

Análisis de falla de la Torre Regeneradora de Aminas y su Reboiler de Refinería Campana

Vanesa A. Casariego, Agustin Castillo, Natan Rabinovich

Resumen: Con el objetivo de reducir las emisiones a la atmósfera, se desarrolló un proyecto de ampliación en la Refinería Campana de PAE. Una de las unidades construidas fue la ARU (Unidad de Recuperación de Aminas) que contiene una torre regeneradora que funciona con MDEA. En la última parada de planta se encontró en la zona de retorno de Reboiler, zona de mayor temperatura de la torre una zona con una pérdida significativa de espesor con un patrón de corrosión en forma de “onda”.

Se determinó mediante el análisis de falla que esta velocidad de corrosión acelerada fue debido al mecanismo de daño “Corrosión por Aminas” como causa raíz teniendo como factores contribuyentes la degradación de la Amina y la presencia de espuma.

Keywords: Corrosión, Aminas, HSAS.

Introducción:

En el marco del proyecto de Expansión de Refinería se instalaron varias unidades de proceso con el fin de mejorar la calidad del gas combustible y así disminuir las emisiones de SOx y NOx al ambiente.

En Refinería existen diferentes corrientes gaseosas ricas en H₂S. Estas corrientes de gas combustible son tratadas con una solución de Amina (MDEA) al 35-42% en las diferentes torres absorbedoras, con el fin de que la Amina atrape el H₂S presente en el gas, obteniendo así gases limpios que pueden ser utilizados como combustible en los hornos de proceso disminuyendo las emisiones al ambiente.

El circuito de Aminas es un circuito cerrado donde la Amina se utiliza para endulzar el gas y luego se regenera. Por lo tanto, una vez utilizada, la solución de Amina debe ser regenerada para eliminar todo el H₂S absorbido, y así poder ser enviada nuevamente a las torres absorbedoras (Scrubbers). Este proceso sucede en la Unidad Regeneradora de Aminas (ARU). En la figura 1 se muestra el diagrama de flujo de la unidad regeneradora de Aminas.

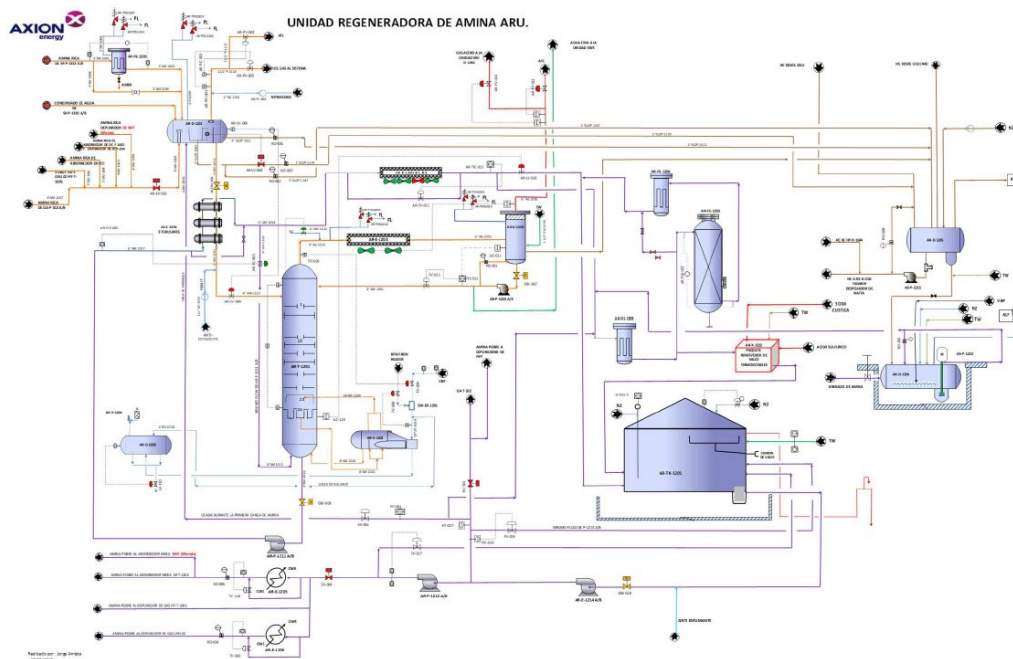


Figura 1: Flowsheet de ARU

El proceso de regeneración de la Amina se produce mediante la entrega de calor con un reboiler (figura 1), así la Amina libera el H_2S absorbido que sale por el tope de la torre hacia la unidad de recuperación de Azufre que convierte el H_2S en Azufre elemental.

La torre regeneradora de Aminas está construida con acero al Carbono con requerimiento NACE MR 103 (requerimiento HIC), la zona superior es de acero inoxidable Austenítico Tp 316L y la virola de entrada del Reboiler también en la figura 1 se pueden ver los materiales de construcción representados por colores. En la figura 2 se muestra el diagrama de corrosión y materiales donde se presentan los materiales de construcción por colores y los mecanismos de daño potenciales y activos en números.

Como plan de gestión de integridad previo a la puesta en marcha de la planta se realizó un estudio de Inspección Basada en Riesgo con la metodología API RP 581 donde se tuvo en cuenta la velocidad de corrosión esperada cumpliendo con las ventanas de integridad (Integrity Operating Windows IOW) según API RP 584 que también fueron definidas previo a la puesta en marcha.

Según este estudio la primera campaña de inspección sería luego de 5 años de operación.

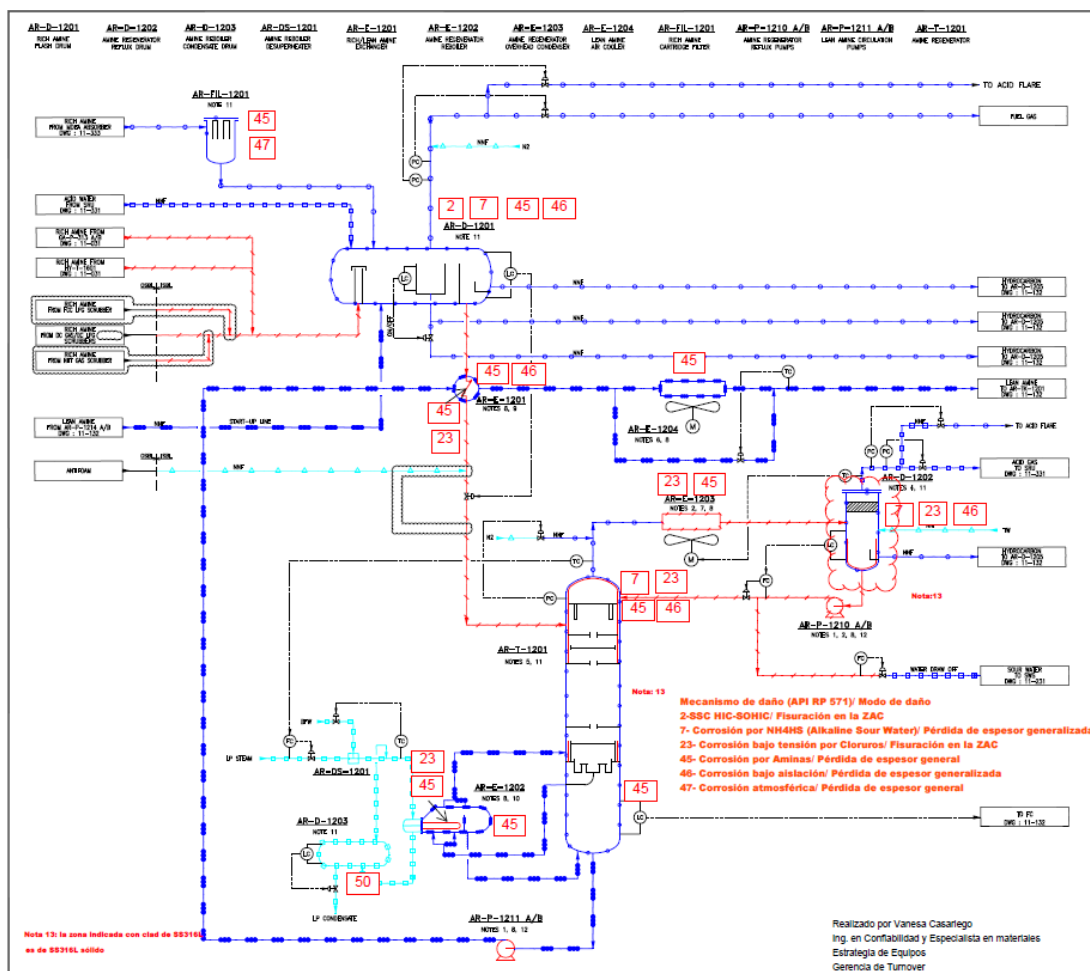


Figura 2: Diagrama de Corrosión y Materiales (azul: CS, rojo: SS316L) Torre regeneradora AR-T-1201, reboiler AR-E-1202

Descripción del problema:

El circuito de Aminas tiene un tanque pulmón llamado AR-TK-1201, en Agosto del 2021 se informa un cambio en la coloración de la Amina de dicho tanque que alimenta las plantas de absorción.

En la figura 3 se muestra la evolución en el aspecto de la Amina con el tiempo.

Debido a este evento se solicita la apertura de las torres que trabajan con Aminas, incluida la regeneradora, en la próxima parada de planta en Febrero 2022, ya que el cambio de coloración indica una degradación de la Amina y los productos formados aumentan su corrosividad. Además, se pueden observar sólidos en suspensión los cuales precipitan luego de un tiempo en reposo o cuando baja el pH; y cuando se acerca un imán a los depósitos se comprueba que son ferromagnéticos.

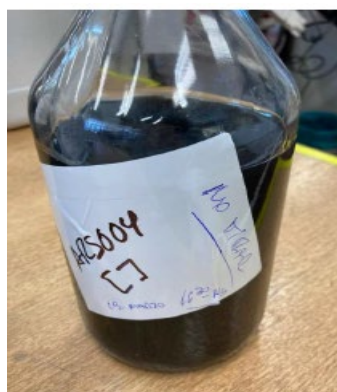
En la figura 4 se puede observar la relación del cambio de aspecto y aparición de sólidos en suspensión con el delta de presión en los filtros de Amina pobre.



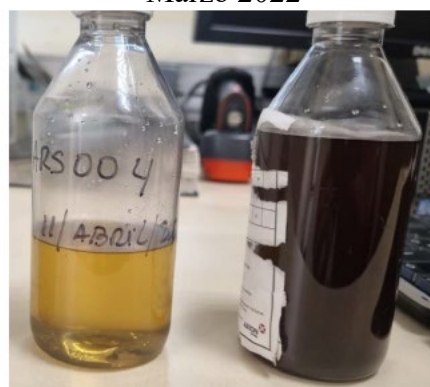
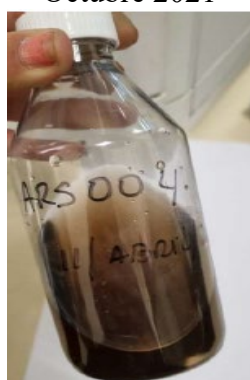
Muestras de Agosto 2021



Octubre 2021



Marzo 2022



Abril 2022



Figura 3: Evolución del aspecto de la Amina con el tiempo



Figura 4: Relación de la coloración con la saturación de los filtros de Aminas

A pedido de integridad mecánica se preparan las torres para realizar una inspección visual interna.

El resultado de la inspección general se resume en la figura 5.

Durante la inspección visual interna se ve que, en la zona donde ingresa la corriente proveniente el Reboiler, la de mayor temperatura, cuyo material de construcción es acero al Carbono una pérdida de espesor de 1,09 mm/año localizado sobre todo en los downcomers del plato con un patrón en forma de “ola” (figuras 5, 6 y 7).



Figura 6: A la izquierda zona de downcomer con pérdida de espesor y a la derecha zona de pérdida de espesor con patrón tipo “ola”



Figura 7: Fotografías del paso de hombre desde el interior además del patrón de pérdida de espesor se ven pits gruesos típicos de la corrosión por CO₂

Si bien el mecanismo de daño estaba identificado ante la prematura degradación de la Amina las velocidades de corrosión en la torre se multiplicaron por 10.

Se realizó el análisis de falla con la metodología de investigación de casi incidentes (Near Misses API RP 585) para establecer las medidas que el fenómeno corrosivo no termine prematuramente con la vida útil de la torre.

Desarrollo

Investigación: Causa raíz

Debido al estudio de inspección basada en riesgo realizada previo a la puesta en marcha, se conocía que la corrosividad de la Amina aumentaba si la misma está degradada por lo cual la ventana de operación segura establecía un máximo de 0,5%wt. de concentración de sales termoestables (HSAS)

Dado que, la Amina dentro del circuito sufre ciclos térmicos es esperable su deterioro por lo que la unidad cuenta con un skid de remoción de sales termoestables y se prevee la carga de Amina fresca por pérdidas por evaporación.

Es sabido además, que si hay presencia de Oxígeno esto acelera la formación de ácidos orgánicos que son los formadores de los compuestos de degradación que aumentan la corrosividad de la Amina.

Por lo anteriormente descrito el tanque de almacenamiento de Aminas cuenta por diseño con un sistema de blanketing de Nitrógeno para no permitir el ingreso de Oxígeno el cual, como ya se explicó, es uno de los precursores de la formación de las sales termoestables que aceleran la corrosión en los sistemas de Aminas.

Si bien la presión positiva del tanque se sigue en consola; debido a que el instrumento no era preciso no pudo verificarse que el flujo de N₂ no fue continuo en el tanque pero en el análisis de la figura 8 puede verse la presencia de Bicina el cual es un aminoácido que se forma sólo en presencia de O₂ con este resultado de laboratorio se comprueba la hipótesis.

Descripción	Valores recomendados	Fecha de muestreo						
		22/2/2023	19/4/2023	3/7/2023	18/8/2023	18/9/2023	23/11/2023	31/5/2024
Concentración MDEA (%wt)	35-40	35,8	34,1	34,3	36,1	38,9	38,4	41,4
Carga ácida (mol H ₂ S/ mol MDEA)		0,001	-	0,0074	0,011	0,0036	0,0009	0
Carga ácida (mol CO ₂ / mol MDEA)		0,0015	-	0,0052	0,004	0,0014	0,0014	0,0007
Carga ácida (mol H ₂ S + mol CO ₂ /mol MDEA)	0,005 - 0,01	0,0025	0,0098	0,0126	0,0152	0,005	0,0023	0,0007
HC (PPM)	0	0	669	534	303	186	101	0
pH	> 10	9,9	9,9	9,9	9,9	9,9	9,8	10
Sólidos suspendidos (PPMw)	< 10	78	133	15	<1	<1	<1	<1
Tiempo de ruptura de espuma (seg)	40	46	59	>120	222	192	192	>90
Tendencia al espumamiento	-	Alta	Alta	Moderada	Alta	Alta	Alta	Baja
Hierro (ppmw)	< 10	73	91	65	61	54	162	180
Cromo (ppmw)	< 1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,1
Níquel (ppmw)	< 1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	0,4
Cloruros (ppmw)	500	<30	<30	<30	<30	<30	<30	<30
Acetato (ppmw)	1000	128	162	138	262	214	514	720
Oxalato (ppmw)	1000	<30	<30	<30	<30	<30	<30	33
Sulfato (ppmw)	500	<30	<30	<30	<30	<30	<30	<30
Tiosulfato (ppmw)	10000	<30	<30	<30	<30	<30	<30	<30
Formato (ppmw)	2500	2386	2540	1547	2543	2347	4025	4700
Tiocianato (ppmw)	10000	295	435	282	596	539	1058	1500
Glicolato (ppmw)	-	0	0	<30	40	61	218	100
Lactato (ppmw)	-	0	0	-	-	-	-	520
Bicina (ppmw)	0	600	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	191
HSAS (%wt) (total)	-	2,2	2,2	2,1	0,9	1	1,91	3,7
Na (ppm)	-	12	-	11	8	8	8	110
K (ppm)	-	32	-	16	12	11	10	28
HSAS (%wt) (no neutralizada)	2	0,7	0,78	0,48	0,85	0,78	1,41	1,72
2023	19-abr	In porcentaje de las HSAS son neutralizadas por la presencia de Na y K en la solución sales ligadas al Na y al K más las sales ligadas a la amina, son las HSAS no neutralizadas Las HSAS ligadas a la amina son las sales no neutralizadas.						
	19-may							
	29-jun							
	3-ago							
	15-sep							
2024	23-nov							
	31-may							

Figura 8: Análisis químico de la Amina del Tanque AR-T-1201

Como se ve en la figura 9 se investigó el flujo de Nitrógeno al tanque de Aminas y se verificó el mal funcionamiento de la instrumentación lo que no aseguró el flujo constante. El cambio de color de la Amina indicó la oxidación de la misma y consiguiente formación de sales estables a altas temperaturas (HSAS).

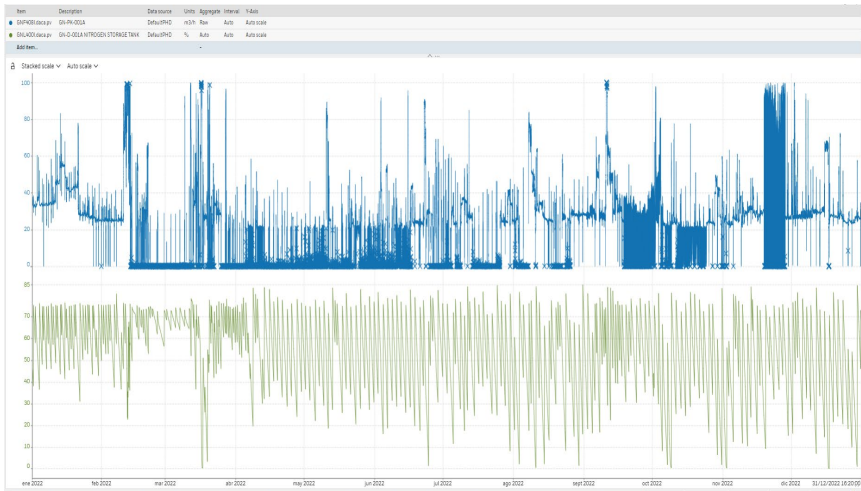


Figura 9: Señal del caudalímetro en el tanque AR-T-1201

Según las ventanas operativas seguras, IOWs fijadas previo a la puesta en marcha, la máxima concentración de HSAS es de 0,5% wt, cuando se realizó el ensayo la concentración de HSAS era de 4%wt.

Otro de los factores que promueve el aumento de velocidad de corrosión es la temperatura y eso explica por qué es la zona más caliente donde se encontró la mayor corrosión, ésta es la entrada de la corriente que proviene del Reboiler a 130°C.

Como se mencionó la planta tiene un skid de filtrado que retiene las HSAS que debía ser puesto en marcha junto con la planta.

Por un problema en el comisionado de instrumentos estaba fuera de servicio con lo cual; como se trata de un sistema cerrado, la amina se iba “concentrando” en HSAS y su corrosividad aumentaba.

De todas maneras, si bien estaba claro el porqué del aumento de la velocidad de corrosión y su localización no se explicaba el perfil tipo “ola” encontrado.

Como explicamos el perfil tipo “ola”

Es cierto que la corrosión por Aminas se acelera en flujos turbulentos y eso explica la preferencia de los perfiles en los downcomers, pero el pelo del líquido se mantiene recto podríamos decir, sin embargo, vemos en la imagen 6 la forma ondulada que presenta el pelo del líquido.

Ante este hallazgo comprobamos la presencia de espuma en la torre, como se ve en la figura 10 la inestabilidad en el indicador de nivel de la torre que es una forma simple de identificar este fenómeno.

La formación de espuma es habitual en este tipo de plantas sobre todo si el gas que se trata arrastra pequeñas cantidades de cortes líquidos; de hecho, la torre posee la facilidad para inyectar antiespumante.



Figura 10: Gráfico de nivel en función del tiempo

Pensando en la presencia de espuma nos queda explicar la aceleración del proceso corrosivo.

En la figura 11 se muestra una representación de la espuma como una solución de gas en líquido y los diferentes pH que coexisten.

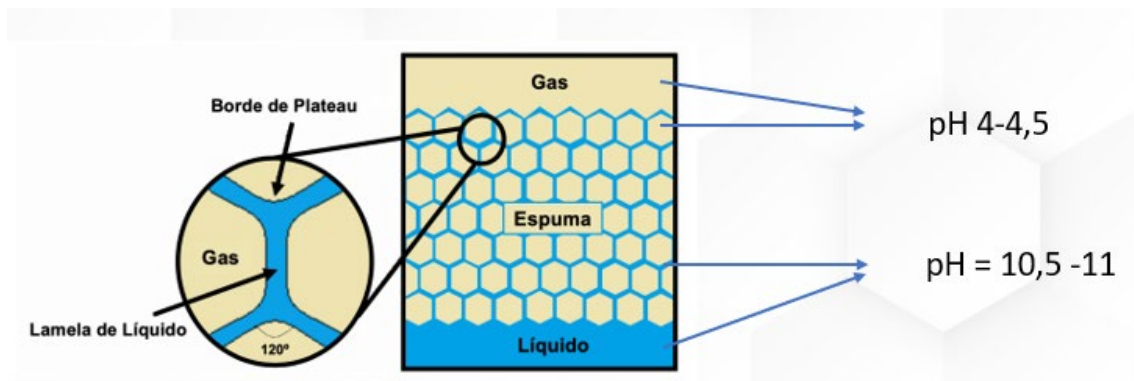


Figura 11: Gráfica que representa la estructura de la espuma

Entendiendoo esto el fenómeno que se da es el llamado corrosión por celdas de concentración en este caso de H^+ .

La corrosión por celda de concentración es el deterioro de partes de una superficie metálica a diferentes velocidades, debido a que las partes de la superficie entran en contacto con diferentes concentraciones. Estas diferentes concentraciones hacen que algunas partes del metal adquieran diferentes potenciales eléctricos. Cada celda es una pila y la reacción anódica es la de oxidación del hierro.

Como es conocido el mecanismo para corrosión bajo depósito o corrosión en rendijas éste provoca velocidades de corrosión severas.

En la imagen 12 se muestra cada zona de la pared de la torre bajo qué mecanismo se estima estuvo sometida y las velocidades de corrosión son las medidas por el ensayo de UT.

Con esto no se prentende decir que la espuma es corrosiva sino que la dispersión de un gas ácido en una matriz de líquido alcalino, esta diferencia de pH es la que genera la diferencia de potencial como fuerza impulsora de la reacción electrolítica.

En resumen la causa raíz fue la degradación de la Amina por presencia de O_2 en el circuito, el cual aceleró el proceso de degradación y aumento la velocidad de corrosión de la Amina.

En el marco de la investigación se identificaron causas contribuyentes que se explican a continuación, que hicieron que en 7 meses el espesor se redujera en 1,09 mm.



Figura 12: Perfil de corrosión por la presencia de espuma

Causas contribuyentes

Se explican a continuación las causas que contribuyeron y aceleraron el proceso corrosivo.

Presencia de Hidrocarburo:

Como vimos anteriormente el perfil tipo “ola” se justificó con la presencia de espuma en la torre que fue verificada por las indicaciones de nivel.

Si bien la espuma es esperable en esta torre, como se dijo anteriormente tiene las facilidades para inyectar antiespumante, la estabilidad de ésta depende del hidrocarburo que esté presente en la solución de Amina.

En laboratorios de Sulphur expert se realizó la estabilidad de la espuma y dio valores altos. Según la investigación por causas ajenas al proceso se produjo una excursión de Hidrocarburo hacia la planta, la presencia de Hidrocarburo líquido en la solución de Amina genera espuma disminuyendo la eficiencia de la torre y acelerando la corrosión.

Presencia de sólidos: Otra causa contribuyente fue la presencia de sólidos en suspensión que no son más que las partículas de FeS producto de la corrosión, además de erosionar (ver figura 3 como brilla la parte más corroída) estabiliza la espuma.

A medida que la corrosión se acelera los sólidos en suspensión aumentan y con ellos aumenta la erosión.

Este mecanismo actúa sinérgicamente con la corrosión electroquímica ya que no permite la formación de la capa pasivante y con esto el material se mantiene sin protección ante los mecanismos de corrosión actuantes.

En el gráfico de la figura 12 se observa el aumento de los sólidos en suspensión en el momento que se produce el cambio de color de la Amina.

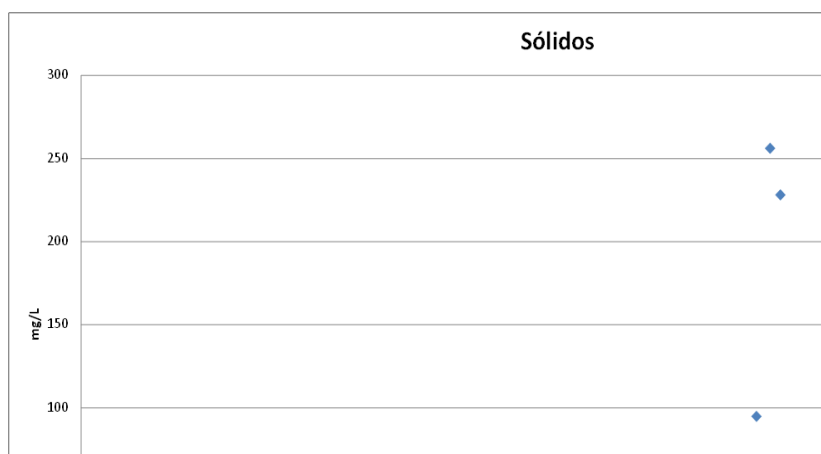


Figura 12: Gráfico de concentración de sólidos en la Amina

Falta de control de variables críticas

Como se mencionó el plan de gestión de integridad tenía los parámetros críticos de la Amina tales como: máximo porcentaje en peso de sales termoestables < 0.5 %wt, concentración de sólidos < 100 ppm, moles de H₂S/ mol de Amina activa < 0,1 mol/mol, pH mínimo = 10, etc.

Muchos de estos análisis no se pueden hacer en el laboratorio de la refinería en incluso algunos se deben mandar al exterior con lo cual no era eficiente el control de estas variables.

Skid de remoción de HSAS fuera de servicio

Si bien no toda la Amina pasa por el skid de sales, sólo pasa un parte del caudal éste skid no permite la concentración de las mismas.

En la figura xx se muestra un esquemático del skid. Por problemas en la operación de las válvulas de 3 vías se retrasó la puesta en marcha del skid.

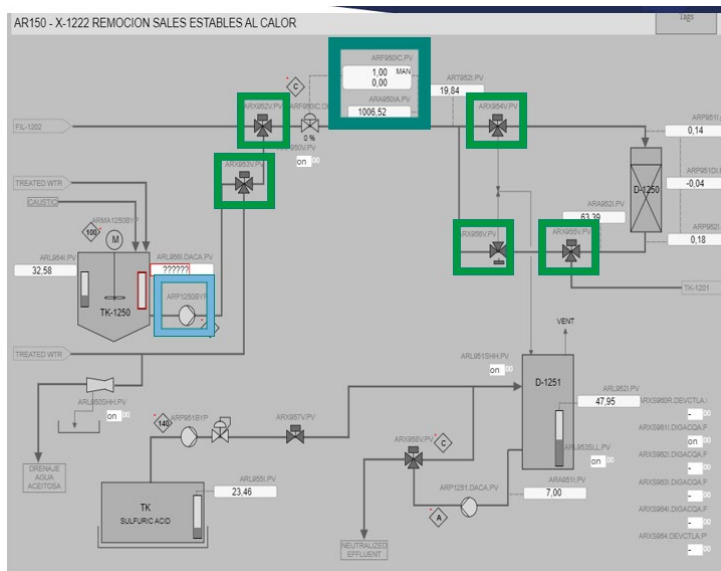
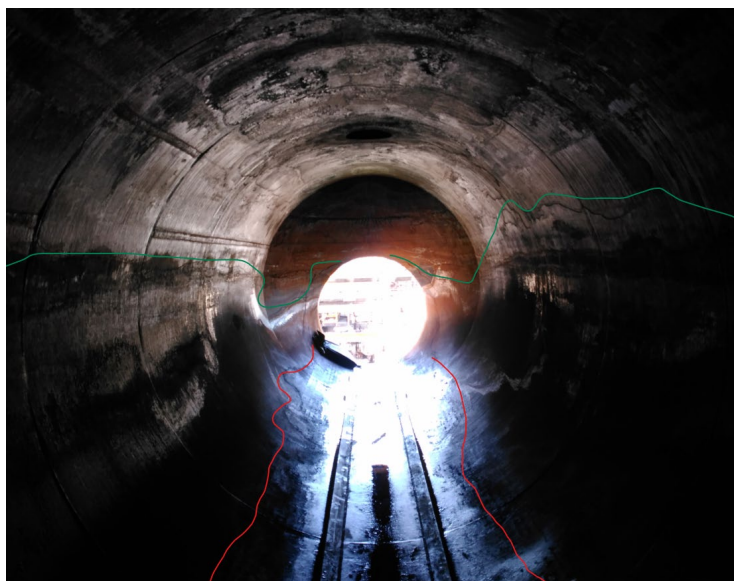


Figura 13: Diagrama de flujo del skid de sales

Hallazgo en el reboiler

Con los hallazgos en la torre se solicita la apertura de reboiler.

En el 2024 se abre el equipo y se encuentra el mismo patrón que en la torre. En la figura 14 se muestran las fotografías del interior del reboiler



Vista desde el cabezal Este hacia el cambio de sección se pueden ver 3 zonas al igual que en la torre AR-T-1201. En fondo corrosión general por Aminas (zona delimitada por la línea roja) en los laterales la zona de la espuma con mayor pérdida de espesor que en el resto de las zonas (zona entre la línea roja y la verde) en la zona superior corrosión generalizada por aguas agrias



Zona aledaña al cabezal



Vista del escalón formado en el perfil que forma la espuma. Se pueden ver pits redondeados de 6 mm de diámetro lo que da la idea de la presencia de CO_2 en el gas.



Zona de corrosión preferencial en la ZAC

Figura 14: Fotografías del daño en el interior del Reboiler

Medidas de mitigación y prevención

A grandes problemas, grandes soluciones; la primera medida fue cambiar la Amina degradada por Amina fresca.

Se mejoró el sistema de instrumentación del blanketing de Nitrógeno del tanque de almacenamiento.

Se puso operativo el skid de filtrado de HSAS.

Se colocó un filtro adicional para atrapar los sólidos producto de la corrosión que a pesar de las medidas siguen estando presentes ya que no es posible limpiar exhaustivamente todo el circuito.

Se entrenó un laboratorio vernáculo para analizar los principales parámetros de la amina y sus resultados se comparan con los análisis que se envían al exterior hasta ganar confiabilidad del dato.

Medición de parámetros que indirectamente nos dan una idea del estado de degradación de la Amina como pH y Conductividad que se pueden hacer in situ. El pH indica la presencia de ácidos de

Un plan de inspección on stream para monitorear la zona afectada.

Un plan de fabricación de un parche o cambio de las virolas afectadas en la parada de planta del 2026.

Debido a la corrosividad de la Amina y a la presencia de sólidos “dando vueltas” en el sistema se realizó un cálculo de velocidad de flujo en cañerías y accesorios para monitorear los espesores de las zonas que se podrían haber afectado por las nuevas condiciones del fluido, se encontraron bajos espesores en los circuitos de amina pobre que son de acero al Carbono y se planificó un plan de reemplazo de tramos de cañerías y accesorios para el 2025 y un up grade metalúrgico para la parada del 2029.

Resultados del plan de inspección on stream

Conclusiones

Se concluye que la causa raíz de la aceleración de la corrosión en la torre regeneradora de Aminas fue la entrada de Oxígeno en el tanque de almacenamiento que promovió la degradación de la Amina y se potenció debido a varias causas contribuyentes como:

- La presencia de hidrocarburos que favorece formación y estabilidad de la espuma,
- Alta temperatura donde se produce un desprendimiento del H_2S localizado que queda retenido dentro de la espuma formando las celdas de concentración
- Presencia de sólidos que estabilizan la espuma y producen erosión

El aumento de la corrosividad de la Amina por la presencia de sales termoestables y la presencia de sólidos aceleró los procesos corrosivos en el circuito de Amina pobre que es de acero al Carbono para evaluar y monitorear el daño se diseñó un plan de inspección con una frecuencia de 6 meses en el cual se realiza un rastreo de espesores en las zonas afectadas.

Los resultados del “corrosión mapping” se utilizaron para realizar un estudio API 579 “aptitud para el servicio”.

El análisis de aptitud para el servicio según API RP 579 arrojó que si se continuaba con esta velocidad de corrosión la vida remanente de la torre es de 4 años y la del reboiler 3 años.

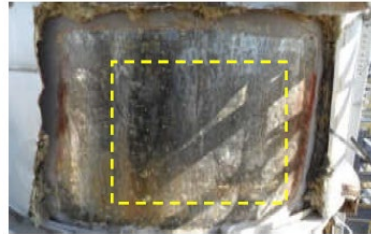
La estrategia para estos equipos y cañerías prevé el cambio de la torre y el reboiler con un up grade metalúrgico para estos equipos y las cañerías que los conectan en un plan de recambio comprendido entre 2026 a 2030.

Hasta el momento del cambio se realiza un scanneo de espesores cada 6 meses y mediciones de espesores y RX.

Si bien no se realizan con la frecuencia necesaria los análisis del estado de la Amina se buscó monitorear variables indirectas que indiquen la degradación de la misma como el pH y la conductividad.

En la figura 15 se muestran los resultados de la inspección no intrusiva.

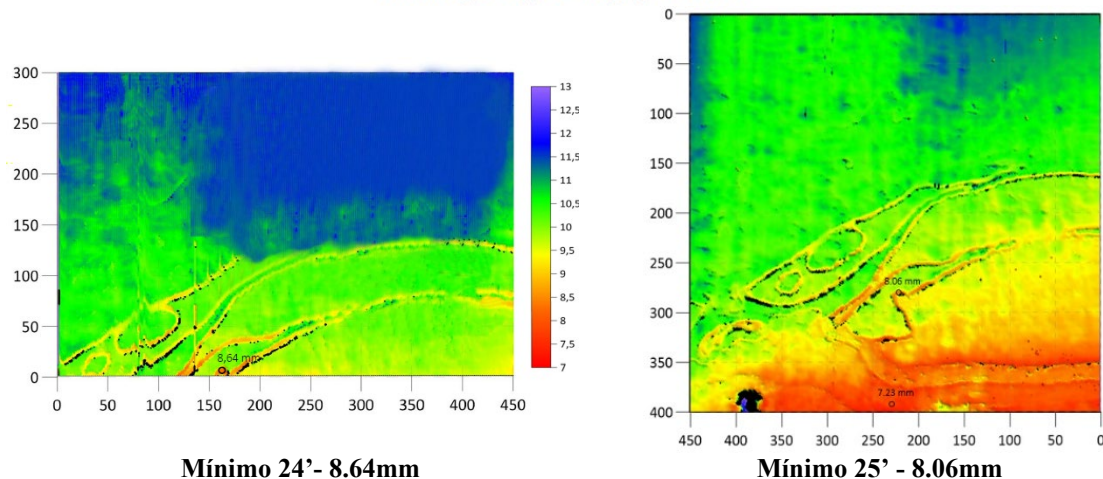
Corrosion mapping 2024 VS 2025



ZONA 1

ALTO: 400 mm

ANCHO: 450 mm



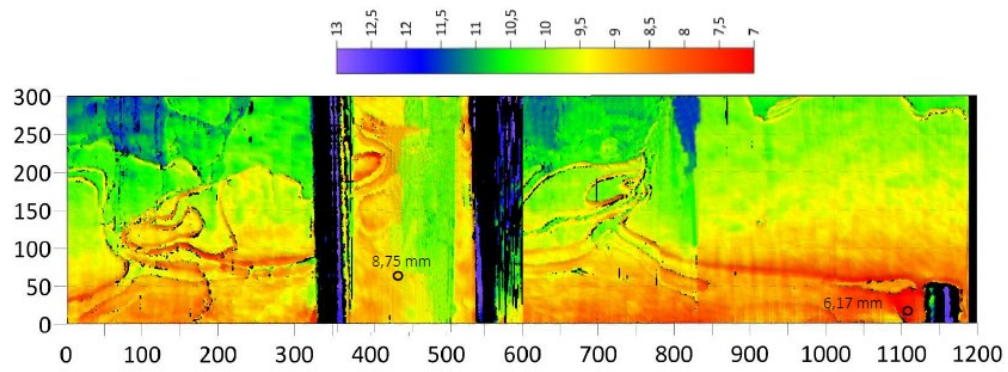
Zona de medición 2

ZONA 2

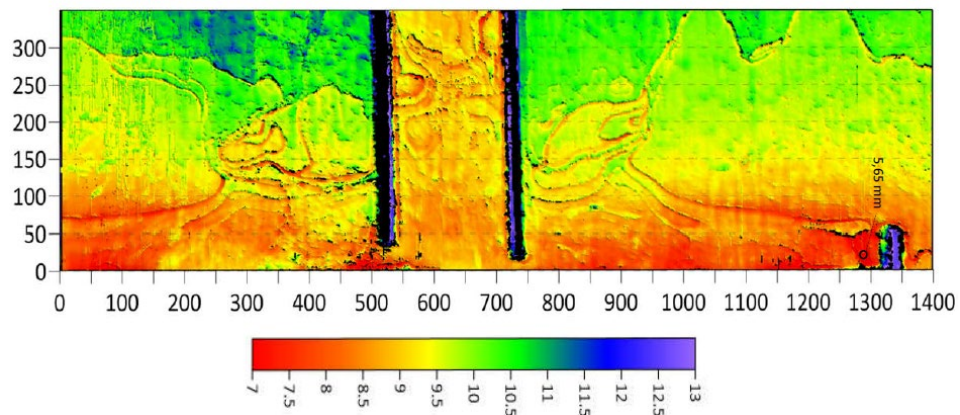
ALTO: 350 mm

ANCHO: 1400 mm





Mínimo 24 t=6.17mm



Mínimo 25' t=5.65mm

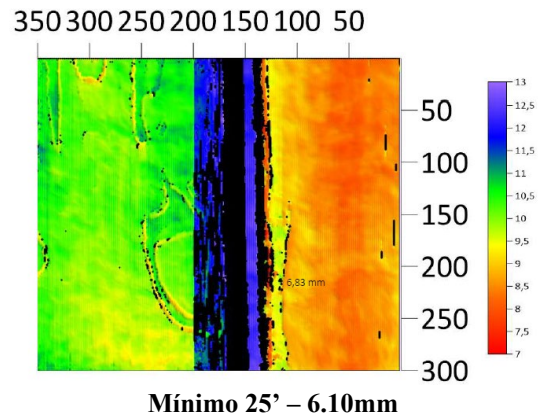
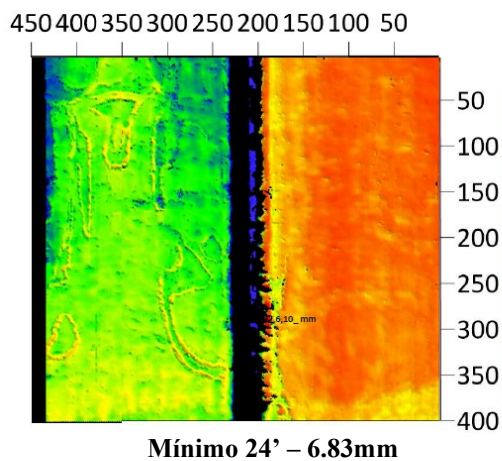
Zona de medición 3

ZONA 3

ALTO: 400 mm

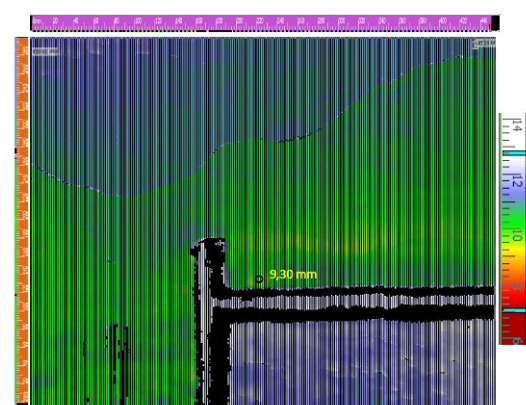
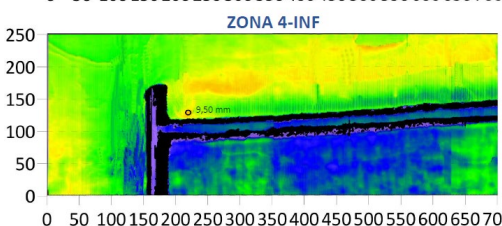
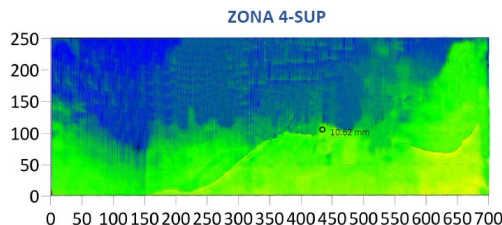
ANCHO: 450 mm





Zona de medición 4

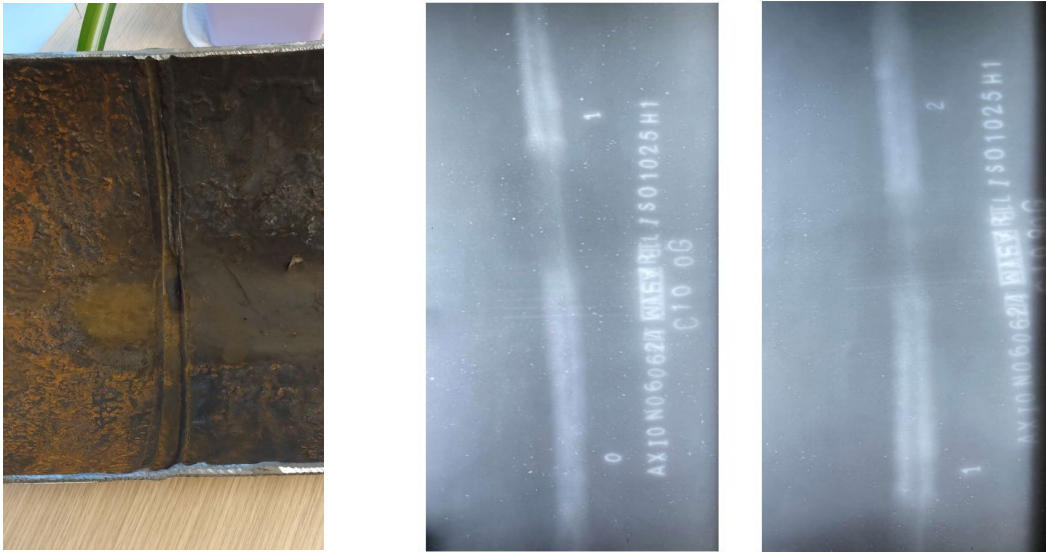
ZONA 4
 ALTO: 500 mm
 ANCHO: 700 mm



Mínimo 24' – 9.5mm

Mínimo 25' – 9.3mm

Líneas – Sistema de Reboiler:



Líneas – Sistema de fondo torre:

En baja velocidad de flujo - Corrosión aladaña a la soldadura.



En zona de alta velocidad de flujo - Corrosión asistida por erosión.

Figura 15: Resultado del corrosión mapping y la inspección del sistema de cañerías de conexión entre la torre AR-T-1201 y el reboiler AR-E-1202

Referencias

1. API Recommended Practice 571, “Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry” 3rd Edition, March 2020
2. Recommended Practice, API 581, “Risk-Based Inspection Methodology”, 3rd Edition, April 2016

Amine treating & Sour Water Stripping, Amine Experts, Michael Sheilan & Benjamin Spooner, 13 th Edition 2022

CV

Vanesa Casariego (Autor)

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

Trayectoria: 17 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

Natan Rabinovich

Título y lugar de estudio: Ing. Industrial- UTN Facultad regional San Rafael.

Trayectoria: 2 años en la Industria, O&G.

Cargo actual en la empresa: Inspector de Equipos

Agustin Castillo

Título y lugar de estudio: Bachiller C.Naturales / Instituto Florentino Ameghino - Florida, V.Lopez.

Trayectoria: QA/QC Supervisor Mecánica – Piping (Worley – Sales de Jujuy – Allkem)

Ingeniería – Supervisión construcción Mecánica - Piping

(Raybrite/Petrobras/Profertil/Servipetrol/Invap/Austin Powder/YPFB/Pampa

Energía/Refipampa/Refinor/ YPF – Exterran/Termoeléctrica Lujan De Cuyo/Fortigen)

Cargo actual: Inspector Ssr Integridad Mecánica - Refinery Downstream Operations.