

IDENTIFICACIÓN Y MITIGACIÓN DE LA CORROSIÓN POR NUCLEACIÓN EN HIDROCARBUROS LÍQUIDOS

Oswaldo Heredia Cancino, ENAP, oheredia@enap.cl

Sinopsis

La corrosión por nucleación en hidrocarburos líquidos representa un desafío significativo en la industria de refinación de petróleo. En la Refinería Aconcagua de ENAP, este problema se ha identificado en el circuito de procesamiento de nafta, específicamente en la unidad de benceno. La inspección de las líneas de hidrocarburos reveló una preocupante disminución en el espesor de las tuberías, lo que podría llevar a una pérdida de contención.

El análisis de las variables de proceso mostró un aumento en el hierro disuelto y un pH ácido en la corriente de tope, lo que sugiere la presencia de ácidos orgánicos en la fase hidrocarburo. Además, se detectaron bacterias sulfo-reductoras que contribuyen a la corrosión y deposición en el sistema.

Para mitigar estos efectos, se implementaron varias medidas. Se cambió el inhibidor de corrosión por uno con capacidad de acción en fase acuosa e hidrocarburo, y se ajustó la ventana operacional de pH para mejorar la separación de microgotas de agua ácida. Estas acciones han demostrado ser efectivas, reduciendo la tasa de corrosión de 2,3 mm/año a menos de 0,15 mm/año y prolongando la vida útil de los equipos. El monitoreo continuo de espesores y la velocidad de corrosión son esenciales para asegurar la integridad del sistema.

La colaboración con la empresa VEOLIA permitió realizar experimentos que confirmaron la corrosividad de la nafta debido al ácido acético y la necesidad de un tratamiento adicional cuando la concentración de ácido supera los 30 ppm. Este conocimiento se ha difundido a través de la publicación del Paper N° C2024-21232 “Inhibiting Nucleation Corrosion in Liquid Hydrocarbons”.

En conclusión, la identificación y mitigación de la corrosión por nucleación en hidrocarburos líquidos requiere un enfoque multidisciplinario que incluya la inspección regular, el ajuste de parámetros operativos y la implementación de inhibidores adecuados. Estas medidas no solo mejoran la confiabilidad de la planta, sino que también garantizan la seguridad y eficiencia en el procesamiento de hidrocarburos.

Introducción

La corrosión por nucleación es un fenómeno emergente en sistemas de hidrocarburos líquidos, similar a la corrosión por punto de rocío en gases. Se produce cuando el agua disuelta en la nafta se condensa en forma de microgotas al disminuir la temperatura, permitiendo la concentración de especies ácidas como ácidos orgánicos o H_2S . Estas gotas generan un medio ácido localizado que puede provocar corrosión severa en zonas donde no hay agua libre visible. Este informe presenta el caso de la Refinería Aconcagua de ENAP, donde se identificó este mecanismo y se implementaron medidas de mitigación efectivas.

Desarrollo

1. Contexto operacional:

Durante inspecciones en 2021 se detectaron pérdidas de espesor en líneas de hidrocarburos líquidos en el circuito de tope E-3 (figura n°1), sin evidencia de corrosión en el circuito de agua. Se observó un aumento en el hierro disuelto y un pH ácido en los acumuladores, lo que llevó a cuestionar si la corrosión se originaba en la fase hidrocarburo.

CIRCUITOS DE PROCESAMIENTO DE NAFTA REFINERIA ACONCAGUA

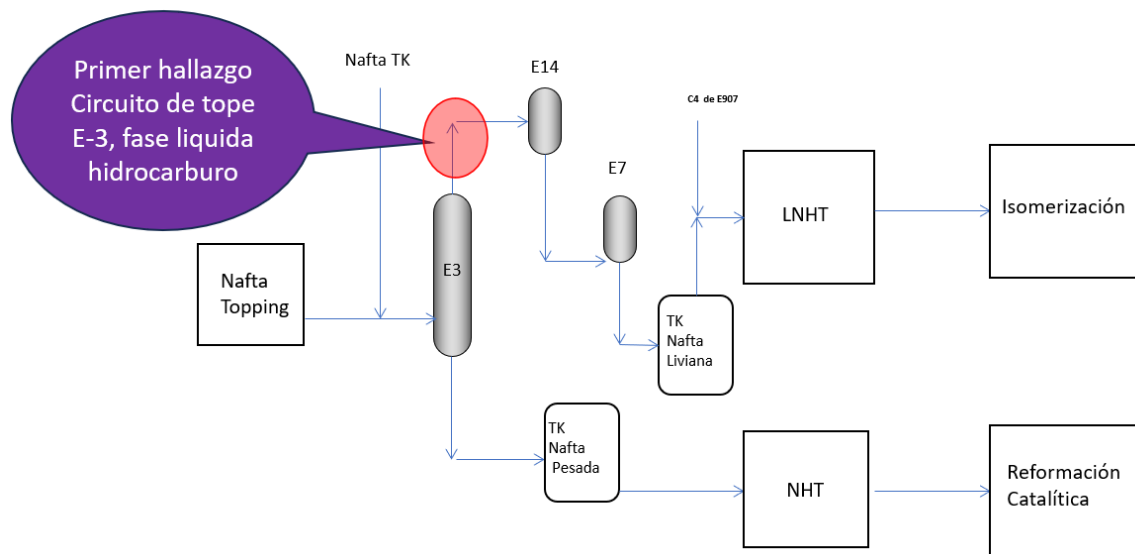


Figura n°1: Circuitos de Nafta Refinería Aconcagua.

PERDIDA DE ESPESOR CODO SUCCIÓN J-124

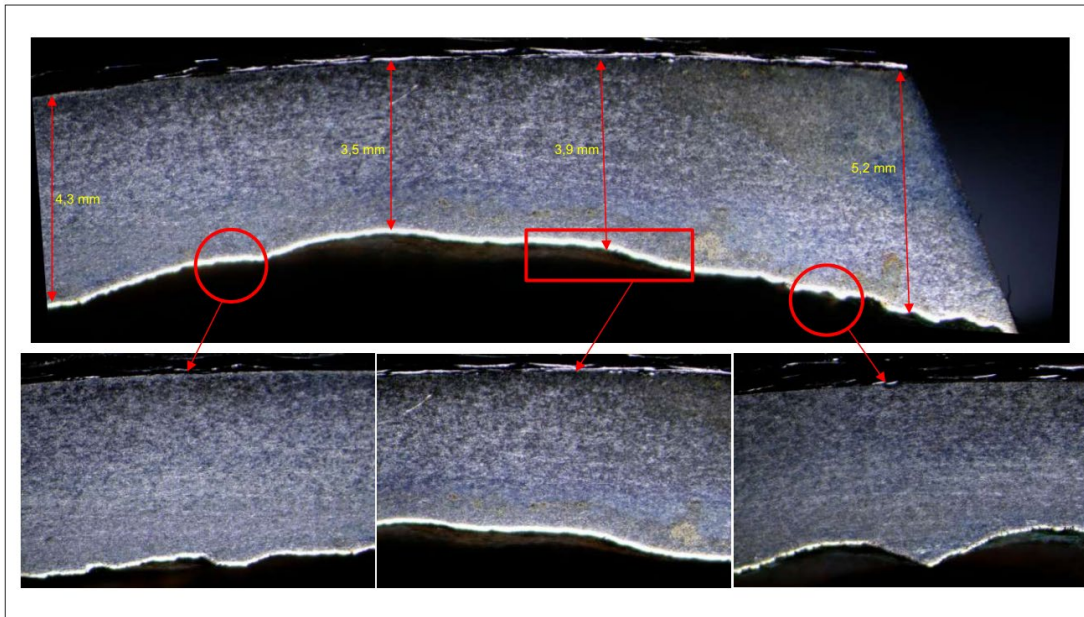


Figura n°2: Inspección y medición de espermos bomba de reflujo nafta liviana J-124

Se implementó un plan de acción para monitorear espesores, encintar zonas críticas y revisar circuitos como reflujo E-3, E-14, F-130 y F-143.

INSPECCION DE LINEAS DE HC

ZONA CON BAJO ESPESOR

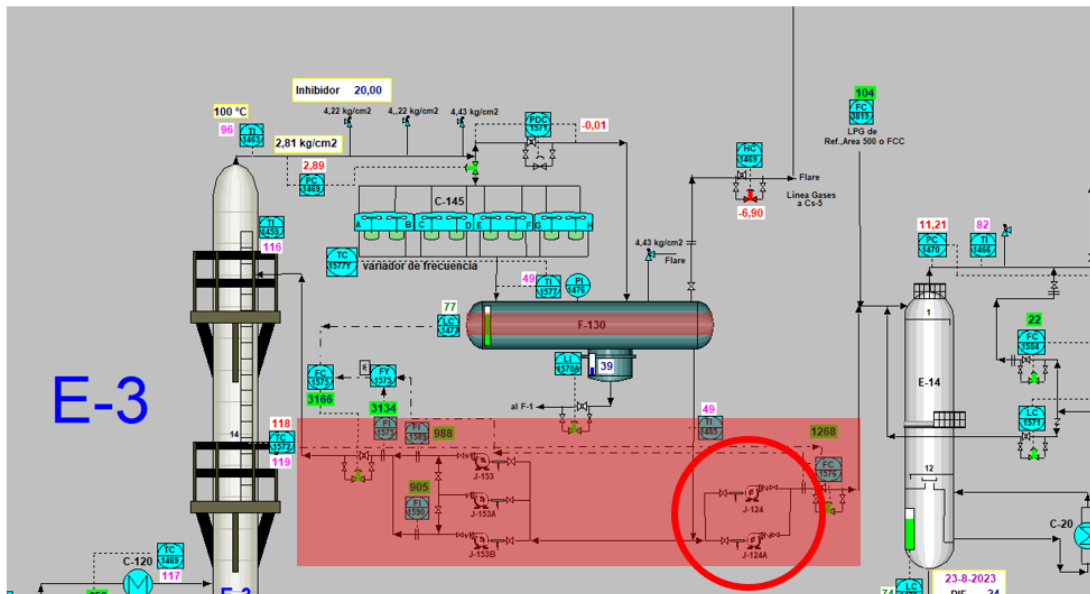
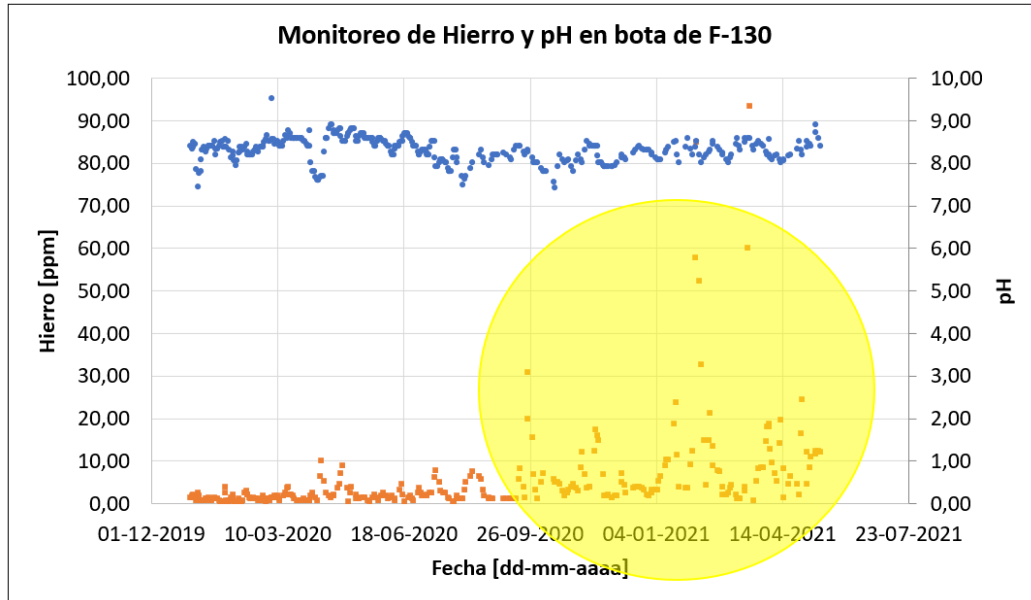


Figura n°3: Diagrama de procesos tope E-3, inspección y medición de espermos bomba de reflujo nafta liviana J-124

2. Análisis de variables de proceso:

Al final del año 2020 se observa un aumento en el hierro disuelto en el agua del F-130, no obstante, al medir el circuito de agua no se observan bajos espesores.

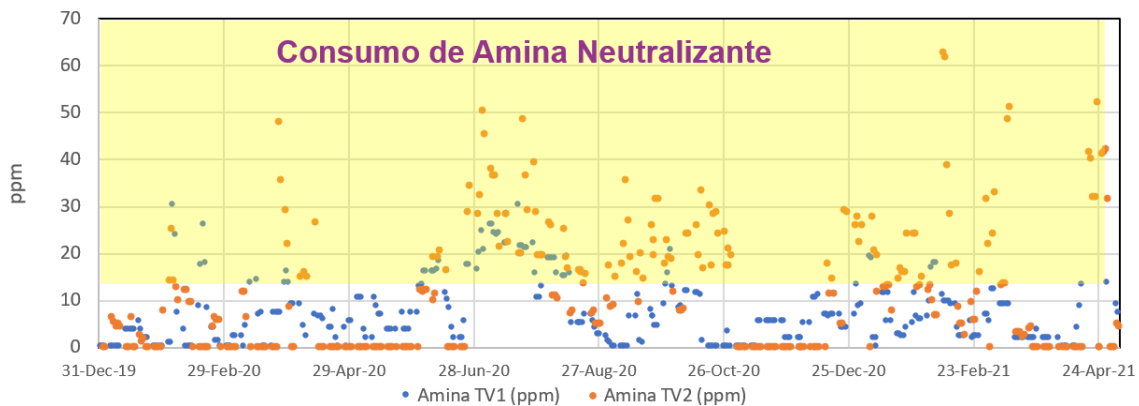


Grafica n°1: Monitoreo Hierro y pH acumulador de tope F-130

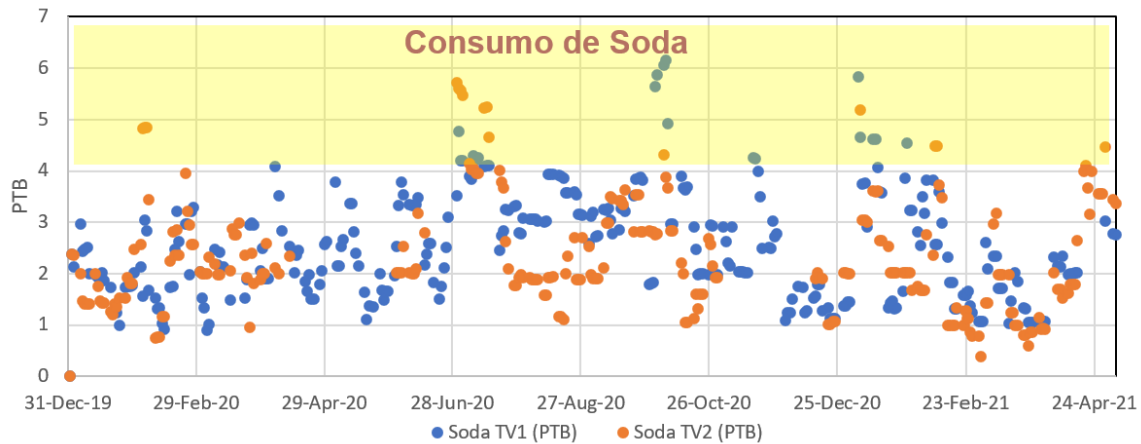
Dado lo anterior se plantean las siguientes interrogantes:

- Si el circuito de agua no está siendo afectado, ¿el hierro será del circuito de nafta?
- ¿Por qué hay pérdida de espesor en el circuito de nafta liviana?
- ¿cómo se produce la corrosión en esa zona de HC y no en el agua?

Adicionalmente se revisa la calidad de alimentación de gasolina de los Topping que presentaba desviación, como son el consumo de amina en los circuitos de tope de fraccionadoras de crudo y el tratamiento de soda en la salida de los desaladores.



Grafica n°2: Consumo de Amina Neutralizante en tope Fraccionadora de Crudo



Grafica n°3: Consumo de Soda en salida de desaladores.

En la gráfica n°2, se observa un aumento en el consumo de amina neutralizante y soda en la nafta liviana de Topping (área amarilla) y en la gráfica n°3, se observa aumentos puntuales de consumo de soda como medida de acción para mitigar un bajo pH en los efluentes de las desaladoras y el bajo pH en los acumuladores de las torres atmosféricas

3. Análisis de Riesgo y Condición Sub-Estándar de Circuito de Nafta de Topping.

3.1 Evidencias:

- Aumento de hierro y pH ácido en la corriente tope
- pH ácido en drenaje de desalador

3.2 Consecuencias:

- Potencial Pérdida de Contención en los circuitos

3.3 Plan de acción inmediato DOC-ANR-2022-027:

- Encintar puntos detectados con espesor bajo retiro y los que se puedan detectar en el futuro
- Inspección periódica y en caso de detectarse espesores bajo retiro proceder a encintar
- De manera preventiva monitorear espesores de los siguientes circuitos
Reflujo E-3/Reflujo E-14 / Circuito tope T2 /. F-130 /. F-143
- Realizar plan para reparación definitiva del circuito
- Continuar con todas las medidas operativas definidas para el control de la corrosión por crudos ácidos (DOC-ITE-2020-004)
- Implementar medidas definidas en FMEA_001_AFRAC_Crudos ácidos

4. Apoyo técnico y estudios de laboratorio:

Con apoyo de Veolia, se realizaron análisis metalográficos, microbiológicos y de especies ácidas.

		FONDO E-3 (J-121)	TOPE E-14 (F-143)	C-145 (F-130)	EFLUJO E-3 (J-153)	J-30	FONDO E-14	WASH WATER
		10/21/2021 0:00	10/21/2021 0:00	10/21/2021 0:00	10/21/2021 0:00	10/21/2021 0:00	10/21/2021 0:00	10/21/2021 0:00
Acetic Acid as C ₂ H ₄ O ₂	ppm	6	3.1	3.7	3	<1.0	<1.0	<1.0
Aluminum Total as Al	ppm	0.25	0.71	0.73	0.55	0.48	0.39	0.26
Calcium Hardness Total	ppm	1480	1930	1410	2050	1990	1010	2180
Calcium Total as Ca	ppm	593	771	564	820	794	405	874
Chloride as Cl	ppm	3090	3980	2890	3770	3580	2570	3740
Hardness Total as CaCO ₃	ppm	2200	2860	2120	3030	2930	1490	3220
Iron Total as Fe	ppm	154	328	41.1	32.4	23.8	9.37	0.63
Magnesium Hardness Total	ppm	718	932	705	972	943	479	1030
Magnesium Total as Mg	ppm	174	226	171	236	229	116	249
Manganese Total as Mn	ppm	10	30.3	7.45	2.94	1.86	1.56	1.05
Morpholine (MORPHO)	ppm	5.4	6.9	5	7.5	8	4.8	8
NH ₃ _LAB	ppm	13.8	30.9	6.5	5.6	<0.5	11.5	33.3
Phosphorus Total as PO ₄	ppm	3.66	<1.50	<1.50	<1.50	<1.50	<1.50	<1.50
Phosphorus total as P	ppm	1.2	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50
Potassium as K	ppm	11.7	11	8	12.3	11.3	5.8	12.3
Propionic Acid as C ₃ H ₆ O	ppm	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0
Silica Total as SiO ₂	ppm	21.1	24.6	22	24.8	25	12.9	27.9
Silicon total as Si	ppm	9.84	11.5	10.3	11.6	11.7	6.01	13
Sodium as Na	ppm	1070	1100	842	1170	1090	554	1190
Specific Conductance at 25°C	µmhos	8930	10400	8350	10700	10300	7340	11100
Strontium Hardness	ppm	3.38	4.29	3.08	4.64	4.5	2.28	4.91
Strontium Total as Sr	ppm	2.96	3.76	2.7	4.07	3.95	2	4.3
Sulfur Total as SO ₄	ppm	1100	1030	436	586	468	230	443
Sulfur total as S	ppm	368	342	145	195	156	76.8	148
pH	-	4.3	7.2	7.1	6.5	7.2	6.6	7.4

Figura n°4: análisis de laboratorio corrientes de Gases, Nafta liviana, Nafta Pesada y aguas.

	Cl	Br	SO ₄	Formate	Acetate	Propionate	Butyrate	pH
F-130	< 1	< 1	< 1	< 1	30	97	1021	8,3
F-142	4	< 1	20	3	30	21	36	3,9
F-143	< 1	< 1	16	3	36	< 1	< 1	7,3
T-414 A	9232	< 1	< 1	< 1	1267	70	< 1	7,8
F-1	14	< 1	2	< 1	46	36	154	6,9
F-601	21	< 1	7	< 1	13	13	42	6,5

Figura n°5: análisis de laboratorio especies ácidas corrientes de Gases, Nafta liviana, Nafta Pesada y aguas.

Se detectó presencia de bacterias sulfo-reductoras y se confirmó la corrosividad de la nafta por ácido acético.

En relación a la presencia de bacterias sulfo-reductoras, En 2020, fue hecho un estudio en nuestro laboratorio en Tombal sobre el tope de la E14 donde se identificó presencia de corrosión por ataque microbiológico. En abril (abril 2022) , junto con él envió de muestras a Tombal, se realizaron pruebas de campo de confirmando de presencia de bacterias sulfo-reductoras en el circuito.

El resultado fue positivo para el top de la E14 , agua del F143.



Las muestras en orden F1, F130, F142 y F143

Figura n°6: Efecto cambio de temperatura y nucleación de microgotas de agua.

Resultados en Abril 2022, pruebas de sulfato-reductoras :

- F1 – Negativo (8 días)
- F130 – Moderado (5 días)
- F142 – Negativo (8 días)
- F143 – Elevado (1 día)

Confirmando que los ácidos orgánicos son fuentes de alimento para las bacterias y en zonas de temperaturas de 40 a 50 °C pueden crecer por abundancia de alimento.

Finalmente en laboratorios de Veolia, se simulaban condiciones de nucleación con nafta húmeda y ácidos orgánicos, observando tasas de corrosión superiores a 23 mpy. Se evaluaron inhibidores, destacando que los solubles en hidrocarburos fueron más efectivos.

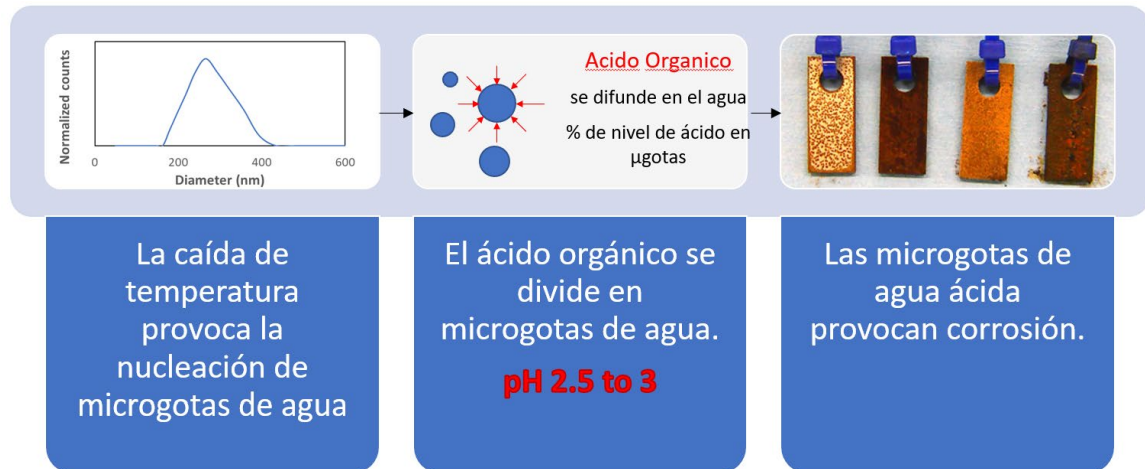
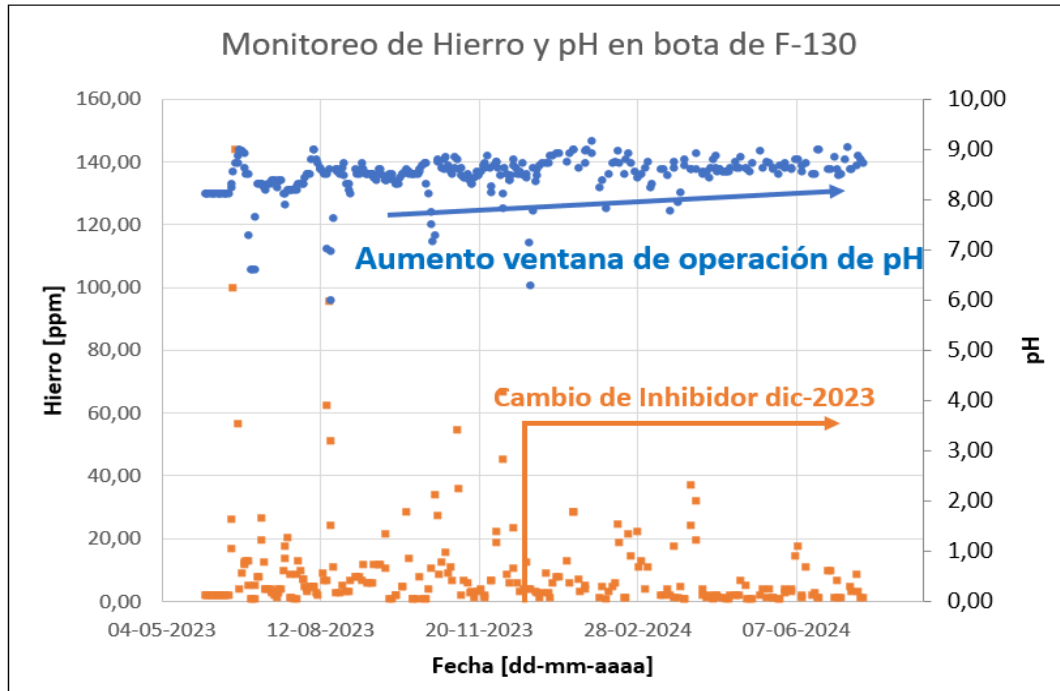


Figura n°7: Efecto cambio de temperatura y nucleación de microgotas de agua.

5. Medidas de mitigación implementadas:

Se reemplazó el inhibidor por uno filmico con acción dual (fase acuosa e hidrocarburo) y se ajustó el control de pH de 5.5–6.5 a 7.5–8.5, mejorando la separación de microgotas.



Gráfica n°4: Efecto cambio de temperatura y nucleación de microgotas de agua.

Gráfica a continuación, corresponde a sensores en circuitos de descarga de HC del F-130, en el ramal de succión de las J-124's. El monitoreo de espesores mostró una reducción en la velocidad de corrosión de 2.3 mm/año (2021) a 0.15 mm/año (2024), extendiendo la vida útil estimada a más de 19 años.

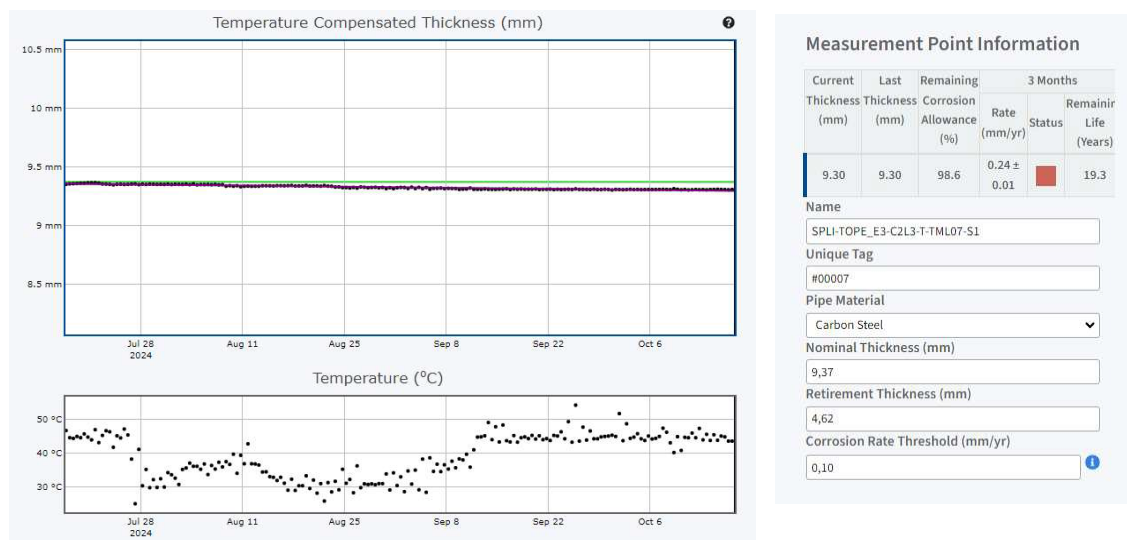


Figura n°6: Efecto cambio de temperatura y nucleación de microgotas de agua

Conclusiones

- El monitoreo continuo de espesores, hierro disuelto y pH es clave para la detección temprana y control del fenómeno. Neutralización parcial: El aditivo neutralizante en la unidad de Topping está neutralizando la fase acuosa, pero los ácidos orgánicos persisten en la fase hidrocarburo (HC).
- Bacterias sulfo-reductoras: Se detecta la presencia de estas bacterias, que causan corrosión y deposición en el F143, favorecidas por el ácido butílico. Esta puede ser mitigada mediante aditivos químicos biocida o control de agente ácido.
- Corrosividad de la nafta: Un análisis externo confirma que la nafta es corrosiva debido al ácido acético.
- Tratamiento actual: cuando la concentración supera los 30 ppm de ácido acético, se necesita un inhibidor filmico adicional para controlar la corrosión y/o utilizar un inhibidor que tenga propiedades en fase de hidrocarburo y acuosa a la vez.
- Generación del Paper C2024-21232 AMPP - Veolia

Bibliografía

1. ENAP Refinería Aconcagua (2024). Identificación y mitigación de la corrosión por nucleación en hidrocarburos líquidos.
2. Adewale, M. et al. (2024). Inhibiting Nucleation Corrosion in Liquid Hydrocarbons. Veolia Water Technologies & Solutions.
3. ASTM G185-06(2020). Standard Practice for Evaluating and Qualifying Oil Field and Refinery Corrosion Inhibitors using Rotating Cylinder Electrode.
4. Bagaria, H. et al. (2023). Nucleation Corrosion in Liquid Hydrocarbons. AMPP Paper No. 19463.

Breve Cv de los autores:

Osvaldo A. Heredia Cancino:

- Ingeniero Químico, Universidad Técnica Federico Santa María, Valparaíso, Chile
- MBA, Universidad Adolfo Ibáñez, Santiago, Chile
- Black Belt Six Sigma, Universidad Adolfo Ibáñez, Santiago, Chile

Cargo actual en la empresa: Ingeniero Senior de Procesos.