

CONTROL EN LINEA DE VARIABLES DE CORROSION PARA SISTEMAS DE TOPE DE UNIDADES DE CRUDO

Autores: Samuel Lordo, Nalco-Champion, salordo@nalco.com,
Raúl A Romero, Nalco.Champion, raromero@nalco.com

Sinopsis

Nuevas tecnologías para medir las variables de corrosión de sistemas de tope en Unidades de Destilación de Crudo (UDC), tales como pH, cloruros, Fe, H₂S y NH₃ en el condensado de agua están siendo aplicadas en muchas Refinerías alrededor del mundo. La confiabilidad operativa mejora a través de la comprensión de impactos operativos y del control en línea.

El concepto clave que el 90% de la corrosión acuosa se produce durante el 10% del tiempo está ganando terreno en los programas de confiabilidad de Refinerías. Esta nueva tecnología ayuda a manejar nuevos retos en el procesamiento de crudos, como el efecto sobre los desaladores por condiciones cambiantes de calidad tales como sólidos filtrables, presencia de aminas por el uso de secuestrantes de SH₂, estabilidad de asfaltenos, procedimientos de cambio de tanques de alimentación, comportamiento de crudos de oportunidad, restricción de uso de caustico y condiciones operativas cambiantes. Con ejemplos concretos de aplicaciones en Latinoamérica y otras partes del mundo, se podrá comparar con situaciones reales que se experimentan en la operación diaria de cualquier UDC.

Las Refinerías aprenden de sus propias experiencias como corregir y controlar sus operaciones para mitigar el efecto de las distintas operaciones y calidades de crudo, mientras mantienen el control de las variables claves de corrosión durante las 24 horas del día, mejorando la confiabilidad de los sistemas de tope, permitiendo cumplir los ciclos entre Paradas Programadas de Planta, cada vez más exigidos.

Introducción

En la operación actual, la mayoría de las Refinerías de Latín América (LA) tienen establecido un control de corrosión del sistema de tope de las UDC basado en la medición de variables operativas como presión y temperatura de tope, caudales de producción de naftas livianas y reflujo, medición directa o calculada de la cantidad de condensado de agua y análisis manuales del contenido de Cloruros, hierro (soluble o total) y acidez (pH) de la misma. En base a estas mediciones realizadas por la misma refinería o delegada a la empresa que presta el servicio de control de corrosión, se efectúan los ajustes de aminas neutralizantes y fílmica al sistema de tope y de soda caustica al crudo desalador. Se encuentran variaciones del modo de hacer las inyecciones e incluso el uso de amoníaco en aplicaciones más antiguas.

La forma tradicional de monitorear rutinariamente la corrosión en un sistema de tope de UDC considera:

- Muestreo y análisis de Cloruros, Hierro y pH 2 a 3 veces por semana
- Control periódico de pH por parte de operadores o contratista
- Corrección de las dosificaciones de Aminas Neutralizantes, Fílmico y Soda caustica en reacción a las lecturas puntuales obtenidas.
- Establecer objetivos a cumplir para cada una de las variables medidas y hacer el seguimiento correspondiente

Es importante reconocer la evolución que en este aspecto ha presentado la industria basado en los resultados que ha ido obteniendo en control de corrosión de sistemas de tope de UDC. Se comenzó con la instalación de desaladores para remover básicamente cloruros de Calcio y Magnesio por el efecto de generación de ácido clorhídrico (HCl) formado por hidrólisis de los cloruros mencionados durante el calentamiento del proceso de destilación de crudo, a lo que se sumó la inyección de soda caustica para convertir los cloruros antes mencionados en cloruro de sodio (ClNa) más difícilmente hidrolizables.

Estos cambios no fueron suficientes para mantener resultados satisfactorios en cuanto a confiabilidad, costos y largo de ciclo entre Paradas Programadas de UDC. Se comenzó entonces con la inyección de amoníaco a los sistemas de tope para neutralizar los ácidos generados e intentar mantener un pH razonable del condensado. Con el tiempo se demostró que si bien se podía mejorar el control del pH del

condensado se producía una cantidad importante de sales de amonio, principalmente cloruros de amonio, que producían taponamientos y corrosión bajo depósitos además de no contar con un buen control de pH en la zona de punto de rocío del agua que puede ser el responsable de buena parte de la corrosión y que no es fácil de medir.

La industria recibió de buen modo el uso de Aminas Neutralizantes y filmicos para proteger los equipos expuestos del sistema de tope a la corrosión ácida, en lugar de la aplicación de amoniaco solamente. La experiencia demostró mejores prácticas de aplicación de cada químico así como inyecciones de agua de lavado en distintas posiciones según la geometría de los circuitos de condensadores y acumuladores.

La evolución en la extracción del crudo, con la aplicación de nuevas técnicas y químicos, la aparición de crudos de oportunidad en los mercados internacionales y el shale oil con sus particulares efectos en el proceso de refinación y conversión a combustibles de mayor valor, han puesto más presión en el tema particular que estamos tratando en este artículo. La respuesta de la industria es instalar sistemas de desalado más robustos (desaladores adicionales, de mayor tamaño y última tecnología e instrumentación), utilizar nuevas técnicas de medición de tasas de corrosión en línea y la aparición de tecnologías para medir y controlar en línea ambientes de corrosión más agresivos y variables que años atrás.

Desarrollo

Descripción / Comparación

Una descripción conceptual de los alcances de nuevas tecnologías de medición del ambiente corrosivo en el sistema de tope de UDC se puede conseguir con una comparación con el método tradicional de control de estas variables, como se describe en la siguiente Tabla 1

Tabla 1

Concepto/Variable	Método Tradicional	Medición continua
Toma de muestra	2 a 5 veces por semana	Continua
Preparación de muestra	Manual en Laboratorio	En línea
Mediciones por el operador	Es conveniente	Puede leer las mediciones en DCS o visor de campo
Medición de pH	2-5 veces por semana. Puntual por el operador	Cada 5-10 minutos
Medición de Cloruros	2 a 5 veces por semana	Una vez por hora
Medición de Fe	2 a 5 veces por semana	Una vez por hora
Tipo de información	“Fotos” puntuales	Proactivo, usando tendencias (reconoce potenciales eventos)
Tipo de control	Reactivo a datos puntuales y alarmas	Permite cerrar un lazo de control manteniendo límites operativos

Traduciendo las frecuencias de análisis en una base anual se pueden ver en las diferencias en la Tabla 2

Tabla 2

Concepto/Variable	Método Tradicional	Medición continua
Medición de pH	1000-1500	52560
Medición de Cl y Fe	52-260	8760

La ventaja que provee esta frecuencia de recolección de datos es disponer de una base de datos suficientemente grande permitiendo:

- Capturar inestabilidades en progreso de las plantas
- Correlacionar cambios en la operación con excursiones en los datos
- Eliminar prácticamente los retrasos de tiempo desde el muestreo hasta tener los resultados y por lo tanto tomar acción correctiva
- Minimizar el potencial de las variabilidades del proceso de muestreo y análisis asociadas a la naturaleza humana

Se puede comparar también las ventajas descriptas en los siguientes gráficos tomados de una aplicación real comparando 2 meses de operación medidos según la metodología tradicional (Figura 1) y la continua (Figura 2)

Figura 1

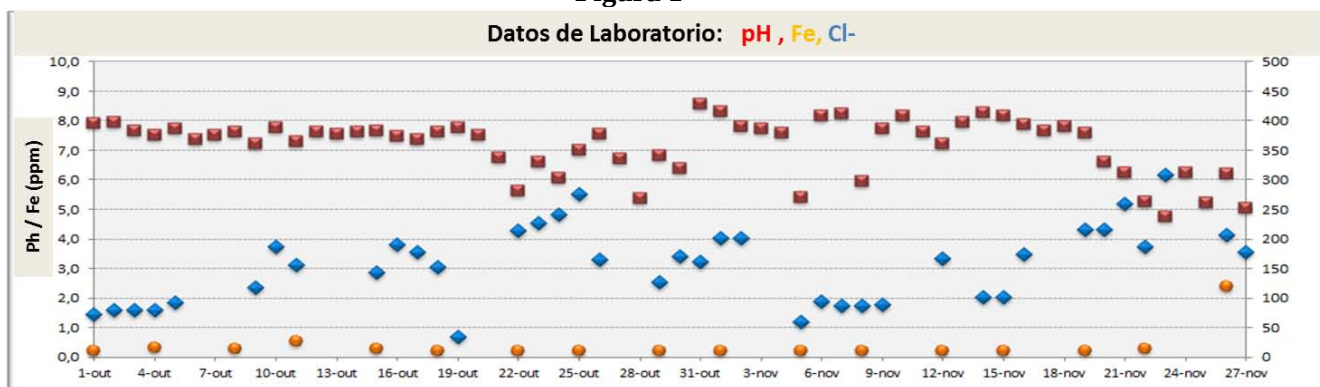
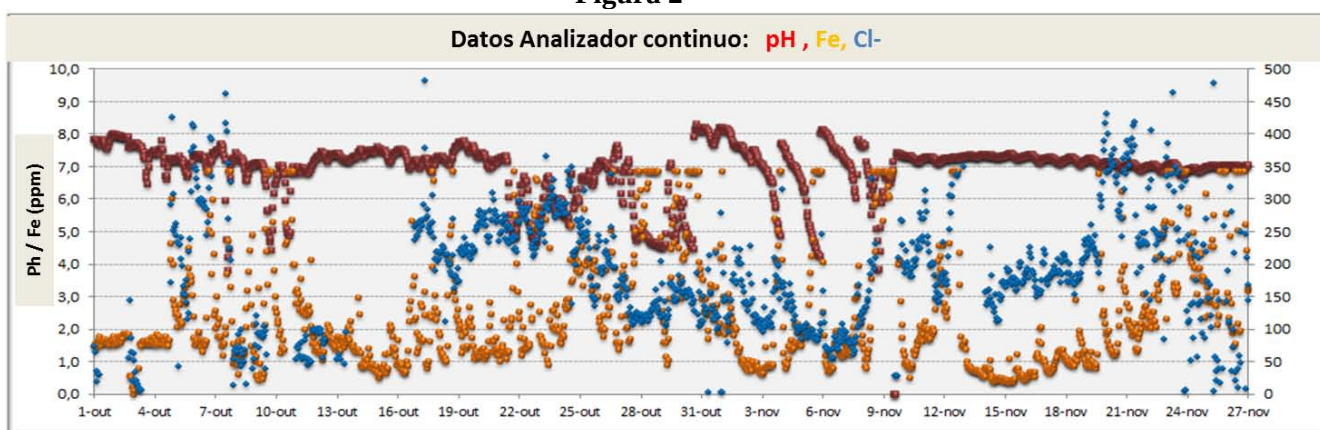


Figura 2



Control Automático

El esquema de control automático utilizando los datos obtenidos de los análisis en línea de pH, Cl- y Fe se muestra en la figura 3

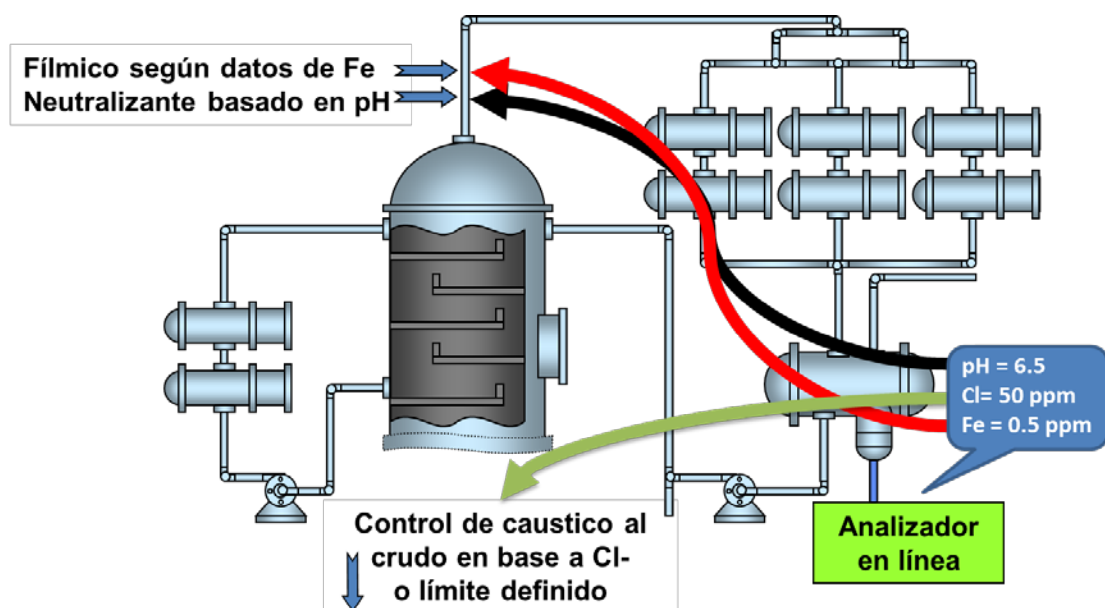


Figura 3

El control se realiza dentro del mismo equipo que realiza los análisis por lo que no es imprescindible su conexión con los sistemas de DCS. Muchas Refinerías eligen esta alternativa para que el operador de consolas pueda leer en línea los datos de los análisis obtenidos. Según las características y comportamientos de los distintos sistemas de tope de UDC, es posible establecer el control sobre la inyección de neutralizante basado en el contenido de Cl- leído, dado que como veremos en los siguientes ejemplos suele presentar una respuesta más rápida que el pH.

Identificar la situación

Algunas experiencias realizadas en refinerías de LA mostraron la variabilidad de los sistemas de tope de UDC. Una manera laboriosa pero clara y demostrativa de la necesidad de un monitoreo continuo donde se verifican procesos corrosivos en intercambiadores y líneas del sistema de tope consiste en realizar en forma manual análisis de pH, Fe y Cl- en periodos cortos de tiempo, por ejemplo cada dos horas. La Figura 4 describe una situación real donde se verifica esta variación cada 2 a 3 hrs. Se puede apreciar la correlación de las variaciones de Cl- con los niveles de Fe mientras el pH muestra variaciones menores



Figura 4

Esta aproximación al entendimiento de la variabilidad del proceso es complementaria al análisis de los valores obtenidos en el seguimiento rutinario y valores de medición de corrosión (cupones, probetas, UT puntuales, etc) y la realidad de la necesidad de reparaciones o reemplazos de equipos

Experiencias reales

Se ha detectado durante las pruebas iniciales de la medición continua que estamos desarrollando en este trabajo, que la corrosión no ocurre continuamente en forma significativa, sino que ocurre en “ventanas de corrosión” que se dan cuando hay instabilidades en la alimentación de UDC como cambios de tanque, corrida de slops, cambios de calidad de la alimentación no solo en densidad y rendimientos de los distintos cortes, sino en contenido de especies ácidas (como ácido acético) o aminas entrampadas provenientes de secuestrantes de H₂S, así como situaciones de inestabilidad de desaladores, cambios de concentración de soda caustica inyectada al crudo o problemas con su bomba dosificadora. Por esta razón se habla que **“90% de la corrosión ocurre el 10 % del tiempo”**. Los cupones o las probetas de (lectura periódica, no continua) de corrosión son los elementos más comúnmente encontrados para seguir las tasas de corrosión promedio en los periodos de tiempo que se encuentran instaladas y no permiten tomar acciones correctivas en el momento que ocurre la corrosión.

A continuación se describen varias situaciones donde la existencia de un sistema de monitoreo continuo de condiciones de corrosión en sistemas de tope de UDC permitieron tomar acciones para mitigar eventos de corrosión o entender las operaciones o fenómenos asociados al evento. Se incluyen casos donde la aplicación del control en lazo cerrado contribuye a la estabilidad de las variables asociadas

Cambios Operativos habituales

En la Figura 5 se muestran las mediciones realizadas en modo monitoreo de las variables pH, Cl- y Fe de un sistema de tope de acumulador simple (un solo acumulador de tope). En el mismo se ve el efecto medido por cambios en el caudal de vapor de stripping de fondo de la fraccionadora principal de la UDC, reducción del caudal de agua de lavado a desaladores y un evento de cambio de Tanques de alimentación

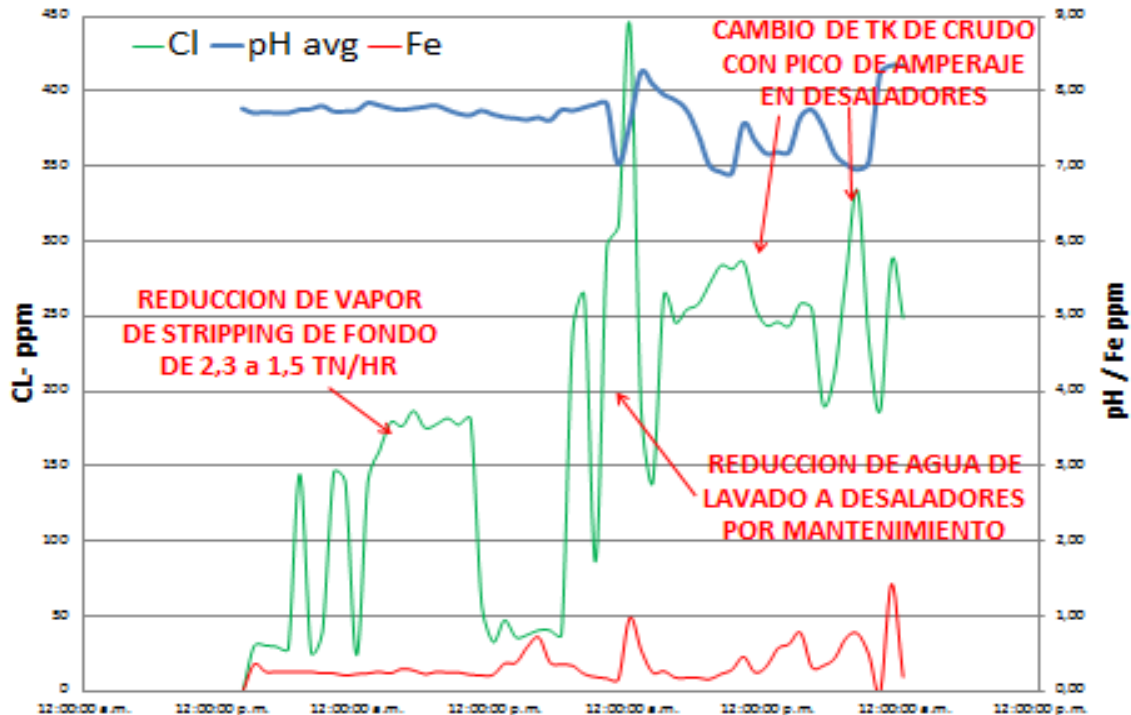


Figura 5

- Cambio del caudal de vapor de stripping: se puede observar un incremento de la concentración de CL- dado que este vapor inyectado al fondo de la fraccionadora de la UDC es el principal aporte de agua junto al contenido que acompaña al crudo desalado. Si bien en principio no habría un cambio en la masa de CL- (kg/hr) puede llevar a tomar decisiones erróneas al no poder corroborar esta correlación y por otro lado no represento un cambio significativo en la concentración de Fe y pH
- Reducción de agua de lavado a desaladores: este cambio produjo un efecto muy importante en el contenido de CL- por menor remoción de sales del crudo y se vio su claro efecto sobre la concentración de CL- (se produjeron dos picos de 250 y 450 ppm desde una base de 50 ppm) y su impacto sobre la reducción de pH y el incremento de Fe.
- Cambio de tanques de alimentación a la UDC: en este caso se observó además un importante incremento del amperaje de los desaladores y reducción del voltaje de grillas lo que se tradujo en picos de CL- y Fe con reducción de pH

Una observación importante de los eventos descriptos es que el pH ha tenido una variación relativamente menor respecto a los incrementos de Cl y Fe. Dado que con el método tradicional de control, el operador suele medir pH solamente, puede pasar desapercibido el fenómeno de corrosión que está ocurriendo durante unas pocas horas.

Presencia de Aminas entrampadas (secuestrante de H₂S)

El uso de secuestrantes de SH₂ (tipo triacinas) se está incrementando en la mayoría de las instalaciones de realizan cargas y descargas de crudo y shale oils para mejorar las condiciones de Seguridad Personal y por exigencias legales. Su aplicación pueden liberar aminas tipo MonoMetilAmina (MMA) y MonoEtanolAmina (MEA) que pueden ser parcialmente eliminadas en desaladores (si son tratados adecuadamente) o seguir su camino hacia el tope de la fraccionadora de la UDC afectando el tratamiento de corrosión tradicional. Un exceso de aminas produce un pH alcalino que puede llevar al efecto de “aguas negras” por eliminación de la capa protectora de SFe formada normalmente en la superficie de equipos y tuberías de los sistemas de tope, exponiendo metal libre para el ataque posterior de acidos.

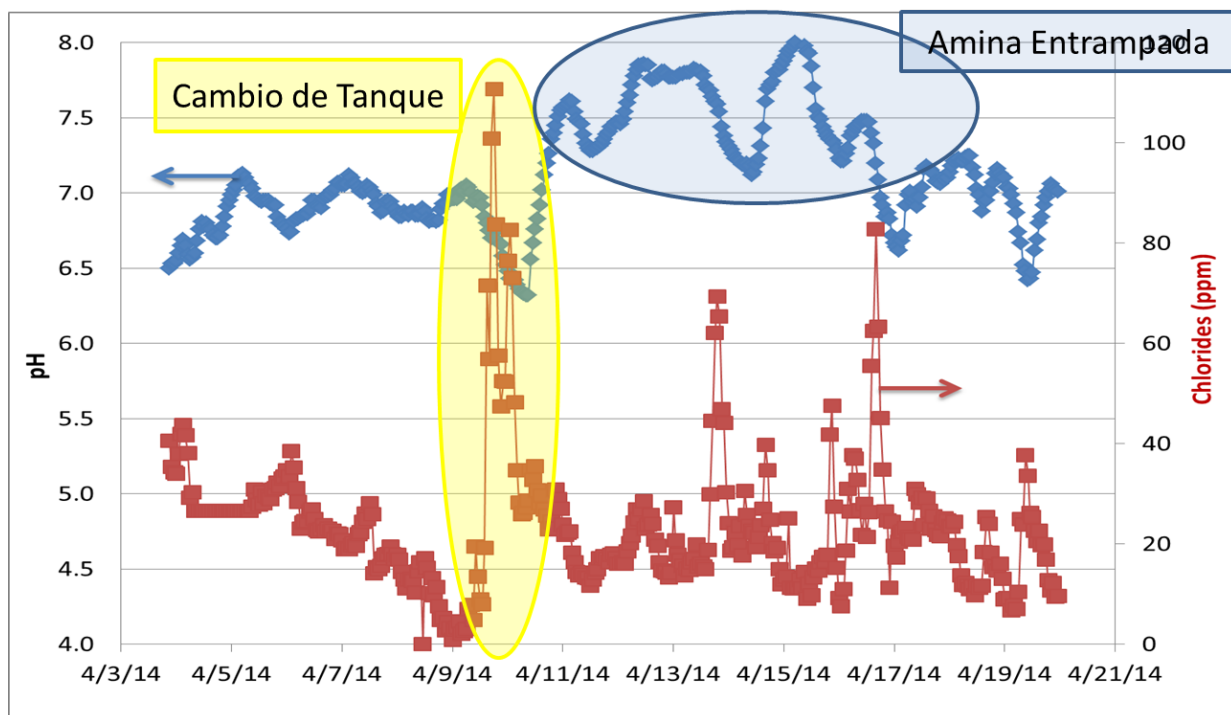


Figura 6

En la Figura 6 se puede observar el efecto no solo de un cambio de tanque de alimentación de crudo, sino el efecto de incremento de pH en el condensado a niveles de CL- mantenido en niveles similares a los de antes del cambio de tanque. Durante este periodo se minimizo la inyección de Neutralizantes para evitar el efecto “agua negra” explicado, manteniendo el pH por debajo de 8

Presencia de Ácidos Orgánicos en crudo

El uso de ácidos orgánicos (tipo Ácido Acético) en los procesos de producción de crudo suelen verse reflejados en la operación de las UDC. Un primer efecto observado es la reducción del pH de la salmuera efluente de los desaladores a lo que se suma una caída del pH del condensado de cabeza y aumento del consumo de Neutralizantes

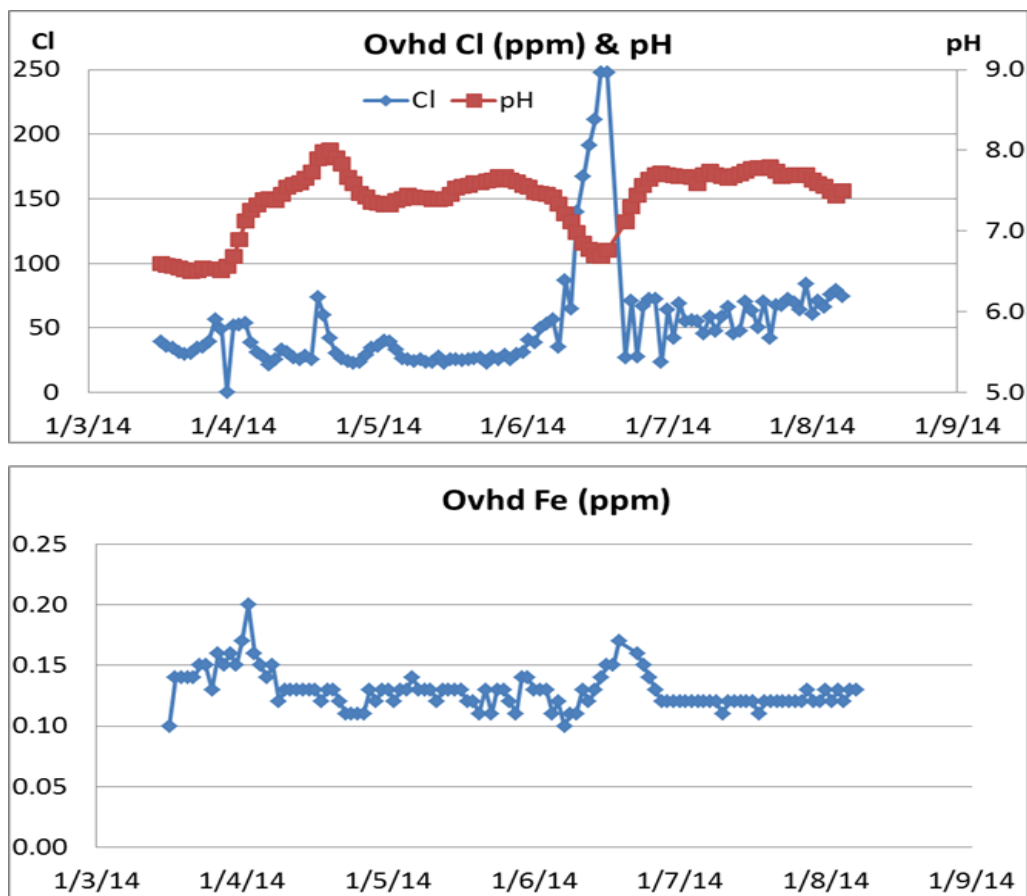


Figura 7

En la Figura 7 se describe la situación donde el pH del condensado de tope cae durante la corrida de un tanque de un crudo específico sin una modificación del contenido de CL- que es la especie que normalmente mueve el pH hacia abajo. Se ve además el efecto de corrosión medido como incremento del contenido de Fe. Identificado este crudo es posible tomar medidas mitigativas durante su corrida si el sistema no se encuentra operando a lazo cerrado de control de Neutralizante

Parada imprevista de bomba de soda caustica

Este caso muestra el efecto de perder la inyección de Soda Caustica al crudo, produciendo como es esperable un incremento de los Cl⁻ en el condensado de tope.



Figuras 8 y 9

Es importante destacar que la alarma que se generó por este incremento súbito de Cl⁻, permitió tomar acciones tempranas y reponer su servicio lo que hizo que el efecto en pH y Fe fuera menor y seguramente en corrosión. Se ven con frecuencia eventos que esta situación lleva a periodos más largos de operación sin soda caustica o un caudal no adecuado que es detectado recién durante los chequeos rutinarios periódicos que se aplican con el método tradicional.

Casos de operación en Modo Control

En los ejemplos anteriores se han mostrado casos de monitoreo que han permitido interpretar efectos de distintos eventos operativos sobre las variables de corrosión de tope y que un aviso o alarma oportuna permitió corregir o mejorar una situación que con el método tradicional hubiese pasado inadvertida.

En el siguiente ejemplo mostraremos los resultados de operar en Modo Control, o sea que el sistema de monitoreo además maneja las dosificaciones en forma automática

En las figuras 10 y 11 se muestran como comparación, los resultados de una operación en Modo Monitoreo comparada con la misma operación en Modo automático de dosificación de Soda Caustica, Neutralizante y Fílmico. Una manera de medir las mejoras es mediante las medidas estadísticas de la Tabla3:

Tabla 3

MODO	Cl- ppm		pH		Fe ppm	
	Avg	Stdv	Avg	Stdv	Avg	Stdv
Monitoreo	184	94	7,1	0,9	1,8	1,7
Control	67	31	6,8	0,8	0,9	1,5

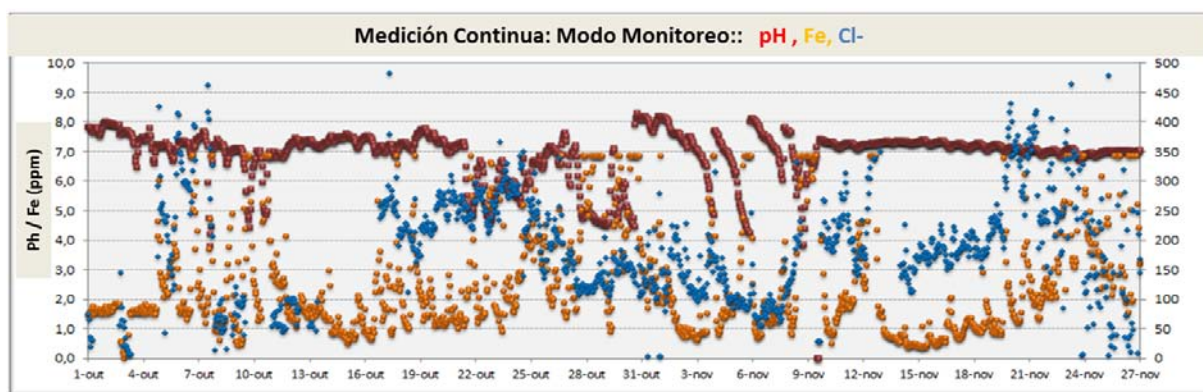
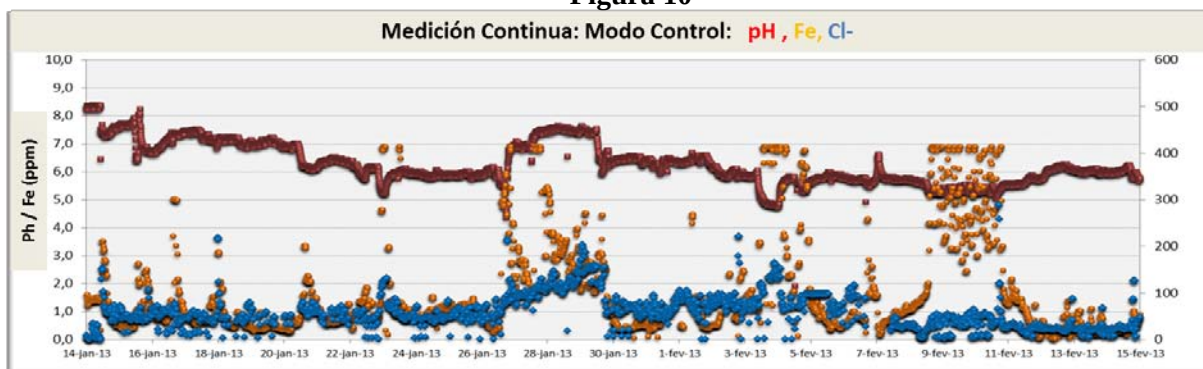


Figura 10



Figuras 11

La Tabla 3 muestra un mejor valor de Cl- (objetivo 50-75 ppm) con una desviación standard 3 veces menor lo que se refleja en un valor promedio y desviación standard muchos mejores en el caso de Modo Control que modo Monitoreo. Durante el periodo de operación del Modo Control los datos de corrosión medidos en cupones y probetas de corrosión se mantuvieron en objetivo, prácticamente eliminando la presencia de “agua negra” frecuentemente observada en el Modo Monitoreo

Conclusiones

La aplicación del monitoreo continuo a las variables de corrosión de tope de UDC (Cl-,Fe y pH) permite identificar en forma temprana los cambios que en término de horas suelen producirse en el ambiente corrosivo en esa zona de la Unidad por distintas causas, habiéndose mostrado algunas de las más frecuentes. Si se completa con el control en lazo cerrado de las dosificaciones de Neutralizante, Fílmico y Soda Caustica los resultados mejoran considerablemente.

Dado que las UDC no son todas iguales, variando en tipos de crudos corridos, frecuencia de cambio de las dietas de los mismos, configuraciones de los sistemas de condensación, tipo de condensadores, fluidos de enfriamiento, uno o dos acumuladores de tope etc, el detalle de las instalaciones de inyección de químicos y la distinta agresividad de los medios corrosivos en los sistemas de tope, hacen del Monitoreo Continuo y Control Automático una herramienta fundamental a considerar en las mejoras de confiabilidad de las UDC, de manera de hacer más predecibles los largos de ciclos de las unidades y reducir los costos de mantenimiento durante las Paradas de las mismas. La posibilidad de evitar paradas imprevistas por roturas de equipos del sistema de tope es un adicional a considerar en la ponderación económica.

Bibliografía

1. NACE International Task Group 342 “34109 Crude Distillation Unit. Distillation Tower Overhead System Corrosion (Diciembre 2009)
2. N Hilton, G Scattergood “Mitigate corrosión in your Crude Unit” Hydrocarbon Processing (Septiembre 2010)
3. S. Lordo, P.Petersen, G.McAteer “Choosing a neutralizing amine corrosion inhibitor” PTQ Summer 2004
4. N.Hilton “Closed Loop-Control can clamp down on Crude Unit Corrosion” Hydrocarbon Processing (Marzo 2012)

Breve CV

Sam A Lordo

Título: BS en Ingeniería Química de la Universidad de Missouri - Columbia

Empresas: Exxon Chemical, Nalco/Exxon Energy Chemicals, L.P., Nalco Energy Services, and Nalco Champion, an Ecolab Co

Posición Actual: Director Marketing Technical Consulting Global in Houston, TX

Raúl A Romero

Título: Ingeniero Químico UNL, MBA IDEA

Empresas: Resinfor Metanol, ESSO PA, Nalco Champion, an Ecolab Co

Posición: Consultor Técnico de Industrias Latín América