

IMPACTO DEL USO DE SECUESTRANTE DE OXÍGENO EN UNA UNIDAD DE AMINAS

Bischoff, Alexander Mikhail, YPF S.A., alexander.bischoff@ypf.com
Barbosa, Lucas, YPF S.A., lucas.barbosa@ypf.com

Sinopsis

Luego de una parada programada de mantenimiento en una unidad de Aminas, los altos contenidos de sólidos circulantes en el sistema dieron lugar a evaluar el origen de los mismos.

Durante esta evaluación se consideró que un agravante de la situación podría estar relacionado a una histórica aditivación de secuestrante de oxígeno.

Como el objetivo principal de este aditivo es mitigar fenómenos de corrosión y no existe mucha información accesible sobre la performance de estos aditivos a largo plazo, decidimos realizar un plan de prueba para monitorear las variables principales que asociamos a este aditivo.

Para definir el impacto suspendimos la inyección y monitoreamos la formación de sales termoestables de aminas, la corrosión en puntos críticos de la unidad y la cantidad de sólidos en suspensión entre otras variables.

Introducción

El presente trabajo tiene como objetivo compartir la experiencia de YPF S.A. con la aditivación de secuestrante de oxígeno en una de sus unidades de tratamiento de gases con Amina, particularmente MDEA (Metildietanolamina).

La utilización de este aditivo data de varios años, sin embargo, siempre fue inyectado de manera preventiva por desconocer el contenido de oxígeno en el ingreso a la unidad. En general se estimó que por estar procesando carga de una unidad de FCC con ciclo de quemado total, el contenido de oxígeno podría ser importante.

Si bien al momento de la redacción de este documento aun nos encontramos en fase de pruebas, algunas conclusiones preliminares son evidentes.

Desarrollo

Luego de la parada programada de una unidad de Aminas nos encontramos con la problemática de que las muestras contenían gran cantidad de sólidos en suspensión, presumiblemente sulfuro de hierro.

Pese a los esfuerzos del sector operativo, la solución mejoraba de aspecto temporalmente, pero eventualmente volvía a su condición previa, donde se la podía observar negra y con sólidos en suspensión que ocasionalmente depositaban.

De la consulta a los tecnólogos de la unidad se identificó al secuestrante de oxígeno inyectado como uno de los posibles causantes de dicho ensuciamiento, además, luego de la parada, los filtros colocados eran de 20 μm (siendo lo recomendado es entre 10 μm y 5 μm), otro de los posibles causantes de dicho fenómeno de ensuciamiento, los que al limpiarse se hallaban con sedimentos grasos atribuidos a la interacción del secuestrante de oxígeno (ver imagen 1).



Imagen 1 – Filtros de 20 µm removidos con gran cantidad de depósitos grasos.

Por estas razones, se decidió evaluar cuál sería el impacto de remover la inyección de secuestrante y, en base a esto, poder establecer un plan de monitoreo que permita sacar conclusiones sobre la necesidad e impacto de éste en el sistema.

El principal efecto nocivo del oxígeno en la unidad de aminas es la degradación de la amina y la formación de ácidos orgánicos e inorgánicos.

El efecto de la formación de ácidos más fuertes que el H_2S es la formación de sales que serán térmicamente estables en las condiciones de operación de la unidad. Consecuentemente, el ingreso de oxígeno y degradación de la amina dará lugar a la formación de sales termoestables de aminas como formiatos, acetatos, glicolatos, oxalatos, propionatos, etc., además de la formación de polímeros.

Las sales termoestables también pueden generarse a partir de aniones de ácidos inorgánicos producto de la oxidación de otros compuestos como el sulfuro de hidrogeno en sulfatos, sulfitos, tiosulfatos. Y si, además, existen cianuros pueden formarse tiocianatos.

Por otro lado, los secuestrantes de oxígeno más modernos actúan fomentando la formación de una capa de magnetita en la zona caliente de la torre regeneradora (temperaturas superiores a $115^{\circ}C$). Esta capa de magnetita, si no se dan las condiciones adecuadas no es protectora y cuando se forma se desprende continuamente. También compite con la formación de la capa de sulfuro de hierro y produce corrosión galvánica en los límites entre ambas capas.

Por estas razones se considera que la mejor estrategia para disminuir los efectos nocivos del oxígeno es impedir la entrada de este.

A causa de que cada sistema es particular consideramos que la mejor prueba sobre la performance del secuestrante de oxígeno es la que podemos medir en nuestra unidad.

Dado que existe la recomendación de suspender la aditivación del mismo porque se supone que agrega material particulado al sistema por remoción de la capa de FeS , y debido a que la práctica común de la industria coincidente con la práctica común de los demás complejos de YPF es la de no utilizar aditivos en este tipo de unidades, creemos necesario realizar una prueba de campo interrumpiendo la dosificación y midiendo las principales variables asociadas al mismo.

Desde la perspectiva de corrosión el principal elemento a monitorear relacionado al ingreso de oxígeno es la formación de sales termoestables.

Conjuntamente como para poder tener más indicaciones sobre el mismo fenómeno se debe evaluar la tendencia de pH con secuestrante y sin el mismo. Ya que la formación de sales termoestables tiende a disminuir el pH de la solución. Además, dentro de los resultados de la analítica de rutina a la

muestra, otro buen indicador de la tendencia corrosiva del sistema es la determinación de hierro disuelto.

Dado que parte de los ácidos formados por el oxígeno podrían condensar y concentrarse en el sistema de reflujo, se realizan monitoreo de espesores en dicho circuito además de otros sectores críticos.

Entonces, los indicadores del plan de monitoreo serán:

- Aspecto de la Amina
- Monitoreo de espesores en puntos críticos
- Tendencia de Sales termoestables, pH y hierro.

El inicio de la prueba se realizó con la puesta en marcha de la unidad luego del reemplazo de los filtros por unos de menor tamaño de trama, siendo estos de 10 μm .

Si bien esto nos produce interferencias en cuanto a el aspecto de la Amina, los mismos no tienen efecto sobre las otras variables monitoreadas.

Aspecto de la amina antes y después de la remoción de la inyección y el cambio de filtros. Esto sucedió el día 3 de diciembre. El aspecto de la amina tal como se puede observar en la imagen del 1/12 era el aspecto habitual de la misma luego de la parada programada.



Imagen 2 - Muestra de Amina de izquierda a derecha: 01/12/21, 03/12/21, 06/12/21



Imagen 3 - Muestra de Amina de izquierda a derecha: 10/12/21, 13/12/21, 15/12/21



Imagen 4 - Muestra de Amina de izquierda a derecha: 17/12/21, 20/12/21, 22/12/21



Imagen 5 - Muestra de Amina de izquierda a derecha: 27/12/21, 29/12/21, 05/01/22

Mediante el monitoreo de espesores de zonas críticas asociadas al aumento de sales termoestables, se hallaron todos los puntos en condiciones óptimas y sin un aumento observable de la velocidad de corrosión.

Esto, sin embargo, seguirá evaluándose en el tiempo hasta sumar una cantidad de datos en un periodo de tiempo tal que la corrosión sea medible con la técnicas estándares de monitoreo (Gamma grafiado y ultrasonido).

Del estudio de las variables analíticas pudimos observar que el pH de la solución se mantiene relativamente estable, oscilando con los agregados de MDEA y/o agua más MDEA.

El ensuciamiento de la solución no permitía una apropiada medición de hierro disuelto en la solución dado que el método utilizado por la empresa de control y monitoreo de variables asociadas a la corrosión es colorimétrico y por la interferencia del color de la muestra era imposible de determinar. Sin embargo, una vez que las muestras empezaron a salir más limpias, el hierro disuelto se mantuvo siempre por debajo de 0,1 ppm.

Finalmente, la última variable analítica estudiada y la más importante en cuanto al impacto del secuestrante es la medición de sales termoestables en la solución de amina.

Para esto se comparó con las tendencias de dos periodos posteriores a la parada programada de mantenimiento de la unidad. Uno con la inyección del secuestrante y otro sin la inyección.



Imagen 6 – Tendencia de formación de sales termoestables con inyección de secuestrante de oxígeno.



Imagen 7 – Tendencia de formación de sales termoestables sin inyección de secuestrante de oxígeno.

De este análisis podemos ver que no existe una variación notable en cuanto a la formación de sales en el sistema.

Conclusiones

Si bien consideramos que aún estamos en un periodo de prueba y restan otros elementos a evaluar, como el estado de los nuevos filtros al retirarlos y su nivel de ensuciamiento, las velocidades de corrosión a largo plazo, etc., podemos observar que no existe un impacto negativo relacionado al retiro de la inyección de secuestrante de oxígeno en ninguno de los parámetros monitoreados hasta el momento.

Por otro lado, vemos que, si bien puede ser producto del cambio de los filtros, la solución se encuentra en buenas condiciones actualmente.

Los próximos pasos son continuar con el monitoreo de las variables mencionadas, hacer la prueba de reinyectar el sistema para ver si existe una modificación de algunos de estos parámetros y en caso de que los resultados sigan indicando que no existe un beneficio de la inyección de dicho aditivo, eliminar permanentemente su inyección, y realizar las mismas pruebas en las otras unidades de tratamientos con aminas.

Bibliografía

NACE 00494 CORROSION IN ALKANOLAMINE PLANTS: CAUSES AND MINIMIZATION -
P.C. Rooney and M.S. DuPart
NACE 97341 CORROSION AND CORROSION CONTROL METHODS IN AMINE SYSTEMS
CONTAINING H₂S Arthur L. Cummings, Fred C. Veatch, Alfred E. Keller
NACE Corrosion control in the refining industry 2019

Breve Cv

Barbosa, Lucas
Ingeniero Químico, Universidad Nacional de La Plata (UNLP)
Cargo actual en la empresa: Ingeniero de Procesos.
Trayectoria (diferentes empresas en las que hizo su carrera): YPF S.A.

Bischoff, Alexander Mikhail
Título y lugar de estudio: Ingeniero mecánico, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional La Plata (UTN-FRLP).
Cargo actual en la empresa: Ingeniero en Corrosión, YPF S.A.
Trayectoria: Dibutec S.A., YPF S.A.