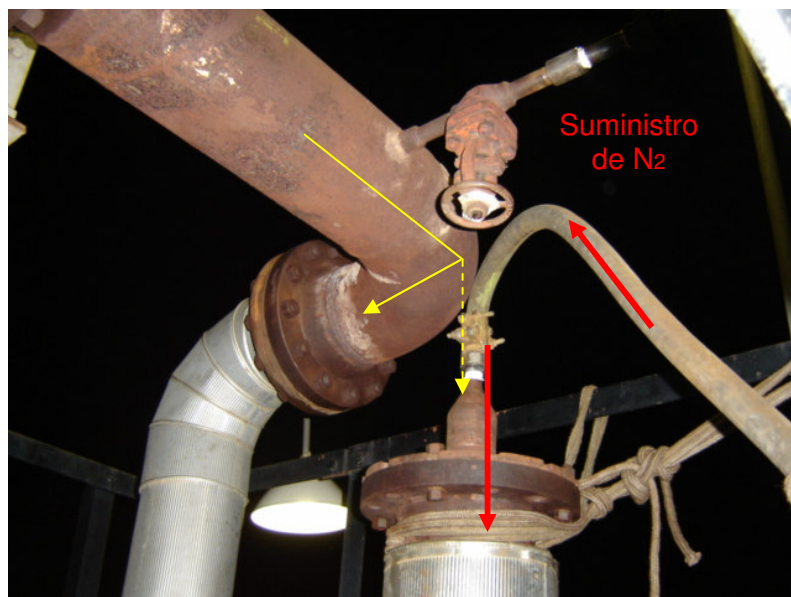


Foto 1 – Cambio de posición del codo del horno de Hydrobon

2



Foto 2 – Sistema de enfriamiento adicional de Nitrógeno

3



Foto 3 – Manómetros reductores de presión en la línea de Nitrógeno

4



Foto 4 – Canastillas colocadas en la parte superior del reactor

5



Foto 5 – Extracción de distribuidor de la cabeza del reactor

6

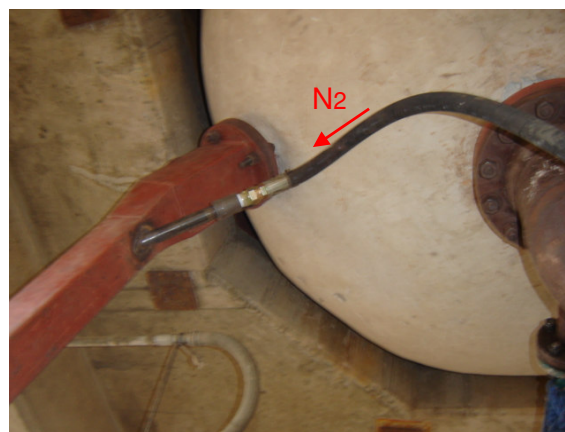


Foto 6, a - Conexión inferior de Nitrógeno al reactor;
b - Conexión de Nitrógeno a la manga

7



Foto 7 – Descarguío del catalizador por la manga

8-11



Foto 8 – Ingreso de personal con EPI por la cabeza del reactor
Foto 9 – Transferencia de balde con soga al interior del reactor



Foto 10 – Personal contratista recogiendo catalizador en atmósfera de Nitrógeno
Foto 11 – Personal de refinería vaciando catalizador en tambores

12-13



Foto 12 – Personal contratista tamizando catalizador en plataforma
Foto 13 – Vista de material cerámico extraído del fondo del reactor

14-15



Foto 14 – Colocación de embudo y manga para vaciado de catalizador
Foto 15 – Vaciado de catalizador desde los tambores

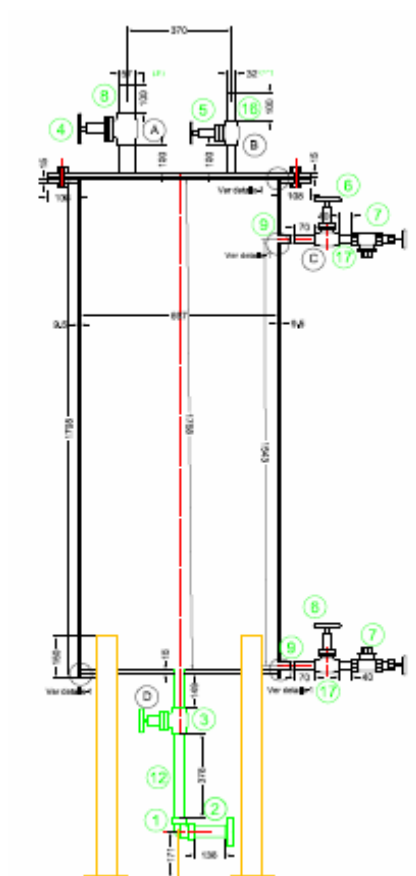


Foto 16 – Vista frontal del recipiente de DMDS

§ Nombre del autor: **Marco Antonio Arellano Hervoso**

§ Empresa o institución a la que pertenece: **Petrobras Bolivia Refinación**

§ Punto del temario en que se encuadra:

- 2. Seguridad en las Instalaciones y en los Procesos
 - 2.6 Puesta en marcha y paros de equipos y plantas; y/o
 - 2.7 Riesgo de las operaciones y procesos

§ Breve currículum del autor:

Formación académica

- “Academia Estatal de Tecnología Química Fina “M.V. Lomonosov” de Moscú – Federación Rusa:
 - Post-doctorado: Ecología industrial (2002)
 - Post-doctorado: Procesos y métodos de síntesis de catalizadores (2001)
 - Doctor en Química (*Ph.D.*): Cinética y catálisis heterogénea (1995)
 - Master of Science (*M.Sc.*): Química y tecnología de la síntesis orgánica básica y petroquímica (1992)
 - Ingeniero Químico Tecnólogo: Tecnología química de los compuestos orgánicos (1992)

Lugar de trabajo actual

Petrobras Bolivia Refinación – Gerencia de Ingeniería

Experiencia profesional: 15 años

- 11 años en I&D (Petroquímica) y docencia universitaria
- 10 años en innovación tecnológica y propiedad intelectual
- 4 años en Refinación y Petroquímica
- 7 años en Gerencia

Publicaciones

Varios artículos y textos publicados sobre catálisis e innovación tecnológica

Patente de Invención Europea “Método de obtención de ácido acético a partir de alcohol etílico” N° 2102378 (EP 0294846) correspondiente a la clase MIIK 6 C07 C 51/235, C07 C 53/08, C07 C 31/08 solicitada el 7 de Abril de 1995 y concedida en Moscú el 20 de enero de 1998.