

Análisis de falla de stripper de Diesel de la Unidad de destilación primaria de Refinería Campana

Vanesa A. Casariego^a (vanesa.casariego@axionenergy.com), Renso Kloster^b (rkloster@pan-energy.com), Esther Hanania^c (ehanania@pan-energy.com) – Pan American Energy

Resumen:

En los últimos años ha cambiado la dieta de crudos procesados en las refinerías. Los crudos tradicionales —como Medanito, Escalante, María Inés, Cañadón Seco, entre otros— cuyas características estaban bien definidas, comenzaron a presentar variaciones debido a que provienen de procesos de recuperación secundaria, terciaria y de yacimientos no convencionales.

En la refinería de Axion Energy en Campana se procesa actualmente crudo Medanito proveniente de extracción no convencional. En mayo de 2025 se produjo una pérdida en una conexión de instrumento ubicada en el stripper de diésel. Luego del análisis de falla se concluyó que la causa fue corrosión bajo depósito de sales. Si bien las gammagrafías realizadas en la conexión mostraban presencia de depósitos y pérdida localizada de espesor, las temperaturas de operación del equipo resultaron significativamente superiores a la temperatura de deposición de las sales de amonio, que son típicamente responsables de este tipo de daño en el sistema de tope de la torre de destilación atmosférica.

Debido a esta inconsistencia se realizó un análisis del agua del acumulador de tope, encontrándose altas concentraciones de dos aminas inusuales en aguas agrias. Se detectaron 900 ppm de MEA (Monoetanolamina) y 100 ppm de MA (Metilamina), frente a solo 138 ppm de NH_3 . La investigación del incidente determinó que el origen de estas aminas estaba asociado al uso de Triazina como secuestrante de sulfhídrico en el upstream. Esta sustancia puede llegar hasta el crudo aun después del desalado. Al pasar por el horno previo a la destilación, la Triazina se descompone formando MEA y MA.

Estas aminas reaccionan con los iones cloruro generando clorohidratos de amina, cuyas temperaturas de deposición son más altas que las del cloruro de amonio. Por esta razón, estas sales “bajan” con cortes más pesados de la torre y depositan en puntos fríos, como ocurrió en la conexión afectada. En los estudios tradicionales basados en API RP 571 “Mecanismos de daño en equipos de refinería”, no se contempla la corrosión por sales en los cortes de Jet Fuel y diésel liviano. Sin embargo, se encontraron conexiones con depósitos y bajos espesores en los strippers laterales que extraen estos cortes.

Este hallazgo obliga a realimentar el análisis de RBI existente, el plan de inspección, el diagrama de corrosión y materiales, así como a generar nuevas ventanas operativas y ensayos de laboratorio orientados a identificar estas nuevas especies. Además, se desprende la necesidad de un estudio adicional, ya que el corte que contiene estas sales continúa su camino hacia la unidad de hidrotratamiento de diésel, por lo que es necesario investigar posibles puntos de deposición y su impacto en la aceleración de mecanismos corrosivos.

Keywords: Corrosión bajo depósito, sales de Amonio, Diesel.

Introducción:

El presente trabajo se desarrolla en Refinería Campana, ubicada al norte de la provincia de Buenos Aires, en la localidad Campana en la costa del río Paraná de las Palmas.

La refinería procesa entre 95-100mil barriles de petróleo por día provenientes en su mayoría de la extracción convencional que se realiza en Comodoro Rivadavia (PAE) para producir naftas, gasoil, combustible de avión, gas licuado, entre otros. Actualmente con las operaciones en Vaca Muerta el porcentaje de crudo derivado de yacimientos no convencionales (fracking) se vió incrementado.

La dieta de crudo procesada es de 75% Escalante y 25% Medanita y eventualmente se reemplaza un porcentaje de Escalante por crudo Cañadón Seco.

En la siguiente imagen se muestra un LayOut de las principales plantas de procesamiento de refinería resaltando la unidad donde se ocasionó el evento de corrosión que es el objeto de análisis.

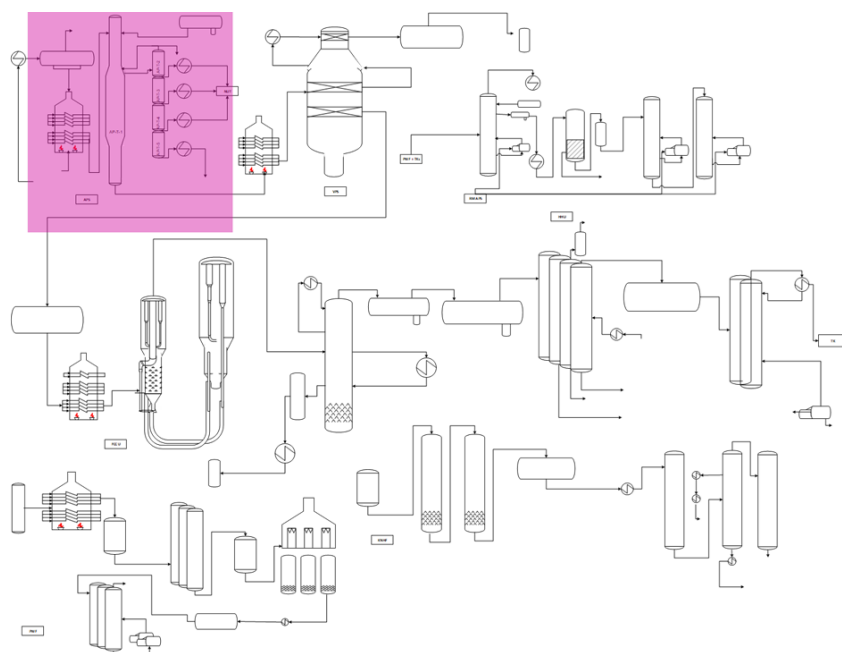


Diagrama 1: LayOut Refinería Campana. Indicado en color la unidad de destilación atmosférica.

La unidad de destilación atmosférica (APS) procesa todo el crudo que ingresa realizando una destilación primaria cuyos subproductos son enviados a las diferentes unidades de proceso.

El corazón de esta unidad es la torre de destilación atmosférica (T-1) que posee 4 strippers que reciben los cortes laterales de la torre, JP (stripper T-2), Gasoil (stripper T-3), Gasoil (stripper T-4) y Gasoil pesado (stripper T-5).

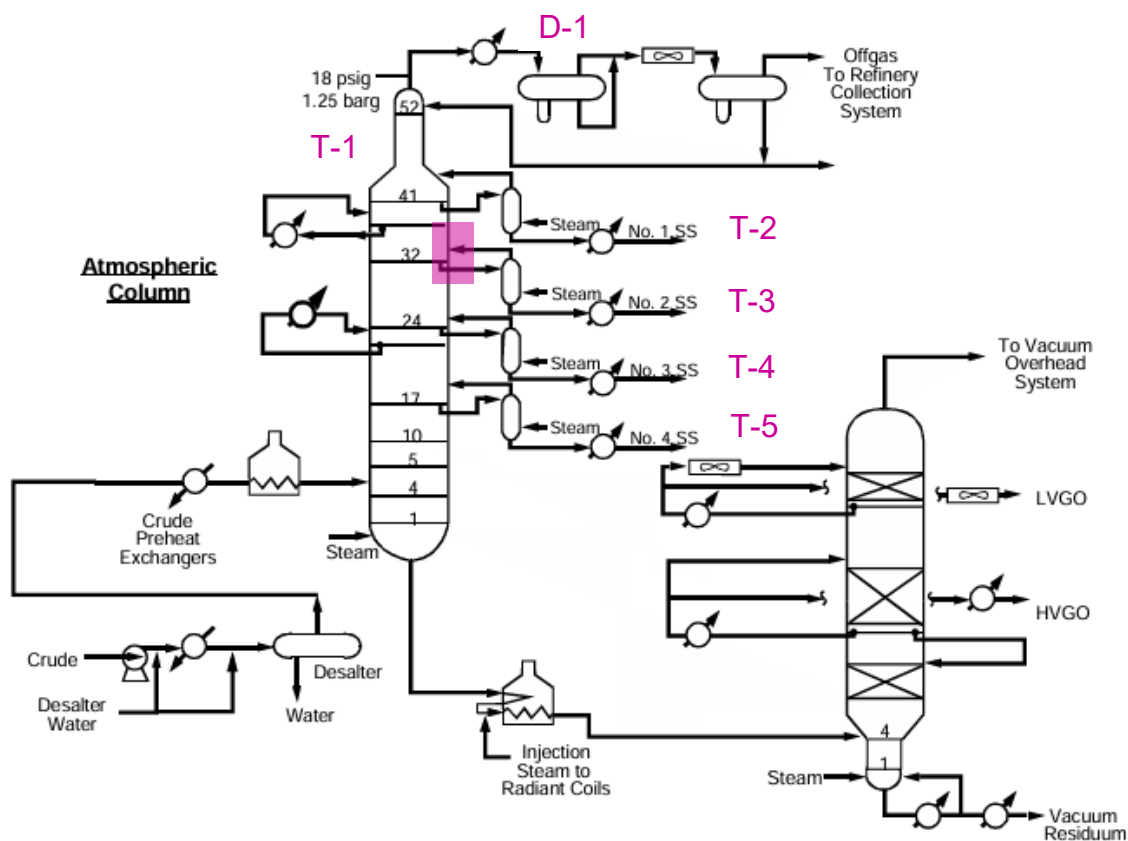


Diagrama 2: LayOut Unidad de destilación atmosférica (APS). Indicado en color stripper T-3.

Como se mencionó anteriormente parte de la dieta de crudo actual de la refinería proviene del fracking donde el petróleo crudo de alta presión (LTO) se produce en formaciones de muy baja permeabilidad.

Esto requiere fractura hidráulica para abrir canales en la roca y permitir que el petróleo fluya hacia el pozo. La producción disminuye rápidamente y requiere la refractura de nuevas zonas productoras para recuperar las altas tasas de producción.

Los pozos están ubicados a poca distancia entre sí para una recuperación más eficiente del petróleo in situ. Estos factores se combinan para causar una alta variabilidad en la calidad del LTO entre cargas. Se han documentado grandes diferencias en las propiedades brutas del crudo, como la gravedad API, la estructura de rendimiento e incluso el color.

El sulfuro de Hidrógeno (H_2S) es un compuesto natural disuelto en muchos crudos durante su producción. Las regulaciones gubernamentales y las especificaciones de los productos terminados exigen una mayor eliminación de H_2S del crudo producido. Como resultado, los productores y usuarios finales de petróleo crudo emplean secuestrantes de H_2S (triazinas) para reducir el nivel de H_2S medido en el espacio de cabeza de pozo, tanto en fase vapor como en fase líquida. El nivel exigido en boca de pozo es de <10 ppmv de H_2S para garantizar la seguridad de los trabajadores.

Al procesar estos tipos de crudos, estos compuestos persisten en la fase del hidrocarburo aun habiendo pasado por el tren de desalado y continúan su recorrido hacia el horno de precalentamiento de crudo.

Luego del horno la molécula de secuestrante se degrada en Aminas que llegan a la torre de destilación y contribuyen a la formación de sales de aminas provocando ensuciamiento y corrosión incluso en zonas donde no se esperaba este tipo de mecanismo de daño con una alimentación proveniente de yacimientos convencionales.

Desarrollo:

Morfología de la falla

La disminución de espesor que originó la pérdida fue localizada en un nozzle de 2" de la parte superior del Stripper T-3.

En las *Imagen 1 y 2* se muestra la zona donde ocurrió la falla:



Imagen 1: Vista del equipo desaislado en la zona de falla



Imagen 2: Zona de la pérdida

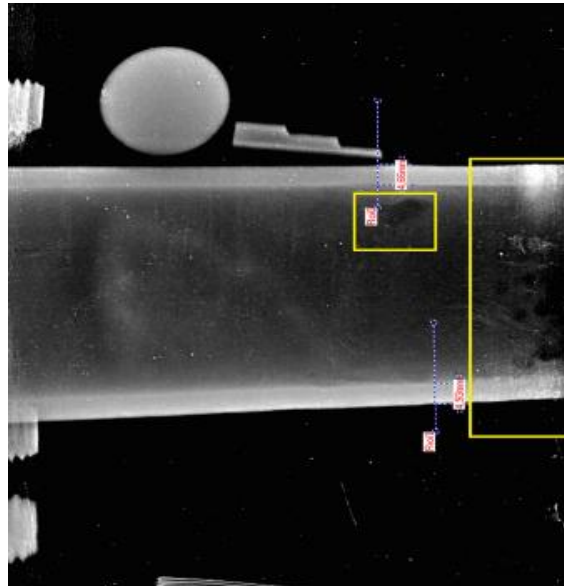
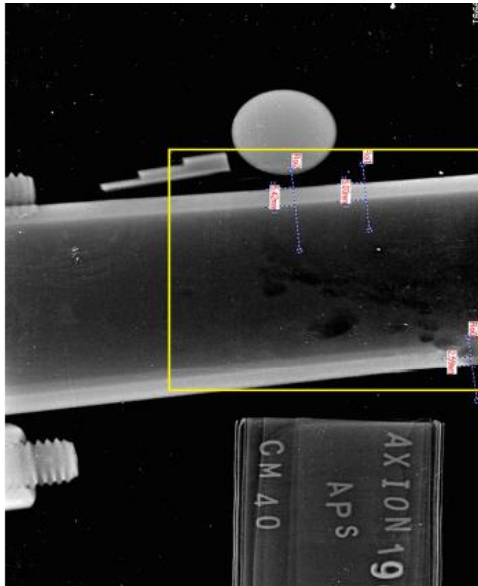


Imagen 3 y 4: Placas de la zona de bajos espesores donde se ve la corrosión localizada

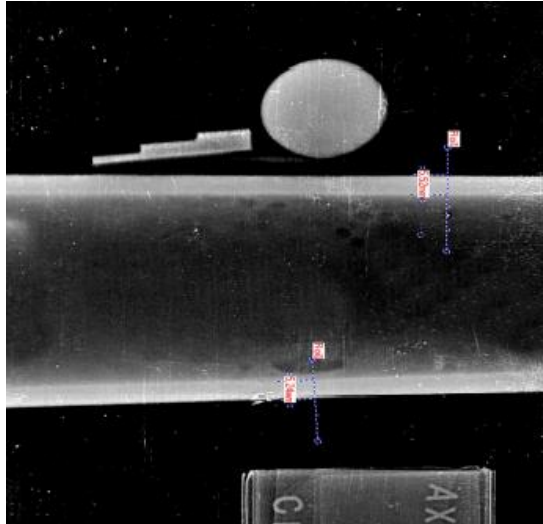
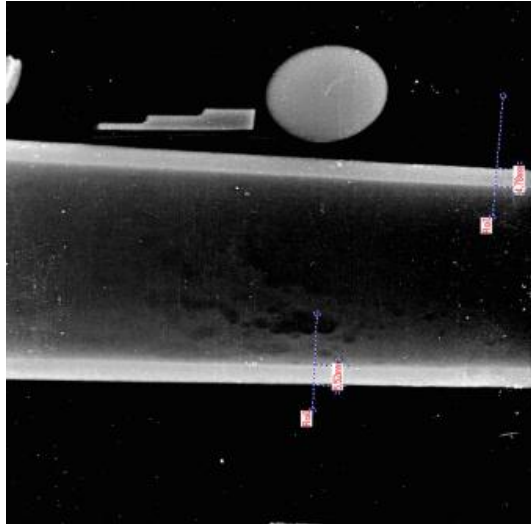


Imagen 5 y 6: Zona de corrosión localizada donde la placa está más oscura típico de corrosión bajo depósito

En las *Imágenes 3-6* se puede observar zonas más oscuras consistentes con bajos espesores localizados que es el modo de falla esperado para el mecanismo de corrosión bajo depósitos. En la *Figura 1* se resumen los encontrados en el ensayo de radiografías.

A partir de estos resultados, se evalúa entonces qué pudo ocasionar los depósitos, la presunción es que son Sales de Amonio/ Aminas.

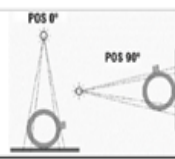
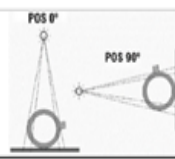
		Informe de Ensayo Radiografía Digital DIGITAL RADIOGRAPHY REPORT			INF DR-Nº10380	
					Página / Page	1 de 9
					Fecha / Date	19-may-25
Identificación del equipo / Equipment Identification						
Cliente / Customer	Pedido	WO N° / OC N°	Responsable	Unidad	Equipo / Línea	Material
AXION	-	-	KLOSTER R	AP	T-3	A1C*
Parámetros del Ensayo / Testing Parameters						
Fuente / kV Source / KV	Foco (mm) Focal Size (mm)	Actividad Activity	Película (Marca / Clase) Film (Brand / Class)	Probeta Calibration block	Técnica Tangencial Tangential Technique	
Ir 192	3 mm	50 Ci	CARESTREAM FLEX GP	Probeta escalonada 2 mm - 4 mm - 6 mm		
Distancia Fuente - Película Source - Film Distance		Cantidad de Radiografías Films quantity		Procedimiento Procedure		
700 mm		14 (17 X 43 cm)		PRO-REF-TEC-CONF-015		
Resultados / Results						
N° de componente	Pos	Esesor (mm)	Observaciones			
CM03	0°	5,42				
CM03	90°	5,11				
CM04	0°	5,65				
CM04	90°	5,65				
CM39	0°	10,3	Sales.			
CM39	90°	9,81	Sales.			
CM40	0°	2,59	Corrosión. Pérdida.			
CM40	90°	4,66	Corrosión. Pérdida.			
CM40-BC	0°	4,78	Corrosión. Sales.			
CM40-BC	90°	5,24	Corrosión. Sales.			
CM41	0°	5,1				
CM41	90°	4,77				
CM41-BC	0°	4,98	Sales.			
CM41-BC	90°	5,48				

Figura 1: Mediciones de espesor por placa radiográfica de las zonas de las fotos 3, 4,5 y 6.

Análisis realizados

- Análisis de sustancias formadoras de sales

De la consulta realizada al especialista en químicos para control de corrosión, se concluye que las sustancias que pueden estar presentes y pueden formar sales con temperatura de deposición en el rango de la operación del stripper T-3 son las que se muestra en la *Tabla 1*.

Estos productos vienen con la alimentación o son utilizados como aditivos para mejorar la calidad de agua de desalado.

Tabla 1: Posibles sales que se pueden formar en el circuito de cabeza con sus temperaturas de deposición.

Sais Cloreto de :	Punto de Fusión/sublimacion , Celsius
etileno diamina	300°C
monoetalonamina	78-83 °C
metoxipropilamina	93-97°C
demetirletanolamina	51-63°C
morfolina	176°C
amonia	350°C
dimetilaminopropanol	110-113°C
etilmorfolina	155°C
metilmorfolina	170°C
trimetilamina	282-284°C

Sais Cloreto de :	Punto de Sublimacion - Celsius
etileno diamina	255°C
monoetalonamina	235 °C
metoxipropilamina	230 °C
demetirletanolamina	245°C
morfolina	175-180°C
amonia	338°C
dimetilaminopropanol	240°C
etilmorfolina	185°C
metilmorfolina	180°C
trimetilamina	220-225°C

Para confirmar que estas sustancias están presentes se realizó un análisis del agua agria de la bota del acumulador de tope de la torre atmosférica (D-1). Con los datos obtenidos se llevó a cabo una simulación para determinar las temperaturas de deposición de las sales en cuestión.

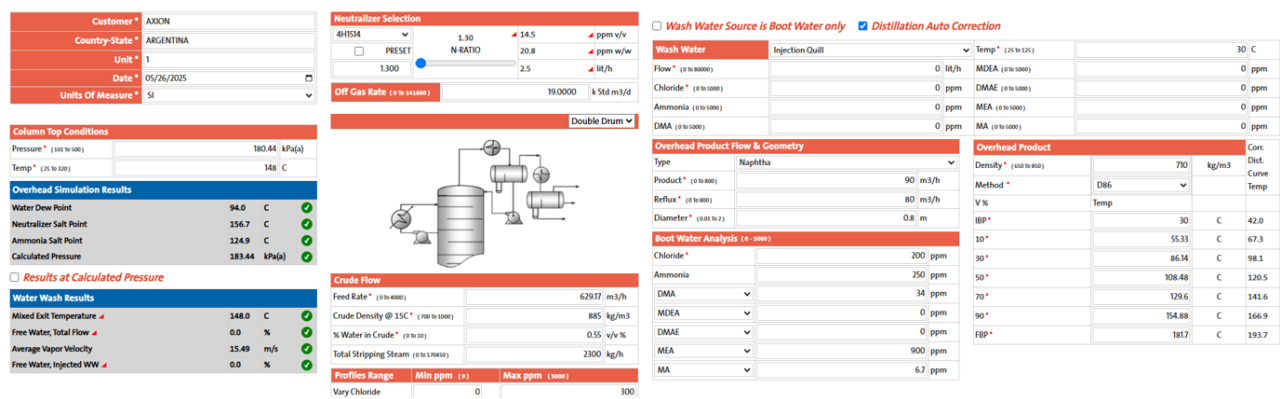


Figura 2: Simulación hecha con el software LoSalt

Boot Water Analysis (0 - 5000)		
Chloride *	200	ppm
Ammonia	250	ppm
DMA	34	ppm
MDEA	0	ppm
DMAE	0	ppm
MEA	900	ppm
MA	6.7	ppm

Figura 3: Resultado del análisis del agua de la bota del D-1

En la Figura 3, que muestra la composición del agua del D-1, se puede observar una alta concentración de MEA (Monoetanolamina). Según lo analizado en conjunto con el especialista en químicos, esta amina es producto de la descomposición térmica del secuestrante de H₂S utilizado en el upstream que ocurre durante el paso del crudo por el horno como consecuencia de las temperaturas alcanzadas.

En la Figura 4 se muestra la reacción de descomposición del secuestrante.

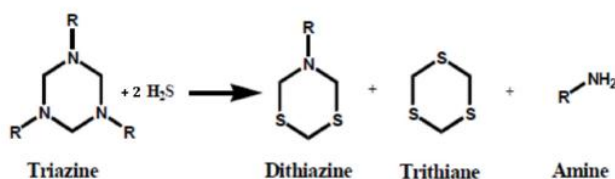


Figura 4: Reacción de descomposición del secuestrante de H₂S para formar MEA o MA (fuente: NACE publication 21415)

En la Figura 5 se muestra el resultado de la simulación de las temperaturas de deposición de las sales formadas con las especies encontradas.

Overhead Simulation Results			
Water Dew Point	94.0	C	✓
Neutralizer Salt Point	156.7	C	✓
Ammonia Salt Point	124.9	C	✓
Calculated Pressure	183.44	kPa(a)	✓

Figura 5: Resultado de la simulación

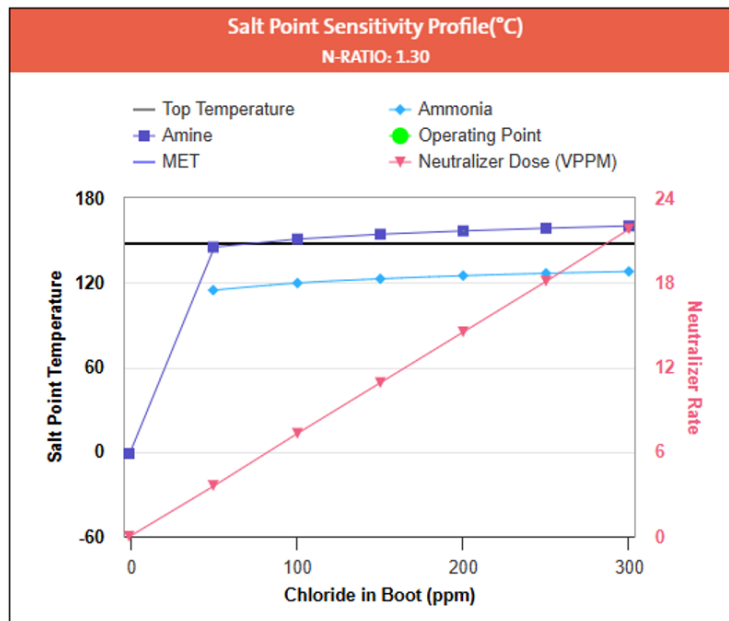


Figura 6: Gráfico de los puntos de deposición de las diferentes sales en función de la concentración de Cloruros en la bota del D-1

Como se ve en el gráfico de la *Figura 6*, las especies alcalinas compiten para combinarse con los Cloruros. Las sales de Amina presentan mayor temperatura de deposición que las sales de Amonio.

- Análisis de sales de entrada a la torre de destilación atmosférica.

Durante la operación habitual se inyecta en la torre de destilación, como dispersante de sales, Amina Fílmica para bajar la tensión superficial del hidrocarburo líquido permitiendo que las sales se disuelvan o dispersen en esta corriente. Dicha inyección se realiza en dosis fijas que eventualmente se aumenta a dosis mayores (concentración shock) según requerimientos del proceso.

En la *Figura 7* se grafica la concentración de sales de entrada a la torre T-1 en PTB, desde el 13 de marzo (puesta en marcha de la unidad luego de parada de planta programada) hasta el 20 de Mayo de 2025 que fue el período donde se inyectó el dispersante en concentración de shock.



Figura 7: Concentración de sales a la entrada de la torre AP-T-1 en PTB durante el lapso de tiempo que se inyectó el shock de dispersante de sales.

- Análisis de control de corrosión por sales de Amonio

En el sistema de cabeza el control de corrosión consta de la inyección de Amina filmica en la línea de tope de la T-1 y Amina filmica más Amina neutralizante en la salida de gases del D-1. Además, se inyecta a demanda del proceso en el mando de las bombas de reflujo de sistema de cabeza de la torre Amina filmica como dispersante de sales.

La amina filmica se utiliza para generar un film protector contra la corrosión en la torre y cuando se inyecta en mayor concentración actúa como dispersante. Si en la operación se detecta un delta de presión en los platos de la torre (se asume deposición de sales), se aumenta aún más la concentración de amina para hacer un shock de dispersante.

Es importante resaltar que la concentración inyectada desde la puesta en marcha de la unidad hasta el 20 de Mayo del 2025 fue siempre la de shock, que es el doble de la dosis recomendada diaria en rutina.

La Amina filmica consta de una cadena carbonada de C12-C16 y de una amina tipo commodity más un aditivo. Su punto de ebullición o flash point es aproximadamente 270°C por lo tanto permanece en la fase líquida en T-3 y T-4, sin embargo, su capacidad de formar el film protector llega hasta 200°C.

En la *Figura 8* se ven las corrientes donde la Amina que actúa de dispersante se mantiene líquida y por lo tanto se pueden encontrar sales disueltas.

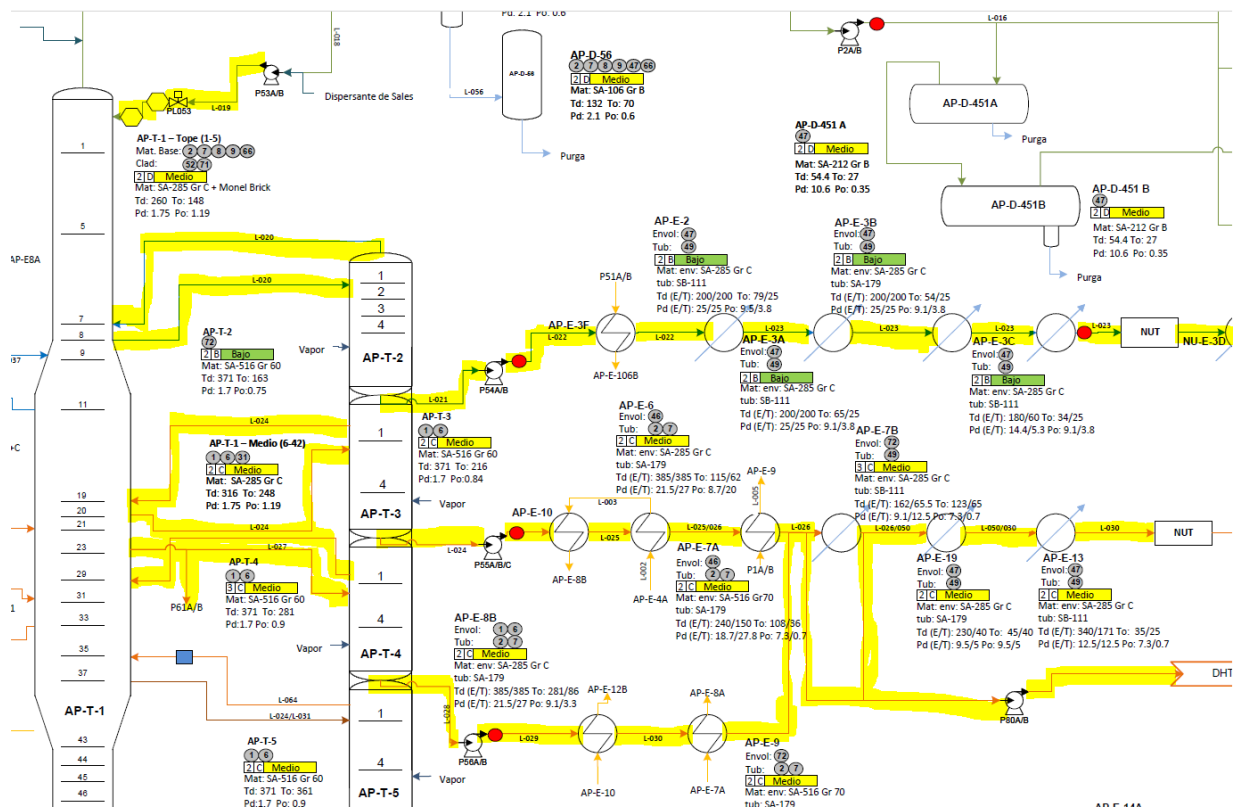


Figura 8: Flowsheet donde se muestra marcados en amarillo los circuitos donde hay posibilidad de deposición de sales.

- Plan de inspección extendido

El plan de inspección está diseñado para evaluar deposición de sales de cloruro de amonio, en consonancia con la API RP 571 respecto a los mecanismos de daño que afectan esta unidad.

De acuerdo a lo relatado previamente la temperatura de deposición del Cloruro de Amonio es menor a la de las sales de Amina recientemente detectadas por lo tanto no se esperaban sales a temperaturas de operación mayores a la del primer corte lateral (T-2).

Luego de la falla en el stripper T-3 y como resultado de la simulación del programa LoSalt, Figura 2, se extendió el programa de inspección a T-4 (stripper de gas Oil) y T-5 (Stripper de Gas Oil pesado, EGO)

En las Imágenes 7-14 se muestran las radiografías realizadas en la conexión superior de los otros tres strippers.

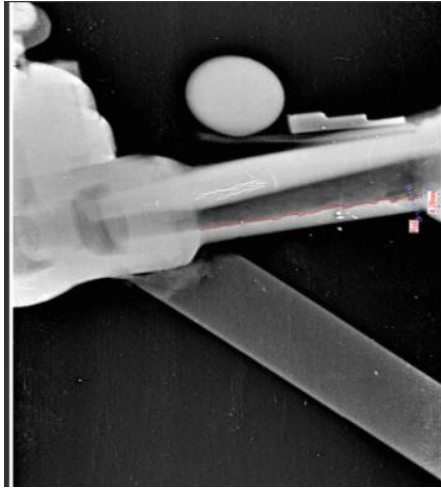


Imagen 7: Vista perfil de la conexión de 2" de T-2

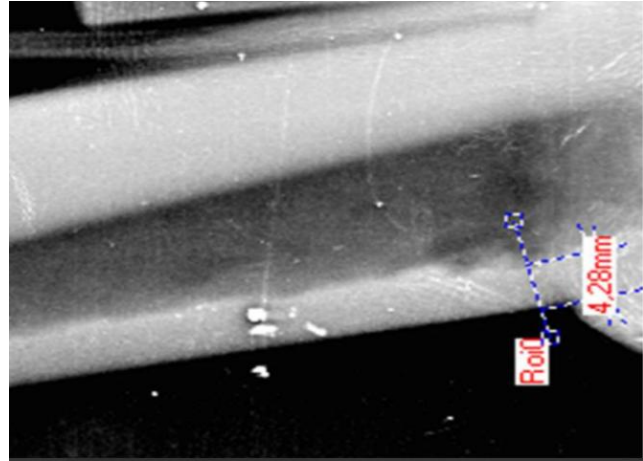
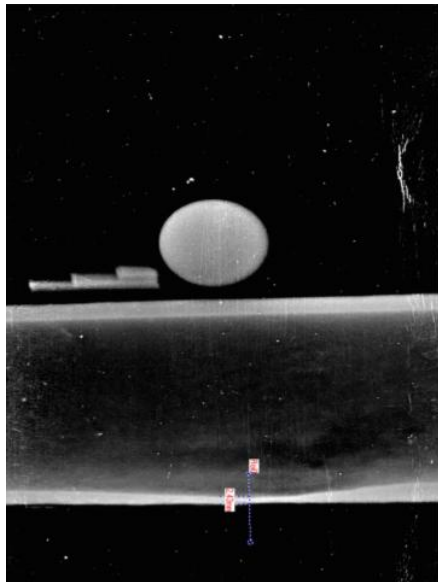


Imagen 8: Zoom donde se muestra un espesor mínimo de 4,28 mm



*Imagen 9: Vista de perfil conexión de 2" en T-4
espesor mínimo 2,56 mm*

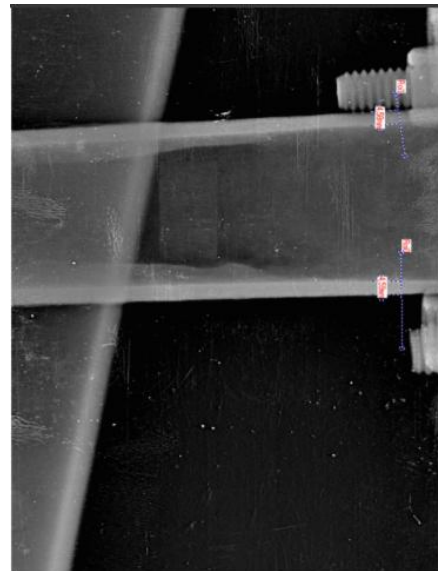


Imagen 10: Idem foto 9 pero Vista planta

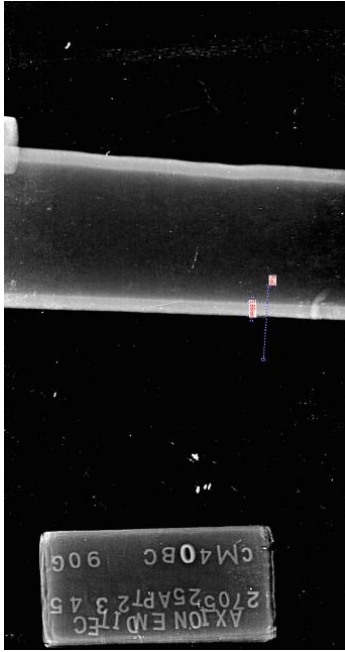


Imagen 11: Vista de perfil conexión de 2" en T-5.
Menor espesor 5.66 mm

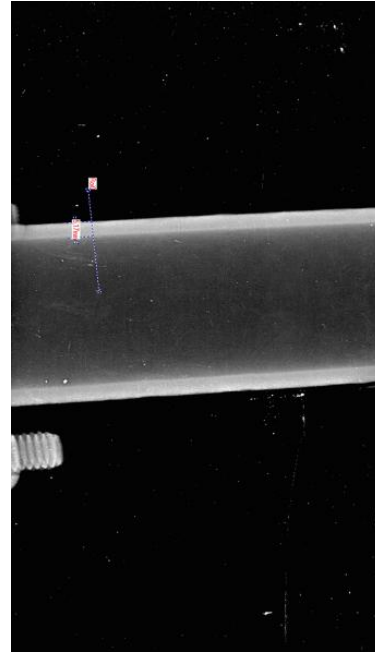


Imagen 12: Vista de perfil conexión de 2" en T-5. Menor espesor 5.17 mm

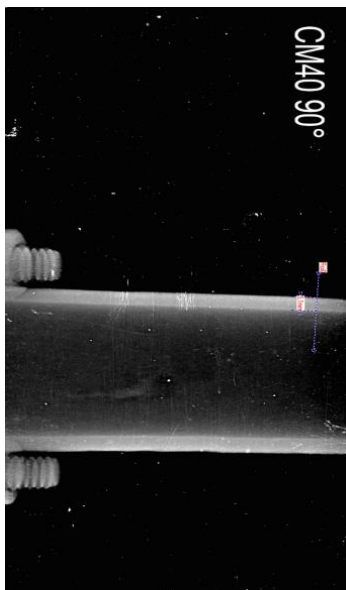


Imagen 13: Vista de perfil conexión de 2" en T-5
observar el ángulo de la placa. Menor espesor 5.1 mm

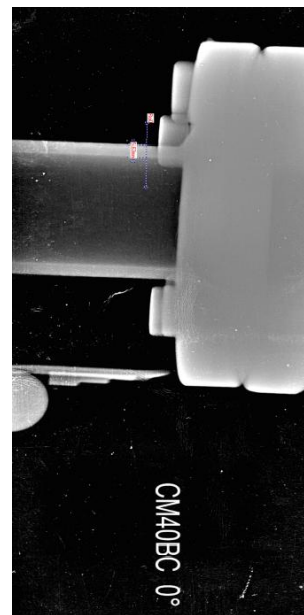


Imagen 14: Vista de perfil conexión de 2" en T-5 los menores espesores
se ven más cerca de la brida que actúa como dissipador de calor. Menor
espesor 5.63 mm

- Análisis de temperaturas en las conexiones de los strippers:

De lo observado en las placas radiográficas, se concluye que la morfología de la falla coincide con el modo de daño de corrosión bajo depósito, para que la que la corrosión ocurra es necesario que las sales depositadas se hidraten y de esa manera se vuelvan corrosivas para el acero.

Por lo tanto, se evaluó la factibilidad de que haya presencia de agua líquida midiendo la temperatura con un pirómetro en las conexiones de los strippers.

Según los resultados del ensayo con pirómetro las temperaturas de las conexiones son tales que puede haber presencia de agua libre. Las sales al ser higroscópicas, aunque haya muy poca agua se hidratan y se acelera el proceso corrosivo.

El agua puede provenir del vapor del stripping de las torres y/o emulsionada con el hidrocarburo.

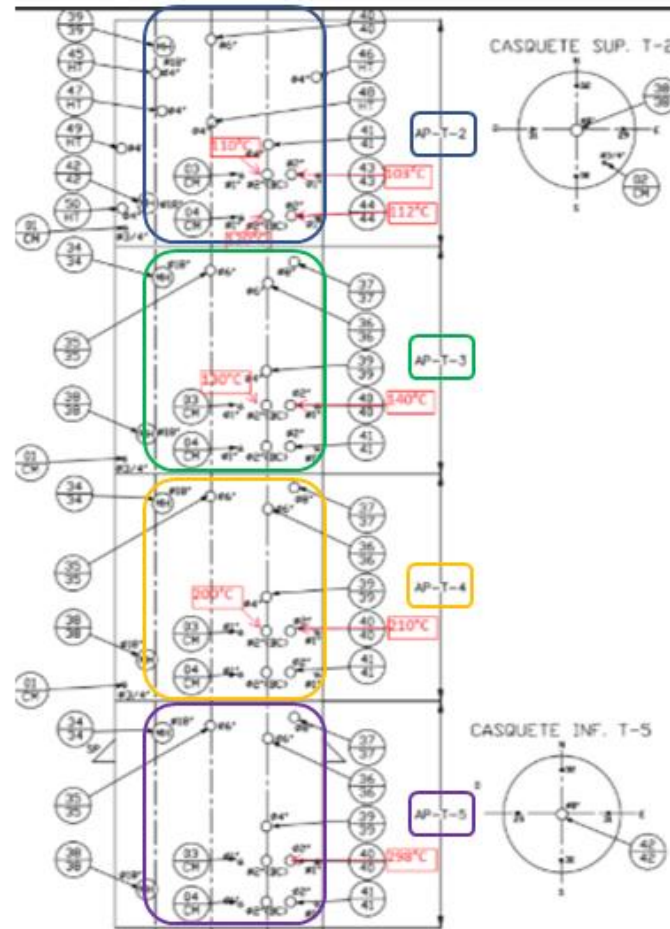


Figura 9: Temperaturas medidas con pirómetro en las conexiones de los strippers.

Azul T-2, verde T-3, amarillo T-4 y violeta T-5

Conclusiones

El nuevo plan de inspección y el análisis de las dosis de inyecciones de químicos develó que la existencia de Amina en las corrientes más pesadas como los cortes de T-3 y T-4 pueden presentar deposición de sales tales como el Cloruro de MEA y de MA. Anteriormente no se tenían en cuenta estas sustancias en la bota del D-1 para el cálculo de salt point.

En el corte de JP (T-2) donde se espera que lleguen las sales disueltas de la torre (RECAP del dispersante) se han encontrado sales en el pasado que produjeron ensuciamiento y no corrosión acelerada. Esto puede deberse a que las sales permanecieron en suspensión o que a pesar de haber deposición no se hidrataron para presentar corrosión acelerada. Además, como el dispersante de sales es la misma amina filmica que se usa como inhibidor de la corrosión, se pudo haber formado un film protector que impidió la pérdida de espesor acelerada.

En los cortes de Diesel y Gas Oil se evidenció corrosión bajo depósito para lo cual es necesaria la presencia de agua, aunque sea en una mínima proporción, que permita que las sales se hidraten y sean altamente corrosivas. Debido a las altas temperaturas, la amina filmica no logra estabilizar el film protector como sucede en T-2 provocando que la velocidad de corrosión en estos strippers sea mayor.

En todos los casos, la deposición se encontró en zonas frías, tal como las conexiones superiores, que son superficies extendidas y sin aislación lo cual hace que disipen calor y estén a menor temperatura que el resto del recipiente como se muestra en la *Figura 9*.

Las sales dispersas en el hidrocarburo líquido pueden sublimar a altas temperaturas y depositarse donde encuentren un punto frío.

Al ingresar el vapor de stripping por el fondo del equipo hay mayor probabilidad de que el dew point se alcance únicamente en las conexiones de la parte superior del stripper que están comparablemente más frías, por lo que el plan de inspección se centró en dichas conexiones.

Según la publicación NACE 21415 “Potential Effects of Upstream Additives on Refinery Corrosion and Fouling”, estas sales son capaces de depositarse y generar una corrosión bajo depósito muy agresiva, se copia párrafo textual:

MEA chlorides can deposit on trays and in side draws, resulting in plugging and significant underdeposit corrosion. The salt deposition is dependent on column temperatures and species concentrations. The MEA hydrochloride salt is particularly problematic. The corrosion can be very aggressive (> 1000 mpy) and the molten amine hydrochloride salts have demonstrated the ability to corrode through the bottom of a draw line in a short time period. If the H₂S scavengers is MA based, then the free MA that ends up ascending the tower is less of a concern. MA hydrochloride forms a salt at much lower temperatures in comparison to MEA chloride. Significant corrosion issues have not been attributed to the use of MA triazine. Significant levels of tramp amines can keep result in elevated overhead water pH even when the overhead neutralizer is turned off. If overhead waters are recycled back to the desalter as wash water, then this can create a tramp amine recycle loop than could become more difficult to manage.

Si tomamos como referencia la velocidad de corrosión dada en el artículo citado más arriba, en 2 meses de operación, se alcanzaría una disminución de 4.24 mm de espesor.

El aumento en las concentraciones de las sales de entrada a la T-1 es un factor que contribuye a que una mayor cantidad de sal llegue a dispersarse en hidrocarburos más pesados.

Además, se observó un descenso en el porcentaje de azufre que impacta de forma negativa en la formación de la capa de FeS que actúa como pasivante de la superficie del metal en los strippers T-3 y T-4 donde los mecanismos de corrosión presentes son los de Sulfidación y Corrosión por Ácidos de tal modo que se vio incrementada la velocidad de corrosión en dichos equipos. Si bien estos mecanismos se incrementan con la velocidad de flujo y la pérdida de espesor se dio en zonas estancas, puede pensarse que en dichas zonas la capa de FeS no actuó como barrera para ralentizar la pérdida de material.

Referencias

NACE Publication 21415 “Potential Effects of Upstream Additives on Refinery Corrosion and Fouling”

API Recommended Practice 571, “Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry” 3rd Edition, March 2020

Recommended Practice, API 581, “Risk-Based Inspection Methodology”, 3rd Edition, April 2016

Vanesa Casariego (Autor)

Título y lugar de estudio: Ing. Química UBA – Magister Ciencia y Tecnología de los Materiales Universidad de San Martín/ CNEA.

Trayectoria: 20 años de experiencia en la industria del O&G en los campos de RBI, CCDs, DC&M, Inspección de Equipos, IOW, FFS, Corrosión y Metalurgia.

Certificaciones: Inspector API 580, Inspección Basada en Riesgo. Instructor global ASME.

Cargo actual en la empresa: Especialista en Materiales y corrosión de Refinería Campana, Panamerican Energy LLC

Renso Kloster (Coautor)

Título y lugar de estudio: Ing. Mecánico UNLP.

Trayectoria: 7 años de experiencia en la industria del O&G tanto en Upstream como en Downstream

Certificaciones: Inspector API 570.

Cargo actual en la empresa: Líder de Inspección de Equipos e Integridad Mecánica en Refinería Campana, Panamerican Energy LLC

Esther Hanania (Coautor)

Título y lugar de estudio: Ing. En Materiales UNLP.

Trayectoria: 2 años de experiencia en la industria, ingresó en el programa de Jóvenes Profesionales de PAE, ocupó el cargo de inspectora de equipos estáticos y actualmente ocupa el cargo de Ingeniera de Corrosión.

Cargo actual en la empresa: Ingeniera de Corrosión de Refinería Campana, Panamerican Energy LLC