



INSTITUTO ARGENTINO
DEL PETRÓLEO Y DEL GAS

**PROBLEMAS DE CORROSIÓN EN LÁMINA DE COBRE
DURANTE LA PUESTA EN MARCHA DE UNA PLANTA
DE TRATAMIENTO CÁUSTICO**

Autor: Sergio de la Cuesta

sergio.delacuesta@refinor.com

REFINOR S.A.



**2º CONGRESO
LATINOAMERICANO
DE REFINACIÓN**

PROBLEMAS DE CORROSIÓN EN LÁMINA DE COBRE DURANTE LA PUESTA EN MARCHA DE UNA PLANTA DE TRATAMIENTO CÁUSTICO

Sinopsis

Durante la puesta en servicio de una nueva Planta de Tratamiento Cáustico de LPG de gases de Topping, se empezaron a observar algunos valores fuera de especificación en el propano de esferas (ASTM D 1838), las cuales solo contienen una muy pequeña fracción de este propano endulzado proveniente de Topping, en tanto que la mayor parte restante, proviene de 2 plantas de Turboexpansión.

A partir de entonces se empezaron a analizar las posibles causas de estas salidas de especificación; lo que involucró un aprendizaje con respecto a:

- el procedimiento de toma de muestras de Laboratorio,
- entendimiento mas profundo de la norma ASTM D 1838,
- preparación de muestras para enviar a analizar en recipientes aptos para productos con compuesto sulfurados,
- no aditividad del parámetro de corrosión en lámina de cobre; aún cuando las corrientes a mezclar cumplan con la especificación,
- métodos de análisis de compuestos sulfurados a bajas concentraciones,
- Seguimiento de H₂S en gas de entrada a las plantas de turboexpansión,
- puesta en servicio de esferas que estaban en mantenimiento,
- determinaciones en campo de compuestos sulfurados,
- ensayos en planta y laboratorio con productos químicos,
- posibles reacciones químicas que tienen lugar en el propano y los recipientes,
- análisis de concentración de NaOH, etc.

En este resumen se intenta mostrar los principales puntos que, según nuestro análisis, deberían ser tenidos en cuenta en este tipo de operación y en lo posible, plantear recomendaciones en base a la experiencia obtenida en nuestras instalaciones.

2 CONGRESO
LATINOAMERICANO
DE REFINACIÓN

Índice:	Página
Introducción	4
Desarrollo	5
1- Historia previa	5
2- Funcionamiento y eficiencia de remoción de H ₂ S en la planta de tratamiento cáustico	5
3- Interacciones con otras Plantas	6
4- Laboratorio	8
5- Esferas en Mantenimiento	9
Conclusión	9
Bibliografía	10

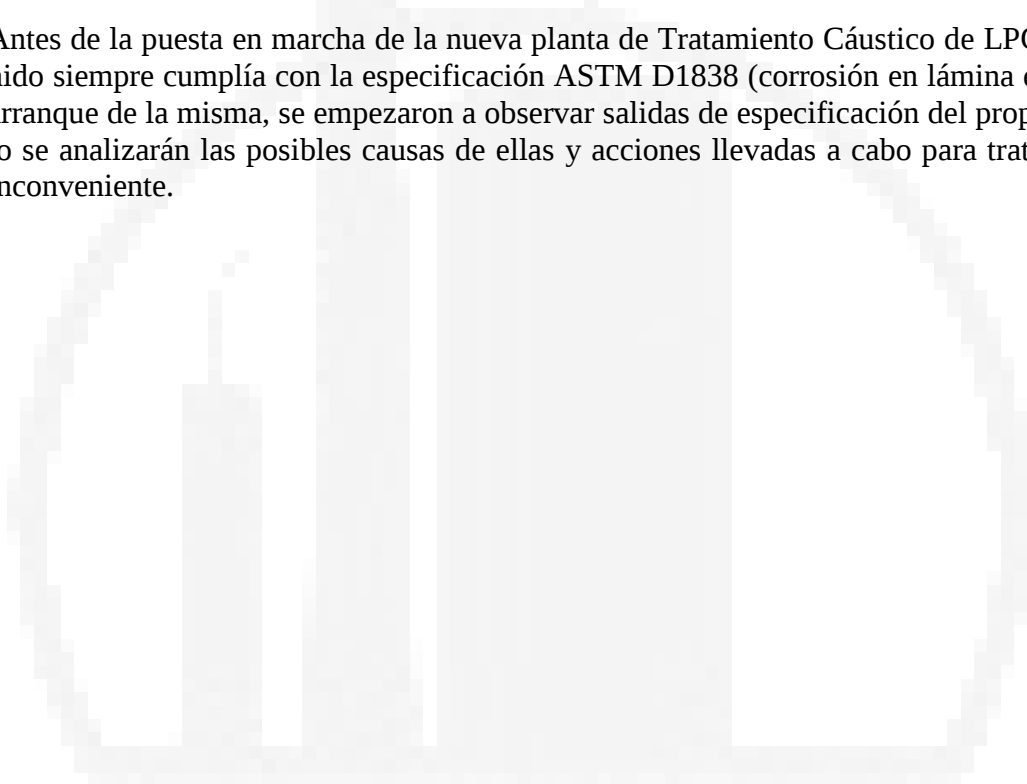
2 CONGRESO
LATINOAMERICANO
DE REFINACIÓN

Introducción

REFINOR es una empresa de Refinación de petróleo y gas ubicada al norte de la provincia de Salta. Los productos de REFINOR son transportados por DUCTOS y Camiones hasta los lugares de Venta. El propano se obtiene principalmente del fraccionamiento de la carga líquida proveniente de dos plantas de Turboexpansión ubicadas en Campo Durán; y se transporta a través del Poliducto Campo Durán - Montecristo (Córdoba) donde empalma con el Poliducto de Repsol-YPF y cuyo destino final es la Refinería San Lorenzo en Santa Fe. El propano se distribuye a través del Poliducto a las plantas de despacho de Güemes (Salta), Leales (Tucumán) y San Lorenzo.

Otras fuentes que se suman en menor medida a la producción de propano de las plantas de Turboexpansión son el LPG de Reforming y recientemente el LPG proveniente la planta de tratamiento cáustico de LPG de Topping.

Antes de la puesta en marcha de la nueva planta de Tratamiento Cáustico de LPG, el propano obtenido siempre cumplía con la especificación ASTM D1838 (corrosión en lámina de cobre). Desde el arranque de la misma, se empezaron a observar salidas de especificación del propano. En este trabajo se analizarán las posibles causas de ellas y acciones llevadas a cabo para tratar de solucionar el inconveniente.



Desarrollo

1- Historia previa:

El gas obtenido de la destilación del crudo en la planta de Topping se quemaba como gas combustible en los hornos de esa misma Planta. Para agregar valor a esta corriente se la envió a un proceso de compresión, enfriamiento y separación; y así recuperar y fraccionar el LPG/Gasolina presentes en el gas. Los incondensables se envían a quema en hornos.

En un principio se realizó esta operación sin endulzar al LPG que tenía una concentración de H₂S dentro de un rango de 40 a 300 ppm, dependiendo del tipo de crudo procesado en Topping. Se pensaba que al diluirse el H₂S en el propano de Turboexpansión, no se tendrían problemas de especificación. El propano en las esferas tendría alrededor de 6ppmw de azufre total proveniente de Topping. Como el propano obtenido de Turbexpansión prácticamente no contiene azufre, entonces el azufre en las esferas cumpliría ampliamente con la especificación de máximo contenido del mismo. Efectivamente fue así pero no se tuvo en cuenta la “otra” especificación: “Corrosión en lámina de cobre”. Las esferas se contaminaron con H₂S y salieron de especificación. Se tuvo que parar la planta y pensar una forma de endulzar el gas.

- Se trabajó a menores presiones para que el H₂S se reparta preferentemente a la fase gaseosa.
- Se inyectó amoníaco para neutralizar el H₂S pero las láminas se coloreaban más todavía (el amoníaco ataca al cobre).
- Se hicieron pruebas con triazinas y aminas en laboratorio y en distintos puntos del proceso de compresión/enfriamiento de LPG de Topping y en la línea de envío de propano a esfera. Se disminuía bastante la concentración de H₂S en el propano producido pero no lo suficiente como para cumplir con la especificación de lámina de cobre.
- Al final se implementó el tratamiento cáustico del LPG mediante una recirculación de soda cáustica y contacto mediante mezclador estático, lavado con agua en una torre rellena y secado con filtros coalescedores.

2- Funcionamiento y eficiencia de remoción de H₂S en la planta de tratamiento cáustico:

El LPG de alimentación a la planta tiene una concentración máxima de 150 ppmw de H₂S. Puede llegar a ser de hasta 25ppmw cuando se procesa crudo condensado en Topping. El LPG endulzado a la salida tiene una concentración menor a 0.1ppm molar medida con tubos detectores de rango 0.2 a 5ppm, incluso haciendo pasar diez litros de muestra en vez de uno. Tampoco se detectó H₂S con el método ASTM D5504 enviado a analizar en un laboratorio externo. Para este ensayo se envió muestra en cilindro con recubrimiento interior de PTFE. En conclusión la remoción de H₂S es del 100%. Ver tabla 1 para detalles de componentes sulfurados del LPG endulzado.

Aún con la remoción total de H₂S se detectaron algunos casos de salida de especificación en el LPG endulzado. Del total de muestras analizadas desde la puesta en marcha (PEM) de la planta, en casi el 9% de los ensayos se tuvieron salidas de especificación en cuanto a corrosión. No se determinó azufre elemental ya que el método no lo detecta y no se encontró todavía a algún laboratorio que determine azufre elemental a bajas concentraciones. Éste elemento junto al H₂S son los principales causantes de corrosión en lámina de cobre. Es muy probable que el S° sea el causante del 9 % de fallas en los análisis de corrosión. Prueba de esto son las observaciones de depósitos de S° en las purgas aguas arriba del tratamiento cáustico y en la fase gaseosa que se envía como fuel gas.

Una conclusión preliminar es que el S° elemental encontrado no vendría junto a los gases de Topping sino que se formaría en el proceso de compresión/enfriamiento y separación del LPG. Si es que realmente hay azufre elemental disuelto en el LPG endulzado, debido a su presión de vapor, no se separaría con el propano sino que se iría junto con la gasolina, que es el producto mas pesado del tren de fraccionamiento proveniente de la Turboexpansión.

Tabla 1 - Concentración de compuestos de azufre en LPG tratado

Método ASTM D5504	ppmv	mg/m3
SULFURO DE HIDROGENO	0	0
SULFURO DE CARBONILO	1.62	4.05
DIOXIDO DE AZUFRE	1.61	4.35
METILMERCAPTANO	1.06	2.15
ETILMERCAPTANO	0.88	2.31
DIMETILSULFURO	0	0
DISULFURO DE CARBONO	0.18	0.33
DIMETILDISULFURO	0	0
TERBUTILMERCAPTANO	0	0
METILETILSULFURO	0	0

Para el monitoreo de concentración de soda cáustica libre en la recirculación de la misma, se tuvo que cambiar el método de análisis ya que en la recirculación también está presente el carbonato de sodio, producto de reacción entre CO₂ del LPG y el NaOH. El carbonato interfería en el análisis original así que ahora se lo elimina precipitándolo con cloruro de bario.

En 3 ocasiones aumentó mucho la concentración de Na₂CO₃ en la recirculación hasta que se saturó y precipitó, obstruyendo las líneas y equipos. Se tuvo que sacar de servicio la planta y limpiarla. Esto ocurrió en épocas de bajas temperatura. Para controlar esta situación se debe tener en cuenta la concentración de soda en la reposición y en la recirculación. Si baja mucho la concentración de NaOH libre en la recirculación o es muy concentrada la reposición, se acumula Na₂CO₃ en la recirculación corriendo el riesgo de saturar la solución.

3- Interacciones con otras Plantas.

El LPG endulzado se puede enviar para fraccionamiento a cualquiera de las dos plantas, al igual que el LPG de Reforming. El fraccionamiento se realiza en torres de destilación. Hay una torre despropanizadora y otra desbutanizadora en cada una de las dos plantas de fraccionamiento. Ver Figura 1.

Se hicieron pruebas con distintas configuraciones de envío pero éstas no fueron concluyentes. La salida de especificación de las esferas no dependía de la configuración de envío.

A pesar de que muchas veces todos los aportes cumplían con la especificación en lámina de cobre, en las esferas no se observaba lo mismo. Hay un buen porcentaje de producto fuera de especificación y de éstos la mayoría de los casos fueron N°2 (según ASTM). Ver Figura 2. Se cumple con lo que dicen algunos autores con respecto a la no aditividad del parámetro de corrosión en lámina de cobre.

En el diagrama de bloques de figura 1 puede observarse cómo es el proceso de fraccionamiento de LPG y los distintos aportes.

Figura 2 – Esquema de aportes y fraccionamiento del LPG/gasolina.

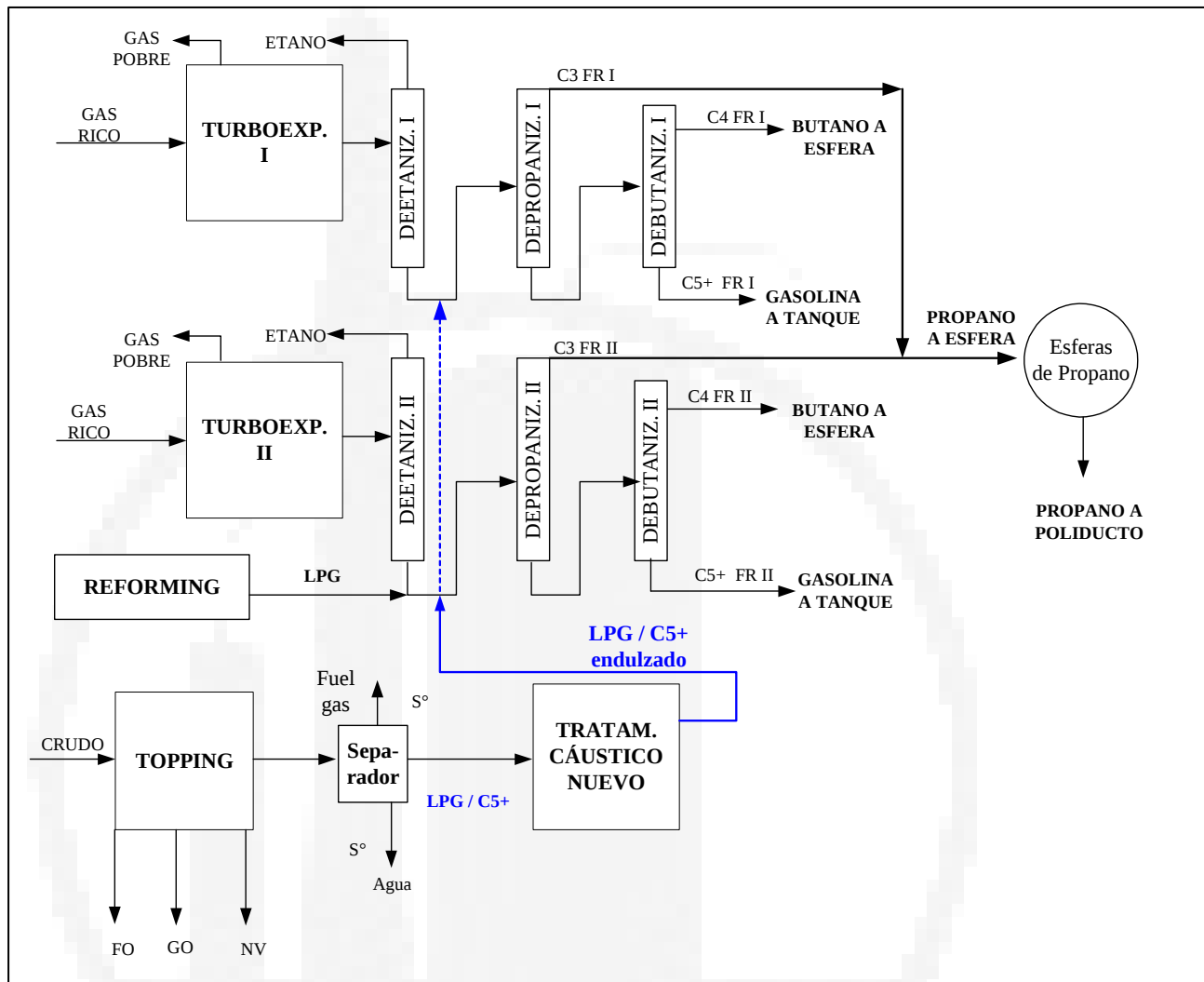
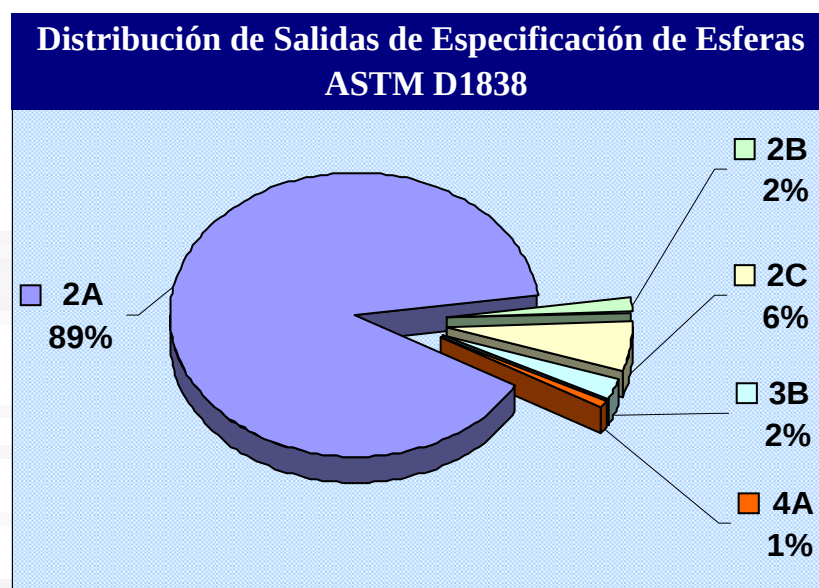
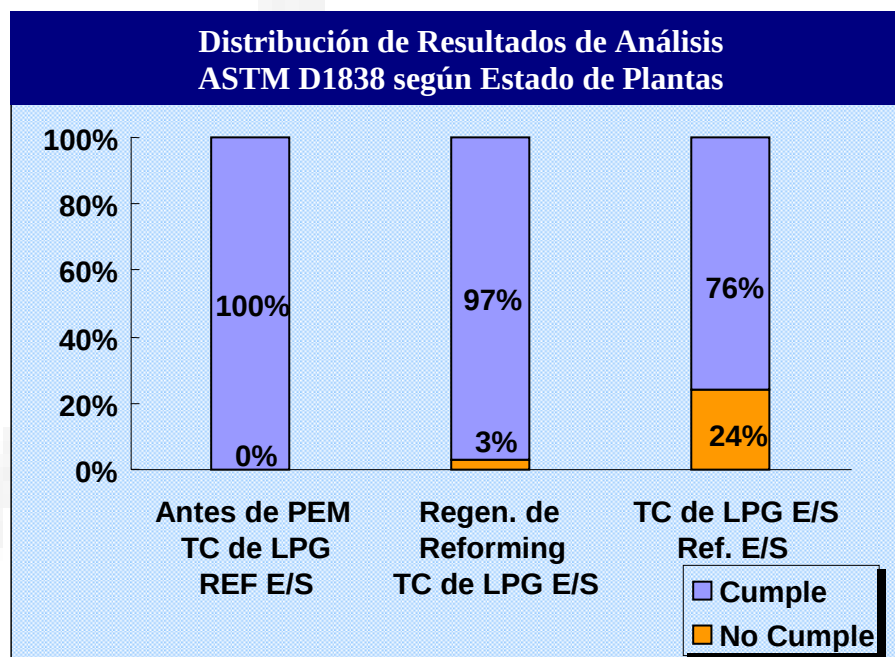


Figura 2



Antes de la PEM del tratamiento cáustico (TC) y con la planta de Reforming en servicio, nunca se producían salidas de especificación. Se observó además que durante el paro de planta de Reforming para regeneración, no se registraron salidas de especificación en las esferas, a pesar de que la planta de tratamiento cáustico sí estaba en servicio. Entonces se concluye preliminarmente que es necesario que estén en servicio las dos plantas (Tratamiento cáustico y Reforming) para que a veces se produzcan salidas de especificación en las esferas. Ver figura 3.

Figura 3



En el gráfico de arriba, cuando estuvo F/S la planta de Reforming, solo hubo una esfera fuera de especificación, y como solo son aproximadamente 20 días de análisis, no hay todavía una conclusión definitiva de lo que se habla en el párrafo superior.

4- Laboratorio

Análisis ASTM D1838: Se trabajó junto con personal de Laboratorio en el entendimiento de la norma, por ejemplo muchas veces se sacaban muestras de varias esferas simultáneamente, pasando mucho tiempo entre la toma de muestra y la colocación de ésta en baño a 100°F. A veces los tiempos eran mayores a 30 minutos. La norma indica que este tiempo debe ser el menor posible ya que a mayor cantidad de tiempo un ensayo puede salir de especificación.

Detección de compuestos sulfurados en laboratorio: Ya que no se dispone en planta de métodos específicos de determinación de compuestos sulfurados, se realizaron ensayos con tubos detectores tipo Drager para determinar H₂S y SO₂. Como el H₂S interfiere en la detección de SO₂, se hicieron mediciones en serie con tubos. Primero para detectar H₂S y luego para detectar SO₂ sin la presencia del primero.

Toma de muestras para análisis de compuestos sulfurados: Se recomienda tomar la muestra en recipientes con recubrimiento interno de PTFE→, SULFINERT→, bolsas de TEDLAR→, etc., para evitar la reacción de estos compuestos con la superficie metálica. También se debe minimizar el tiempo entre la toma de muestra y el análisis.

5- Esferas en Mantenimiento.

Un tiempo después de la PEM de la planta de tratamiento cáustico, entró en servicio una esfera de propano que estaba en mantenimiento. A pesar de que se hicieron las maniobras necesarias para el barrido de aire, etc., cuando la esfera recibió producto salió de especificación y quedó así por mucho tiempo. Se la trasvasaba a otras esferas en pequeños volúmenes para ir diluyendo la contaminación. Con el tiempo también bajó la contaminación de la esfera (bajó de 4 a 2). Cuando empezó a recibir producción de propano en especificación, la corrosión de la esfera empeoró en vez de mejorar.

Se leyeron estudios donde informaban casos parecidos y que al parecer se podían debían a la humedad, oxígeno del aire y sulfuro de hierro de la misma pared de la esfera. Cuando se tuvo que poner en servicio otra esfera que también estaba en mantenimiento se tomaron las precauciones necesarias:

- Se hizo circular aire durante varios días para secar la humedad de las paredes,
- Se hizo barrido con butano (porque no tiene H₂S) hasta que no se detectó oxígeno en el gas de salida.

Con estas precauciones no se tuvo problemas serios de corrosión como lo que pasó con la primer esfera.

Conclusión

La corrosión en las esferas se debe a la interacción entre los compuestos de las distintas fuentes del propano:

- H₂S que viene junto a gas natural y que puede pasar al propano de Turboexpansión. Se detectaron casos donde era muy probable que la corrosión en las esferas se debía al H₂S del gas rico.
- LPG endulzado proveniente de Topping: Este producto no contiene H₂S pero sí SO₂. El SO₂ es un producto intermedio en el proceso Claus y que reacciona con H₂S para obtener azufre elemental. El SO₂ se reparte entre el propano y el butano en el tren de fraccionamiento. El S°, que provendría del LPG endulzado no sería el causal de las salidas de especificación de las esferas (si del LPG endulzado) ya que se separaría junto a la gasolina.
- H₂S del LPG de Reforming. A pesar de que el LPG de Reforming cumple con la especificación en lámina de cobre, tiene un pequeño contenido de H₂S, a veces del orden de 0.2ppm molar.

La corrosión observada en las esferas es leve (2A generalmente) porque se corrige por dilución o parando de vez en cuando la planta de tratamiento cáustico. Todavía se sigue trabajando con el objetivo de minimizar los productos fuera de especificación sin parar ninguna planta.

Bibliografía

GPSA Engineering Data Book

The Effect of Sulfur Compound Interactions on the Copper Corrosion Test in Propane (CM Pyburn)

Copper Strip Corrosion “Causes and Cures” Merox Symposium 1986 (L Laricchia)

Designing Customized Desulfurization Systems for the Treatment of NGL Streams (Neil Eckersley, Johnson Matthey Catalysts, Chicago, IL; James A Kane, American Mobile Research Inc, Casper, WY .

An Examination of Interfering factors in the ASTM D-1838 Copper Strip Test. GPA Research Project N° 982-2. (PD Clark, KL Lesage)



2 CONGRESO
LATINOAMERICANO
DE REFINACIÓN