

“Contaminación con haluros y su forma de neutralizarlos para evitar corrosión en las unidades de HDT”. Autores: Sebastián Rivero Equiza

sebastian.riveroequiza@gmail.com , Martin Fazzio Raizen Martin-Pablo.Fazzio@raizen.com.ar, Javier Bocalon Raizen Javier.Bocalon@raizen.com.ar, Martin Reyes Raizen Martin.Reyes@raizen.com.ar, Emiliano Nicola Raizen Emiliano.Nicola@raizen.com.ar , Natalia Bellesi Raizen n.bellesi@raizen.com.ar

Sinopsis

En abril de 2020 se registró una contaminación con fluoruros de la nafta virgen que se alimenta a la unidad de hidrotratamiento.

Los fluoruros pueden tener un impacto significativo en las unidades de tratamiento de nafta. En particular en la unidad de reformado catalítico constituyen un veneno permanente para el catalizador, exacerbando su función ácida de manera continua. En la planta de isomerización los fluoruros orgánicos en la alimentación se descomponen y forman HF en el reactor, el cual puede adsorberse sobre la superficie del catalizador hasta alcanzar la concentración de equilibrio, dotándolo de una mayor función ácida. Una mayor acidez del catalizador deriva en menor selectividad, aumento del rendimiento de gas y disminución del rendimiento de líquido. Se cree que no constituye un veneno permanente, ya que no debiera ligarse químicamente con la zeolita, por lo que se iría desorbiendo del catalizador con el tiempo. En la de HDT interactúan fuertemente con la alúmina, por lo que al ser introducidos en el reactor son adsorbidos por el catalizador hasta alcanzar el punto de breakthrough. Una vez alcanzada la saturación de fluoruros en el catalizador, si se corta el ingreso de fluoruros a la unidad entonces el catalizador comienza a desorber dicho contaminante.

En base a estos impactos es muy importante mantener este contaminante fuera de la alimentación a dichas unidades, en el presente trabajo se discuten las causas identificadas de los posibles aportantes de fluoruros al proceso que pudieron dar lugar a este evento. Así como también se describen los desafíos enfrentados en la remoción del fluoruro y el proceso de lavado con agua amoniacal utilizado para la neutralización de la unidad de HDT con el objetivo de evitar el ingreso a la unidad de reformado. Por último, se analizan las acciones recomendadas para evitar la recurrencia de este evento en el futuro.

Introducción

En abril de 2020 se detectó un bajo pH en la bota del separador de baja de la unidad de hidrotratamiento, una de las causas más probables de un valor bajo de pH es la presencia de cloruros, sin embargo, en esta oportunidad los valores de las muestras se encontraban dentro del rango normal. Por lo que se realizó una evaluación en busca de otros contaminantes identificándose la presencia de fluoruros (5 ppm) en la nafta virgen que se alimenta desde el Tk a la unidad.

En base a estos resultados se decidió suspender el envío de nafta virgen desde el tanque hasta tanto se pudiera identificar la causa de la presencia de fluoruros en la misma.

Este tipo de contaminante puede tener un impacto significativo en las unidades de procesamiento de nafta. A modo de referencia se pueden mencionar los siguientes aspectos:

- HT: Los fluoruros son utilizados durante el proceso de fabricación del catalizador de HT para dopar al catalizador y dotarlo de una función ácida. Los fluoruros interactúan fuertemente con la alúmina, por lo que al ser introducidos en el reactor son adsorbidos por el catalizador hasta alcanzar el punto de breakthrough. Una vez alcanzada la

saturación de fluoruros en el catalizador, si se corta el ingreso de fluoruros a la unidad entonces el catalizador comienza a desorber dicho contaminante generando un ambiente ácido que puede generar corrosión significativa en los equipos de la unidad.

- PTF: Los fluoruros constituyen un veneno permanente para el catalizador de PTF, exacerbando su función ácida de manera continua (efecto equivalente a una cloración continua excesiva del catalizador). Particularmente en este incidente no se encontraron fluoruros en los tanques de nafta hidrotratada, por lo que no hubo pasaje de fluoruros hacia PTF.
- TIP: Los fluoruros orgánicos en la alimentación se descomponen y forman HF en el reactor, el cual puede adsorberse sobre la superficie del catalizador hasta alcanzar la concentración de equilibrio, dotándolo de una mayor función ácida (análogo al efecto del cloro sobre el catalizador). Una mayor acidez del catalizador deriva en menor selectividad, aumento del rendimiento de gas y disminución del rendimiento de líquido. Se cree que no constituye un veneno permanente, ya que no debiera ligarse químicamente con la zeolita, por lo que se iría desorbiendo del catalizador con el tiempo.

Como se mencionó anteriormente los tanques de nafta hidrotratada no mostraron presencia de fluoruros por lo que las acciones se focalizaron en este caso en la remoción del mismo de la unidad de hidrotratamiento y en el análisis de las causas para evitar la recurrencia.

Desarrollo

Los fluoruros orgánicos pueden provenir de diversas fuentes entre las cuales se encuentran:

- Agua de caldera/Vapor de media presión: los fluoruros no son removidos por el proceso de tratamiento de agua de caldera por lo que si el contenido del mismo incrementase en el agua podría llegar a las unidades de proceso. En este caso se midieron valores en el agua de caldera resultando dentro de los normales.
- Nafta de la unidad de craqueo térmico: la nafta de dicha unidad se alimenta a la hidrotratadora de nafta, los valores obtenidos durante el incidente se encontraron por debajo del límite.
- Crudo: el crudo es una posible fuente de fluoruros, sin embargo, en su mayoría deberían ser de carácter inorgánico y por ende ser lavados en el desalador de la unidad de destilación atmosférica. Se midió el contenido de fluoruros en el crudo encontrándose en valores de 2.5 ppm, al procesar este crudo en la unidad no quedó remanente en la nafta virgen, lo cual indicaría que en su mayoría fueron removidos en el desalador.
- Inyección de Slops en las unidades de destilación atmosférica: Si alguna fuente de fluoruros orgánicos livianos estuvo alineada a los tanques de Slops, al procesar dicha alimentación en las unidades de destilación, la nafta producida por el tope puede presentar cierta concentración de fluoruros. En este caso se observaron concentraciones de fluoruros en los tks de slops superiores a las 20 ppm, siendo la causa más probable identificada para el evento. Dentro de los posibles aportantes de fluoruros a los tks de slop se analizaron:
 - a) Drenados provenientes de la unidad de alquilación cuyo catalizador es ácido fluorhídrico,
 - b) Slops de buques
 - c) Drenados de aditivos o productos de lavado químico
 - d) Drenado de tanques de crudo.

Si bien en este caso no se pudo llegar a identificar cuál fue la fuente más probable se tomaron medidas para muestrear y monitorear de manera periódica cada uno de los posibles aportantes de manera tal de evitar la recurrencia de un evento similar. En particular para la unidad de alquilación se incluyeron mediciones de fluoruro a slops en los procedimientos de parada y puesta en marcha de la unidad donde la probabilidad de envío es mayor.

Como se mencionó anteriormente en base a todos los análisis realizados se pudo concluir que los fluoruros sólo habían llegado a la unidad de hidrot ratamiento, habiéndose identificado el evento a tiempo para evitar la llegada a las plantas de platforming e isomerización. El catalizador de HT se vio expuesto a altas concentraciones de flúor y una vez alcanzado el breakthrough del contaminante, el catalizador comenzó a desorber los fluoruros retenidos, generando el mismo efecto que una alimentación contaminada con dicha especie. El amoníaco presente normalmente en el sistema no es suficiente para neutralizar este ácido, lo cual condujo a una caída abrupta en el pH de la fase acuosa presente en el sistema. Es por esto que para evitar un proceso de corrosión acelerada fue necesario inyectar un agente neutralizante para regular el pH de la fase acuosa.

En este caso se decidió utilizar como agente neutralizante agua amoniacal con las siguientes características:

- Densidad específica = 0.8974 – 0.9032
- Concentración de amoníaco = 27.44%wt. – 28.91%wt.
- Grados Baumé = 25.64°Bé – 26.52°Bé • pH = 12.2 E

El agua amoniacal almacenada en contenedores de 1m³ (IBC) se inyectó en la línea de Boiler Feed Water mediante una bomba neumática alternativa (ver figura 1 del kit utilizado). La dosificación de agua amoniacal tuvo como objetivo aportar al sistema el amoníaco necesario para neutralizar el exceso de especies ácidas presentes en el efluente de reacción.



Figura 1

El caudal de inyección de agua amoniacal depende principalmente de los siguientes factores:

- Nitrógeno presente en la alimentación a HT
- Haluros orgánicos presentes en la alimentación a HT
- Fluoruros desorbidos por el catalizador

- Caudal de agua de lavado
- pH target

La inyección de agua amoniacal debe regularse para mantener un pH de 5.5 – 6.5 en la bota del separador de baja de HDT, limitando de esa manera la cantidad de amoníaco inyectado al sistema y la alcalinidad de la fase acuosa. Esto apunta a minimizar la formación de sales y la concentración de amoníaco, ya que ambos factores influyen en la velocidad de corrosión de los equipos de la unidad.

A continuación, se presenta un gráfico (Fig. 2) con la evolución del pH de la bota del separador de baja durante el proceso de inyección de agua amoniacal. Es posible observar que desde el comienzo de la inyección se mantuvo el pH en el rango 7.0 – 8.0. Dentro de los análisis para evaluar el seguimiento y la mejora en el tratamiento se midió la concentración de Cu y Fe en la bota. Se tomó una muestra previa a inyectar agua amoniacal, el análisis de dicha muestra indicó concentraciones muy altas de Fe, así como también presencia de Cu, lo cual refleja una elevada tasa de corrosión asociada a la operación a bajo pH. Una vez iniciada la inyección de agua amoniacal, las concentraciones de Fe y Cu en la bota fueron iguales o menores a 1 mg/l, indicando que el fenómeno de corrosión acelerada había sido frenado (por lo menos a nivel global).

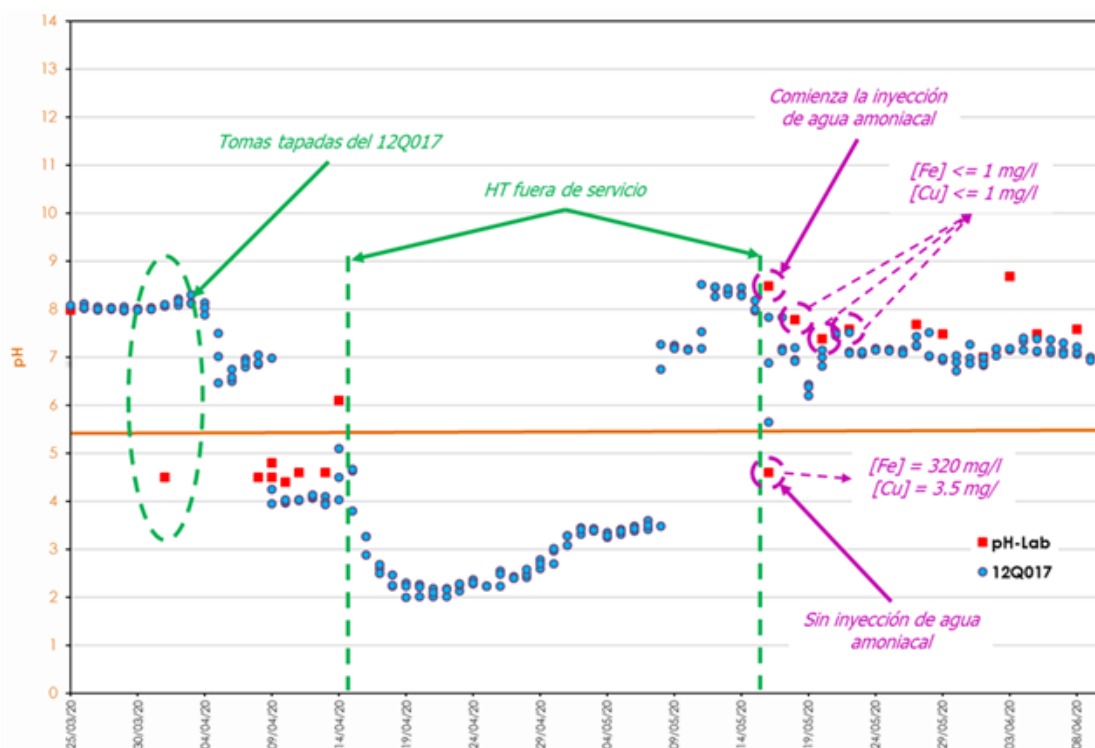


Figura 2

Adicionalmente al control del pH se monitoreó la turbidez de la nafta hidrotratada para verificar que no hubiese arrastre de agua (con elevadas concentraciones de amoníaco y fluoruros) a PTF.

A través de este proceso se lograron normalizar los valores de fluoruros y pH en la unidad.

Conclusiones

El monitoreo de pH en la unidad de hidrot ratamiento es muy importante para prevenir eventos de corrosión acelerada. Si bien la causa más probable de bajo pH es la presencia de cloruros, hay otros contaminantes como el fluoruro que deben ser monitoreados.

Las fuentes de fluoruros pueden ser diversas por lo que es necesario contar con un sistema de gestión que permita el monitoreo proactivo de las mismas. En particular en este caso se modificaron los procedimientos de puesta en marcha de la unidad de alquilación para tomar mediciones preventivas durante los drenajes a slop de la planta. Asimismo, se contempló en nuestro proceso de manejo del cambio la revisión del contenido de fluoruros para el uso de nuevos químicos, drenado de slops de buques y lavado químico de tanques.

En caso de tener una excursión de fluoruros se requiere actuar de manera rápida para neutralizar la unidad dado que el riesgo de corrosión es muy alto pudiendo ocasionar un incidente significativo de seguridad de procesos.

CV:

Martín Facundo Reyes

Ingeniero Químico, Universidad Tecnológica Nacional (UTN) regional Buenos Aires.

Tecnólogo de movimientos, muelle y cargaderos- Refinería Buenos Aires, Raizen

Trayectoria:

- Analista de laboratorio y de procesos- DroPur s.a.
- Desarrollo de proyectos- Navicam
- Supervisor de plantas de tratamiento de efluentes- Opeci
- Supervisor e ingeniero de procesos de plantas de tratamiento de efluentes- Aeration Servicios

CV:

Javier Hernán Bocalón

Ingeniero Químico, Universidad Nacional de Río Cuarto (UNRC)

Gerente de Ingeniería de Procesos RBA (Refinería Buenos Aires) Raízen Argentina

Trayectoria:

- Analista de laboratorio de aceites vegetales y aguas efluentes - (UNRC)
- Ingeniero de procesos (Destilación – Lubricantes - Craqueo Térmico – Efluentes) – Shell CAPSA
- Ingeniero de Producción (Hidroprocesos – Craqueo Catalítico) – Shell CAPSA
- Gerente de Laboratorio Central – Shell CAPSA

CV:

Sebastián Rivero Equiza

Ingeniero Químico, Instituto Tecnológico Buenos Aires (ITBA)

Trayectoria:

- Tecnólogo de Hidroprocesos – Raízen Argentina
- Tecnólogo de Proyectos – Shell CAPSA / Raízen Argentina

CV:

Emiliano Nicola

Ingeniero Químico, Instituto Tecnológico Buenos Aires (ITBA)

Tecnólogo de FCCU & HF Alky – Refinería Buenos Aires, Raízen Argentina.

Trayectoria:

- Tecnólogo de Combustión y Energía – Shell CAPSA/Raízen Argentina
- Tecnólogo de Seguridad de Procesos – Shell CAPSA/Raízen Argentina

CV:

Natalia Bellesi

Ingeniera Químico, Universidad Nacional de Mar del Plata

Gerente de Procesos y Proyectos – Refinería Buenos Aires, Raízen Argentina.

Trayectoria:

- Tecnóloga de Lubricantes – Shell CAPSA
- Tecnóloga de FCCU & HF Alky – Shell CAPSA
- Gerente de Seguridad de Procesos – Shell CAPSA
- Gerente de Movimientos, LPG y Muelle – Shell CAPSA
- Gerente de Proyectos – Shell CAPSA
- Gerente de Procesos y Proyectos – Raízen Argentina

CV:

Martin Fazzio

Ingeniero Químico, Universidad de Buenos Aires

Ingeniero de Producción Hidroprocesos/PTF – Refinería Buenos Aires, Raízen Argentina.

Trayectoria:

- Ingeniero de Producción - Axxion
- Tecnólogo de Craqueo térmico y treating – Shell CAPSA/Raízen Argentina
- Tecnólogo de Hidroprocesos/PTF – Shell CAPSA/Raízen Argentina