

AUMENTO DE SÓLIDOS Y SALES EN CRUDOS

Mariano J. Bertaina, Ingeniero de Proceso Reformado de Naftas /
Unidades de Hidrotratamiento

mariano.j.bertaina@exxonmobil.com

TE: 03489 – 492043

A. Félix Barra, Gerente de Tecnología de Procesos

felix.barra@exxonmobil.com

TE: 03489 – 492517

Refinería Campana, ESSO Petrolera Argentina SRL
Emilio Mitre 574, (B2804ABA) Campana, Buenos Aires

Sinopsis

Desde el año 2001, Refinería Esso ha experimentado un gradual, regular y sostenido aumento en el contenido de sólidos en los crudos procesados (Escalante, Cañadón Seco y Medanita), llegando a duplicarse los valores con respecto a antes de 2001. Mediciones entre 17 diferentes laboratorios del país así lo confirman.

Casi coincidentemente, a partir del año 2004, en forma esporádica, detectamos la presencia de cloruros orgánicos que, como es sabido, no son propios de la composición natural de los crudos.

Importantes y numerosos han sido los impactos de estos dos cambios: formación de emulsiones trifásicas entre crudo, agua y sólidos de muy difícil separación, ensuciamiento acelerado de hornos de destilación atmosférica, incremento de formación de sales de Cloruro de Amonio en las distintas unidades de Hidrodesulfurización, ataque por corrosión bajo depósito en torres e intercambiadores, con la consecuente pinchadura de equipos y parada y/o reducción de cargas a unidades, y taponamiento de circuitos de fuel gas por las sales mencionadas.

El impacto económico en la actividad refinadora ha sido considerable: riesgos de seguridad por corrosión súbita de equipos en operación, utilización de ultracentrífugas para separar emulsiones, pérdida de carga a unidades, aumento de frecuencia de limpieza de equipos, disposición de residuos, mayor consumo de productos químicos, etc.

El objetivo de este trabajo es compartir experiencias y soluciones para enfrentar estos nuevos problemas con otros refinadores, así como buscar consenso para dar un claro mensaje a los productores sobre estos fenómenos y sus consecuencias en la refinación.

Introducción

El cambio en la calidad del crudo provocó y sigue provocando un impacto económico negativo en la actividad de la Refinería. Desde 2001 el contenido de sólidos en crudos aumentó de 300 a 600 wppm, según análisis realizados por Refinería Campana en 17 laboratorios diferentes. En las siguientes gráficas se puede observar la evolución del contenido de sólidos en crudos antes mencionado, y la correlación de este parámetro con la densidad, el que muestra un mayor impacto en crudos pesados tipo Escalante.

Figura 1: Evolución de sólidos en crudos.

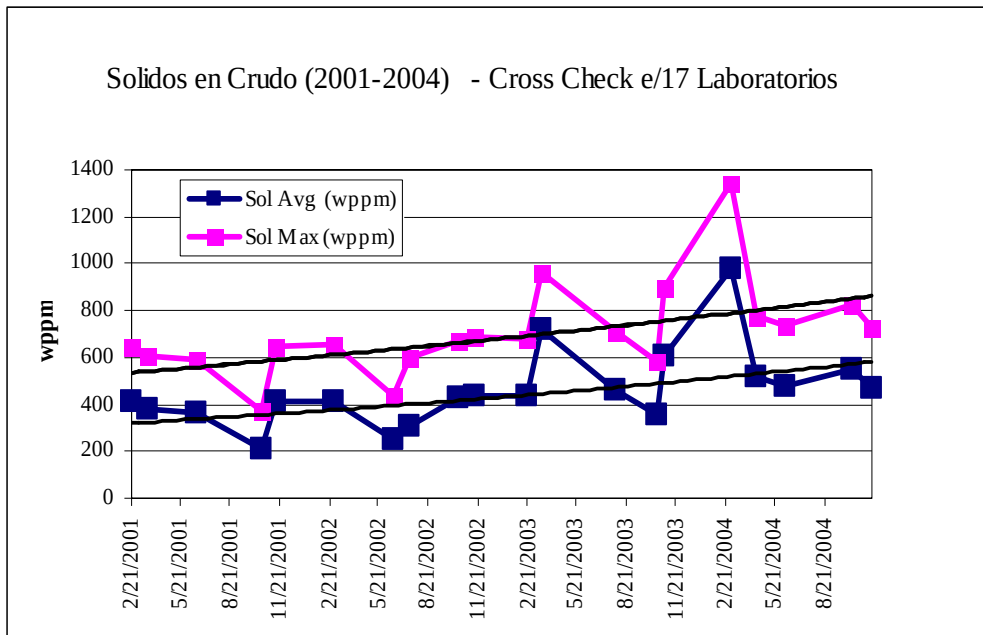
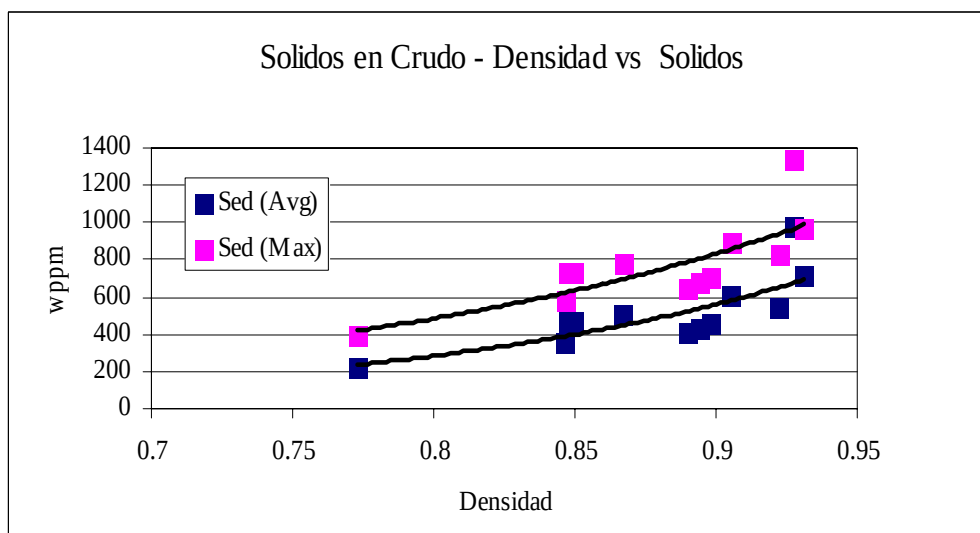


Figura 2: Correlación Densidad de crudo vs Sólidos



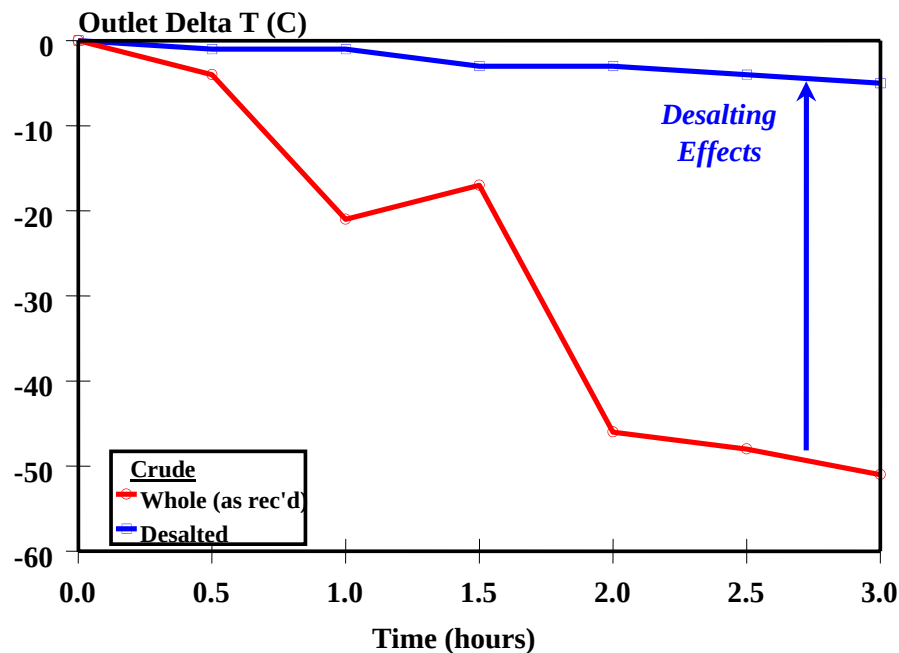
A lo largo de los últimos cinco años ExxonMobil realizó diversos estudios en simulación de deposición de sólidos causados por presencia de sales en crudos.

Los mismos revelaron que:

- Las sales como NaCl y CaCO₃ son promotores de coking y fouling, aumentando entre un 50 y 60 % la formación de los mismos.
- Análisis con microscopios electrónicos demostraron que las sales presentes en los crudos son responsables directos de los depósitos formados.
- Los depósitos inducidos por las sales presentes en los crudos usados para el estudio no son función del TAN o de los niveles de azufre. Parece ser que los promotores de fouling están más relacionados con efectos físicos de sales que con el tipo de crudos.

Desde el punto de vista de la transferencia de calor solamente, hay estudios que demuestran el efecto de los sólidos. En la Figura 3 se muestra la diferencia de temperatura entre la entrada y salida de una superficie caliente, provocada por la deposición de sales generada por el pasaje de un crudo de alto contenido de sales (171.3 ptb – 600wppm) y el mismo crudo desalado (0.7 ptb – 2.5 wppm)

Figura 3: Efecto de desalado de crudo en fouling



Desarrollo

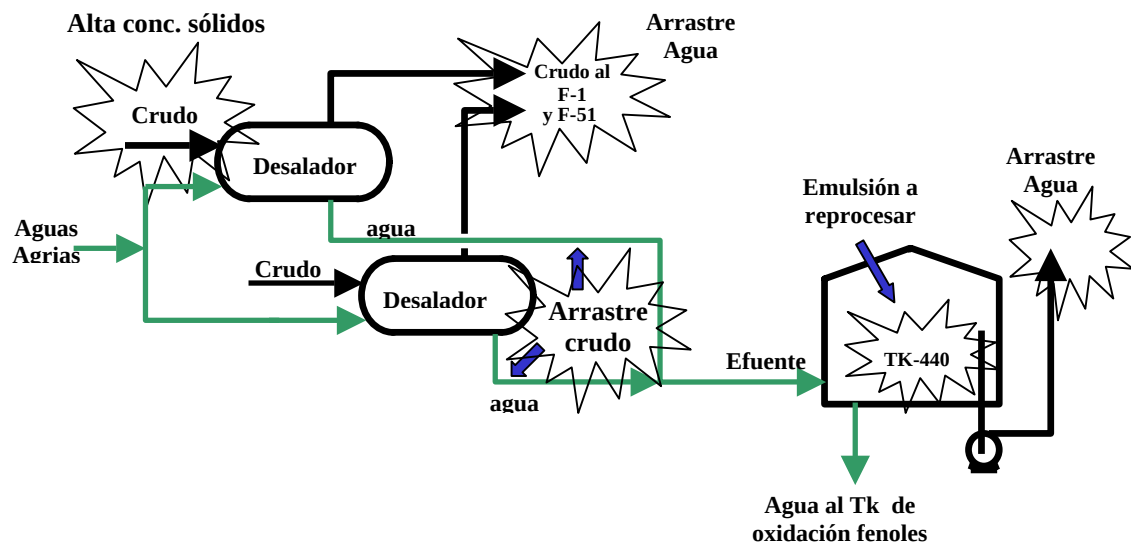
Desde 2001 sucedieron una serie de eventos que pueden ser relacionados con el aumento de sólidos en crudos. La formación de una emulsión trifásica de crudo, agua y sólidos extremadamente estable, no separable por métodos químicos, provocó la interrupción del tratamiento de desalado del crudo. Seguidamente a esto se observó un acelerado ensuciamiento de los hornos de Destilación Atmosférica y un incremento en la formación de sales de amonio en distintas partes del circuito de Hidrodesulfurización de Naftas, provocando disminución de cargas a las unidades por taponamientos, sumados a eventos de corrosión en intercambios de calor y torres despojadoras.

Formación de emulsiones trifásicas entre crudo, agua y sólidos

El primer síntoma de un alto contenido de sólidos en el crudo se observó en los años 2001 y 2002, con una disminución en la eficiencia de desalado en la unidad de destilación atmosférica, con problemas de arrastre de agua a la torre atmosférica y de arrastre de crudo al efluente.

El efluente recolectado fue enviado a tanques para permitir la separación de hidrocarburos y agua para el posterior reproceso del crudo. Sin embargo la emulsión formada era tan persistente y estable que no se producía separación de fases alguna.

Figura 4: Formación de emulsión H₂O/sólidos/crudo



Esta emulsión de H₂O, sólidos y crudo fue tratada con diversos productos químicos intentando su separación, sin obtener resultados positivos, elevando el gasto en químicos para poder mantener los desaladores en operación. La operación de desalado fue intermitente generando problemas de corrosión en el tope de la torre atmosférica y ensuciamiento en hornos que limitaron la carga de crudo a la unidad. En función de lo anterior se realizó un tratamiento físico por centrifugación para poder romper la emulsión a un costo elevado. Finalmente a partir de 2005 los desaladores fueron sacados de servicio.

Propuesta de resolución: Se realizaran modificaciones a los desaladores para mejorar su operación, enviando la emulsión a otra unidad para procesarla.

Ensuciamiento acelerado de hornos de Destilación Atmosférica

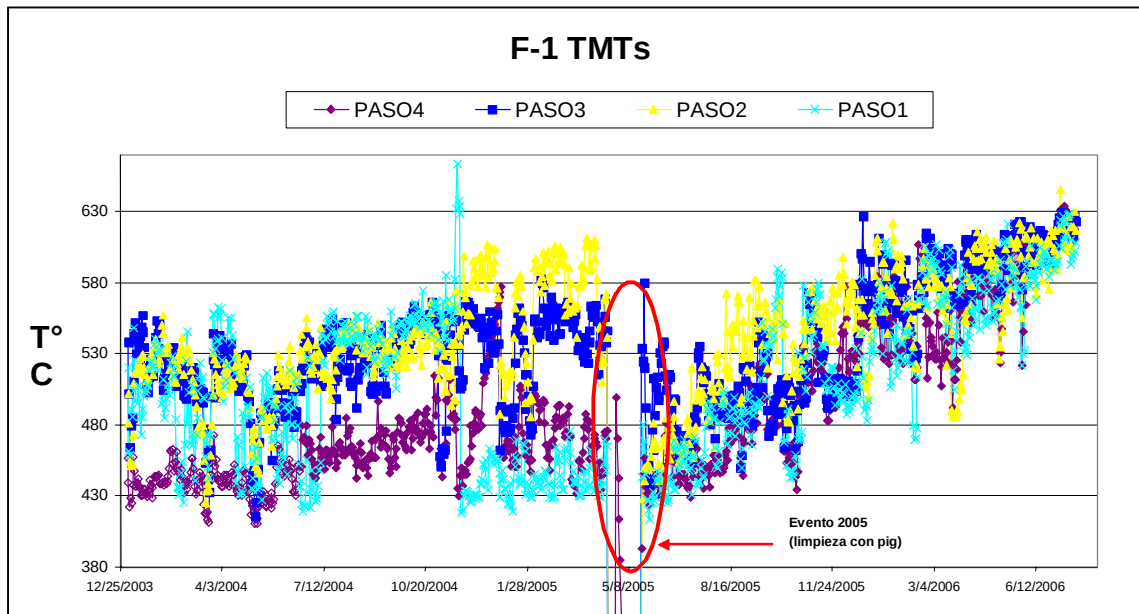
En el último año un aumento inusual de ensuciamiento en el horno principal de la Unidad de Destilación Atmosférica redujo el largo de ciclo del mismo de 4 a 2 años.

El coqueo en hornos es un fenómeno complejo que tiene tres mecanismos principales de degradación (calidad de alimentación, tipo de operación y diseño). En el caso de Refinería Campana la calidad de alimentación es claramente la responsable del coqueo, la que puede impactar por:

- Contaminación por sales y/o sólidos
- Incompatibilidad de asfaltenos (relacionado con mezclas de crudos)
- Ambos mecanismos anteriores, provocando un rápido incremento en la temperatura de metal (28-55°C por día)

En la siguiente gráfica se puede observar el notable cambio en la pendiente de evolución de TMT's luego del arranque de la unidad en Mayo de 2005, en comparación con el ciclo anterior. En un año se alcanzaron valores que anteriormente habían tomado 4 años en alcanzarse. Si bien durante el último año los valores de alimentación a la unidad fueron mayores que en el pasado, el impacto principal está dado por el aumento de sólidos en crudos y la falta de desalado.

Figura 5: Evolución de Temperaturas de metales en horno principal de la Unidad de Destilación Atmosférica.



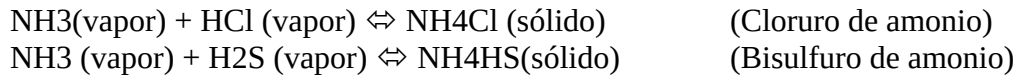
Ensuciamiento y corrosión acelerada por sales de amonio en intercambios y torres en Unidades de Hidrofinación

La formación de sales de amonio en el efluente de reactores de Unidades de Hidrotratamiento es un problema intrínseco de las mismas debido a que las reacciones de hidrotratamiento tienen como resultado la formación de H_2S y NH_3 en la fase vapor que al combinarse con el HCl presente en la alimentación en forma de sales inorgánicas o de cloruros orgánicos, forman cloruro de amonio y bisulfuro de amonio.

Desde 2004 la cantidad de eventos relacionados con formación de sales de amonio aumentó de manera considerable. No solo se observó incremento de formación de sales en lugares conocidos, sino en otros como el circuito de fuel gas del complejo de hidrogeno. También se comenzaron a observar problemas de corrosión en intercambios y torres despojadoras.

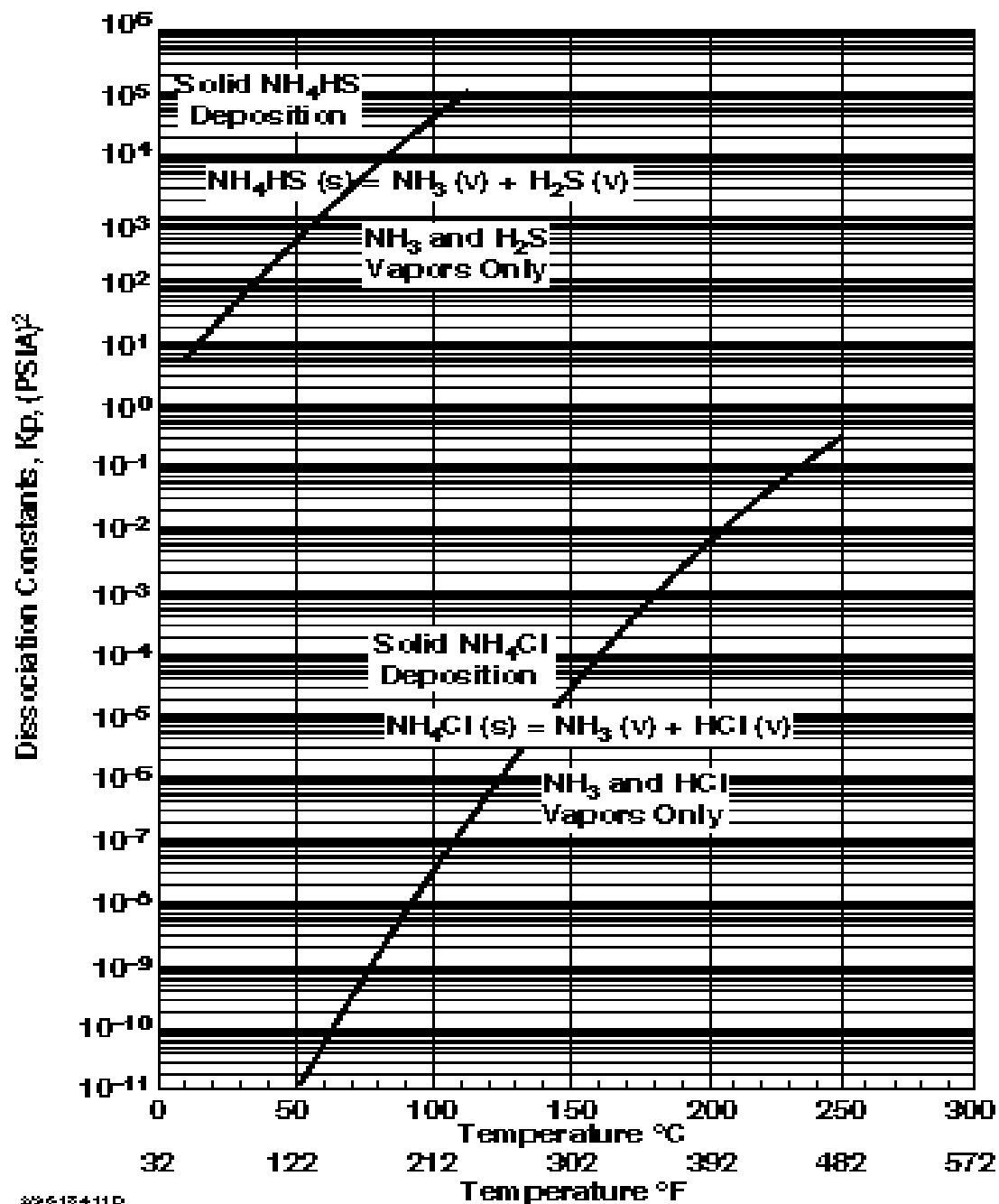
El conocimiento técnico del problema y del sistema en el que se produce es indispensable para poder determinar las medidas mitigativas correctas a aplicar en cada caso.

Las sales de amonio generadas en los circuitos de efluentes de los hidrotratadores pueden ser cloruro de amonio (NH_4Cl) y/o bisulfuro de amonio (NH_4HS), y su formación depende de la presión parcial de los reactivos en la fase vapor y de la temperatura.



La formación de NH_4Cl se produce a temperaturas menores (o a menor concentración de HCl y NH_3) por lo que es más común que el NH_4HS . Para poder determinar a qué temperatura se forman para una dada presión parcial de los reactivos, se utilizan las curvas de equilibrio de deposición. Cuando el producto de las presiones parciales de los reactivos es mayor que los valores de equilibrio a una temperatura de proceso determinada, se puede producir la formación de sales.

Figura 6: Curvas de deposición de NH_4Cl AND NH_4HS



Dos son los problemas que produce la formación de sales de amonio en Unidades de Hidrotratamiento

- **Taponamientos de equipos:** las sales de amonio se depositan en los equipos, reduciendo el flujo y causando problemas como:
 - Pérdida de transferencia de calor en intercambiadores del circuito de efluentes: especialmente si el efluente circula por el lado tubos.
 - Fraccionadoras: taponamiento y restricción de flujo en platos. En un primer momento las sales afectan la performance del plato, pudiendo causar excesiva pérdida de carga e inundación de la torre. Taponamiento en condensador de cabeza puede causar pérdida de rendimiento y reducción de carga.
 - Compresores: las sales de amonio pueden provocar taponamientos en el impulsor de compresores centrífugos (reducción de capacidad y vibraciones) y en válvulas en compresores reciprocantes (altas temperaturas)
 - Instrumentos: deposición de sólidos en instrumentos y tramos muertos pueden causar lecturas erróneas.
 - Válvulas de seguridad: taponamientos del lado proceso
 - Sistemas de cabeza de despojadores / separadores de baja presión: restricción de flujo, inundación en líneas de cabeza e intercambios.
- **Corrosión:** existen dos tipos de mecanismos, corrosión bajo depósito y agua ácida.
 - Corrosión bajo depósito: Este tipo de corrosión puede ocurrir cuando existe humedad que entra en contacto con depósitos de sales de amonio, debido a que se produce la formación de un medio extremadamente ácido que provoca corrosión muy agresiva y en muy poco tiempo (principalmente cuando se tratan de sales de NH_4Cl). No es necesaria presencia de agua líquida para que se produzca este tipo de corrosión ya que estas sales son altamente higroscópicas pudiendo tomar agua de la fase vapor. El valor recomendado para evitar problemas de corrosión bajo depósito es de mantener la fase vapor con menos del 10% de humedad relativa. Un diseño de lavado incorrecto puede provocar corrosión bajo depósito.
 - Corrosión por aguas agrias: este tipo de corrosión se puede dar cuando las concentraciones de sales de amonio exceden 2wt% en el agua. La concentración máxima aceptable es de 8wt% para acero al carbono. En áreas de alta velocidad o turbulencia, la corrosión por agua ácida puede ser muy agresiva.

En general los taponamientos y corrosión bajo depósito son un problema relacionado con sales de cloruro de amonio, mientras que la corrosión por aguas agrias es más común en sistemas con presencia de bisulfito de amonio.

En Refinería Campana fueron observados muchos de los fenómenos mencionados arriba, en su mayoría relacionados con sales de NH_4Cl .

1. Corrosión bajo depósito en intercambio de efluente de reactor Hidrofinador de Nafta Virgen. Consecuencia / Impacto: parada de unidad con impacto de corrida sobre Reformador y Tratador de Destilados Medios (250KU\$S)
2. Corrosión bajo depósito y/o ácida en tope de despojador de Tratador de Destilados Medios. Consecuencia: reparaciones en zonas de menor espesor de la torre y platos afectados.
3. Taponamiento con sales en tope de despojador de Unidad de Hidrotratamiento de Naftas. Consecuencia: desmejora repentina de la operación de la despojadora, perdiendo totalmente el gradiente de temperaturas en el tope, provocando aumento de destilado y disminución de fondo. Impacto: disminución de 10 % de carga a la unidad para poder manejar la operación de la torre (aumento de 10 a 16 m³/h de destilado, aumento del solapamiento de temperatura entre cortes). Durante parada de unidad fue necesario lavar la torre.
4. Taponamiento de válvulas y líneas de Fuel Gas a hornos. Consecuencias: sucesivos lavados a válvulas de control a hornos

Figura 7: Vista de interno de válvula de control cubierto con NH_4Cl



5. Incremento de cantidad de sales formadas, incremento de lavados intermitentes

En todos los casos el denominador común es el cambio en la calidad de alimentación, tanto en cantidad de cloruros orgánicos como así también en cloruros inorgánicos (sales) los cuáles provocaron el aumento de este tipo de eventos.

Las fuentes de cloruros en la alimentación a los distintos hidrotratadores, pueden ser variadas,

- Cloruros orgánicos presentes en forma natural en los crudos
- Cloruros minerales en los crudos
- Hidrocarburos clorados en crudos provenientes de estimulantes de pozos
- Agua en alimentación con contaminantes
- Corrientes de retorno de plantas químicas
- Solventes clorados utilizados en la limpieza de tanques
- Procesamientos de slop, en materiales de interfase de pipeline
- Hidrogeno proveniente de Reformadores Catalíticos

En unidades de hidrotratamiento que utilizan nafta craqueada, destilados medios y gas oil, es claro que el amoníaco es producido por reacción del nitrógeno orgánico presente en la alimentación. Sin embargo, en unidades de hidrotratamiento de nafta virgen, el NH_3 puede ser excesivo en comparación con el bajo contenido de N orgánico que debería tener la alimentación. En estos casos alguna de las fuentes de nitrógeno son:

- Arrastre de aminas neutralizantes y/o inhibidores de unidades aguas arriba
- Procesamiento de naftas livianas de otras unidades
- Gas Tratante proveniente de otras unidades de Hidrotratamiento
- Reproceso de slop
- Amoníaco en el agua de la alimentación o lavado
- Cristales de amoníaco arrastrados por corrientes de hidrocarburos

Mitigación de problemas relacionados con la formación de sales de amonio

- Remoción de los cloruros de la alimentación: la identificación y eliminación de cloruros debería ser la primera medida a considerar. Asimismo, fijar un límite de cloruros para nafta importadas y analizar todas las corrientes que alimenten a la unidad.
- Estudio de parámetros claves y monitoreo de los mismos
 - Temperatura de deposición de sales en el efluente de reacción: esto permitirá chequear o diseñar las facilidades de lavado aguas arriba del punto de formación de sales
 - Punto de Rocío en el tren de efluentes
 - En el caso de lavados continuos los lineamientos a seguir para lograr un lavado efectivo y seguro son: mantener 25% de sobresaturación en el punto de inyección y menos de 8% de sales en el agua de lavado
 - Verificación de separadores fríos para asegurar correcta separación de hidrocarburo-agua y evitar arrastre de agua a las torres despojadoras
 - Operación por encima del punto de rocío y cálculo de temperatura de deposición de sales en torres aguas abajo del separador
- Lavados – Continuo, Intermitente, Offline: en caso de que la formación de sales no pueda ser evitada reduciendo los cloruros en la alimentación, el lavado de sales en el efluente de reacción es la medida mitigativa más usada. Las sales de amonio

son sumamente solubles en agua con lo cuál esto permite la disminución casi instantánea del ensuciamiento en la zona afectada.

Si bien los lavados permiten solucionar el problema del incremento de presión diferencial en los equipos afectados, es indispensable que dichos lavados se realicen en forma correcta y que las facilidades de lavado sean las adecuadas para evitar problemas de corrosión en intercambios y torres despojadoras.

- Mejora de metalurgia de equipos críticos o con altas posibilidades de corrosión

Conclusiones

Estamos convencidos que los ejemplos y situaciones descriptos son comunes a la mayoría de los refinadores, con las variantes propias que surgen de diferentes arreglos de equipos, número de trenes de desalado, etc.

El tiempo, dinero y esfuerzo invertidos en prevenir, mitigar y/o corregir los impactos causados son considerables y, entendemos, no del todo desconocidos por los productores. En consecuencia, proponemos compartir éstas y otras experiencias dentro del ámbito del IAPG, involucrando tanto a sectores del “upstream” como del “downstream” para trabajar juntos en la solución de estos problemas, con el menor impacto económico posible para todos.

Bibliografía

- 1) Broncs, G., Bruno, T. and Lutz, G., "Salt Effects on Whole Crude Oil Fouling", EME/CSR Report No 2004CR17, April 6, 2004.
- 2) Kociscin, K. "Guidelines for mitigating fouling, plugging, and corrosion in Hydroprocessing Units", October 1996.
- 3) Documentos internos de ESSO PA SRL
 - 3a) Floriani, A. "APS-VPS Análisis Campaña 1999 - 2004. Recomendaciones Campaña 2005 - 2010", Esso PA SRL, Octubre 2004.
 - 3b) Lombardi, F. "Manejo de emulsión Tanque 440", Esso PA SRL, Noviembre 2005.
 - 3c) Bertaina, M. "Formación de Sales / Reducción de riesgo en MDT", Esso PA SRL, Marzo 2006