

JORNADAS TÉCNICAS LATINOAMERICANAS IAPG

PROCESAMIENTO DE CRUDOS DE ELEVADA ACIDEZ NAFTÉNICA EN REFINERÍA LUJÁN DE CUYO

Autor:

Ing. Enrique Troncoso – YPF S.A. – etroncosoc@ypf.com

1.- Sinopsis

Los crudos tradicionalmente procesados por Refinería Luján de Cuyo tienen un “Total Acid Number” (TAN) promedio de 0.3 a 0.4. Son crudos internacionalmente considerados de baja acidez nafténica. Desde agosto de 2008, en Refinería Luján de Cuyo se comenzó a recibir un nuevo crudo proveniente de una cuenca del Sur de Mendoza. Este crudo posee un TAN de 5.4, valor extraordinariamente alto aún para los estándares internacionales de crudos de alto TAN. La nueva condición presentó un desafío técnico para su procesamiento seguro en la Refinería.

En este trabajo se desarrollan los siguientes temas:

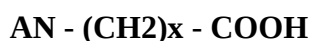
- Que se entiende por Ácidos Nafténicos. Cómo se cuantifican.
- Se presentan los principales efectos que el procesamiento de crudos de alto tenor de Acidez Nafténica acarrearán sobre el proceso: corrosión nafténica, corrosión carboxílica, estabilización de emulsiones en unidades de endulzado de kerosene y estabilización de emulsiones en desaladores.
- Se trata con un poco más de detalle el fenómeno de Corrosión Nafténica, por ser el efecto más complejo de resolver.
- Se establecen las condiciones de proceso en las cuales se desarrolla el fenómeno.
- Se indican los métodos de control: Blending de crudos, aditivos químicos y up grades metalúrgicos.
- Se explican los métodos de monitoreo con sus pros y contras: Relación Fe/Ni, Cupones, probetas corrosimétricas, sondas de permeabilidad de H₂, FSM, Radiografía y Ultrasonido.
- Finalmente se presentan brevemente las acciones realizadas en Refinería Luján de Cuyo para adaptar las instalaciones y el proceso a la calidad del crudo. Se comentan brevemente los resultados obtenidos.

2. Introducción

En este apartado se define que se entiende por ácido nafténico y se discuten las generalidades de los problemas que causan el procesamiento de crudos con alto contenido de ácidos nafténicos.

2.1. Definición de ácidos nafténicos.

Un ácido nafténico es un anillo alifático (o varios) o nafteno con un grupo alquilo asociado, el cual termina en un grupo ácido carboxílico:



Donde AN es una estructura de anillo nafténico saturado con 5 ó 6 lados.

En la práctica, existe una variedad muy grande de ácidos nafténicos que responden a esta estructura general. Estos ácidos se encuentran en los crudos en relativamente pequeñas concentraciones, y debido a su relativamente alto peso molecular tienden a concentrarse hacia los cortes más pesados (Gas Oil Liviano Atmosférico, Gas Oil Pesado Atmosférico, Gas Oil Liviano y Pesado de Vacío,...) durante el proceso de destilación. En la figura 1 se muestran algunos ejemplos de ácidos nafténicos.

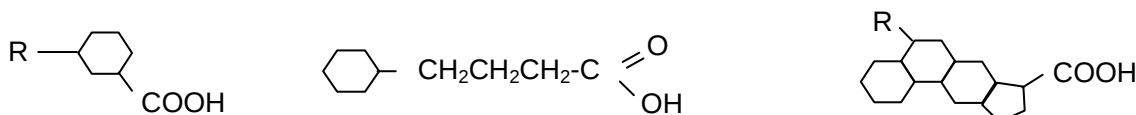


Figura 1.

Los Ácidos Nafténicos se destruyen completamente a través del Cracking Térmico, Cracking Catalítico, Hidrocracking e Hidrotratamientos. El inicio del cracking térmico ocurre por encima de los 360 – 430°C (la temperatura de inicio de la descomposición térmica varía dependiendo de la fuente consultada), pudiendo asegurarse que por encima de los 500°C todos los Ac. Naft. se habrán descompuesto térmicamente, dando lugar a una molécula de ácido carboxílico y una olefina.

2.2. Crudos nafténicos. Forma de medición

La forma tradicional de medición del contenido de Ac. Naft. de un crudo es a través de una titulación (neutralización) con KOH, denominada TAN (Total Acid Number). El TAN indica los mg de KOH necesarios para neutralizar las ácidos presentes en un g de muestra de Hidrocarburo.

La titulación no es específica, por cuanto el KOH titula tanto Ac. Naft. como el resto de los ácidos inorgánicos y orgánicos naturalmente presentes en el crudo. No obstante esta no especificidad, el uso ha llevado a que se consideren crudos ácidos a aquellos cuyo TAN > 0.5 mg OHK.

Los crudos con TAN > 2 se consideran crudos de oportunidad.

La práctica de la industria establece que en gral. un crudo de TAN < 0.5 puede procesarse sin riesgos para el proceso, aunque existen algunas excepciones a esta regla.

Los proveedores de aditivos han desarrollado técnicas analíticas específicas (propietarias) para discriminar entre acidez total y acidez nafténica. Lamentablemente estas técnicas no son transferidas a los clientes. Se destaca también que hasta donde se pudo averiguar, los proveedores

de aditivos tienen sus correlación entre tasas de corrosión y acidez nafténica (entre otros) en base al TAN.

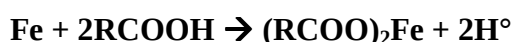
Una forma grosera de discriminar en parte la acidez nafténica de la carboxílica es lavar el crudo con un agente polar (agua destilada por Ej.). Dado el mayor peso relativo del componente polar (carboxilo) respecto del no polar (cola alifática) en las moléculas de los ácidos carboxílicos respecto de los Ac. Naft., una buena porción de los ácidos carboxílicos e inorgánicos se solubilizará en el agente polar (mientras que los Ac. Naft. se solubilizarán muy poco), permitiendo que la posterior titulación del Hidrocarburo lavado de una idea más acabada del real contenido de Ac. Naft.

2.3. Efectos en el proceso:

2.3.1. Corrosión nafténica (variables fundamentales)

Los ácidos nafténicos producen fenómenos de corrosión atípicos, puesto que son capaces de producir ataque localizado sin la presencia de agua a temperaturas entre 200°C y 420°C.

Sobre el mecanismo de corrosión hay discrepancias en la bibliografía. Algunos sostienen que los Ac. Naft. se convierten en electrolitos no acuosos muy corrosivos, facilitando la transferencia de cargas iónicas necesarias para que se dé la corrosión electroquímica del acero. En la ausencia total de agua, el protón de estos ácidos puede ser reducido directamente en la superficie metálica y los átomos de hierro son oxidados a iones Fe^{2+} , al igual que ocurre en la corrosión acuosa ⁽¹⁾.



Otros autores consignan que el ataque es en realidad indirecto, sobre la capa protectora de Sulfuro de Hierro ⁽²⁾.

La corrosión nafténica se presenta con tasas muy elevadas en puntos específicos del sistema, donde se conjugan una serie de factores coadyuvantes, a saber:

- Alto TAN
- Bajas concentraciones de Azufre: El azufre presente en el crudo forma una capa protectora pasivante natural de SFe . Hay limitaciones, si la concentración de Azufre sube demasiado (algunos autores hablan de límites de 1.5% w/w) comienza a concurrir el fenómeno de sulfidación o corrosión por azufre a alta temperatura ⁽⁴⁾ y normalmente las metalurgias adecuadas para resistir sulfidación no son las mismas para corrosión nafténica.
- Altas temperaturas: 200 a 420 °C (corte de GOL atmosférico hacia abajo), siendo normalmente más agresiva en los cortes de GOLV y GOPV.
- Altas velocidades: El gradiente de velocidades que se establece entre la vena líquida del fluido y las proximidades de un elemento fijo (pared de cañería por ejemplo), se traduce en un esfuerzo de corte (Share Stress) sobre el mismo. Si el elemento fijo está recubierto por una capa protectora pasivante de SFe , y el esfuerzo de corte es suficientemente grande, la capa protectora sea removida dejando el metal expuesto para un nuevo ataque. Particular atención requieren las líneas de transferencias de hornos donde las velocidades son muy altas y el flujo es bifásico.
- Cambios de dirección del fluido: ocurre el mismo fenómeno de altos esfuerzos de corte sobre la superficie del metal.

- Metalurgia inadecuada: Los aceros al carbono e inoxidables convencionales son inadecuados para resistir la corrosión nafténica. Los únicos aceros comerciales resistentes son los austeníticos con más de 2.5% de Mo (SS316, SS316L, SS317 y SS317L).

La API RP 581 “Risk-Based Inspection Technology” ⁽³⁾ presenta tablas con correlaciones de las variables antes mencionadas y las tasas de corrosión esperadas. A continuación se presenta un extracto de tabla (Tabla 1) a modo de ejemplo:

Table 2.B.3.2 – High Temperature Sulfidic and Naphthenic Acid Corrosion – Estimated Corrosion Rates for Carbon Steel (mpy)									
Sulfur (wt%)	TAN (mg/g)	Temperature (°F)							
		450	475	525	575	625	675	725	750
0.2	0.3	1	3	7	15	20	35	50	60
	0.65	5	15	25	35	45	55	65	75
	1.5	20	25	35	65	120	150	180	200
	3.0	30	60	60	120	150	160	240	240
	4.0	40	80	100	160	180	200	280	300
0.4	0.3	1	4	10	20	30	50	70	80
	0.65	5	10	15	25	40	60	80	90
	1.5	8	15	25	35	50	75	90	110
	3.0	10	20	35	50	70	100	120	130
	4.0	20	30	50	70	90	120	140	160

Tabla 1

De la observación de la Tabla 1 se infiere que para un contenido de azufre de 0.2%w, un TAN de 4 y temperatura de 750F (398°C), debe esperarse una tasa de corrosión de 300 mpy (7.6 mm/año).

Si además la velocidad es mayor a 100 ft/s (30 m/s), esta tasa debe multiplicarse por un factor de 5 (así lo indica la API RP 581), llevando la tasa a 1.500 mpy (38 mm/año). Es de hacer notar que estas condiciones se alcanzan fácilmente en líneas de transferencia de hornos de Vacío por ejemplo.

De todas maneras, la misma API RP 581 ⁽³⁾ establece textualmente: “While various papers have been presented on naphthenic acid corrosion, no widely accepted correlations have yet been developed between corrosion rate and the various factors influencing it. Consequently, the corrosion rate to be used when naphthenic acid is a factor establishes only an order-of magnitude corrosion rate”.

En la figura 2 se muestran las zonas potenciales de corrosión nafténica conforme a las variables principales antedichas:

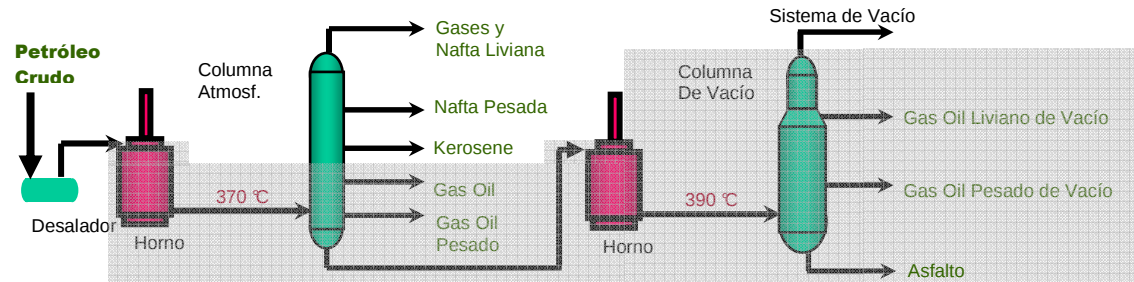


Figura 2

2.3.2. Corrosión carboxílica

Como se indicó, la descomposición térmica de los Ac. Naft. da lugar a la formación de ácidos carboxílicos, que aumentan las tasas de corrosión de los sistemas de cabeza en unidades de Topping y Vacío, demandando un mayor consumo de aminas neutralizantes (incremento de ácidos fuertes) y fílmicas (incremento de ácidos débiles) para proteger estos sistemas ⁽⁴⁾.

Una “*Rule of Thumb*” comentada en nuestras instalaciones por un experto técnico de uno de nuestros proveedores de servicio de corrosión naténica, es que por cada 0.5 de TAN de incremento, se multiplica por tres el consumo de amina neutralizante. Nosotros no hemos visto tal incremento, sino que el incremento sería del orden del 80% por cada 0.5 de TAN.

2.3.3. Estabilización de emulsiones en el desalador:

Con el fin de producir el lavado del crudo para la eliminación de impurezas (sales, sólidos de pequeña granulometría) en el sistema de desalado se crea una emulsión de agua en crudo a través de la válvula emulsificadora. La emulsión permite el incremento del área interfacial favoreciendo la transferencia de masa desde el crudo hacia el agua. Esta emulsión debe luego romperse por efecto de la temperatura, el tiempo de residencia y el campo eléctrico dentro del desalador.

La presencia de agentes surfactantes (Surface Active Agents) dificulta la ruptura de las emulsiones. En gral, los agentes surfactantes son moléculas o pequeños sólidos de naturaleza inorgánica u orgánica, con solubilidad parcial en ambas fases (fase orgánica no polar y fase acuosa polar). Los ácidos nafténicos son en si mismo agentes surfactantes y en presencia de cationes de Na y Ca saponifican, formando agentes surfactantes que promueven emulsiones duras.

Se recomienda que el agua de lavado tenga un pH de 5.5 a 6 para evitar la saponificación de ácidos nafténicos a naftenatos de Ca ⁽⁵⁾. Los proveedores de aditivos poseen químicos a base de ácidos orgánicos que permiten bajar el pH y controlar mejor la emulsión en el desalador. Deben usarse en conjunto con un inhibidor de corrosión y controlar muy bien el ensuciamiento en los intercambiadores aguas abajo del desalador (en Refinería Luján de Cuyo se han probado y usado estos aditivos con cierto éxito, no obstante, el aditivo provisto por uno de los especialistas en aditivos, condujo a un ensuciamiento prematuro del 2° tren de intercambio en apenas 10 días de tratamiento).

2.3.4. Estabilización de emulsiones en unidades de endulzado de kerosene

El proceso de endulzado de kerosene consta de dos etapas de reacción: una primera etapa con NaOH a baja concentración para saponificar los Ac. Naft. y eliminarlos del sistema (a través de la purga) y una segunda etapa a alta concentración de NaOH donde se produce la transformación de mercaptanos a disulfuros. Esta segunda etapa se lleva a cabo en un lecho de carbón activado con catalizador adsorbido en el lecho.

Al incrementarse el contenido de Ac. Naft., la saponificación en el primer reactor se incrementa a valores que pueden producir arrastres de jabones al 2° reactor, o Ac. Naft. sin reaccionar (que formarán jabones en el 2° reactor). Los jabones tapan los poros del lecho de reacción, inhibiendo la reacción de endulzado.

La fotografía siguiente (Figura 3) muestra el aspecto de los jabones en la Unidad de Endulzado de Kerosene de Refinería Luján de Cuyo:



Figura 3

3. Desarrollo

En este capítulo se discuten en el punto 3.1 los métodos de control de corrosión nafténica y monitoreo disponibles en la industria, en el punto 3.2 se realiza un breve análisis de la variación de la calidad del crudo y finalmente en el punto 3.3 se describen las acciones realizadas en Refinería Luján de Cuyo para mitigar los riesgos asociados a la corrosión nafténica.

3.1. Métodos de control y Monitoreo

3.1.1. Métodos de Control

Existen tres métodos industriales para mitigar el fenómeno de corrosión por AN:

- Blending de crudos
- Up grade metalúrgico (a 316 SS alto Mo ó 317 SS)
- Uso de aditivos pasivantes

Las referencias bibliográficas así como las recomendaciones de los proveedores de aditivo fijan como límite de seguridad TAN máx. 1.5 en el crudo carga para procesamiento con pasivantes químicos. Por encima de 1.5 de TAN, debe recurrirse a la combinación de up grade metalúrgico y pasivantes químicos.

Los pasivantes químicos son ésteres fosfóricos o tiofosfóricos (éstos últimos con menor contenido de P que reduce la posibilidad de envenenamiento de catalizadores de hidrotratamiento. También existen pasivantes sólo base azufre, pero resultan en tratamientos más caros ya que las dosis recomendadas para igual nivel de protección son más elevadas. Debe evaluarse el potencial envenenamiento de los catalizadores a la hora de tomar una decisión.

Los pasivantes son productos de alto peso molecular que no destilan, por tanto para proteger los internos de columnas, es necesario inyectarlos en puntos superiores a la zona que se pretende proteger. Aún así, las partes inferiores de platos y la soportería de los mismos que normalmente no es mojada por el líquido que desciende por la columna, no son protegidas.

Resulta particularmente complicada la protección de las líneas de transferencia, puesto que el flujo bifásico no permite asegurar que toda la superficie esté en todo momento mojada por el pasivante.

3.1.2. Métodos de monitoreo

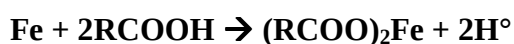
El monitoreo de la corrosión por AN es uno de los puntos más conflictivos puesto que el fenómeno generalmente se presenta como corrosión localizada en puntos muy específicos. Además se trata de circuitos/equipos que operan a altas temperaturas, hecho que dificulta la medición de espesores por Ultrasonido y radiografía.

Seguimiento analítico:

Los especialistas recomiendan el monitoreo de la relación Fe/Ni. No obstante, referencias internas de nuestra compañía ponen en duda la sensibilidad de esta relación, puesto que, por tratarse de un fenómeno muy localizado, el aporte de Fe producto de corrosión puede resultar bajo en comparación con los caudales que se manejan.

Sondas de permeabilidad de Hidrógeno.

Como se indicó en el apartado 2.3.1, la reacción de ataque por corrosión nafténica es:



El H° producto de la reacción difunde por el metal y se recombina en el exterior a H_2 . Este Hidrógeno es susceptible de ser detectado mediante el uso de sondas de permeación, sin embargo existen dudas de su efectividad dado que la velocidad de permeación del H° varía en varios ordenes de magnitud en función de la metalurgia y además la sonda debe estar colocada exactamente en el punto del ataque químico (por el lado externo).

Tecnología FSM:

Siglas de “Field Signature Method TM”. Se trata de un método que determina la variación de resistencia eléctrica entre una red de electrodos que se sueldan en el exterior de puntos críticos (por ejemplo, un codo en una línea de transferencia). Para la medición de la resistencia eléctrica entre cada par de electrodos, es necesario establecer un campo eléctrico homogéneo de corriente continua sobre la superficie en cuestión (ver figura 4 campo naranja homogéneo sobre red de pins; los centros rojos corresponden a los electrodos que inducen el campo).

Si se produce adelgazamiento del material, la resistencia aumenta y esto es traducido a través de un software propietario en un mapa tridimensional de la topografía interna de la línea.

Dado que la magnitud de las corrientes que circulan entre electrodos es muy pequeña, y a la presencia en la planta de campos electromagnéticos provenientes de motores, contactores, etc., las corrientes parásitas (corrientes de Foucault) pueden producir interferencias que enmascaren el resultado de la medición. Algunos tecnólogos indican que sus software están especialmente diseñados para filtrar estas corrientes parásitas. Como en el caso de cualquier método de monitoreo, si la malla de electrodos no se coloca en el punto exacto, no sirve de nada.

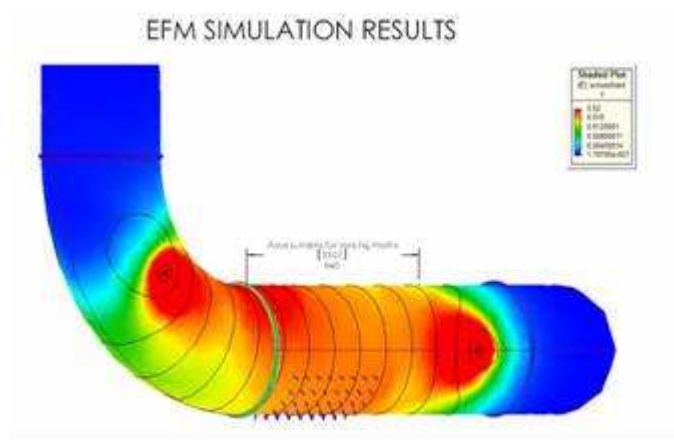


Figura 4 (cortesía de Fox-Tek y Baker Hughes)

En la figura 5 se muestra una fotografía de la instalación física:



Figura 5 (instalación en Refinería Luján de Cuyo – Cortesía de Fox-Tek y Baker Hughes)

En la figura 6 se muestra un reporte instantáneo de pérdidas de espesor sobre la matriz de sensores y en la figura 7 un reporte temporal de evolución de tasas de corrosión.

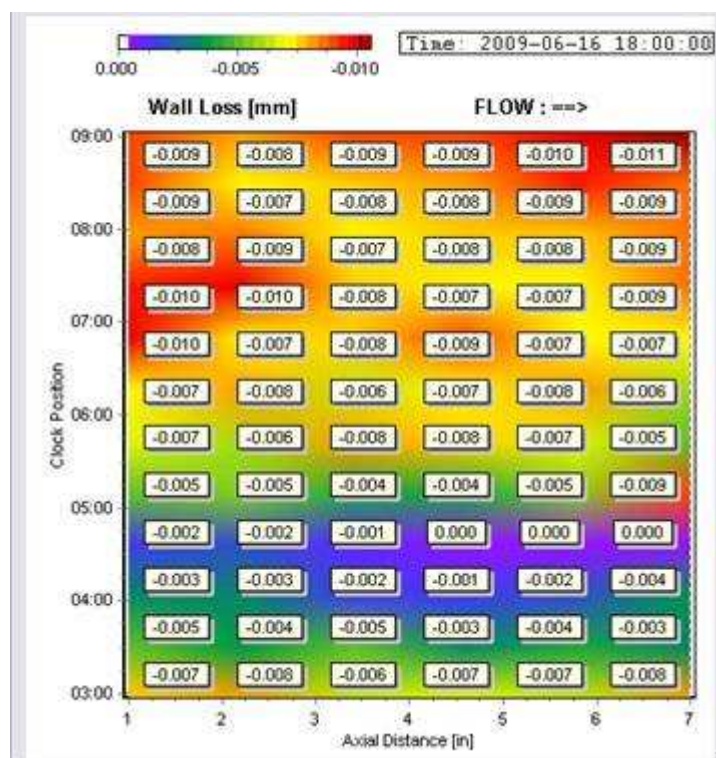


Figura 6 (cortesía de Fox-Tek y Baker Hughes)

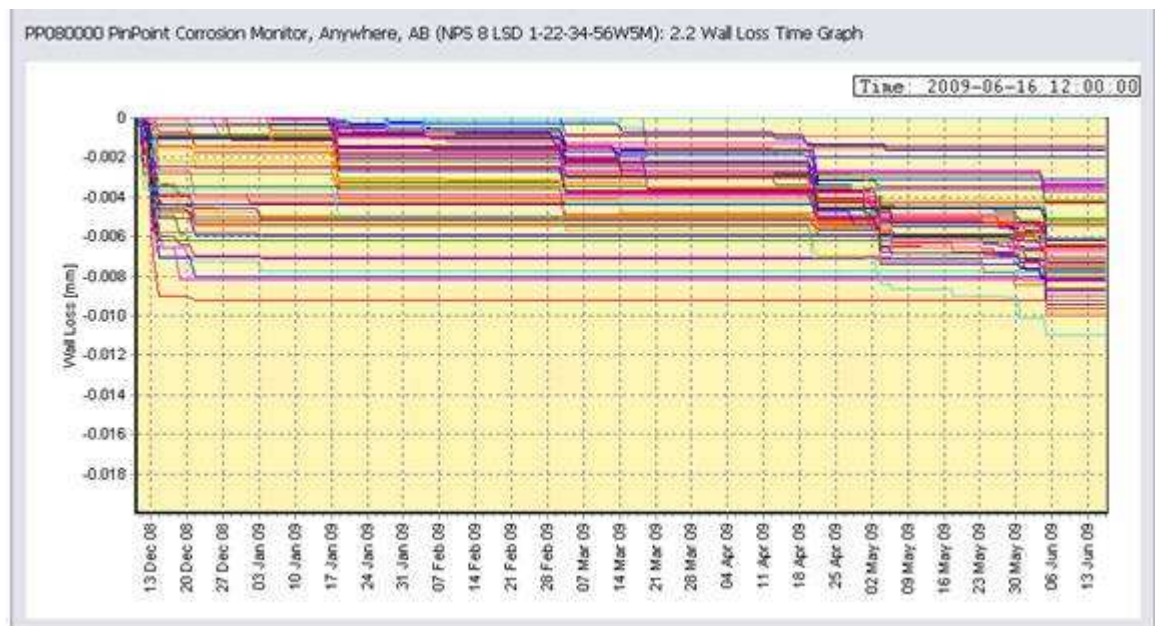


Figura 7 (cortesía de Fox-Tek y Baker Hughes)

Sondas corrosimétricas:

Las sondas corrosimétricas miden el adelgazamiento de un filamento sometido al medio agresivo a través de la variación de su resistencia eléctrica. Se pueden usar para el monitoreo de la corrosión nafténica, no obstante, se debe tener en consideración que cualquier elemento que perturbe el flujo (incremento del esfuerzo de corte) se verá afectado de una tasa de corrosión superior a la real.

Existe un tipo de probetas denominadas “Flush Mounted” (ver figura 8), donde el elemento sensor no se introduce en la vena fluida, sino que queda tangente a la misma (sigue la envolvente del caño), minimizando la distorsión de la lectura. Son más caras y requieren de nozzles de mayor diámetro.



Figura 8

Cupones:

Los tradicionales cupones de corrosión adolecen de los mismos inconvenientes de las sondas aunque en mayor medida (mayor perturbación del flujo).

Radiografía convencional

Es un buen método de monitoreo, que incluso permite al ojo experto identificar morfologías típicas de corrosión. Existen limitaciones dimensionales y de temperatura que dificultan la aplicación de éste método.

Radiografía digital:

Se trata de una tecnología nueva que permite el radiografiado en zonas de alta temperatura. El equipo no está disponible en el país, por lo que requiere de la importación temporaria del mismo por parte de la empresa que realiza el servicio y además sus lecturas son relativas (se requiere de un blanco previo cuando la línea se encuentra en buenas condiciones).

Corrosion Monitoring Loop:

Es un método de monitoreo de tasas de corrosión que consiste en un rack de cupones, que se encuentran aislados de la cañería a través de dos válvulas que forman un by pass. Esto le confiere mayor seguridad al operador al extraer los cupones y permite colocar en una sola posición cupones de distintos materiales (por ejemplo: acero al carbono, acero aleado, acero inoxidable, etc), con lo cual en una sola extracción se pueden medir varias tasas de corrosión. Ver figura 9.

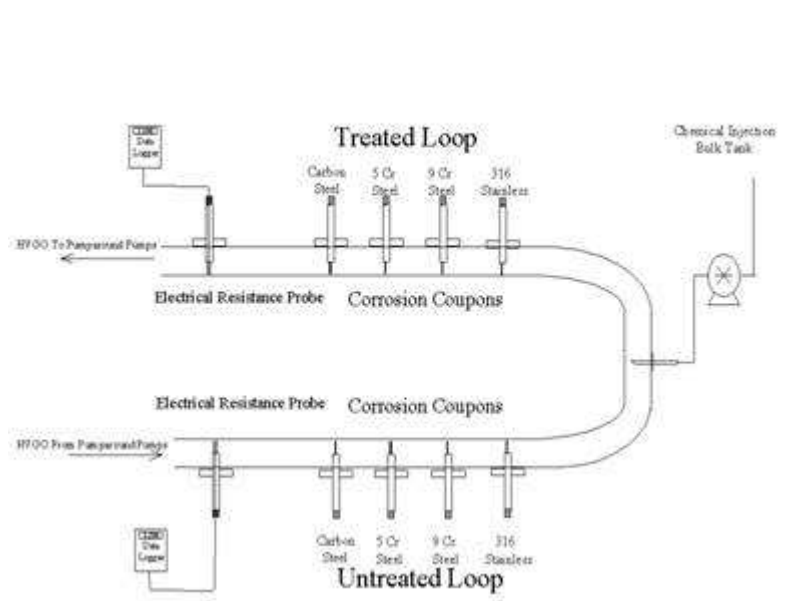


Figura 9 (cortesía Nalco)

3. 2. Cambios en la calidad del crudo de alimentación a Refinería Luján de cuyo

Desde hace tiempo se monitorea, entre otros parámetros, el TAN de ambos oleoductos que alimentan a Refinería Luján de Cuyo. El TAN histórico del Oleoducto Norte está en el entorno de 0.4 a 0.45, mientras que en el oleoductos Sur estaba históricamente entre 0.2 y 0.3, hasta agosto del 2008 cuando comenzó a incrementarse en forma sostenida, habiendo llegado a valores de hasta 1.26.

En la figura 10 se muestra la evolución del TAN en el oleoducto Sur a partir de junio del 2008:

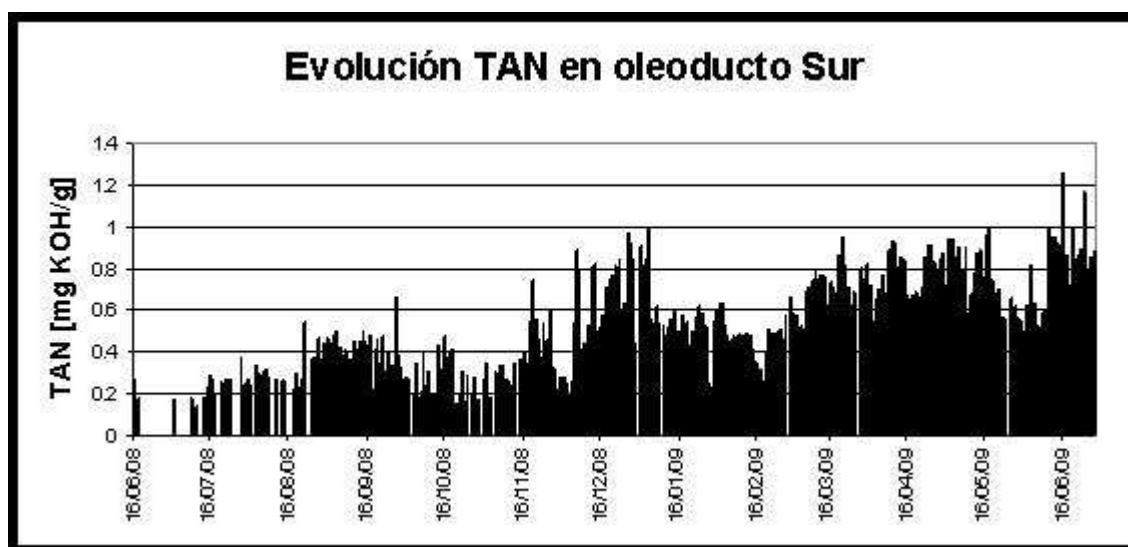


Figura 10

El oleoducto Sur nace en Puesto Hernández y recibe aportes en el camino de la cuenca del Sur de Mendoza.

3.3. Acciones realizadas en Refinería Luján de Cuyo

El incremento de acidez nafténica evidenciado en el oleoducto Sur llevó a establecer una serie de medidas para mitigar los riesgos asociados a la nueva calidad del crudo.

Todo el trabajo fue realizado por un grupo interdisciplinario compuesto por personal de los Departamentos de Procesos, Operaciones, Inspección de Equipos, Laboratorio e Ingeniería de Refinería Luján de Cuyo y se contó soporte Técnico de especialistas del Centro de Tecnología Argentina de YPF S.A.

Se fijó una estrategia mixta de control con aditivos y up grade metalúrgicos, basados en estudios rigurosos de riesgo ⁽⁴⁾ realizados por especialistas (ver ejemplo en figura 11).

Service	Equipment Name	Metallurgy	Flow (m ³ /hr)	Pipe Diameter (in)	Temperature (°C)	TAN	Velocity (m/s)	Program Response
CRUDE PREHEAT	Piping to E5 D	CS	480	12	160	1.15	1.83	OK
	Piping from E5C	CS	480	12	175	1.15	1.83	OK
	Piping from E5A	CS	480	12	220	1.15	1.83	TREAT
	Piping to CV23	CS	480	12	220	1.15	1.83	TREAT
	Valve FIC82	CS	480	8	220	1.15	7.31	TREAT
	Piping to CP3 A/B	CS	400	14	210	1.15	1.12	TREAT
	Reduction 14 to 12	CS	400	12	210	1.15	1.52	TREAT
	Impulsion CP3B	CS	400	8	210	1.15	6.09	TREAT
	Piping to E6 E	CS	400	12	215	1.15	1.52	TREAT
	Piping to CH1	5Cr	400	12	275	1.15	1.52	TREAT
	CH1 entrance Coil A	5Cr	100	6	275	1.15	1.52	TREAT
	CH1 entrance Coil B	5Cr	100	6	275	1.15	1.52	TREAT
	CH1 entrance Coil C	5Cr	100	6	275	1.15	1.52	TREAT
	CH1 entrance Coil D	5Cr	100	6	275	1.15	1.52	TREAT
FURNACE	Furnace - CONVECTION (4	5Cr	108	6	360	1.15		TREAT
TRANSFER LINE	Transfer Line ZO conjunta 1	5Cr	216	16	355	1.15		TREAT
	Transfer Line ZO conjunta 2	5Cr	216	16	356	1.15		TREAT
	Entrance to CV1	5Cr	400	24	360	1.15		TREAT
GASOIL LIVIANO	Piping from Tray 24	CS	450	24	260	0.08	0.43	OK
STRIPPER CV3	Piping to CV3	CS	110	8	260	0.08	0.94	OK
	Piping to CP8	CS	110	8	250	0.08	0.94	OK
	Pump CP8 A/B	CS	55	4	250	0.08	1.89	OK
	Piping to E3AB	CS	110	6	250	0.08	1.68	OK
REFLUJO GOL	Piping to E35	CS	110	6	150	0.08	1.68	OK
	Piping to CP7	CS	350	12	260	0.08	1.33	OK
	Pump CP7	CS	350	6	260	0.08	5.33	OK
	Bypass CE33 Piping o CE33	CS	184	4	260	0.08	6.31	OK
Retorno a E4	Piping to E4	CS	350	8	260	0.08	3.00	OK
	Retorno CV1 Valve FCV37	CS	350	6	220	0.08	5.33	OK
GASOIL PESADO	Piping from tray 34	CS	335	10	335	0.46	1.84	SURVEILLANCE
STRIPPER CV4	Piping to CV4	CS	140	6	318	0.46	2.13	SURVEILLANCE
	Piping to CP6	CS	90	6	318	0.46	1.37	SURVEILLANCE
	Pump CP6	CS	90	2	318	0.46	12.34	SURVEILLANCE
REFLUJO GOP	Piping to valve CP5	CS	250	8	335	0.46	2.14	SURVEILLANCE

Figura 11 (cortesía Baker Hughes)

Los estudios de riesgo se realizaron por triplicado (se invitó a participar del concurso a tres proveedores de aditivo diferentes de probada trayectoria, y se estableció como condición para presentar oferta, que la propuesta técnica estuviera basada en un estudio de riesgo). Para la realización de los estudios de riesgo se entregó información de las instalaciones (P&IDS, Isométricos de todas las líneas involucradas, planos de equipos, reportes históricos de Inspección, metalurgias, etc.) e información sobre las condiciones de proceso en cada línea y equipo (temperaturas, caudales, concentración de azufre, TAN, etc.).

Los resultados de los estudios de riesgo presentados por dos de los tecnólogos fueron muy similares mientras que el del tercero tuvo diferencias significativas.

También se solicitó a los proveedores muestras de los aditivos pasivantes, que fueron evaluados en condiciones estáticas pero con altas concentraciones de ácidos nafténicos.

En base a la información anterior, más los antecedentes dentro y fuera de la compañía de los tres proveedores preseleccionados, se adjudicaron los servicios a dos de ellos, que son actualmente quienes nos prestan el servicio.

Se estableció un programa de monitoreo exhaustivo y mediante diferentes métodos complementarios; los puntos de monitoreo también se definieron en función de los estudios de riesgo. En los párrafos siguientes se da una descripción de lo realizado.

3.3.1. Tratamiento químico

Se realiza tratamiento químico en los circuitos críticos de las unidades de Topping y Vacío. Se cuenta con dos proveedores distintos (que tratan unidades diferentes). Se aditiva en los siguientes puntos:

Topping III:

- Crudo carga, agua debajo de la torre preflash
- Gas Oil Virgen
- Circulante del GOL
- Crudo Reducido

Topping IV:

- Crudo carga, aguas abajo del desalador
- Circulante del GOPA

Vacío:

- Circulante del GOPV

Además de los indicados, hay otros puntos de aditivación que por ahora se mantienen en “hold” y que se utilizarán si el monitoreo indica que lo ameritan.

Las dosis se ajustan en función del TAN y Azufre en los oleoductos y de los resultados de los monitoreos.

3.3.2. Up grade metalúrgico

En los estudios de riesgo se identificaron tres mejoras metalúrgicas que era necesario realizar:

1. Línea de GOL Virgen en Topping III de CS a SS 316L (en ejecución – se ha realizado el cladding de nozzles en el paro, resta cambiar la línea cuando terminen de recibirse los materiales).
2. Línea de Transferencia de hornos de Vacío de CS a SS 317L (realizada en paro de oct-nov 08). Se cambió geometría y metalurgia (había tramos curvos al 97% de la Vel. Crítica, con alta tendencia a erosión). Ver figuras 12 y 13.
3. En Topping III se está construyendo un nuevo horno que reemplaza a tres existentes y de alta eficiencia térmica. La línea de transferencia también se construirá enteramente de SS 317L (PEM prevista mediados 2011).

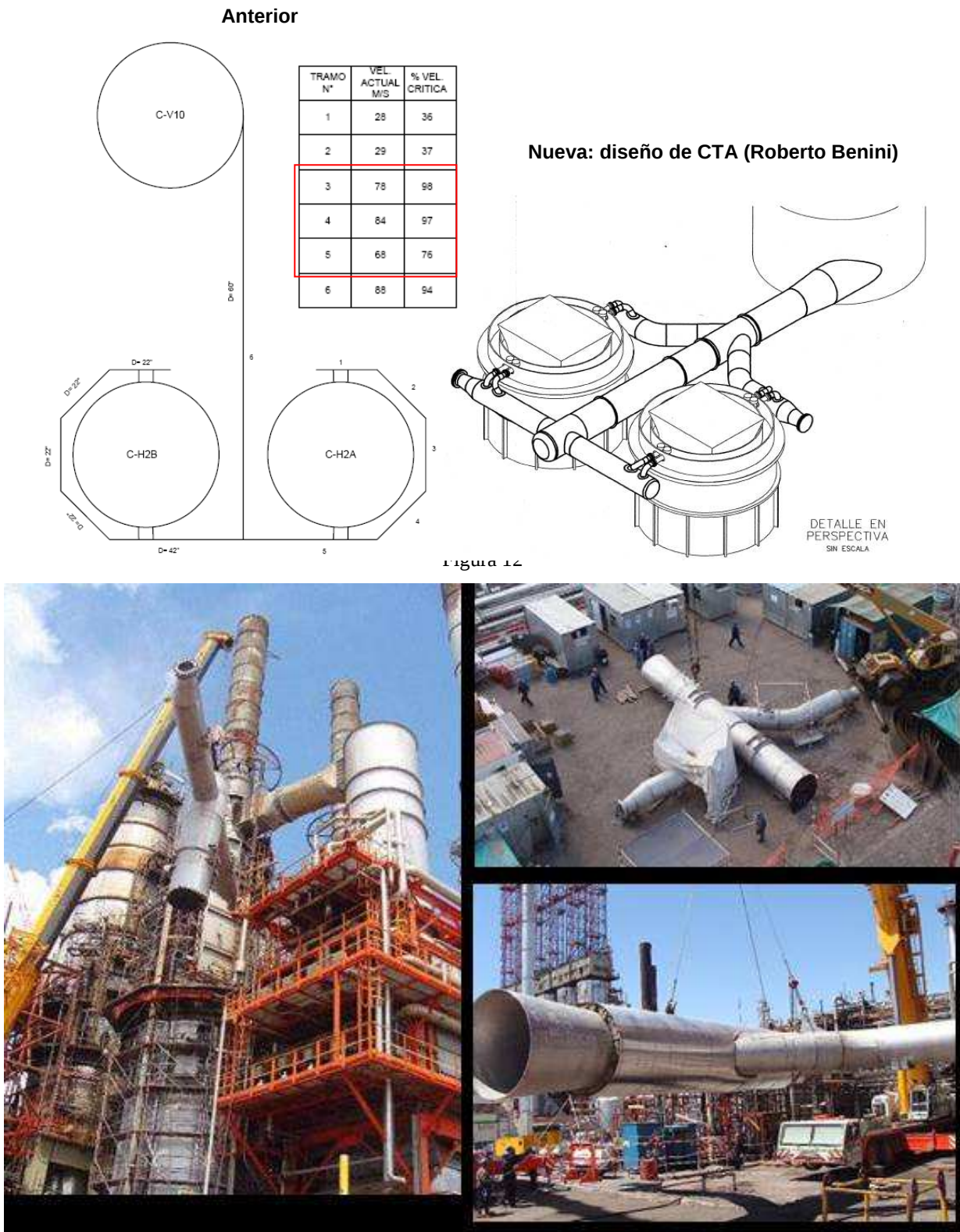


Figura 13

3.3.3. Monitoreo

3.3.3.1. Probetas corrosimétricas convencionales, probetas corrosimétricas flush mounted, permeación de hidrógeno y FSM.

En Refinería Luján de Cuyo, se realiza el monitoreo de tasas de corrosión mediante diferentes dispositivos. Se utilizan probetas corrosimétricas convencionales, probetas corrosimétricas flush mounted y sondas de permeación de hidrógeno fijas y móviles. Se dispone de un equipo de FSM en el horno de Topp. IV, único horno comprometido dónde no se ha decidido por ahora un up grade metalúrgico.

La tabla 2 muestra los puntos donde se realiza el seguimiento a través de este tipo de dispositivos.

		Probeta conveccional	Probeta "Flush Mounted"	Sonda de Permeac. H2	FSM
Topping III	Salida ramal de Horno 302 B	x			
	By pass Horno 302 B - salida de FV100	x			
	Salida ramal de Horno 101 B	x			
	Salida ramal de Horno 151 B	x			
	Aspiración bombas de GOLA CP 152 J/JA	x			
	Línea de Overflash	x			
	Salida de stripper de GOLA a producc. 102 E2	x			
	Descarga de bombas de Crudo reducido 108J/AJ/AAJ	x			
Topping IV	Descarga de bomba de kerosene CP 9 A/B			x	
	Descarga de bomba de GOLA circulante CP 8 A			x	
	Descarga de bomba de GOLA de producción CP 8 B			x	
	Descarga de bomba de GOPA circulante CP 5 A/B		x	x	
	Descarga de bomba de GOPA de producción CP 6 A			x	
	Salida de horno CH1 - Lado Norte, Ramal Oeste "C"			x	
	Salida de horno CH1 - Lado Sur, Ramal Este "A"			x	
	Salida de horno CH1 - Lado Sur, Ramal común:				x
	Descarga de bombas de Crudo reducido CP 4 A/B		x	x	
Vacío	Salida de horno CH2A - Lado Oeste, Ramal Norte "C"			x	
	Salida de horno CH2A - Lado Este, Ramal Norte "D"			x	
	Salida de horno CH2B - Lado Oeste, Ramal Sur "A"			x	
	Salida de horno CH2B - Lado Este, Ramal Sur "B"			x	
	Descarga de bombas de GOPV CP 18 A/B			x	
	Retorno circulante inferior de GOPV - Salida FV187		x		
	Descarga de bombas de GO Parafinoso de Vacío CP 17 A/B		x	x	
	Descarga de bomba de asfalto CP15 A/B		x	x	
	Alimentación FCC - Salida FCV 647		x	x	

Tabla 2

En la figura 14 se muestra a modo de ejemplo, la evolución de la tasa de corrosión en la salida de GOLA a producción de Topp III. Se ve claramente como se modifica la tasa de corrosión cuando se incrementa el TAN y luego como se estabiliza al comenzar el tratamiento químico de control.

CP7 - Salida 102 E2 - Probeta 579

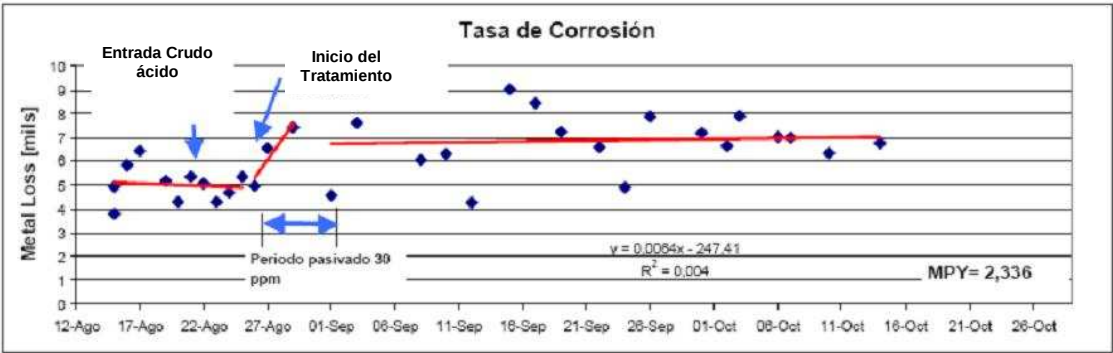


Figura 14

3.3.3.2. Monitoreo Analítico:

Se monitorea diariamente el TAN de los oleoductos (ver figura 10).
Se determina la relación Fe/Ni, TAN y azufre dos veces por semana en las corrientes indicadas en la tabla 3:

Topping III	GOLA
	Crudo Reducido
Topping IV	GOLA
	GOPA
	Crudo Reducido
Vacío	GOLV
	GOPV
	Asfalto

Tabla 3

A pesar de existir referencias dentro de la Compañía de que la relación Fe/Ni es bastante poco sensible para indicar corrosión nafténica, el seguimiento de la relación Fe/Ni permitió corroborar la necesidad de ajustar el tratamiento químico en la corriente de GOPV de Topp. IV, que el proveedor había recomendado como necesario pero no era observable a través del monitoreo con sondas de permeabilidad de H2.
El monitoreo de TAN y azufre permiten ajustar el modelo de análisis de riesgo desarrollado inicialmente.

3.3.3.3. Radiografía y Ultrasonido

Más allá de los circuitos definidos como críticos en los estudios realizados por los proveedores de aditivos, el Departamento Inspección de Refinería Luján de Cuyo realizó un relevamiento inicial de todas las líneas y equipos con posibilidades de ser afectadas por corrosión por ácidos nafténicos.

- En la unidad de Topping III se determinó un total de 146 líneas que podrían ser afectadas por este tipo de corrosión. Fueron inspeccionadas el 100%.

- En las unidades de Topping IV y Vacío hay 139 líneas que podrían ser afectadas y todas ellas han sido incluidas en la campaña de control espesores (se ha inspeccionado el 100%).

Una vez identificadas todas las líneas (285 en total), se determinaron las tasas de corrosión de base de cada una de ellas, para monitorear individualmente las velocidades de corrosión bajo las nuevas condiciones de proceso.

Se ha realizado un plan de control de espesores especial para las líneas con posibilidades de sufrir corrosión por ácidos nafténicos. La frecuencia de inspección se ha incrementado en estas líneas, con el fin de detectar de manera temprana cambios en las velocidades de corrosión.

Se identificaron 17 bombas de Topping III y 23 bombas de Topping IV y Vacío, en circuitos susceptibles de corrosión nafténica. Cuando se intervienen por mantenimiento rutinario alguna de estas bombas, los especialistas del Departamento de Inspección realizan inspección visual y evalúan el estado de la máquina desde el punto de vista de corrosión, así como también el estado de las líneas aguas abajo y aguas arriba de la misma.

3.3.3.4. Corrosion Monitoring Loop

Durante el paro de Topp. IV y Vacío, a instancias de Inspección de Equipos se dejaron las acometidas para instalar el Corrosion Monitoring Loop. Actualmente se encuentra en ejecución la obra para instalar esta facilidad.

3.4. Resultados

Desde el inicio de los tratamientos hasta el presente, en todos los puntos monitoreados se ha fijado como objetivo una tasa de corrosión < 5 mpy. Este objetivo se ha cumplido en todos los puntos monitoreados, excepto en uno donde originalmente se había definido que era conveniente cambiar la metalurgia a 316L: la línea de GOL Virgen en Topping III. Esta obra se encuentra en ejecución – se ha realizado el cladding de nozzles en el paro, resta cambiar la línea cuando terminen de recibirse los materiales.

En concordancia con el monitoreo, desde el inicio del procesamiento de crudo de alto TAN hasta la fecha no se producido ningún evento relacionado con corrosión nafténica.

4. Conclusiones

El procesamiento de crudos de elevada acidez nafténica plantea desafíos nuevos para los cuales no tenemos experiencia en Argentina. El principal de ellos es mantener bajo control la corrosión nafténica, fenómeno por demás complejo y riesgoso, debido a que se produce en puntos del proceso de temperaturas elevada y en forma localizada, resultando extremadamente complejo su monitoreo.

Un punto de partida esencial es realizar un buen análisis de riesgo con una empresa especializada, ya que estas empresas poseen el know how y además proveen los aditivos para el tratamiento de mitigación. Este estudio provee la información de base para identificar los mejores puntos para realizar el monitoreo en cada una de sus formas y localizar los puntos de inyección. Además, permite involucrar al proveedor del aditivo desde la fase de definición del tratamiento, evitando luego la aparición de inconsistencias entre las facilidades disponibles y las recomendaciones del proveedor.

Debido a que se trata de un fenómeno de corrosión localizada, el monitoreo es quizás el punto más complejo. Resulta altamente conveniente complementar diferentes técnicas de monitoreo de tasas de corrosión por medición directa, con esquemas analíticos y radiografías.

Particular atención requieren las salidas de ramales de hornos y líneas de transferencia. Es conveniente estudiar en detalle si estos puntos no ameritan up grades metalúrgicos.

5. Referencias y Bibliografía

- ⁽¹⁾ Presentación Técnica de Baker para tratamiento en Topp. IV y Vacío en CILC, 10 de enero 2008.
- ⁽²⁾ Corrosion Prevention Manual, Chevron – January 1994.
- ⁽³⁾ API Recommended Practice 581 “Risk-Based Inspection Technology” Second Edition, September 2008
- ⁽⁴⁾ D. Johnson and G. McAteer (Ondeo Nalco Energy Services), H. Zuk (Norsk Hydro A.S.), The safe processing of high naphthenic acid content crude oils- Refinery experience and mitigation studies - NACE Paper N° 03645.
- ⁽⁵⁾ Sergio D. Kapusta, Alex Ooms, Andrew Smith, Frans Van den Berg, and William Fort (Shell Global Solutions); Safe processing of acid crudes - NACE Paper N° 04637
- ⁽⁶⁾ Joerg Gutzeit (Process Corrosion Consultants), Controlling Crude Unit Overhead Corrosion – Rules of thumb for better crude desalting - NACE Paper N° 07567
- ⁽⁷⁾ Scott Bieber, Bill Fahey (Baker Hughes) y Jiang Renbin, Tian Hongbin, Liu Tonghua (SINOPEC), Successful strategies for processing high Calcium, high TAN crude oils – 9th Annual Asian Refining Technology Conference, Kuala Lumpur, Malaysia, 7 – 9 March, 2009.

6. CV del autor

Enrique Troncoso

Ingeniero Industrial, Universidad Nacional de Cuyo - 1994

Posgrado especialización en Ingeniería, Massachusetts Institute of Technology - 1997

Posgrado en Dirección de Empresas, Universidad Nacional de La Plata - 1999.

MBA Universidad Católica Córdoba – 2004

Posgrado Integral de Management, IAE, Universidat Austral -2008

Pasantías rentadas en Siderca (Techint), US Filter e YPF S.A.

Ingreso a YPF: 1995

Responsable implantación ISO 9002/14001, Jefe de Laboratorio y Jefe de Inspección de Obras y Servicios en Refinería Plaza Huincul.

Procesista y Jefe Turno Refinería La Plata.

Internship en Refinería A Coruña, Repsol YPF España.

Ingeniero de Proyectos en Refinerías La Plata y Luján de Cuyo

Actualmente Ing. de Procesos Refinería Luján de Cuyo.

etroncosoc@ypf.com