

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA
FACULTAD DE INGENIERIA DE PETROLEO,
GAS NATURAL Y PETROQUIMICA



CONTROL DE LA CORROSION EN EL
TOPE DE LAS UNIDADES DE
DESTILACION ATMOSFERICA

TITULACION POR ACTUALIZACION DE CONOCIMIENTOS
PARA OPTAR EL TITULO DE INGENIERO PETROQUIMICO

ELABORADO POR:
Blanca Nelly Mena Córdova

PROMOCION 1994 - 0

LIMA - PERU

2006

CONTROL DE LA CORROSION EN EL TOPE DE LAS UNIDADES DE DESTILACION ATMOSFERICA.

CAPITULO 1. SUMARIO

CAPITULO 2. INTRODUCCION

CAPITULO 3. IMPORTANCIA DEL CONTROL DE LA CORROSION

CAPITULO 4. TERMINOLOGIA BASICA EN LOS PROCESOS DE CORROSION.

4.1 Electroquímica de la corrosión

4.2 Elementos de la corrosión

4.3 Tipos comunes de corrosión

CAPITULO 5. MECANISMOS DE CORROSION ESPERADOS EN LAS UNIDADES DE DESTILACION.

5.1 Descripción de las Unidades de Destilación

5.2 Fuentes de contaminantes en los sistemas de tope

5.3 Mecanismos de corrosión en las Unidades de Destilación

5.3.1 Corrosión por alta temperatura

5.3.2 Corrosión por Baja Temperatura – Corrosión acuosa

- Definición de Punto de Rocío del agua

- Mecanismos de Corrosión

- Corrosión por ácido clorhídrico

- Corrosión por Sulfuro de hidrógeno

- Corrosión por Dióxido de Carbono

- Corrosión por presencia de amoníaco

CAPITULO 6. MECANISMOS EMPLEADOS EN EL CONTROL DE LA CORROSION.

6.1 Mezcla de crudos

6.2 Desalado de Crudo

6.3 Inyección de Soda Cáustica

6.4 Mejoras en la Metalurgia

6.5 Inyección de Productos Químicos

6.5.1 Aminas Neutralizantes

6.5.1.1 Estrategias de Control de pH

6.5.1.2 Neutralizantes Orgánicos empleados

6.5.1.3 Criterios para la selección de los Neutralizantes

6.5.1.4 Puntos de Inyección de los Neutralizantes

6.5.1.5 Neutralizantes Orgánicos Vs. Amoníaco

- 6.5.2 Tecnología del agua de lavado
 - 6.5.2.1 Propósito del agua de lavado
 - 6.5.2.2 Cuando usar agua de lavado
 - 6.5.2.3 Fuentes de agua de lavado
 - 6.5.2.4 Diseño del sistema de inyección
 - 6.5.2.5 Volúmenes de agua de lavado recomendados

- 6.5.3 Inhibidores de corrosión – Aminas Fílmicas
 - 6.5.3.1 Química de los Inhibidores de corrosión
 - 6.5.3.2 Método de Trabajo de los Inhibidores de Corrosión
 - 6.5.3.3 Tecnología de la aplicación de inhibidores Fílmico

CAPITULO 7. METODOLOGIA DE CONTROL Y MEDICION DE LA CORROSION PARA LOS SISTEMAS DE TOPE DE LAS UNIDADES DE DESTILACION

- 7.1 Análisis de agua de los acumuladores
- 7.2 Análisis de los hidrocarburos
- 7.3 Medidas de las velocidades de corrosión
 - 7.3.1 Probetas de Resistencia Eléctrica
 - 7.3.1.1 Principio de Operación
 - 7.3.1.2 Cálculo de la Velocidad de Corrosión
 - 7.3.1.3 Instalación de las Probetas de Corrosión
 - 7.2.1 Cupones de Corrosión

CAPITULO 8. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CAPITULO 9. BIBLIOGRAFIA

CAPITULO 10. ANEXOS

- 10.1 Caso Histórico de aplicación de aminas fílmicas solubles en agua.
- 10.2 Cálculo del punto de Rocío del agua
- 10.3 Aplicación de los Modelos de Equilibrio para predecir la precipitación de las sales.

CONTROL DE LA CORROSION EN EL TOPE DE LAS UNIDADES DE DESTILACION ATMOSFERICA.

1. SUMARIO

Significativas mejoras en la rentabilidad, confiabilidad y eficiencia en las unidades de destilación pueden ser obtenidas a través de un mejor conocimiento de lo procesos de corrosión, los mecanismos de corrosión y las variables físicas y químicas que conducen estos procesos.

Dos tipos básicos de corrosión son encontrados en las refinerías. Estos son corrosión por alta temperatura y corrosión en fase acuosa. Este trabajo se focaliza en los mecanismos de falla y monitoreo de la corrosión en fase acuosa.

El objetivo del presente trabajo es conocer los mecanismos de corrosión que pueden existir en el tope de las Unidades de Destilación Atmosférica en las refinerías, mecanismo conocido como corrosión en fase acuosa y describir los mecanismos de mitigación y monitoreo para proponer finalmente un método proactivo de acercamiento al efectivo control.

Se inicia el trabajo con una introducción en la definición general de la corrosión como proceso electroquímico, los elementos y los tipos de corrosión normalmente encontrados en las Unidades de Destilación.

Los contaminantes comúnmente encontrados en los sistemas de tope, la descripción de la fuente de origen y los mecanismos de corrosión que propician son tratados en detalle en el Capítulo Quinto. Aquí mismo se describe la química de la interacción de los diferentes agentes corrosivos.

Los métodos de control de la corrosión en las Unidades de Destilación se inician desde la descarga de crudo en la Refinería, con el tratamiento en tanques y el correcto desalado. Los productos químicos empleados tales como la soda cáustica, neutralizantes e inhibidores fílmicos son aplicados como complemento al pre – tratamiento del crudo para cumplir con los objetivos de control de las Unidades. Los tipos de neutralizantes e inhibidores comúnmente utilizados son descritos en el Capítulo Sexto.

Finalmente se describe en detalle los métodos de monitoreo de la corrosión existentes y las bondades de los mismos para lograr un efectivo programa de control.

2. INTRODUCCION

El mecanismo de corrosión en fase acuosa en el tope de las unidades de destilación puede ser descrito convenientemente como el ataque del ácido clorhídrico y el cloruro de amonio. El ácido clorhídrico resulta de la hidrólisis de las sales presentes en el crudo, mientras que el cloruro de amonio resulta de la neutralización del ácido clorhídrico por la inyección de amoníaco o aminas. Estos dos mecanismos son descritos al detalle. En adición, se consideran los agentes oxidantes, el principal oxidante es el oxígeno que en una unidad de crudo es obtenido por la contaminación del agua de lavado. La disminución del ataque es generalmente conseguida por la inyección de inhibidores orgánicos y su acción es también considerada.

El cloruro de hidrógeno se forma debido a un desalado que no es completamente eficiente, permitiendo que pequeñas cantidades de cloruros de calcio y magnesio permanezcan remanentes e ingresen con el crudo al horno. Estas sales, en presencia de agua y calor, son hidrolizadas a cloruro de hidrógeno y el respectivo hidróxido del metal. Los cloruros de hidrógeno secos no son corrosivos, estos sólo en presencia de agua líquida llegan a ser corrosivos.

Muchos métodos son usados para reducir la fuerza de la corrosión ácida en el sistema de condensación de tope. Estos incluyen desde los intentos por reducir la cantidad de cloruros y otros ácidos fuertes, a la dilución del ácido con agua de lavado y mejorando la metalurgia en el sistema de condensación de los gases de tope. El método más común de proteger contra la corrosión causada por el ácido clorhídrico es neutralizar este ácido con una base. El amoníaco a sido muy usado, pero la desventaja del amoníaco incluye su pobre control de pH en el área cercana al primer punto de condensación del agua (punto de rocío del agua), la potencial deposición de sales alrededor del punto de rocío del agua y cuando se usa amoníaco gaseoso, una inyección errática trae como consecuencia un deficiente control del pH. El amoníaco puede ser satisfactoriamente usado como neutralizante cuando se tenga un efectivo sistema de inyección y control de agua de lavado.

Las aminas neutralizantes, relativamente de bajo peso molecular que contienen compuestos nitrogenados orgánicos, han sido introducidas hace algunos años atrás. Los neutralizantes tienen muchas propiedades que generalmente hacen que sean una mejor elección frente al amoníaco. Estas propiedades incluyen los puntos de ebullición muchos más cercanos al punto de ebullición del agua y una baja razón de distribución vapor – líquido, ambas propiedades proveen un mejor control del pH en el primer punto de condensación del agua que el amoníaco.

Como complemento a la eficiencia conseguida con el control del pH se suma el uso de inhibidores de corrosión formadores de película, llamados comúnmente aminas filmicas, debido a que son principalmente compuestos orgánicos que tienen un grupo nitrogenado que permite el bloqueo de los sitios activos en el metal, reduciendo la velocidad de corrosión. La experiencia de campo sugiere el uso de dos inhibidores de corrosión; los solubles en hidrocarburos, cuyo uso es muy extendido y los solubles en agua, los cuales son muy usados cuando los niveles de CO₂ superan el 3% molar en los gases no condensables de tope, debido a la habilidad de estos productos de proteger la superficie metálica por fuerzas electrostática (permanecen protonados) siendo mas fácil el desplazamiento de los carbonatos formados producto de la corrosión por CO₂.

Los métodos son usados para evaluar la efectividad de los programas de control de corrosión incluyen desde los análisis del agua despojada de los acumuladores, las medidas de la corrosión mediante técnicas con probetas de resistencia eléctrica, polarización lineal o cupones; hasta ensayos no destructivos por técnicas de ultrasonido (UT) o radiografías (RT).

El correcto manejo de las variables operativas juega un papel importante en el control de la corrosión, ya que fijan el punto de condensación inicial del agua determinando la zona de mayor corrosión sobre la cual se deben concentrar los sistemas de monitoreo.

3. IMPORTANCIA DEL CONTROL DE LA CORROSION

La corrosión en Refinerías constituye una importante área de la ciencia de la corrosión. Mientras una cierta cantidad de los problemas de los materiales en refinerías es causada por otros factores, un importante porcentaje del presupuesto de mantenimiento (40%) es gastado en varios aspectos de la corrosión.

Las operaciones de refinería involucran corrientes de hidrocarburos inflamables, tóxicos o gases explosivos; frecuentemente a elevadas temperaturas y presiones. La experiencia, economía y seguridad dictan el uso de metales relativamente nobles, incluyendo en primer lugar a los aceros al carbono y ciertos grados de otras aleaciones hasta los inoxidable.

Los problemas de corrosión pueden aumentar significativamente los costos de operación y mantenimiento. Paradas de planta programadas o no programadas son extremadamente costosas y cualquier mecanismo que permita extender los períodos de operación será de gran beneficio. De hecho, un gran porcentaje de problemas por corrosión en los equipos son causa de parada. Las paradas generan tensión en los equipos debido a los cambios de temperatura y presión. Cuando los equipos son abiertos a la atmósfera para ser inspeccionados y reparados, la superficie de metal cubierta con productos de la corrosión es expuesta al aire y humedad. Esto puede originar picaduras y corrosión por "stress cracking" si las medidas preventivas no son implementadas. Cuando los equipos que normalmente trabajan sólo con hidrocarburos son lavados con agua o vapor durante las paradas, la corrosión puede ser causada por bolsas de agua.

Por lo tanto, los aspectos de seguridad y confiabilidad de la planta también son un punto importante para mantener un buen programa de control de la corrosión.

- **Costos:**

Las refinerías gastan importantes cantidades de tiempo y dinero tratando de prevenir y remediar los daños causados por la corrosión. Un estudio estima que el costo de la mitigación de la corrosión representa mucho más del 40% del presupuesto por mantenimiento en las Refinerías. Medido de otra forma, los costos por corrosión pueden consumir más del 4% del ingreso operativo de las Refinerías. El mismo estudio estima que la mitad de estos costos pueden ser ahorrados si las plantas aplicarán eficiente y conscientemente técnicas de control de la corrosión.

Los costos por corrosión pueden ser originados por los siguientes:

- **Pérdida de producción:**
Es obvio que a mayor carga que pueda mantener la refinería, se pueden obtener y vender más productos. La corrosión relacionada con la falla de los equipos es uno de las más comunes causas de disminución de la carga y paradas en las unidades.
- **Reemplazo de equipos:**
Líneas de vapor, intercambiadores y otros equipos que tienen fallas o excede la tolerancia por corrosión deben ser reemplazados. Los costos de compra e instalación de este nuevo equipo es un significativo componente de los costos generales de corrosión.
- **Reparación de equipos:**
Las refinerías pueden taponar o re-entubar los paquetes de tubos de los intercambiadores, cubrir, sujetar o parchar líneas para aumentar el tiempo de vida de los equipos. Sin embargo, estas reparaciones también requieren desembolsos para la obra (generalmente sobre tiempos), materiales y rentar equipos.
- **Costos por baja confiabilidad de la Unidad:**
Las refinerías consumen suficiente tiempo y dinero tratando de integrar y optimizar las operaciones. Cada unidad involucrada es cuidadosamente planeada tal que la interferencia con la normal operación de otras unidades de procesos es minimizada. Este planeamiento requiere una cuidadosa gerencia de inventarios de productos intermedios y finales, balance total del trabajo de la planta, requerimiento de equipos y coordinación con las contratistas de refinería. Paradas inesperadas en la unidad o reducción de la carga, especialmente en unidades de crudo, marca la especial dificultad para poder gerenciar minimizando costos y maximizando los beneficios.
- **Costos por reprocesamiento:**
Cualquier corriente en una unidad de crudo que tenga que ser sobrepuesta durante los procedimientos de parada o arranque de planta debe ser reprocesada, usualmente a través de la unidad de crudo. Este reprocesamiento representa un costo adicional a los generados por la corrosión.
- **Tiempo improductivo de empleados**
Cuando un problema de corrosión ocurre, la gerencia de refinería, ingenieros y operadores deben consumir tiempo planificando, direccionando e implementando las acciones correctivas. Esto reduce la cantidad de tiempo disponible para el trabajo en proyectos que tienen un impacto positivo en la productividad y rentabilidad de la refinería.

- Problemas en los procesos

Corrosión no controlada en las unidades de crudo de las refinerías, pueden causar problemas en muchos procesos de la refinería. Entre los principales destacan:

 - a. Limitaciones de la capacidad

Los depósitos de corrosión pueden acumularse en los sistemas de tope y causar limitaciones en la presión de la columna y problemas con la capacidad de enfriamiento. Esto puede representar un alto costo si son limitantes para la producción de la unidad.
 - b. Productos fuera de especificaciones

Los productos de la columna de destilación o productos intermedios que salen fuera de especificación debido a daños por corrosión en los platos de la columna o debido a fugas o contaminaciones causadas por la corrosión, tienen efectos negativos en las operaciones corrientes abajo de la unidad y sobre la calidad total de los productos.
 - c. Ensuciamiento corriente abajo de la unidad

La corrosión en las unidades de crudo tiene efectos negativos en las operaciones corrientes abajo. Las corrientes de nafta o corrientes de destilados que salen de las unidades de crudo pueden causar ensuciamiento en el prefraccionador de la unidad de hidrotatamiento o en los equipos de precalentamiento y obstruir las camas de catalizador en el reactor.
 - d. Seguridad y responsabilidad de la compañía

Fallas en los equipos de la refinería debido a corrosión tiene como resultados incendios, explosiones, lesiones y hasta pérdidas de vidas. La gerencia de refinería tiene mucho interés en tomar los pasos necesarios para prevenir estas ocurrencias con la finalidad de minimizar el riesgo para el personal, la exposición de la compañía a problemas legales, y el riesgo de incurrir en reparaciones y costos por lucro cesante.

4. TERMINOLOGIA BASICA EN LOS PROCESOS DE CORROSION

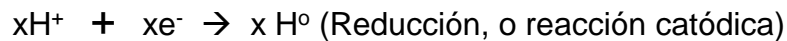
La corrosión ha sido definida como el deterioro de una sustancia o de sus propiedades debido a reacciones con su ambiente. Ampliando esta definición para nuestros propósitos específicos diremos que “sustancia” es el metal empleado en la construcción de la unidad de destilación, generalmente acero al carbono; el “ambiente” son las condiciones físicas y químicas que existen en la unidad en el punto de ataque de corrosión.

4.1 Electroquímica de la corrosión

La corrosión es una reacción electroquímica, lo que significa que la reacción involucra la transferencia de electrones. Los átomos de metal de la superficie son oxidados, o dan sus electrones:



Estos electrones son transferidos a un conveniente receptor de electrones, generalmente el ión hidrógeno, el cual es reducido a hidrógeno atómico:

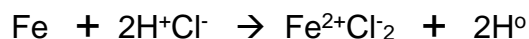


Estas dos reacciones, una en la cual los electrones son liberados (oxidación) y otra donde los electrones son aceptados (reducción) son llamadas reacciones electroquímicas.

La reacción completa de corrosión puede ser escrita de la forma siguiente:



En una unidad de destilación típica, las reacciones involucran el ataque corrosivo del acero al carbono (hierro) con ácido clorhídrico:



4.2 Elementos de la corrosión

Hay cuatro requerimientos que deben ser cumplidos para que las reacciones de corrosión acuosa ocurran. Estos son: un sitio anódico, un sitio catódico, una trayectoria metálica y un electrolito.

a. El ánodo

En el ánodo, los átomos de la superficie del metal dan sus electrones y se transforman en su forma iónica. Los iones del metal salen de la

Superficie sólida y se difunden en la solución. Los electrones liberados fluyen en la base del metal. El ánodo es la parte de la superficie del metal donde la corrosión o el desgaste del metal ocurren.

b. El Cátodo

En el cátodo, los electrones generados en el ánodo son aceptados por los iones hidrógeno en solución en la superficie del metal. Los átomos de hidrógeno pueden combinarse a su forma molecular, los cuales son liberados a la solución. La corrosión no ocurre en el cátodo, pero las reacciones anódicas y catódicas ocurren simultáneamente y a la misma velocidad. La Figura 1 muestra un diagrama de los sitios anódicos y catódicos en la corrosión de la superficie del metal.

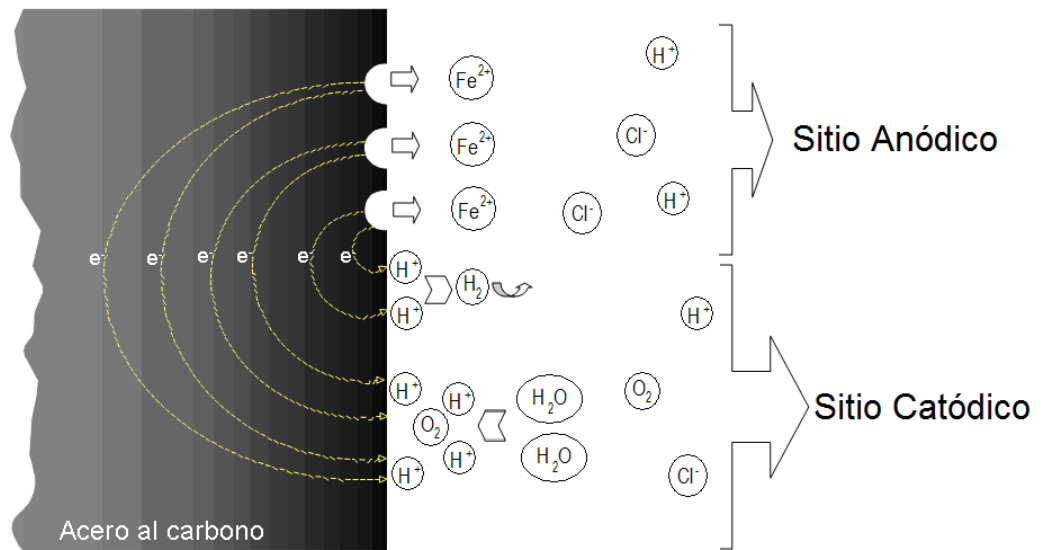


Figura 1: Esquema general de corrosión

Para el caso de la corrosión ácida en el sistema de tope de acero al carbono, el ión hidrógeno es un aceptor de electrones. En una reacción simple puede ser escrita de la siguiente manera:



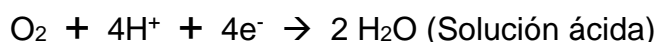
Esta reacción muestra la importancia de la concentración del ión hidrógeno en la velocidad de la reacción catódica, y también en la velocidad de cualquier reacción ácida del metal. La concentración de hidrógeno en una solución es generalmente expresada por el término familiar pH, donde:

$$pH = -\text{Log} [H^+]$$

Esta expresión significa que a menor pH, mayor es la concentración de iones hidrógeno en la solución o más ácida es la solución. También, cada unidad de pH significa un cambio en la concentración de los iones hidrógeno en el orden de 10. Por ejemplo la concentración de iones hidrógeno en una solución con pH de 4.0 es 10 veces más alto que en una solución con pH de 5.0. Esta es la razón por la cual un buen

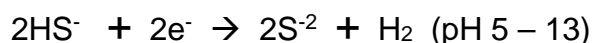
control de pH es muy importante en el control de la corrosión acuosa en unidades de destilación. Mediante el control del pH se controlan la concentración de quizás el más importante reactante en la reacción general de corrosión.

Aún cuando el ión hidrógeno es el predominante aceptor de electrones en el proceso de corrosión acuosa en las unidades de destilación primaria, hay otras reacciones catiónicas que pueden ocurrir bajo estas condiciones. Dos de estas reacciones involucran la reducción del oxígeno:



El oxígeno es un fuerte aceptor de electrones. El oxígeno disuelto en el crudo es posiblemente consumido antes que pueda destilarse con los productos de tope. Sin embargo, el oxígeno puede ingresar a los sistemas de tope con el agua de lavado. Fugas en los sellos de las bombas de reflujo interno pueden originar ingreso de oxígeno. La corrosión relacionada con el oxígeno rara vez es detectada en estos sistemas, pero si esta presente, el oxígeno puede acelerar los procesos corrosivos.

Para la corrosión acuosa en unidades de Destilación, otra de las más comunes reacciones catódicas involucra al ión bisulfuro como un ión aceptor de electrones:



Esta reacción parcial llega a ser muy importante cuando el pH en el condensado se encuentra alrededor de 5.0, y las temperaturas se encuentran por debajo del punto de rocío del agua, debido a la mayor solubilidad del H₂S en el agua.

c. Trayectoria Metálica

Para que la corrosión ocurra, hay la necesidad de un camino metálico que permita a los electrones fluir desde la zona anódica a la zona catódica de la superficie metálica. Este metal conductor es la superficie metálica misma. La base del metal también sirve como ubicación de los sitios anódicos y catódicos. Los sitios anódicos pueden convertirse en sitios catódicos y viceversa. Este efecto puede dar a la superficie metálica corroída un aspecto liso.

d. Electrolito

Un electrolito es una solución conductora que completa el flujo de electricidad en el circuito de corrosión. La solución es agua líquida que está en contacto con la superficie metálica de los equipos en las

unidades de destilación. Generalmente, esta agua es el resultado de la condensación del vapor de las corrientes de despojo. La solución es conductiva debido a la presencia de compuesto ionizables. Estos iones son generalmente formados desde la disolución de los gases ácidos (ejemplo H^+Cl^-), del amoníaco, de las sales de amina neutralizantes o de sus gases (ejemplo $NH_4^+Cl^-$). El electrolito también proporciona el medio mediante el cual los electrones aceptores fluyen a la zona catódica, y permiten también que los iones metálicos se difundan lejos de los sitios anódicos activos.

Es importante entender los efectos del electrolito sobre la corrosión en el sistema de tope de las unidades de destilación. Cuando se aplican los inhibidores de corrosión, se busca controlar las características de los electrolitos presentes. Cuando se aplican aminas neutralizantes por ejemplo, se busca reducir la concentración del ión hidrógeno aceptor de electrones. Cuando se inyectan inhibidores formadores de película, se trata de reducir los efectos del electrolito en la corrosión por disminución de la velocidad de intercambio o velocidad de difusión de iones entre el electrolito y los sitios anódicos o catódicos de la superficie metálica.

4.3 Tipos de corrosión

La corrosión puede aparecer en muchas formas diferentes. Los tipos más comunes de corrosión presentados en las unidades de destilación son los siguientes:

4.3.1 Corrosión general o uniforme

La corrosión generalizada ocurre cuando los sitios anódicos y catódicos de corrosión cambian a través de la superficie metálica, causando pérdidas de material en una amplia área expuesta de metal. Este tipo de corrosión es poco común en refinerías, y es resultado de ataque por sulfuros a bajo pH sobre la superficie de acero al carbono. (Véase la Figura 2)

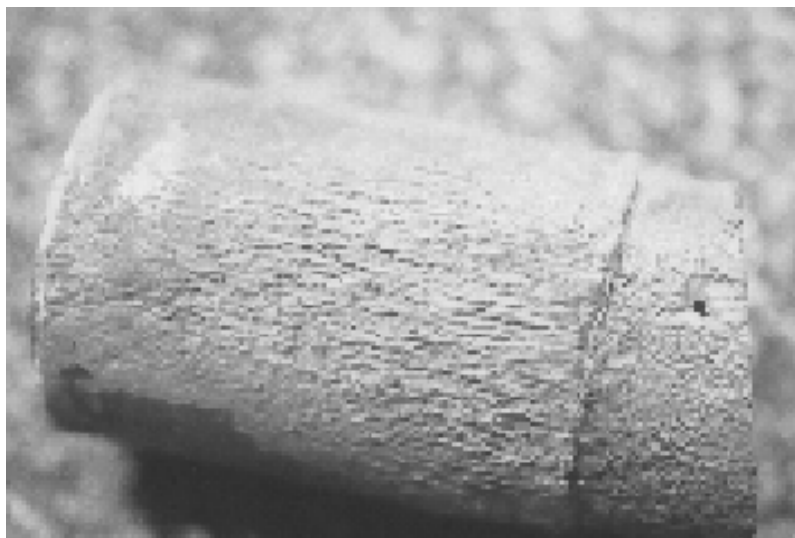


Figura 2: Apariencia de una tubería de distribución con corrosión generalizada

4.3.2 Corrosión localizada

Contrariamente a la corrosión generalizada, la corrosión localizada ocurre en una porción de área de superficie expuesta relativamente pequeña. Algunos tipos de corrosión localizada son:

a. Corrosión por picadura

La corrosión por picadura o "pitting" generalmente ocurre cuando una gran porción del metal expuesto a corrosión está pasivada. Pequeñas porciones de la superficie metálica llegan a ser ánodos relativamente en el metal, debido frecuentemente al rompimiento de la película protectora de óxido o sulfuro. Este tipo de corrosión tiene velocidades de reacción muy rápidas, causando pequeños agujeros muy profundos o picaduras tal como se muestra en la figura 3. Estos pits pueden perforar el tubo, línea o paredes del recipiente.



Figura 3: Interior de la columna. Casquetes de burbujeo con picaduras.

En las Unidades de Destilación la agresividad de la corrosión ácida puede causar que la superficie metálica tenga apariencia con pequeños pits. Este tipo de ataque es normalmente encontrado en las regiones cercanas al punto de rocío del agua en el sistema de condensación de los gases de tope o en las etapas superiores de las columnas de destilación.

b. Corrosión bajo depósitos

Este tipo de corrosión localizada puede ocurrir debajo de los depósitos de sólidos en la superficie metálica. Estos sólidos pueden ser productos de corrosión, suciedad o sales sólidas de amonio o aminas neutralizantes (Véase la Figura 4, página 12). Corrosión particularmente severa ocurre cuando los depósitos

contienen humedad y sales de cloruros. Bajo ciertas condiciones, las sales de cloruros pueden hidrolizar y formar ácido clorhídrico, el cual ataca la superficie del metal bajo los depósitos.

En una unidad de destilación este tipo de corrosión es encontrada en zonas donde la velocidad de flujo son lo suficientemente bajas para sedimentar los sólidos suspendidos o donde las sales de cloruro de amonio o de amina puedan acumularse. Este tipo de corrosión frecuentemente ocurre en los condensadores o en los primeros platos de la columna de destilación. La ubicación común son las áreas que no son mojadas con líquidos en el sistema de tope o en los intercambiadores de calor o tubos de equipos que no reciben mucho líquido.



Figura 4: Base del casquete atacado por corrosión bajo depósitos.

4.3.3 Corrosión por erosión

La corrosión por erosión ocurre cuando la velocidad del fluido o la turbulencia, origina una acelerada pérdida de metal en un ambiente corrosivo. La alta velocidad del flujo acelera la corrosión por remoción de capa de protección en el metal. Este efecto es especialmente severo si hay partículas sólidas en la corriente de fluido. Altas velocidades de flujo también incrementan la efectividad de la concentración de los materiales corrosivos en el sistema por reemplazar rápidamente estos materiales de la superficie corroída. La velocidad de pérdida de metal resultante es mayor de la que se esperaría por acción de la corrosión únicamente. Este tipo de ataque ocurre en los impulsores de las

bombas, válvulas, placas de orificio, tubos de intercambiadores de calor, codos, tress y líneas con alto flujo.

La corrosión por erosión en las unidades de destilación es usualmente encontrada en las líneas de tope de las unidades de destilación, codos y en las líneas de vapor que ingresan en el casco o tubos de los condensadores. (Véase Figura 5).



Figura 5: Erosión sobre un termo pozo en la Unidad de Destilación al vacío.

5. MECANISMOS DE CORROSION EN LAS UNIDADES DE DESTILACION

5.1 Descripción de las Unidades de Destilación

En los procesos de refinación del petróleo, las Unidades de Destilación atmosférica de crudo a fracciones, productos finales y carga a otras unidades es el primer proceso encontrado. La cantidad de equipos encontrados pueden variar dependiendo de factores tales como los tipos de crudos proyectados para ser procesados, la edad de la refinería y las unidades asociadas aguas abajo. Para este trabajo se ha considerado la mayor cantidad de equipos encontrados en las unidades de destilación, incluyendo un desalador, sección de pre-flash, torre de destilación y sección de estabilización.

El crudo frío que se encuentra en los tanques es transferido por las bombas de carga y pre calentado en una serie de intercambiadores de calor. Luego este pasa a través de la desaladora y a otra serie de intercambiadores de calor. La operación de la desaladora debe ser lo suficientemente eficiente para garantizar la separación del agua y sales asociadas con el crudo.

Generalmente las columnas de pre-flash no tiene rehervidor o vapor de despojo por los fondos, esta columna sólo trabaja con la energía del crudo precalentado. En la columna pre-flash, la nafta ligera y otros componentes ligeros son removidos del crudo, generando el llamado "crudo flash". La temperatura de esta columna generalmente se encuentra por debajo de la temperatura de condensación del agua, por lo tanto puede ocurrir condensación dentro de esta columna, por lo que comúnmente algunos problemas de corrosión se encuentran en el interior de estos equipos. Algunas unidades de destilación están diseñadas para trabajar con crudo tan pesados que no tienen columna de pre-flash y el crudo es alimentado directamente a la columna de destilación después del horno.

Para mantener el perfil térmico en la columna, generalmente vapor de calderas es inyectado en los fondos de la columna; así mismo los despojadores de los cortes laterales emplean vapor de calderas para mantener las especificaciones en cuanto a los puntos inicial y final de la destilación.

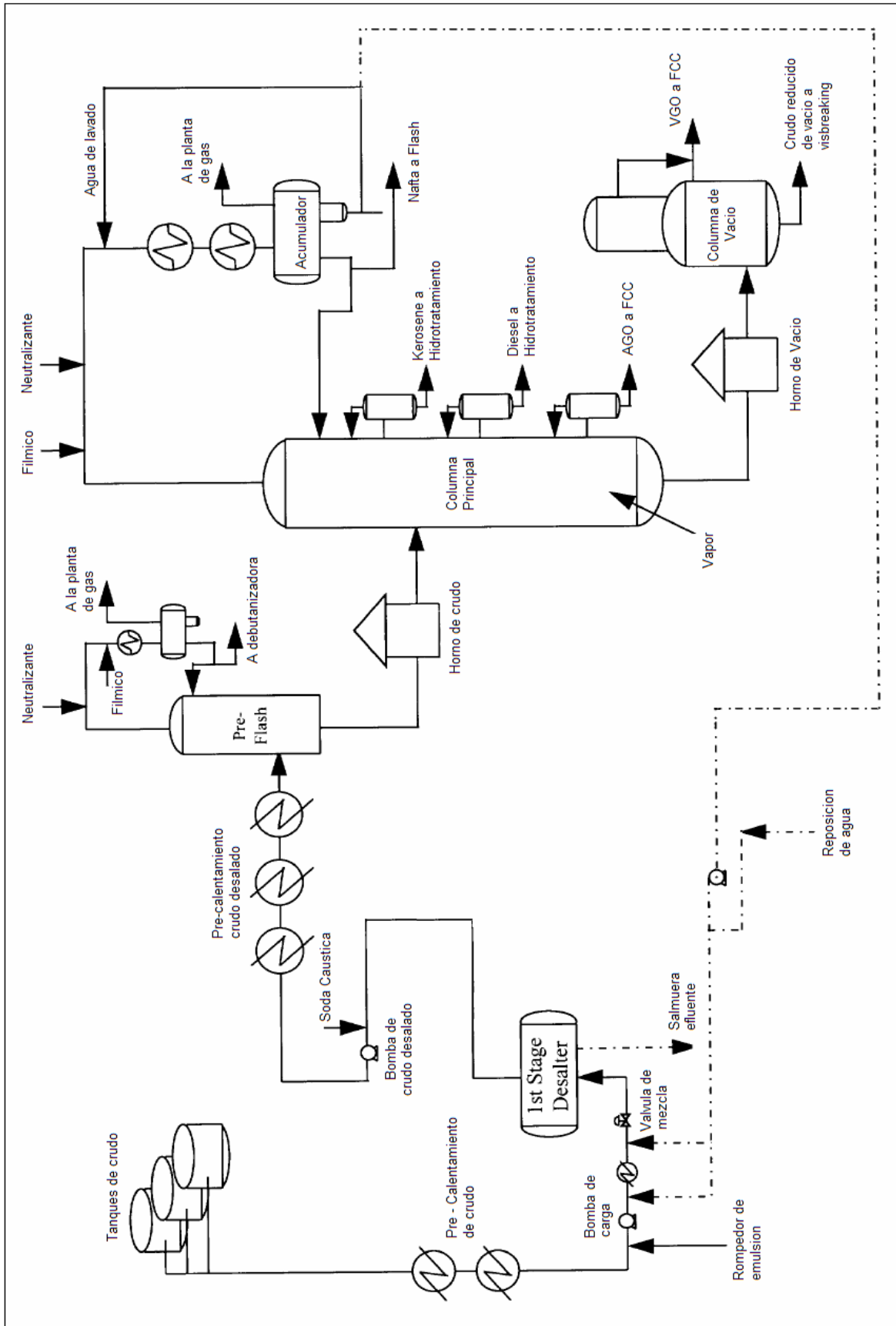


Figura 6: Esquema general de una Unidad de Destilación Primaria

Las Unidades de destilación en las cuales se emplea vapor son llamadas generalmente "Sistemas Húmedos", debido a que existe una fracción importante de agua que destilará con los gases de tope; sin embargo, hay refinerías como El Milagro por ejemplo; en las cuales no se inyecta vapor (el perfil térmico se mantiene mediante el empleo de re-hervidores), para estos sistemas el agua destilada en el tope es originada sólo por el BS&W que contiene el crudo carga, siendo la concentración de las especies promotoras de la corrosión mucho mayores y por tanto más riesgoso.

Los gases no condensables, vapores de gasolina y normalmente todo el vapor de agua destilará por el tope de las unidades de destilación; hay excepciones en las cuales las condiciones de operación originan condensación y extracción de agua por los cortes laterales, generalmente el segundo corte luego del tope sobre el cual no se tiene control en los efectos corrosivos.

Por otro lado, aún cuando el vapor de agua íntegramente se destile con los vapores de gasolina, existe siempre una condensación flash de agua debido al ingreso del reflujo frío de gasolina; por lo que la zona de reflujo de gasolina constituye un punto crítico y clave para el control de la corrosión en el interior de la columna. El reflujo de tope puede arrastrar muy pequeñas porciones de agua que tiene disueltas sales de amina y residuos de corrosión que finalmente se depositan en la columna generando también puntos de corrosión. Para la protección de la corrosión debida a la condensación flash se emplean metalurgias más resistentes como Monel o Titanio.

La salida de los gases de tope son enfriados por intercambiadores de calor que permiten condensar la gasolina y enfriarla lo suficiente para disminuir la solubilidad del agua, de esta manera la gasolina de producción es enviada a la mezcla de gasolina y una fracción es retornada a la columna como reflujo.

El agua separada en los acumuladores puede ser empleada como corriente de dilución en el sistema de tope, generalmente antes del sistema de enfriamiento y empleada también como corriente de lavado en la desaladora de crudo.

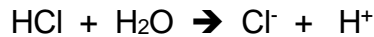
Los cortes laterales son enviados al patio de tanques para efectuar la preparación de los productos finales, mientras que los fondos son la carga para el proceso de destilación al vacío (Véase figura 6, página 15).

5.2 Fuente de contaminantes en los sistemas de tope

El crudo es una mezcla de muchos compuestos químicos diferentes, la mayoría de ellos contienen solamente hidrógeno y carbono (hidrocarburos). Estos hidrocarburos no son corrosivos, pero el crudo contiene otros materiales que pueden volverse corrosivos para la metalurgia de las unidades de crudo bajo las condiciones normales de operación. Algunas de las especies corrosivas más comunes encontradas en las unidades de crudo son listadas abajo, acompañadas por una descripción de sus orígenes.

5.2.1 HCl

El cloruro de hidrógeno (HCl) es un gas que es usualmente la causa de la corrosión más agresiva en las unidades de crudo. El HCl no es un contaminante natural en el crudo, pero es generado en el sistema de precalentamiento a altas temperaturas vía la hidrólisis de las sales de los cloruros o la descomposición de cloruros orgánicos. El vapor seco de HCl no es corrosivo para la metalurgia de las unidades de crudo, pero es muy agresivo cuando se disuelve en agua condensada para formar ácido clorhídrico:



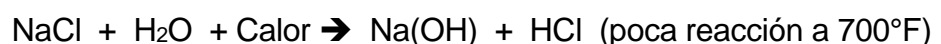
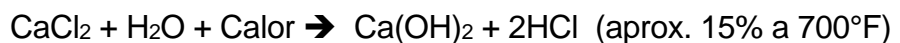
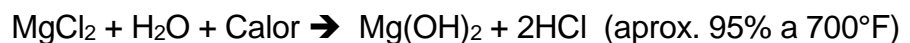
Esto ocurre cerca del punto de condensación o área de condensación inicial en el preflash o de los sistemas de condensación en el tope de la torre atmosférica en la unidad de crudo.

- Hidrólisis de las Sales de Cloruros

Las sales inorgánicas están presentes en la salmuera producida en los campos de producción. La mayor parte de estas sales son cloruros de sodio (NaCl), cloruro de magnesio (MgCl₂) y cloruro de calcio (CaCl₂), comúnmente a una composición similar al agua de mar (aproximadamente 85%, 10% y 5% respectivamente). Sin embargo, estas relaciones pueden variar de un crudo a otro. El total de sales contenidas en el crudo puede variar desde unas cuantas libras por barril de crudo (PTB) o a valores mayores de 300ptb.

Cuando el crudo es pre-calentado, mucho del cloruro de magnesio y una pequeña cantidad del cloruro de calcio llega a hidrolizarse alrededor de los 120°C y forma cloruro de hidrógeno (HCl) vapor.

A 370°C (700°F), aproximadamente el 95% del cloruro de magnesio es hidrolizado junto con un 15% del cloruro de calcio, las reacciones químicas son las siguientes:



El vapor del HCl se destilará por la columna de la unidad de crudo hasta que se disuelvan en el agua condensada, formando el corrosivo ácido clorhídrico.

El cloruro de sodio es relativamente estable al calor y la cantidad de hidrólisis del NaCl es ínfima a las temperaturas de calentamiento del crudo. La Figura 7, en la página 18, muestra el

grado aproximado de hidrólisis de las sales Vs. la temperatura para los cloruros de Sodio, Magnesio y Calcio en el crudo.

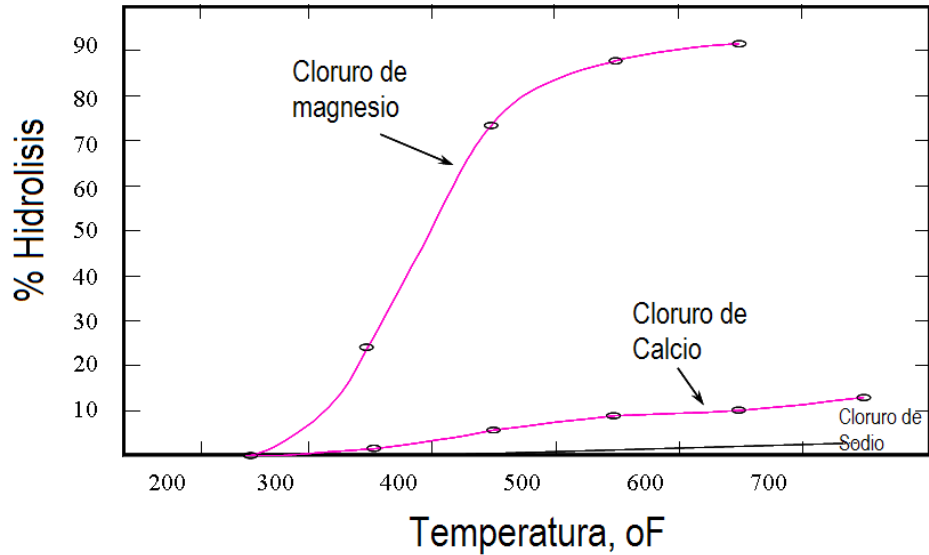
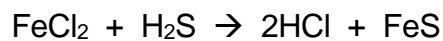


Figura 7: Hidrólisis del cloruro de calcio y cloruro de magnesio Vs. la temperatura en el crudo (Base 10ptb)

Los diferentes tipos de crudos desprenden cantidades diferentes de HCl por libra de sales medidas en el crudo (Véase figura 8, página 19). Las diferencias en la liberación de HCl son probablemente debidas a las variaciones de las proporciones de cloruros de magnesio y calcio Vs. cloruro sódico. El HCl vapor no es corrosivo a las temperaturas superiores al punto de rocío del agua. Por esta razón, no hay ataque corrosivo en los sistemas de precalentamiento ya que no hay agua líquida presente. Sin embargo, en las columnas de fraccionamiento, el HCl arrastrado con los hidrocarburos, llega a condensar con el agua, formando ácido clorhídrico. La alta corrosividad de este ácido causa severos problemas en los topes de las unidades de destilación, línea de gases de tope, intercambiadores, aerocondensadores y acumuladores. La reacción de corrosión en el acero al carbono es la siguiente:



La presencia de H₂S (el cual es cubierto después) origina la siguiente reacción secundaria:



La formación de HCl adicional perpetúa el ciclo.

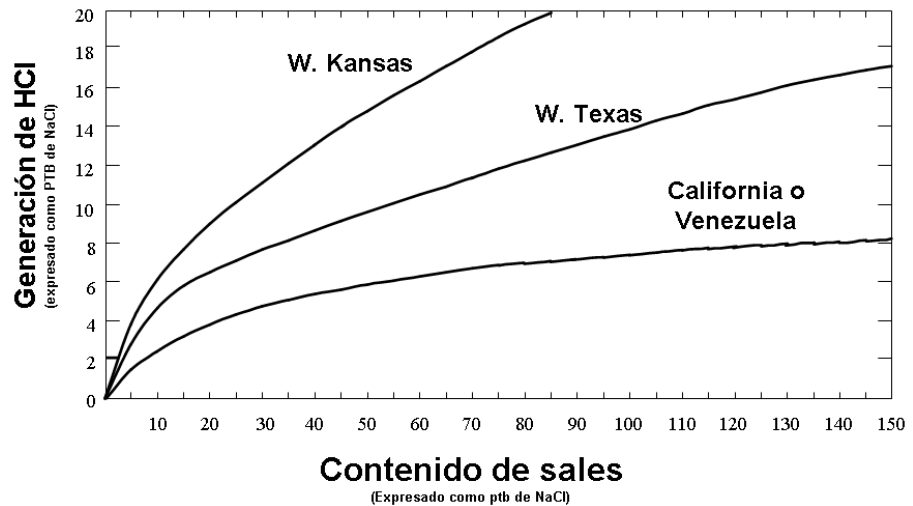


Figura 8: Generación de HCl a partir de diferentes tipos de crudos

- Degradación térmica de los cloruros orgánicos
 Otra fuente potencial de HCl en las unidades de destilación es la degradación térmica de los cloruros orgánicos. Algunos productores de crudo usan solventes clorinados para el control de la deposición de las parafinas en los campos de producción. Estas prácticas han sido eliminadas en los Estados Unidos, pero estos solventes se continúan usando en otros países.

Algunas refinerías también usan solventes clorados en las plantas para recuperación y manipuleo del slop. A diferencia de las sales inorgánicas, estos cloruros orgánicos no son removidos en los procesos de desalado. Ciertos tipos de hidrocarburos clorados se pueden descomponer durante el calentamiento del crudo, generando vapores de HCl.

En la refinería la contaminación con cloruros orgánicos se puede diagnosticar por un incremento en los niveles de cloruros en el acumulador del tope de la fraccionadora sin haber incremento en el contenido de sales en el crudo desalado. Si se emplea soda cáustica para el control de los cloruros, se detecta por un incremento en el consumo de soda cáustica para mantener los niveles de cloruros.

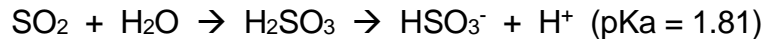
Sin embargo, una identificación positiva de los problemas de contaminación por cloruros orgánicos puede ser muy difícil. No hay manera de determinar directamente si los cloruros encontrados en los sistemas de tope son de procedencia orgánica o inorgánica. Hay procedimientos de prueba disponibles que pueden determinar el total de cloruros inorgánicos contenido en el crudo. La contribución de cloruros desde compuestos orgánicos es asumida al calcular la diferencia entre estos dos números.

5.2.2 Oxidos de azufre

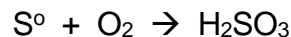
El dióxido de azufre (SO₂) y el trióxido de azufre (SO₃) al igual que el HCl se encuentran en el crudo en forma natural sólo en muy pequeñas proporciones, pero pueden aparecer en ciertos crudos cuando estos se calientan. Estos gases no son corrosivos para las metalurgias empleadas en los sistemas de tope mientras se encuentren secos, pero llegan a ser muy corrosivos al acero al carbono cuando se disuelven en el agua condensada en el sistema de tope.

- o Dióxido de azufre

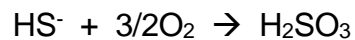
El SO₂ se genera cuando ciertas clases de crudos son calentados. Esto significa que no todos los componentes sulfurados del crudo llegan a ser SO₂ cuando se calientan. Un estudio sugiere que crudo con alto contenido de azufre tienen una mayor tendencia a liberar SO₂ que crudos con bajo azufre, y que unidades de destilación operando con altas temperaturas de salida en los hornos tienen mayor tendencia a liberar SO₂. Cuando el vapor de SO₂ se pone en contacto con el agua condensada, este se disuelve y forma ácido sulfuroso, o H₂SO₃, el cual rápidamente se disocia y genera el ión hidrógeno.



Algunos ácidos sulfurosos pueden también ser formados por la reacción del H₂S o el ión bisulfuro debido a las altas temperaturas.



o



Los problemas de corrosión atribuidos a los ácidos sulfurosos son poco comunes. Pero si se presentan en cantidades significativas, estos ácidos pueden causar alta demanda de neutralizante y cerca del punto de rocío producen ataque por corrosión.

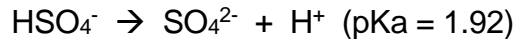
- o Trióxido de azufre

El SO₃, puede ser generado a partir de crudos con alto contenido de sulfatos. Aunque las salmueras de los campos de producción de crudo contienen en forma natural sulfatos, los problemas por este elemento raramente ocurren a menos que otras fuentes de sulfatos sean introducidas. Esto ocurre cuando el ácido sulfúrico se emplea para ajustar el pH del agua de lavado en las

desaladoras para mejorar la separación agua – hidrocarburo. El ácido puede ser acarreado con el crudo que sale del desalador y separarse en SO₃ cuando el crudo es calentado. El SO₃ se disuelve en el agua condensada en el sistema de tope formando ácido sulfúrico:



El ión bisulfato puede disociarse y generar más iones hidrógeno:



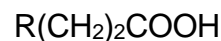
La presencia de SO₃ en el sistema de tope puede generar un problema adicional si hay amoníaco presente, debido a que las sales de sulfato de amonio y bisulfato de amonio forman depósitos muy corrosivos en los sistemas de tope para temperaturas muy cercas al punto de rocío del agua.

5.2.3 Acidos Orgánicos

Los ácidos orgánicos son componentes naturales en el crudo. Sin embargo, algunos tipos de crudos contienen cantidades significativas de ácidos orgánicos que pueden causar corrosión en las unidades de destilación.

- o Acidos nafténicos

Los ácidos nafténicos son ácidos orgánicos de alto punto de ebullición encontrados en una variedad de crudos, especialmente los provenientes de California, Venezuela, Rusia y el Este de Europa. La estructura estándar para un ácido nafténico es:



Donde R es un hidrocarburo saturado de cinco a seis miembros generalmente formando un anillo. Acidos nafténicos de alto peso molecular con dos anillos o grupos alquilo adicionales pueden existir en los crudos. El contenido de ácidos nafténicos en el crudo es expresado por el número de neutralización (o número ácido). Este número es determinado mediante titulación con KOH (ASTM D – 664), en unidades de mg de KOH por gramo de muestra. Para la mayoría de los crudos el número ácido se encuentra en el rango de 0.2 – 1.0 con un máximo alrededor de 6.0.

- o Acidos orgánicos de bajo punto de ebullición:

Acidos orgánicos de bajo peso molecular se encuentran también en los crudos, principalmente en los sistemas de condensación de los gases de tope. Dependiendo del tipo de crudo procesado, los ácidos orgánicos han sido medidos desde una composición de 5% a 75% molar de todos los ácidos identificados en

muestras de agua. Estos ácidos obtenidos principalmente de la degradación térmica de los ácidos nafténicos. A pesar de las diferencias los ácidos orgánicos pueden ser identificados desde el punto de vista de la corrosión. (Véase Tabla I)

Debido al bajo peso molecular, estos ácidos tienen una alta solubilidad en el agua, por lo cual se encuentran en el condensado de los sistemas de tope de las unidades de destilación. Esto significa que la mayoría de estos ácidos generan problemas de corrosión. Sin embargo, todos los ácidos mostrados en la Tabla I tienen la capacidad de aumentar la demanda de neutralizantes.

Tabla I: Principales ácidos orgánicos corrosivos

Nombre	Punto de Ebullición °F	Solubilidad en agua%	pKa
Fórmico	213°F	100	3.8
Acético	244°F	100	4.8
Propiónico	286°F	100	4.9
Butírico	330°F	100	4.8
Valérico	367°F	3.7	4.9

5.2.4 Sulfuro de hidrógeno

El sulfuro de hidrógeno (H₂S) es un gas ácido débil encontrado en todos los crudo en cantidades variables. El H₂S es también liberado en ciertos compuestos azufrados del crudo cuando este es calentado para su procesamiento. El H₂S puede causar corrosión en áreas de alta temperatura y alta velocidad en las unidades de crudo. El H₂S también causa problemas de corrosión en los sistemas de tope de las unidades de destilación, debido a que se puede disolver en el agua para formar los iones bisulfuro e hidrógeno.



Tanto el ión bisulfuro como el ión hidrógeno son buenos aceptores de electrones, lo cual acelera la corrosión del acero al carbono. El H₂S también contribuye a la corrosión en las unidades de corrosión debido a que el ión bisulfuro reacciona con el hierro soluble e insoluble, para formar un producto voluminoso de sulfuro de hierro, el cual ensucia la superficie de los equipos y causa problemas de corrosión bajo depósitos.

5.2.5 Dióxido de carbono

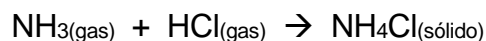
El dióxido de carbono es otro gas ácido débil que es encontrado en los sistemas de tope de las unidades de destilación. El CO₂, se encuentra en forma natural en los crudos. Otras fuentes de CO₂ en el crudo se producen durante las operaciones de recuperación secundaria que usan CO₂ como reinyección, o cuando los tanques de crudo usan los gases de escape de los motores como sello. Algo del CO₂ que se encuentra disuelto con el crudo, ingresa a las unidades de destilación en muy pequeñas cantidades. Los problemas de corrosión por CO₂ han sido presentados por unidades de destilación que procesan crudos nafténicos. En estos casos el CO₂ es generado posiblemente de la degradación térmica de los ácidos nafténicos cuando el crudo es calentado.

5.2.6 Amoníaco y cloruro de amonio

El amoníaco puede entrar a los sistemas de tope de muchas maneras:

- Residual de amoníaco cuando se usa agua de los despojadores de las unidades de recuperación de aguas ácidas como agua de lavado en la desaladora.
- Contaminación con amoníaco debido a la corriente de slop adicionados en la mezcla de crudos.
- Uso de amoníaco para el control del pH en el tope de las unidades de destilación. Este amoníaco puede ser recirculado a la columna con el uso del agua de los acumuladores de tope de las unidades de destilación primaria como agua de lavado a la desaladora.

El amoníaco (NH₃) causa problemas de corrosión en los sistemas de condensación de las Unidades de Destilación debido a la habilidad para reaccionar con el HCl en fase vapor para formar sales de cloruro de amonio de alto punto de fusión (NH₄Cl). Estas sales pueden formar depósitos en los sistemas de condensación de tope, causando ensuciamiento de los equipos y agresiva corrosión bajo depósitos:



El potencial de deposición de sales de cloruro de amonio puede ser prevenido por el cálculo de la temperatura de deposición y comparar esta temperatura con el punto de rocío del agua. Si la temperatura de deposición de NH₄Cl es mayor que el punto de rocío, se espera que exista deposición de cloruro de amonio.

La temperatura de deposición de NH₄Cl es función de la presión parcial del amoníaco y del cloruro de hidrógeno:

$$K_D(\text{NH}_4\text{Cl}) = p(\text{NH}_3) \times p(\text{HCl})$$

Donde K_D es la constante de disociación para el cloruro de amonio y las presiones parciales del NH_3 y HCl son expresadas en psia. La Figura 9 es un plot de datos de K_{Ds} del cloruro de amonio en psia^2 con la temperatura, también conocida como la curva de equilibrio. Cuando el producto de las presiones parciales del amoniaco y del cloruro de hidrógeno se encuentra sobre la línea para la temperatura del sistema, se puede esperar deposición de cloruro de amonio.

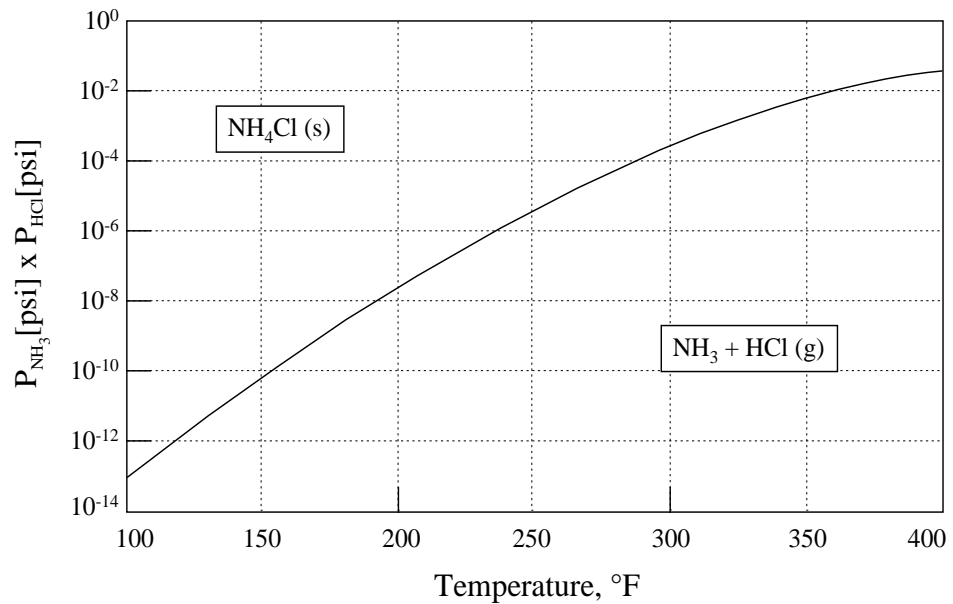


Figura 9: Curva de equilibrio para el cloruro de amonio

La corrosión por sulfato de amonio o bisulfato de amonio ha sido encontrada en casos muy aislados. Exceso de amoniaco en el sistema de tope incrementa la solubilidad de H_2S e incrementa el potencial de corrosión por bisulfuros.

5.3 Mecanismos de corrosión en las Unidades de Destilación

Los mecanismos de corrosión en las Unidades de Destilación son generalmente categorizados de acuerdo a los rangos de temperatura a la cual ocurren. Corrosión por “alta temperatura” generalmente se encuentra en el rango comprendido entre los 425°F – 750°F, en ausencia de agua condensada. Corrosión por “baja temperatura” es definida como la corrosión que ocurre en ambiente húmedo, usualmente en el rango de 150°F a 250°F. Podemos también ampliar estos dos tipos de corrosión en una “intermedia” que ocurre a temperaturas de operación sobre el punto de rocío del agua pero debajo de las temperaturas normalmente asociados con los problemas de alta temperatura, esto es en el rango de 250°F a 350°F.

5.3.1 Corrosión por alta temperatura

- Corrosión por sulfuro a alta temperatura:

La corrosión de los aceros por sulfuros a alta temperatura ocurre por el ataque directo de los compuestos sulfurados "reactivos" sobre la superficie metálica. (Véase figura 10). Una incrustación sulfurada en un metal es formada debido a la corrosión de la superficie metálica. Esta incrustación provee la protección necesaria contra futuros ataques, pero tiene a ser frágil o quebradiza. Como resultado, la incrustación es fácilmente removida por altas velocidades de flujo, lo cual re-expone la base del metal a un nuevo ataque.

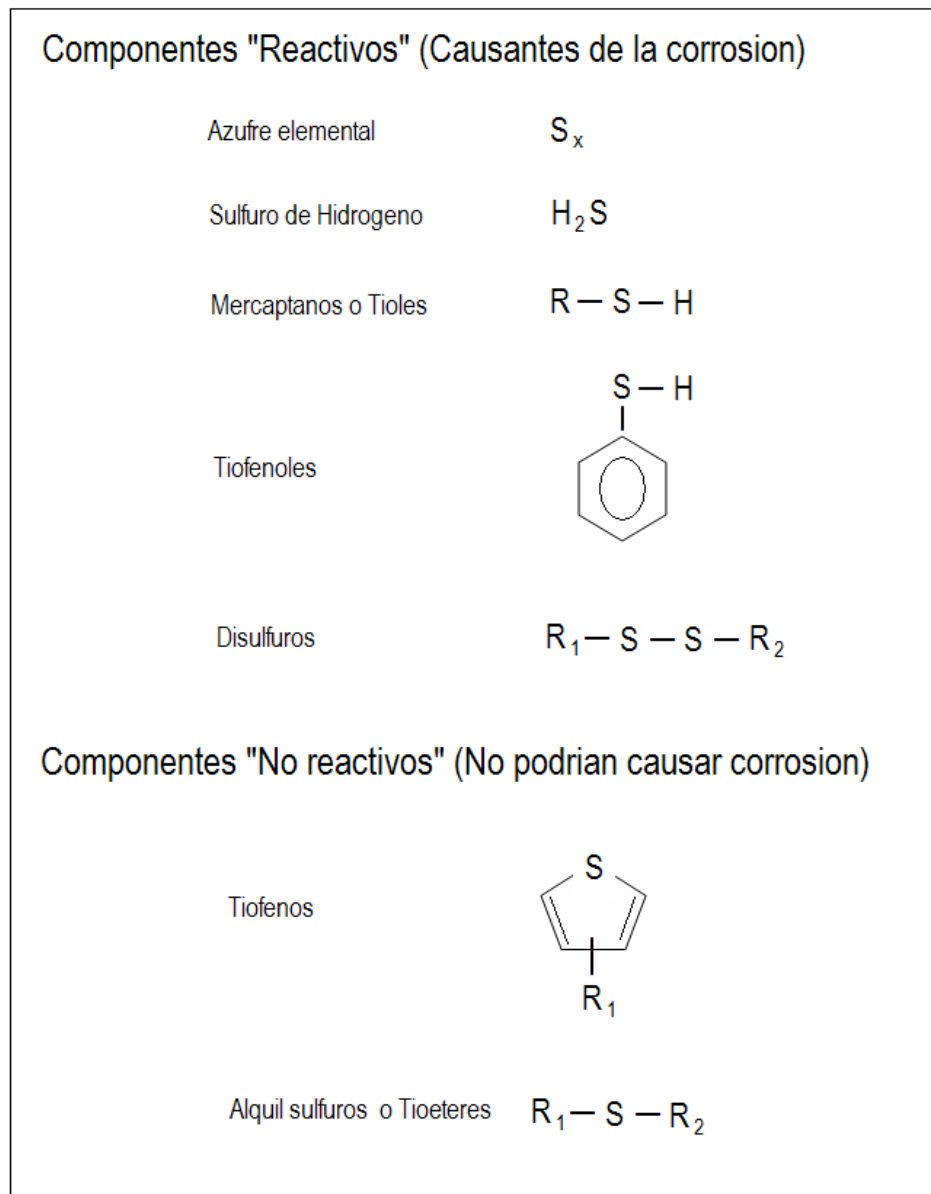


Figura 10: Compuestos sulfurados comunes en el crudo

La severidad de la corrosión por sulfuros a alta temperatura se incrementa con el contenido de azufre y la temperatura. La

corrosión podría ocurrir sólo desde temperaturas de 500°F, incrementándose la velocidad hasta cerca de los 850°F, donde las reacciones de coque probablemente protejan la superficie metálica de futura corrosión. Incrementando la velocidad del fluido y las cargas de vapor también se acelera la corrosión por azufre a alta temperatura. La corrosión es más severa a velocidades de vapor arriba de los 200ft/seg y cargas de vapor de 60%. (Véase la figura 11).

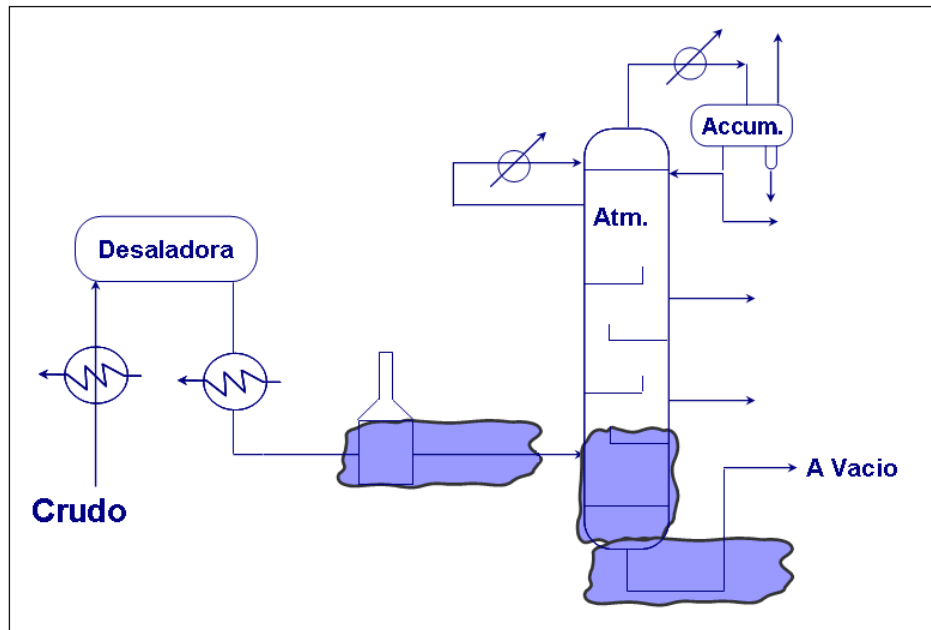
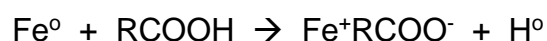


Figura 11: Zonas de la Unidad de destilación primaria susceptibles a corrosión por sulfuros a alta temperatura

La corrosión del azufre a alta temperatura generalmente es prevenida con el uso de aleaciones de cromo y molibdeno en las áreas susceptibles de la unidad de destilación. Generalmente las aleaciones sulfuro – resistentes contienen en composición de 3% – 12% de cromo y de 0.5% a 1.0% de molibdeno. (Véase la figura 12, página 27).

- Corrosión por ácido nafténico:
Por muchos años, la corrosión por ácidos nafténico ha causado daños a los equipos en las refinerías cuando procesan crudos con un alto TAN (Número de acidez total). El mecanismo de ataque es extensamente entendido como una reacción directa de los ácidos nafténicos en fase líquida con el hierro de la superficie metálica.



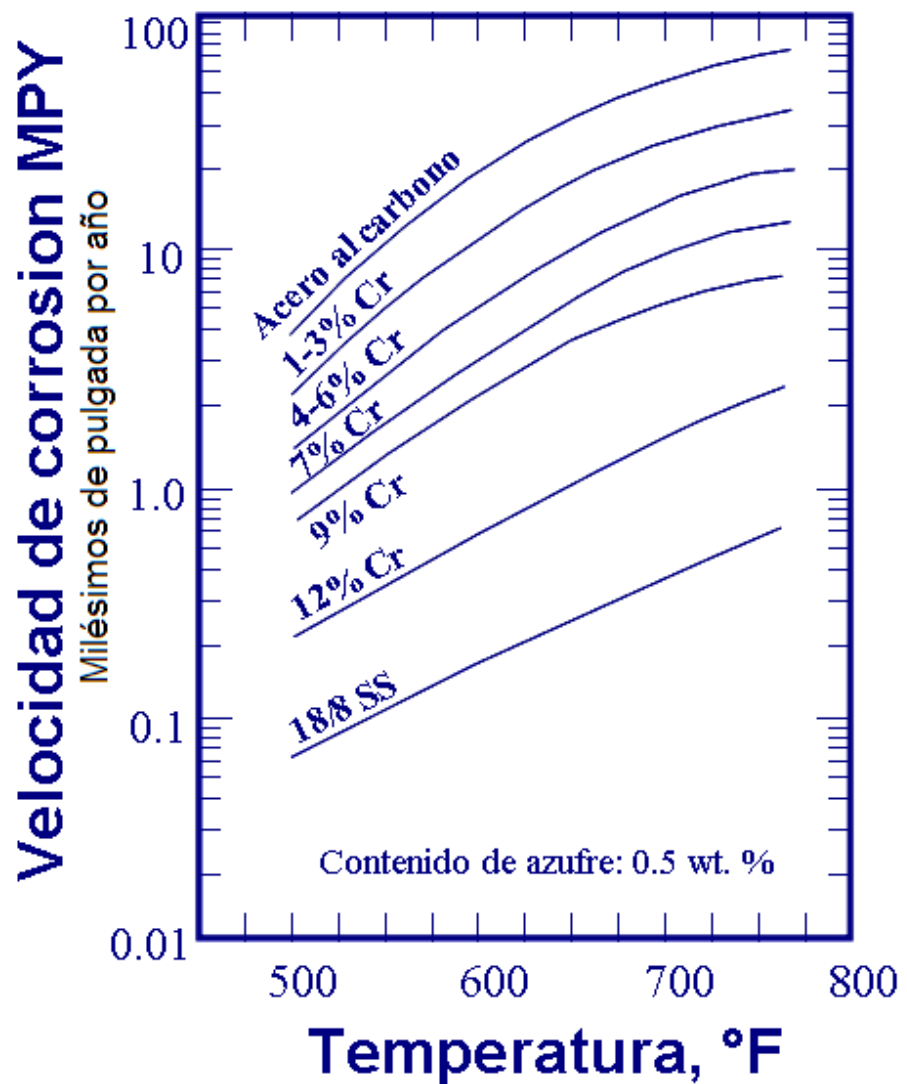


Figura 12: Velocidades de corrosión Vs. Temperatura para varias aleaciones

El naftenato de hierro es el producto de la corrosión y es altamente soluble en los hidrocarburos calientes. Como resultado, más ataque por ácido nafténico ocurre (debido a la exposición nueva de metal a los ácidos). En áreas de alta velocidad, tales como codos la corrosión por ácido nafténico es característica. Estos ácidos también pueden generar problemas de corrosión generalizada en áreas de baja velocidad de flujo.

Las fallas normalmente ocurren en las áreas de la unidad de destilación atmosférica en las que el ácido se encuentra concentrado debido a sus puntos de ebullición y donde las condiciones de temperatura, velocidad de flujo y otras variables del proceso favorezcan la aceleración del ataque. Las áreas de alta velocidad tales como los tubos curvos de intercambiadores de calor, codos y tees en las líneas de procesos son los puntos comunes de corrosión. Las superficies que no son mojadas con

líquidos tales como la superficie interior de las bandejas de destilación y los topos de las copas de burbujeo son también susceptibles a corrosión por ácido nafténico, probablemente debido a la condensación de pequeñas gotas de ácido. Comúnmente, corrosión asociada con el ataque por ácido nafténico se encuentra en el horno, fondo de la columna, horno de vacío, fondos de la columna de vacío y secciones de gasoleos. (Véase la figura 13).

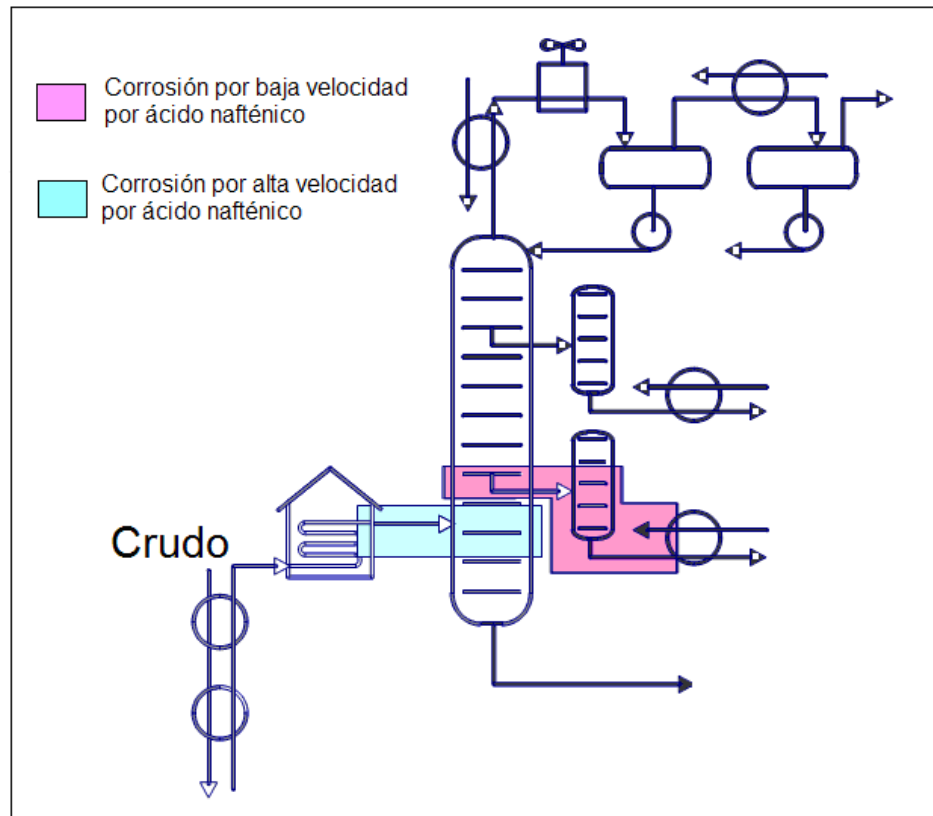


Figura 13: Zonas susceptibles de corrosión por ácido nafténico

- **Efecto de la concentración del ácido nafténico**
La corrosión por ácido nafténico está fuertemente relacionada con la concentración del ácido nafténico en el punto de ataque. La corrosión por ácido nafténico no es considerada un problema cuando el número de acidez total está debajo de 0.5mgKOH/gramo. Para valores superiores a 0.5mgKOH/gramo, la velocidad de corrosión a una determinada temperatura llega a ser proporcional a la concentración de ácido nafténico en el líquido.

La concentración de ácido nafténico en las fracciones de la columna de destilación y las corrientes de fondos dependen de las temperaturas de operación de la columna y del rango de temperatura de ebullición de los ácidos. El ácido nafténico generalmente se concentra en las fracciones de gasoleos de la columna de destilación al vacío. Los platos

de destilación y los empaques localizados arriba de la zona flash son las típicas áreas de ataque debido a la condensación de los ácidos en estos puntos de la columna de vacío.

Tabla II: Velocidad de corrosión en acero al carbono en función del TAN para 500°F

Número total Acido, mgKOH/gr	Velocidad de corrosión MPY¹
5.1	33.7
10.2	51.2
18.7	108.9

(H. L. Craig, Corrosion 95, No333)

- Efecto de la temperatura**
 La corrosión por ácido nafténico es activada en el rango de temperaturas de 425°F a 750°F. Para una concentración determinada de ácido nafténico, las velocidades de corrosión se aceleran muy rápidamente como función de la temperatura desde los 425°F hasta los 650°F. Sobre los 650°F, la velocidad de corrosión comienza a descender, posiblemente debido a la descomposición térmica de los ácidos nafténicos. En las unidades de destilación primaria, el daño por corrosión no se ve sobre los 650°F debido a la descomposición y a la competencia con las reacciones de coquificación, y también debido a que las reacciones de coquificación forman una película de protección sobre la superficie metálica. (Véase la Tabla III).

Tabla III: Corrosión del acero al carbono por ácido nafténico como función de la temperatura.

Temperatura °F	Velocidad de corrosión MPY
450	25
500	31
550	39
600	48
650	57

¹ MPY: Milésimo de pulgada por año

- **Efecto de la velocidad**
 Muchas investigaciones sugieren que la corrosión por ácido nafténico es controlada por procesos de difusión. Esto es, que la velocidad de corrosión a una temperatura determinada es controlada por la velocidad de entrega de ácido a la superficie metálica o por la velocidad de difusión de los productos de la corrosión, naftenatos de hierro desde la superficie metálica. Este mecanismo de difusión explicaría la observación de los refineros en la cual las áreas de mayor velocidad y áreas de mayor turbulencia muestran gran velocidad de corrosión por ácidos nafténicos. Los tubos curvos en los hornos, codos en las líneas, impulsores de las bombas son los puntos más afectados. Lugares adyacentes con menor velocidad experimenta mucha menor velocidad de corrosión.

Tabla IV: Corrosión del acero al carbono por ácido nafténico como función de la velocidad de flujo en codos (TAN = 1.5, Temperatura = 680°F).

Velocidad, ft/seg	Velocidad de corrosión MPY²
239	470
85	236

- **Efecto del contenido de azufre**
 Las investigaciones confirman que el azufre en los crudos nafténicos ha sido beneficioso en reducir el efecto de la velocidad de corrosión por ácido nafténico, a tal punto que el contenido de azufre no llegue a promover la corrosión por sulfidación en alta temperatura. Las películas de sulfuro de hierro son más resistentes al ataque por ácido nafténico comparado con los depósitos de corrosión formados cuando se procesan crudos dulces.
- **Consideraciones de la metalurgia**
 Una técnica aprobada para el control de la corrosión es el uso de aleaciones resistentes al ataque por ácido nafténico. La Tabla V muestra una lista de aleaciones recomendadas.

² Velocidad de Corrosión expresada en pérdida de material en milésimos de pulgada por año.

Tabla V: Velocidad de corrosión (MPY³) por ácido nafténico para diferentes metalurgias

Aleación	Hopkinson ⁴	Piehl ⁵	Gutzeit ⁶	NACE ⁷
Acero al carbono	236	26	19.7	14 – 18
5%Cr – 1/2Mo	23.6	--	--	14 – 16
316 SS	N.D.	0.46	0.5	<1
317SS	--	0.024	--	--

5.3.2 Corrosión por baja temperatura – Corrosión acuosa

La Corrosión a baja temperatura o acuosa puede ocurrir en cualquier área de la unidad de crudo donde las condiciones de temperatura y presión permitan que el agua líquida esté presente. La ubicación más común en la unidad de destilación está en el sistema de condensación de vapores de tope, además en los circuitos del reflujo intermedio de la torre atmosférica y las columnas de despojo. La corrosión a baja temperatura también puede ocurrir en los platos superiores de la torre atmosférica que operan a bajas temperaturas (180-240°F). (Véase la figura 14).

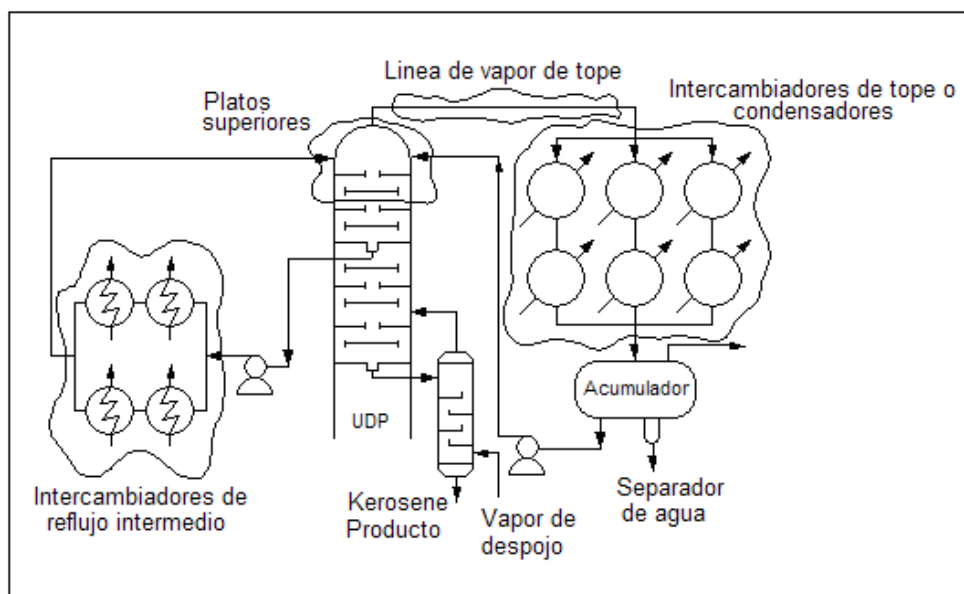


Figura 14: Areas de la Unidad de Destilación Primaria susceptibles a corrosión acuosa.

³ Velocidad de Corrosión expresada en pérdida de material en milésimos de pulgada por año.

⁴ Artículo Corrosión 83, No99: TAN = 1.5, Temperatura = 680oF, Velocidad = 85ft/seg

⁵ Artículo Corrosión 87, No196: TAN = 3.9, Temperatura = 520oF

⁶ Revista Material Performance, V16, No10: TAN = 9.6, Temperatura = 455oF

⁷ Artículo NACE T-8B Reporte del Refinero Industrial, Setiembre 1963.

En general, la corrosión acuosa o de baja temperatura ocurre donde ciertos materiales, ante todo gases ácidos, se disuelven en el agua condensada de los vapores calientes del tope. Este condensado corrosivo puede entonces atacar la superficie del metal adyacente.

Este tipo de corrosión acuosa en la unidad de crudo es llamada corrosión por “condensación” o “condensación inicial”. Otros tipos de corrosión acuosa en la unidad de crudo incluyen corrosión por bisulfuros, corrosión bajo depósito y corrosión por erosión.

Es importante entender los mecanismos de la corrosión de condensación inicial o corrosión por condensación porque este tipo de corrosión es usualmente más agresiva, y la causa de más problemas que otro tipo de procesos de corrosión acuosa en las unidades de crudo.

- Definición de punto de rocío

El punto de condensación del agua puede ser definido como la temperatura a la que el agua líquida empieza condensar en la corriente de proceso. La temperatura a la que esto ocurre en un sistema dado depende de la presión absoluta y la presión parcial del agua en los vapores de hidrocarburos de cabeza. Esta información es útil para predecir donde se puede esperar que ocurra la corrosión por condensación en el sistema de tope.

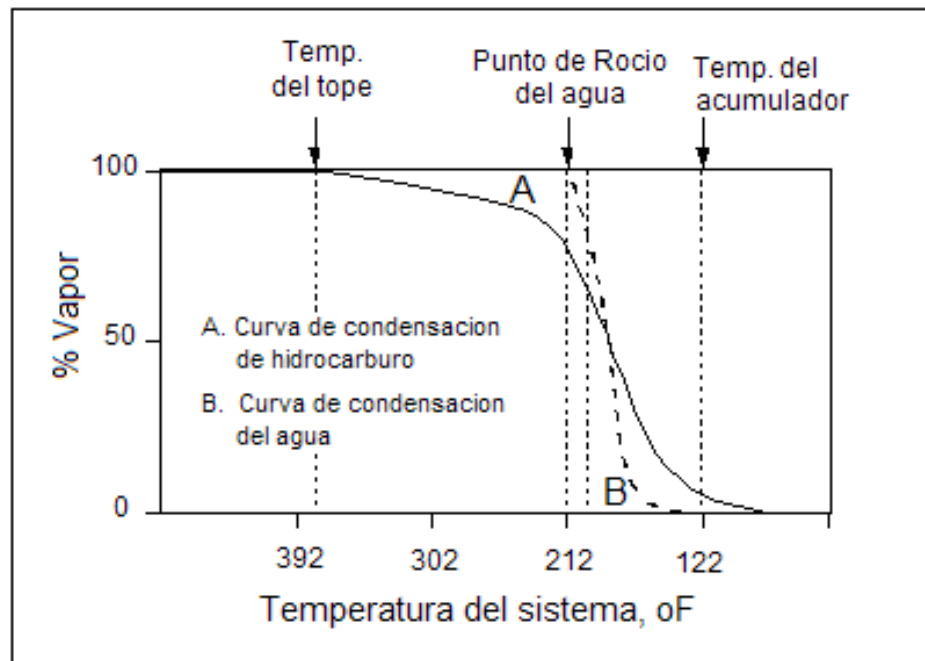


Figura 15: Perfil de condensación en el tope de la columna atmosférica de la Unidad de Destilación.

Sin embargo; aún cuándo la temperatura de condensación puede ser calculada, es importante mantener en mente que la mezcla en una corriente caliente de vapor no condensa toda al mismo tiempo. Solo una pequeña cantidad condensa inicialmente, usualmente, sobre la superficie de un equipo tal como un tubo de un condensador que está más frío que la temperatura de la corriente de vapores. A medida que el vapor sufre enfriamiento adicional, se incrementa la cantidad de agua condensada de la fase vapor. (Véase Figura 15, página 32). Es también muy importante tener en cuenta que como cambien las condiciones, la temperatura y la localización física de la condensación inicial en el sistema también cambiará. Estas condiciones pueden cambiar día a día o aún minuto a minuto.

o Mecanismos de corrosión.

▪ Corrosión por ácido clorhídrico

La razón por la cual la corrosión es agresiva cerca del punto de condensación es que el HCl y otros gases ácidos son fácilmente disueltos en el agua para formar ácido clorhídrico, el cual causa que exista una condición corrosiva de bajo pH. Las sales de los ácidos también se disuelven en este condensado inicial, lo cual también incrementa la corrosividad de la fase acuosa.

Los sistemas de condensación del tope son, por naturaleza, físicamente dinámicos y químicamente complejos. Como resultado, la naturaleza precisa de la corrosión que esta ocurriendo es difícil de determinar. Sin embargo, hay ciertas reacciones químicas que son buenas para describir la corrosión en fase acuosa para las especies corrosivas comúnmente encontradas.

El ácido clorhídrico formado en el condensado inicial ataca el acero al carbono, generando cloruro ferroso soluble en agua e hidrógeno atómico:



El hidrógeno atómico se recombina para formar hidrógeno molecular:



Este ataque ácido fuerte es caracterizado por áreas localizadas de picaduras profundas. Esta forma de ataque por bajo pH es la que causa la mayoría de las fallas de equipos relacionadas a la corrosión y paradas no planeadas.

La agresividad del ataque del ácido clorhídrico es dependiente de la concentración del ácido, medido por el pH del sistema. (Véase la Figura 16. Velocidad de la corrosión por ácido clorhídrico Vs. el pH a 100°F). Es muy importante mantener un buen control de los pH de los condensados iniciales.

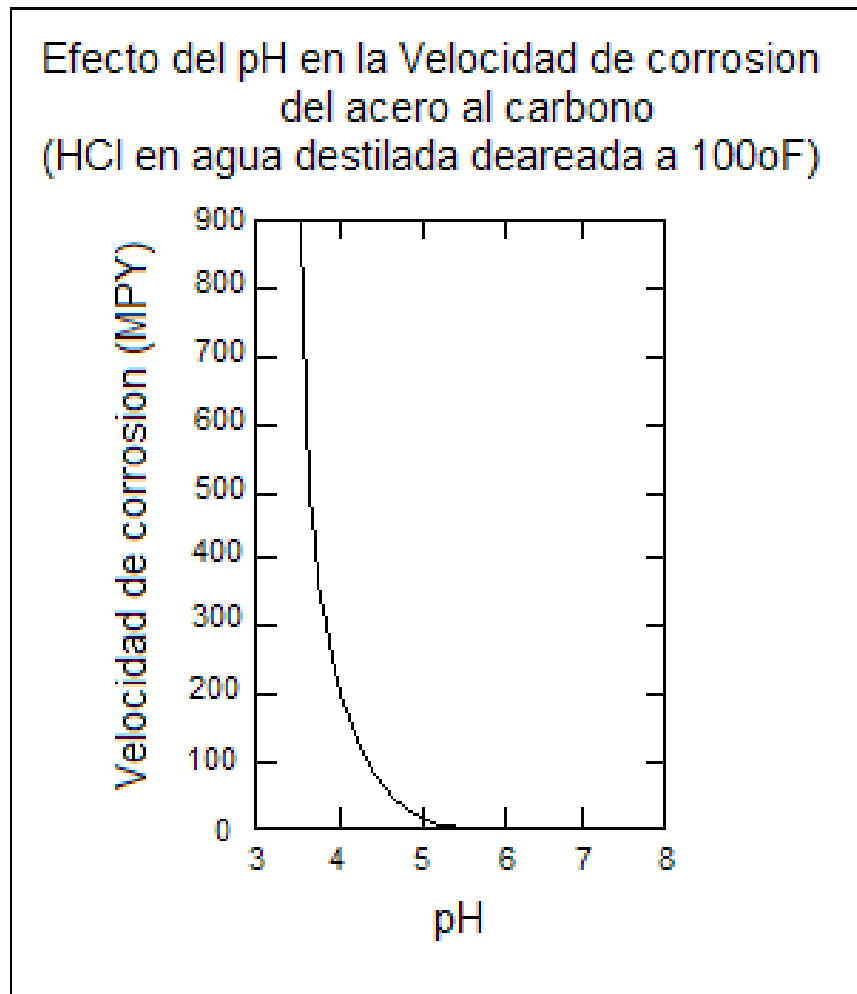
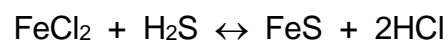


Figura 16: Velocidades de corrosión por ácido clorhídrico Vs. pH sobre acero al carbono.

- Corrosión por Sulfuro de hidrógeno
El H₂S desempeña una parte importante en los mecanismos de corrosión por ácido clorhídrico a las temperaturas cercanas al punto de condensación del agua. El cloruro ferroso disuelto puede reaccionar con el H₂S del sistema para formar sulfuros de hierro (mostrados aquí como FeS), realizando la corrosividad del HCl:



Mientras que el H₂S puede causar que en el sistema el HCl sea liberado en la reacción de arriba, la velocidad del ataque del ácido clorhídrico sobre el acero al carbono puede ser disminuida por la presencia del H₂S. Esto es el por qué, las deposiciones de sulfuro de hierro formadas en la reacción anterior proveen alguna protección de la superficie metálica contra un ataque más profundo del ácido. De todos modos, la fortaleza de esta capa de sulfuros es baja a bajos rangos de pH. Esto es debido a que el equilibrio de la reacción de arriba es desplazado a la izquierda a bajos pHs. Se piensa también que los iones cloruros presentes en el condensado acuoso desestabilizan la red cristalina de los sulfuros de hierro.

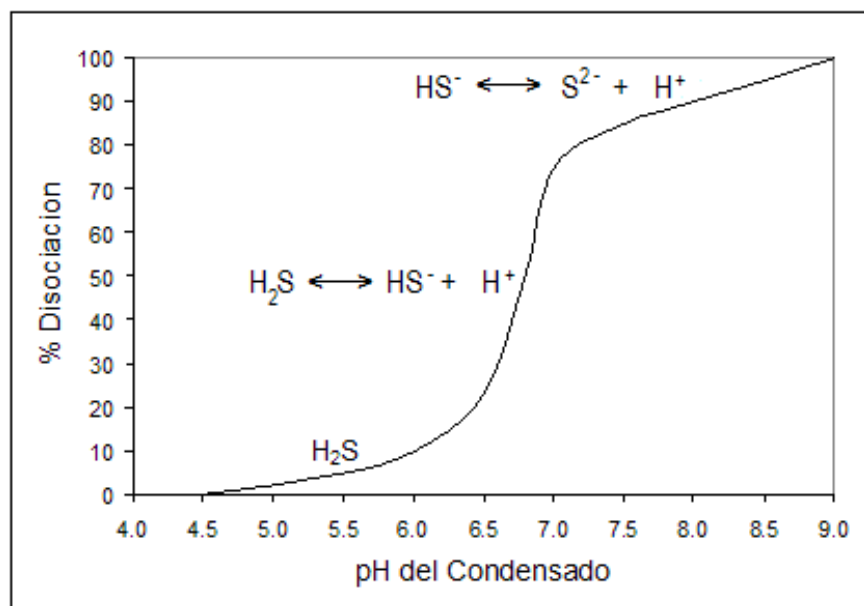


Figura 17: Disociación del sulfuro de hidrógeno Vs. pH

A temperaturas cercanas al punto de rocío del agua, la solubilidad del H₂S en agua es muy baja. Sin embargo; a medida que el agua vapor es enfriado, el H₂S llega a ser más soluble en el condensado acuoso. El H₂S puede disociarse a la forma de ión bisulfuro. Esta disociación es dependiente del pH. A mayor pH en el condensado hay mayor grado de disociación.

La velocidad de la corrosión por bisulfuro se incrementa con el pH del sistema, encontrando su máximo entre 7.0 y 8.0. Las velocidades de corrosión son más altas en este rango debido a la mayor presencia de bisulfuro en este rango. Los sulfuros de hierro que se forman a pH alrededor de 8.0 son más densos y adherentes. La velocidad de corrosión disminuye rápidamente arriba de 8.0 de pH debido a que esta

capa de sulfuro de hierro disminuye la difusión de los iones al metal.

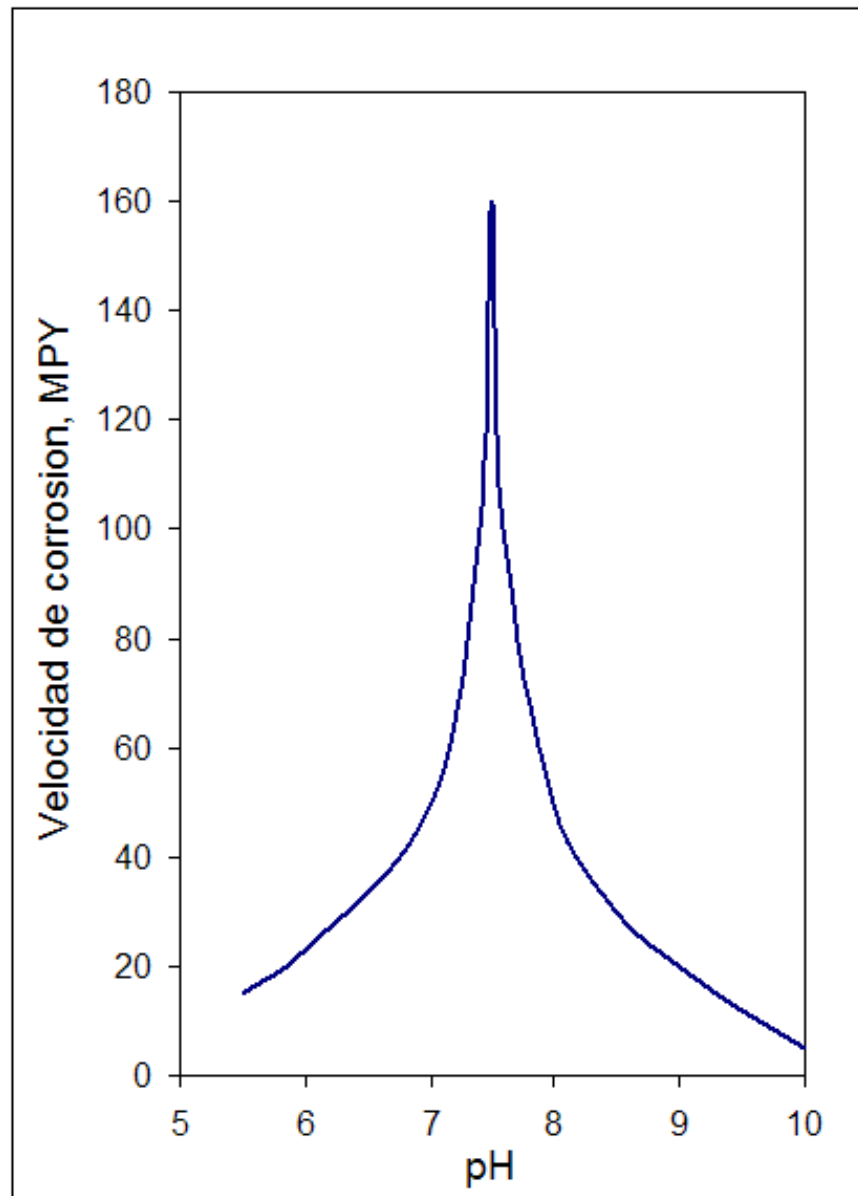
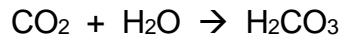


Figura 18: Velocidad de corrosión por bisulfito Vs. pH para acero al carbono

La velocidad de corrosión por H_2S es más severa a temperaturas entre los $120^{\circ}F$ a $180^{\circ}F$. Esto es debido a que la solubilidad del H_2S en la solución acuosa se incrementa a menor temperatura. Esto es también el porque el pH en la fase acuosa en los sistemas de tope tiende a ser más alto a estas condiciones de temperatura. Ambos efectos incrementan la concentración de ión bisulfuro en los sistemas de tope.

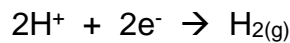
- Corrosión por Dióxido de Carbono
Cuando el CO₂ se disuelve en el agua condensada, se forma el ácido carbónico.



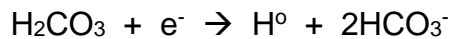
El ácido carbónico puede disociarse y formar los iones bicarbonato e hidrógeno:



El ión hidrógeno es un poderoso aceptor de electrones para formar hidrógeno molecular:



Sin embargo; el ácido carbónico no disociado es un activo aceptor de electrones por sí mismo, generando hidrógeno atómico más ión bicarbonato.



Esta última reacción explicaría porque el CO₂ es muy corrosivo aún en altos valores de pH.

Las películas de depósitos de corrosión que se forman en presencia del ácido carbónico tienen muy poca adherencia, no son tan fuertes como las películas de sulfuros. Las películas de productos de corrosión por ácido carbónico son fácilmente removibles cuando se exponen a velocidades altas de fluidos. Como resultado, la más agresiva velocidad de corrosión por CO₂ es encontrada generalmente en las áreas de mayor velocidad de flujo de los sistemas de condensación de tope de las Unidades de Destilación.

Altos niveles de CO₂ en el vapor de los topes de columnas atmosféricas pueden causar una corrosión muy agresiva sobre los equipos de acero al carbono en la región de temperaturas del punto de rocío. Se han detectados problemas de corrosión por CO₂ donde los niveles medidos en los gases no condensables del acumulador fueron tan bajos como 3% en volumen. Corrosión del CO₂ extremadamente agresiva ha sido observada donde los niveles de CO₂ estuvieron en el rango de 23-27% en volumen.

Como se ha discutido anteriormente, se piensa que la presencia de ácido carbónico en el condensado acuoso

acelera la velocidad de reacción de la corrosión catódica. La concentración del ácido carbónico disuelto es una función de la presión parcial del CO₂ del sistema. La velocidad de corrosión del ácido carbónico sobre acero al carbono se incrementa con la temperatura. La Figura 19 muestra la relación entre la temperatura, la presión parcial del CO₂ y la velocidad de corrosión sobre el acero al carbono en ensayos de laboratorio.

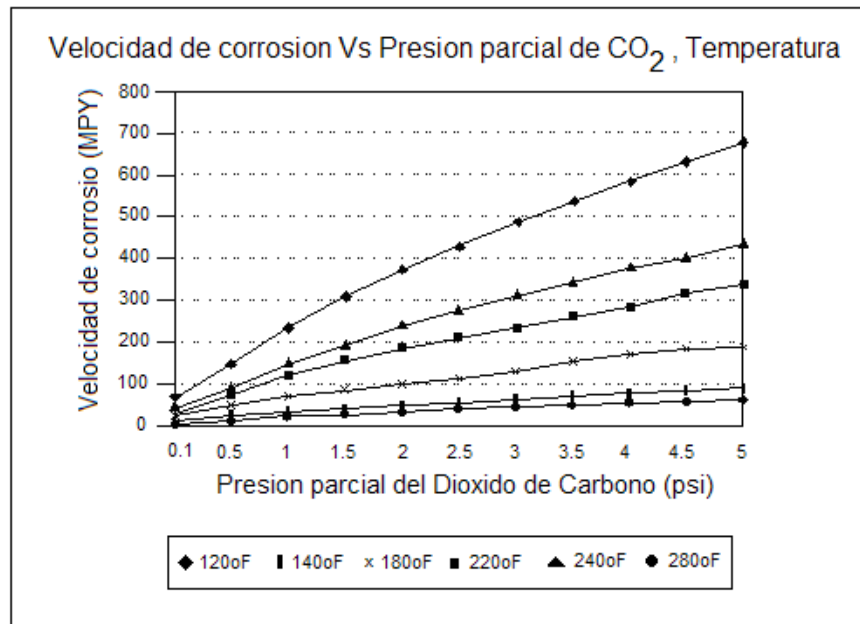


Figura 19: Velocidades de Corrosión del Acido Carbónico Vs. Presión Parcial de CO₂ y Temperatura

Las velocidades de corrosión mostradas en la Figura 19 se frenarían una vez que sea establecida una capa protectora de productos de corrosión. De cualquier forma, la película de los productos de corrosión formados en presencia de ácido carbónico son incrustaciones poco adherentes que son removibles fácilmente cuando son expuestos a altas velocidades de flujo. En las áreas de alta velocidad de los topes, esta incrustación protectora es fácilmente removida, lo cual expone nuevamente acero fresco a una corrosión más profunda. Como resultado, los sistemas que tienen áreas de alta velocidades de flujo en los topes y que contienen altas presiones parciales de CO₂ pueden experimentar corrosión extremadamente agresiva.

Velocidades de corrosión en el rango de 80-120mpy han sido medidas en los tubos de entrada de los aéreos enfriadores del tope de la columna atmosférica donde las velocidades de flujo han sido calculadas en 55-80 pies/s. Las áreas de alta

turbulencia como los codos y las tees están también sujetas a aceleradas velocidades de corrosión por carbonatos.

- Corrosión por presencia de amoníaco
Aún si el amoníaco esta presente en el sistema de condensación del tope, su efecto a las temperaturas de condensación del agua es mínimo. Esto es el por qué el amoníaco no es usualmente un buen neutralizador del condensado inicial. Si las sales de cloruro de amonio se disuelven en el condensado, las altas temperaturas evaporarán algo del amoníaco, dejando los componentes del ácido clorhídrico de la sal detrás.

El amoníaco eventualmente se vuelve soluble en el agua condensada, y elevará el pH del condensado del acumulador. Esto significa que si hay suficiente contaminación de amoníaco en un sistema de tope, el pH del acumulador puede ser mucho más alto que el pH del área del punto de condensación. Esto puede llevar a un control pobre de la corrosión en la región del punto de condensación si el pH del agua del acumulador se está usando como control.

6. METODOS DE CONTROL DE LA CORROSION

Se pueden adoptar diferentes medidas para el control de la corrosión en los sistemas de tope de las unidades de destilación, con la finalidad de disminuir el ataque corrosivo de los contaminantes del crudo. Entre las principales acciones para minimizar la corrosión se encuentran:

6.1 Mezcla de crudos

Quizás la técnica más común para el control de la corrosión es la mezcla de crudos problema con crudos menos dañinos. A veces la flexibilidad no existe, o las mezclas no proporcionan la suficiente reducción a los problemas, y en estos casos se necesita mayor atención optándose por otras alternativas.

6.2 Desalado de Crudo

El petróleo crudo es una mezcla compleja que se obtiene de muchas partes del mundo, y todos los crudos contienen variables contenidos de contaminantes. Estas impurezas consisten de agua, sales, sólidos y metales que pueden ser aportados al crudo durante el proceso de extracción, almacenamiento o transporte. Para minimizar estos efectos, las refinerías frecuentemente lavan el crudo con agua, y usan una desaladora para remover el agua adicionada y contaminantes inorgánicos del crudo antes de la destilación.

Los tipos comunes de desaladores son los siguientes:

- a. Desaladora eléctrica, en la cual un campo eléctrico es inducido y la mezcla agua – crudo coalesce.
- b. Desalado químico – químicos surfactantes aplicados en el crudo para ayudar a la coalescencia del agua.
- c. Desalador electrostático y químico – una mezcla del efecto eléctrico y químico.
- d. Separación gravitacional – generalmente un tanque o recipiente permite que el agua y los contaminantes sean separados debido a la diferencia de densidades entre las fases.

El tipo, tamaño y serie de etapas en las desaladoras se escogen en función de las características individuales de cada refinería, así como de sus requerimientos y limitaciones.

Los objetivos principales de las desaladoras son los siguientes:

- 1) Remoción de las sales de cloruros, generalmente calcio, magnesio y sodio para minimizar la corrosión en los sistemas de tope de las unidades de destilación. Esta corrosión es causada por el ácido clorhídrico que es formado por la hidrólisis de las sales de calcio y magnesio durante el proceso de calentamiento y destilación.
- 2) Remoción de sólidos y sedimentos que causan erosión y abrasión en los equipos. La deposición de sólidos en el tren de precalentamiento puede llegar a obstruir los tubos o ensuciarlos lo que trae como resultado una reducción en la transferencia de calor y un alto consumo de energía.
- 3) Minimizar los trastornos reduciendo las bolsas de agua que son enviadas de los tanques a la columna de destilación.

Las principales variables manejadas en las desaladoras son:

- Propiedades del crudo – debido a que las desaladoras operan bajo el principio de diferencia de densidades entre el agua y el petróleo. Baja gravedad API y alta viscosidad en el crudo hace más difícil la separación del agua - crudo, y por lo tanto dificulta más el desalado.
- Temperatura y presión en el desalador – Generalmente las temperaturas requeridas están en el rango de 250°F a 300°F. Temperaturas mayores superan los límites de vaporización del crudo en la desaladora o generan daños en los aislantes de las parrillas eléctricas.
- Tiempo de residencia – Un adecuado tiempo de residencia es esencial para una buena separación de hidrocarburo – agua. Crudos pesados requieren mayor tiempo de residencia debido a que la diferencia de densidades entre el crudo y el agua es más reducida. Para crudos de baja gravedad, el tiempo de residencia requerido es de 2 horas. La selección de rompedores de emulsión tiene un efecto significativo en el arrastre de crudo en el agua debido a un bajo tiempo de residencia.
- Calidad y flujo de agua de lavado – Calidad de agua variable, particularmente en el pH puede afectar el desalado y el arrastre de agua y amoníaco con el crudo desalado. Una cantidad suficiente de agua debe ser agregada para asegurar una buena coalescencia del agua y el crudo.

La fuente de agua de lavado es gobernada de acuerdo a las necesidades de la refinería, requerimientos ambientales y posibilidad de la reutilización del agua. El volumen de agua de lavado puede variar entre 3% a 10%, generalmente se usa alrededor de 5% basado en la carga total de crudo. Menores valores de agua de lavado (por debajo de 3%) reducen la velocidad de coalescencia y frecuentemente

dificulta la remoción del agua. Un bajo volumen de agua de lavado junto con una alta energía de mezcla puede generar una emulsión estable difícil de remover.

Para que el agua de lavado sea efectiva en la remoción de las sales e impurezas del crudo, se debe tener un buen contacto con el crudo. El control de la mezcla es alcanzado por el uso de la válvula mezcladora la cual permite variar el grado de contacto agua / crudo. Una alta caída de presión (ΔP) a través de la válvula de mezcla, permite una gran energía de mezcla. Sin embargo, si el ΔP es excesivo, una fuerte emulsión puede formarse que es muy difícil de remover. Una pobre separación incrementa el BS&W arrastrado con el crudo desalado y una alto arrastre de crudo con la salmuera efluente. Si el ΔP es muy bajo, el contacto agua / crudo es insuficiente para una buena eficiencia de la desaladora. Generalmente la energía de mezcla se encuentra entre los 10 – 20psig. Para estar seguros del óptimo valor seleccionado de energía de mezcla, se necesitan pruebas de campo. Muchas variables gobiernan la elección de la energía de mezcla, estas deben ser estudiadas antes de iniciar la prueba.

Para minimizar el ensuciamiento en el tren de precalentamiento de crudo por la deposición de sales, es importante la inyección de agua de lavado después de la bomba de carga. Esta agua es llamada “agua primaria”.

Otra variable importante para un buen desalado es el control de pH en el agua de lavado. Los desaladores químicos son mas eficientes a valores altos de pH, 8.0 – 9.5. Mientras que los desaladores electrostáticos funcionan mucho mejor entre 5.5 – 7.0 de pH. Bajos pHs resultan en una excesiva corrosión mientras que altos pHs permiten que el amoníaco salga con el crudo desalado. Un pH excesivamente alto puede ayudar a la formación de una emulsión estable. Cuando se requiere control de pH, este se efectúa mediante la inyección de ácido sulfúrico o soda cáustica colocados en un punto que asegure una buena mezcla. El uso de soda o ácido gastado no es adecuado debido a un aumento del potencial de ensuciamiento.

- Mezcla del agua de lavado – Para asegurar que el agua agregada es dispersada bien para estar en contacto con los contaminantes en el crudo, se requiere controlar la energía de mezcla. Esto es generalmente efectuado con ayuda de una válvula de mezcla ajustable mediante caída de presión. La ubicación de la inyección de agua de lavado puede variar, normalmente en un o más lugares entre la bomba de carga de crudo y la desaladora. No se recomienda la inyección de agua de lavado en la succión de la bomba de carga debido a que la energía de mezcla no puede ser controlada. La sobre-mezcla no permite una adecuada coalescencia.

- Productos Químicos – La aplicación es muy importante en la operación de los desaladores. Los productos químicos cuando son apropiadamente aplicados, no sólo facilitan la velocidad de separación, favorecen a menores tiempos de residencia, mejoran la remoción de los sólidos, minimizan el arrastre de crudo con la salmuera, y reducen la banda de emulsión a niveles manejables. Estos productos químicos pueden ser rompedores de emulsión o agentes humectantes. Pueden ser solubles en hidrocarburos, solubles en agua o dispersables en agua / crudo y tienen diferentes cadenas químicas. Sin embargo, todos ellos tienen una función principal, mejorar la separación de las impurezas en el crudo. Los productos químicos son surfactantes los cuales migran a la interfase agua / crudo para romper la película estabilizada alrededor de las gotas de agua y permiten que estas se junten y coalescan.

Las dosificaciones de los productos químicos varían dependiendo del tipo de crudo, equipos y parámetros de operación. Están generalmente en el rango de 3ppmv a 25ppmv. Muchos métodos de prueba están disponibles para la selección de los productos químicos basados en aspectos como costo y rendimiento.

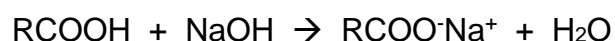
Para que el producto químico trabaje en forma efectiva, este debe estar bien dispersado antes que el crudo entre al recipiente desalador. Los del tipo solubles o dispersables en hidrocarburos son normalmente inyectados en la succión de la bomba de carga o aguas arriba de la inyección del agua de lavado. Los químicos solubles o dispersables en agua son inyectados con el agua de lavado, en la succión de la bomba de agua de lavado.

Con un desalador se consigue reducir la cantidad de sales en el crudo a menos de 1ptb.

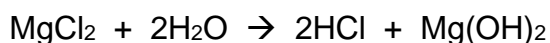
6.3 Inyección de soda cáustica

Luego de desalar el crudo, para reducir la cantidad futura de HCl generado desde las sales que pasan a través de la desaladora, al crudo desalado se le agrega soda cáustica diluida (NaOH). La soda convierte el HCl a una forma más estable "NaCl".

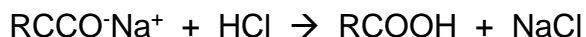
El mecanismo propuesto y más aceptable de estas reacciones es la neutralización de los ácidos nafténicos a naftenato de sodio como primera etapa.



Las sales de cloruro de calcio y magnesio son hidrolizadas en fase vapor a para formar HCl.



El HCl (ácido fuerte) desplaza al ión ácido débil del naftenato de sodio



Los beneficios del uso de soda son el mejor control de la corrosión en los sistemas de tope de las unidades de destilación y la reducción del consumo de neutralizantes para el control de pH.

Los problemas potenciales asociados con la inyección de soda cáustica son:

- Incremento del ensuciamiento y formación de coque en el horno, debido a que la soda y los productos de la reacción son insolubles en el crudo y causan ensuciamiento en los intercambiadores de calor más calientes. La soda sin reaccionar también promueve la formación de coque en el horno de la unidad de destilación.
- Incremento del carbón y espuma en la columna de destilación, ya que la soda y los productos de reacción pueden promover la formación de espuma en las columnas de destilación atmosférica y de vacío. Estas especies también pueden causar problemas de espuma en las unidades de coquificación retardada.
- Fragilidad o cracking cáustico, la soda sin reaccionar pueden generar problemas de fragilidad cáustica en los equipos de acero al carbono sometidos a altas temperaturas.
- Incremento de los niveles de sodio en las corrientes de residuales, el sodio es un contaminante indeseable en las corrientes de residuales. Los combustibles industriales en algunos países son castigados debido a un alto contenido de sodio. El sodio es también un veneno para el catalizador de FCC.

Muchas refinerías permiten el uso de soda cáustica hasta un límite máximo encontrado de acuerdo a la experiencia de planta. Este valor puede variar desde 0.5ptb hasta 5.0ptb, dependiendo de la experiencia de la planta y conocimientos acerca del uso de la soda.

Otra común y razonable manera de controlar la inyección de soda es por el contenido de cloruros medidos en el acumulador de la unidad de destilación primaria. En este método, la dosis de soda es mantenida lo suficiente como para manejar los niveles de cloruros a un valor objetivo. Este valor objetivo común se encuentra entre 20ppm – 30ppm.

Usar soluciones de soda diluida permite controlar la posibilidad que soda concentrada pueda dañar los equipos calientes, las soluciones comúnmente recomendadas son de 3 – 5°Bé.

Una forma de reducir los problemas asociados con la inyección de soda es asegurar una buena mezcla de la solución acuosa de soda y el crudo lo cual se consigue de diferentes formas:

- Boquillas de inyección, permiten una buena dispersión de la soda con el crudo. Debe seleccionarse una aleación que sea resistente a soluciones de soda cáustica, generalmente se usa Monel. Esta boquilla debe colocarse a la mitad de la sección transversal de la línea de transferencia de crudo.
- Punto de inyección, normalmente se busca la inyección en la succión de la bomba o cerca de un cambio de dirección para asegurar una correcta mezcla.

6.4 Materiales de construcción

La mayoría de los equipos en las unidades de destilación son hechas de acero al carbono aún si se procesan crudos “dulces” o ácidos”. El término ácido está referido al contenido de H₂S liberado del crudo, pero es frecuentemente aplicado a crudos de acuerdo al contenido de azufre; con menos de 0.5%wt es llamado “dulce” o más de 1.0% es llamado ácido. En los sistemas de tope, la formación y condensación de ácidos ocurre por debajo de los 120°C y frecuentemente se necesita el uso de uno o más materiales de aleaciones superiores al acero al carbono.

La columna principal está comúnmente más protegida que la pre flash⁸ debido a que alrededor de los 690°F (365°C), el crudo no sólo está caliente sino que tiene gran cantidad de HCl y H₂S. El tope de la columna tiene un lining⁹ de UNS 04400 para proteger contra la corrosión por HCl. Aún cuando la temperatura en el tope puede estar cercana al punto de rocío del agua, la adición del reflujo “frío” puede causar condensación localizada y condiciones extremadamente corrosivas para el acero al carbono.

Generalmente, los 2/3 a 3/4 hacia abajo del tope tienen un lining de 12% cromo que protege contra la corrosión adicionalmente debido al azufre.

En el área de ingreso de la carga, o zona flash, se coloca acero inoxidable el tipo 316, sobretodo en plantas que procesan crudos con alto contenido de ácidos nafténicos.

La NACE, proporciona una tabla de evaluación de las velocidades de corrosión permitidas en refinerías (Véase Tabla VI, página 46).

⁸ Pre-flash, refierase a columna de separación preliminar del crudo pre calentado antes de su ingreso al horno. Con la finalidad de retirar los hidrocarburos volátiles aliviando el trabajo del horno.

⁹ Lining, cubierta de metal de mayor resistencia a la corrosión



Figura 20: Corrosión encontrada en el plato superior de la columna de destilación

Tabla VI: Guía para evaluación de velocidades de corrosión

MPY ¹⁰	Descripción y Definición
0 – 10	Insignificante velocidad de corrosión – Los materiales no deberían sufrir un significativo cambio dimensional durante el tiempo de servicio.
10 – 20	Baja velocidad de corrosión – Los materiales expuestos a esta velocidad de corrosión deben ser normalmente especificados entre 1/16" – 1/8" de tolerancia contra la corrosión para una adecuada vida útil del equipo; este rango de corrosión debe ser el máximo permitido en los equipos de refinería.
20 – 50	Mediana velocidad de corrosión – Los materiales sometidos a estas velocidades de corrosión deben tener tolerancias de 1/4" o más cuando los mantenimientos sean frecuentes y/o una baja confianza es aceptable.
> 50	Alta velocidad de corrosión – Los materiales expuestos a estas velocidades de corrosión requieren una excesiva tolerancia para permitir un trabajo aceptable. Generalmente estas velocidades de corrosión no son permitidas en refinerías en forma sostenida.

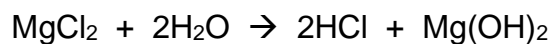
¹⁰ Velocidad de Corrosión expresada en pérdida de material en milésimos de pulgada por año.

6.5 PRODUCTOS QUIMICOS

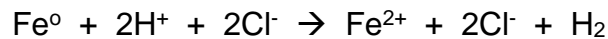
Las medidas de control citadas anteriormente no son suficientes para un adecuado control de la corrosión; sin el uso de productos químicos las velocidades de corrosión en los sistemas de tope pueden llegar a superar los 100MPY.

6.5.1 Amina Neutralizantes

Las impurezas en la carga de crudo contribuyen a la formación de ácidos, los cuales son destilados en los sistemas de tope de las Unidades de Destilación. Por ejemplo, la hidrólisis del cloruro de magnesio del crudo al ser calentado genera HCl de acuerdo con la siguiente reacción:



La corrosión ocurre como resultado de la oxidación de la base metálica por el ácido en presencia de agua.



La velocidad de la corrosión anterior es una función del pH. Este pH es más bajo (y la velocidad de corrosión mas alta) en el punto de rocío del agua. Un perfil del pH en los sistemas de tope se muestra en la figura 21.

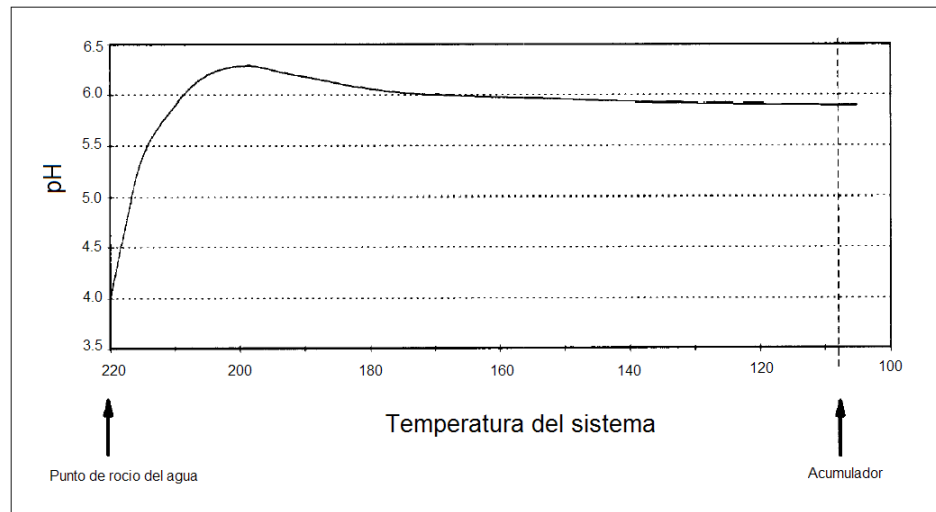


Figura 21: Perfil de pH en los Sistemas de Tope

Las aminas orgánicas son aplicadas para elevar el pH de la fase acuosa de los sistemas de tope. La cantidad de amina empleada en los sistemas, en muchos casos, es controlada por la medida del pH en el acumulador. Aunque suena poco sensato, se aplican las aminas neutralizantes para el control de la corrosión cerca del punto de rocío y sin embargo; no se puede medir el pH en este punto, lo cual representa una fuerte debilidad.

Para el control de la corrosión ácida en el punto de rocío, el pH en el acumulador es mantenido a niveles más altos que los necesarios. Alto pH necesita un mayor consumo de neutralizante, sin embargo; estos altos consumos de amina introducen otros problemas: reacción de las aminas con el HCl en fase vapor. Los productos de la reacción son sales hidroclicóricas de amina de alta corrosividad.

La reacción entre el ácido HCl y la base (amoniaco o amina) para formar las sales dependen de la concentración de estos dos reactantes en la fase vapor y de la temperatura del sistema. Una reacción típica entre el ácido y la base es la siguiente:



Se debe tener en cuenta que las sales formadas pueden existir en estado sólido o semi sólido dependiendo de la sal y de las condiciones del sistema. Una vez formada, la sal puede depositarse desde la fase vapor en la superficie de los equipos. Si la formación de la sal ocurre después del punto de rocío, la sal puede disolverse en el agua, presentando un mínimo riesgo de corrosión. Si por otro lado, la deposición ocurre antes del punto de rocío, un problema muy serio de corrosión puede ocurrir en el sistema. El resultado de la corrosión es función de muchas características de la sal. Primero, las teorías ácido – base indican que las sales de los ácidos fuertes y las bases débiles son ácido débiles. Segundo, estas sales son higroscópicas y pueden absorber la humedad desde el vapor de agua aún en ausencia de agua condensada. Esta agua absorbida provee el electrolito necesario para la oxidación ácida de la superficie metálica. Tercero, el factor clave es que los inhibidores de corrosión son incapaces de penetrar los depósitos de sales e interactuar con la superficie metálica. La combinación de estos factores expone a los metales con depósitos a severas velocidades de corrosión resultando en una corta vida del equipo.

Para proporcionar un efectivo programa de control de la corrosión, los niveles de pH adecuados deben ser mantenidos para evitar la deposición de sales corrosivas. La figura 22 ilustra una serie de reacciones que tienen lugar en los sistemas de tope. Ambos el pH y la deposición de sales gobiernan estas reacciones. Para simplicidad, sólo las reacciones que involucran el HCl y las aminas son mostradas, pero hay otras muchas especies presentes en los sistemas de tope (ejemplo, óxidos de azufre, sulfuros, amoniaco, ácidos carboxílicos) los cuales tienen reacciones análogas a las mostradas. Todas estas especies tienen un impacto en la corrosividad del sistema.

Dos pasos de las reacciones son de vital importancia para el control de la corrosión. Las reacciones de disociación y protonación dictan el pH de la fase acuosa. Igualmente, las reacciones de deposición/sublimación de sales dictan la tendencia a la formación de las sales. (Véase la figura 22). La determinación del pH involucra la simultánea solución de las reacciones de equilibrio para todas las especies ionizables presentes. Similarmente, las reacciones de deposición / sublimación pueden ser resultas con la finalidad de determinar la tendencia a la formación de sales. Para resolver estas ecuaciones se requieren de los datos termodinámicos (ejemplo: ΔG , constantes de disociación).

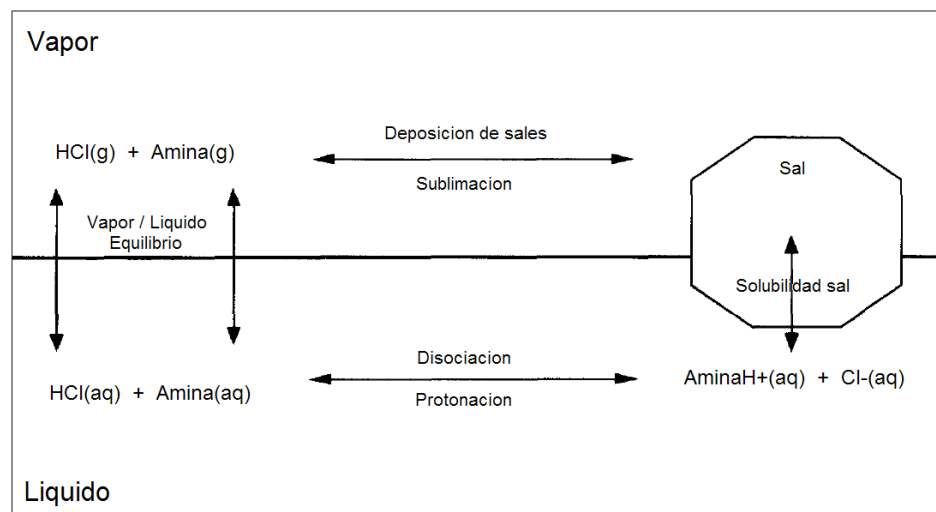


Figura 22: Reacciones termodinámicas

6.5.1.1 Estrategia de control del pH

Un apropiado control del pH es crítico para minimizar las reacciones de corrosión en fase acuosa en los sistemas de tope. El pH del acumulador debe ser lo suficiente para prevenir el ataque agresivo del ácido clorhídrico cerca del punto de rocío, pero no tan alto para prevenir las reacciones por exceso de bisulfuro que producen reacciones de corrosión a baja temperatura. La figura 23, muestra la velocidad de corrosión para el acero al carbono Vs. el pH en una simulación de laboratorio que contiene cloruro de amonio y H_2S . La corrosión general es minimizada por el control del pH en un rango específico. Para muchos crudos el rango específico se encuentra entre 5.5 – 7.0. Sistemas de tope ácidos son generalmente controlados por debajo de este rango para minimizar los problemas de corrosión por H_2S . Desde que la solubilidad de sulfuro de hierro se incrementa cuando el pH disminuye, manteniendo los valores de pH bajos,

en el rango no corrosivo ayuda a minimizar el problema.

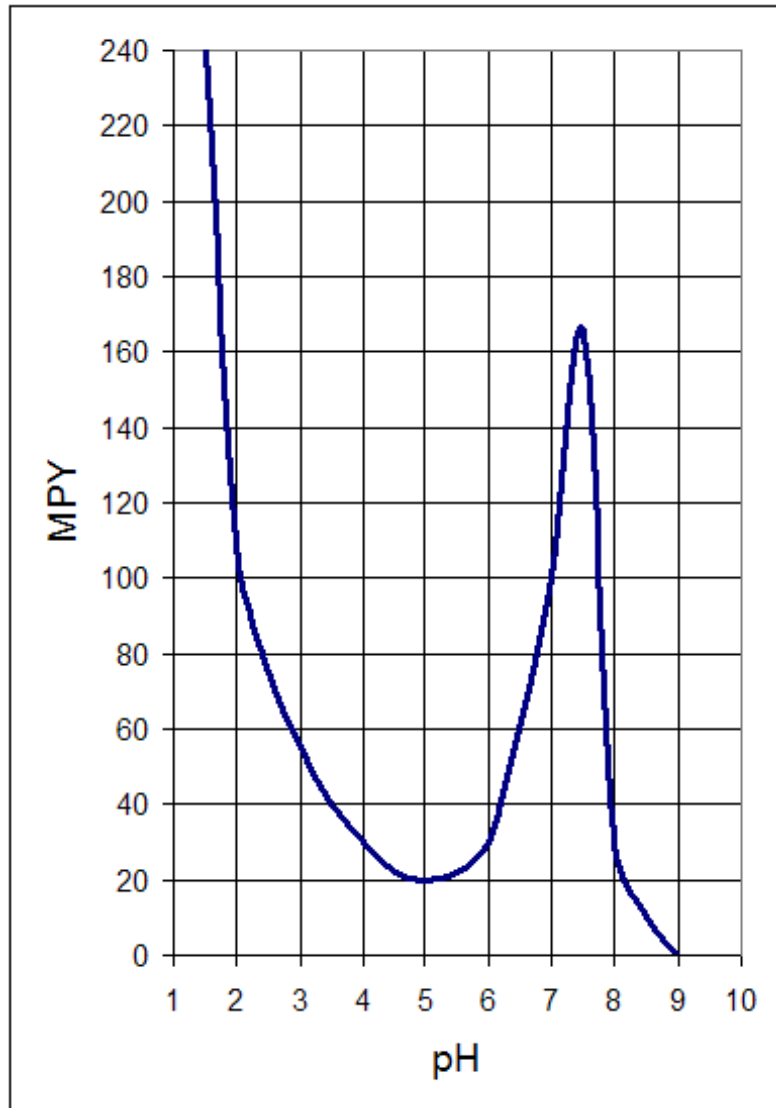


Figura 23: Velocidad de Corrosión Vs. pH para 5,000ppm de Solución de cloruro de amonio saturado con H₂S a 140°F (Sin inhibición)

El método tradicional de control de pH es para ajustar el neutralizante basado en el valor de pH objetivo en el acumulador. Este método sufre una limitación crítica. El pH en el punto de rocío del agua está sólo indirectamente relacionado al pH en el acumulador (Referirse a la figura 21, página 47). Es posible que, aún cuando el pH en el acumulador se encuentre en el rango aceptable (5.5 – 6.5), el valor del pH en el punto de rocío del se encuentre en un valor bajo totalmente inaceptable (Por ejemplo, menos de 4 de pH con inhibidor). Por lo tanto, los neutralizantes usados en campo deben ser apropiados para lograr un perfil

adecuado de pH en todo el sistema de tope. Específicamente, la mínima cantidad de neutralizante necesaria para obtener el valor de pH adecuado debe ser calculada en función de los niveles de cloruro y amoníaco en el acumulador.

Para dar un nivel aceptable tanto de amoníaco como de cloruros en el acumulador, la mínima cantidad de neutralizante es obtenida en el eje de las “y”. Este mínimo nivel de neutralizante produciría el valor de pH deseado en el punto de rocío del agua. (Véase la figura 24). Por ejemplo cuando el nivel de cloruros es de 15ppm y amoníaco es de 20ppm, el neutralizante necesario para mantener el pH objetivo es de 50 litros por día.

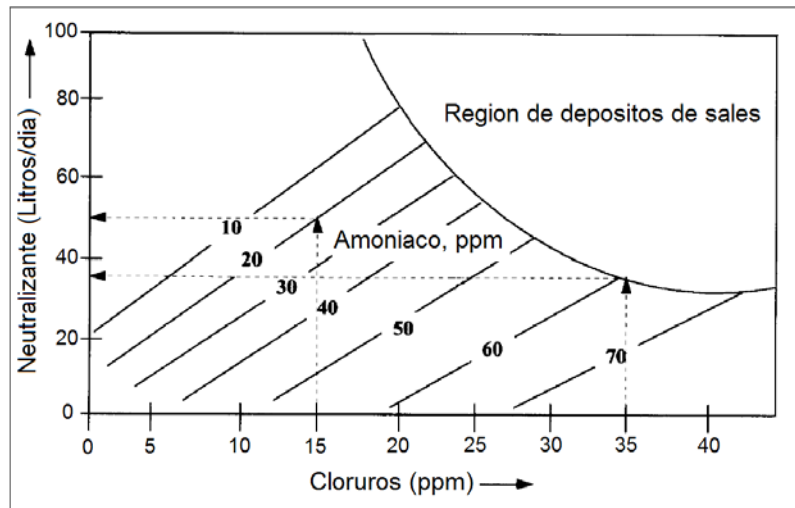


Figura 24: Nomograma de dosificación de neutralizante

Otro rasgo importante del nomograma de la figura 24, es la “Región de deposición de sales”. El límite de esta región representa el máximo de neutralizante para una concentración dada de cloruros. Por ejemplo para 35ppm de cloruros en la muestra, la máxima cantidad de neutralizante que puede ser aplicada sin formación de sales es de 35 litros por día. El uso de este nomograma proporciona un mejor control del pH evitando la formación de sales, garantizando la vida útil del equipo y la seguridad en la operación.

Las figuras 25 y 26 muestran el aspecto de un intercambiador de calor en el sistema de tope de la Unidad de Destilación atmosférica con ensuciamiento debido a sales de amina.



Figura 25: Intercambiador de calor con sales de amina neutralizante

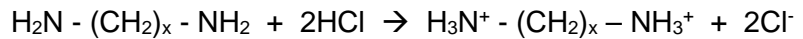
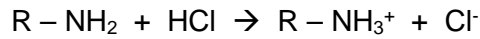


Figura 26: Intercambiador de calor con sales de amina neutralizante

6.5.1.2 Neutralizantes químicos empleados

Las reacciones químicas de los ácidos con las bases son a menudo los medios más económicos para disminuir la corrosión causada por estos materiales ácidos. El amoníaco ha sido usado por muchos años para corregir el pH de los condensados. Desde hace más de 30 años, los compuestos orgánicos básicos y sus mezclas han sido muy usados. Las aminas neutralizantes más comunes usadas son la morfolina, metoxipropilamina (MOPA) y la etilendiamina (EDA). Otras aminas tales como la trietilamina, etanolaminas, ciclohexilamina, ciclohexanodiaminas son también usadas en mucho menor grado.

La reacción de estas bases nitrogenadas con los ácidos (o iones hidrógeno) es rápida y no requiere la presencia de agua líquida. Cada nitrógeno en la molécula de amina reacciona con uno, y sólo un átomo de hidrógeno.



Esta estequiometría no puede ser mejorada en la amina usada por la ubicación en la cual el neutralizante es aplicado (en la línea de vapores, en la corriente de reflujo o en la alimentación). La eficiencia de la alimentación puede ser reducida, debido a un incorrecto punto de inyección o por una pobre atomización del neutralizante. Esto puede prevenirse con una adecuada distribución del neutralizante en la corriente de vapores.

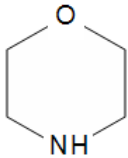
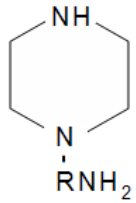
Etilendiamina	$H_2N - CH_2 - CH_2 - NH_2$
Morfolina	
Monoetanolamina	$OHCH_2 - CH_2 - NH_2$
3 Metoxipropilamina	$CH_3 - O - CH_2 - CH_2 - NH_2$
Dimetiletanolamina	$OHCH_2 - CH_2N \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$
Piperazina	

Figura 27: Neutralizantes comunes empleados.

La tabla VII, página 55, muestra las propiedades de los tres comunes tipos de aminas empleados así como del amoniaco y las propiedades de sus sales hidroclicricas.

El peso equivalente de la amina es importante desde el punto de vista econ6mico. Un bajo peso equivalente significa que mayor cantidad de 6cido clorh6drico (u otro 6cido) podr6a ser neutralizado por unidad de base de amina.

Los puntos de ebullici6n de las aminas comercialmente m6s comunes est6n en el rango de 240°F a 265°F.

El pK_b, es el logaritmo negativo de la constante de ionizaci6n, esta es una medida de la fuerza b6sica de la amina. Como se observa en la Tabla VII hay una diferencia mayor a 1000 de la fuerza b6sica de las aminas. El pK_b no tiene ning6n efecto en la eficiencia de la reacci6n de las aminas. Esto afecta la cantidad de neutralizante necesario para alcanzar un valor objetivo de pH cuando el sistema se encuentra amortiguado (sulfuro de hidr6geno o 6cido carb6nico se encuentran presentes en el sistema de tope) y el pH objetivo es de 6.0 o m6s.

En general las sales hidroclicricas de las aminas son bastante similares. Todas ellas son solubles en agua (en varios grados), insolubles en hidrocarburos y, con excepci6n de las sales hidroclicricas de la MOPA, tienen alto punto de fusi6n o descomposici6n.

Las sales de MOPA tienen un punto de fusi6n similar que el punto de ebullici6n del agua a la presi6n atmosf6rica. Muchos consideran que el hecho que se tenga bajo punto de fusi6n significa que la sal ser6 un l6quido a las condiciones del tope, por lo tanto no causar6 ensuciamiento con s6lidos en los equipos de tope cercanos al punto de roc6o del agua. Esto es muy cierto, y cuando se usa cuidadosamente, la MOPA protege contra la corrosi6n bajo dep6sitos generada por la condensaci6n flash (condensaci6n del l6quidos cuando entra en contacto con una superficie o corriente fr6a – zona de reflujos).

Tabla VII: Propiedades del amoníaco, aminas neutralizantes y sus sales hidroclicóricas.

Propiedades	Amoníaco	Morfolina	MOPA	EDA
Bases Libres				
Peso Molecular	17	87	89	60
Peso Equivalente	17	87	89	30
pKb ₁	4.7	5.7	3.9	3.3
pKb ₂	-	-	-	6.4
Punto de ebul. °F	-28	263	240	242
Sales de HCl				
Pto. de fusión °F	> 600	345	212	>550
Solubilidad en agua				
75°F, w/w	20	60	50	40
200°F, w/w	40	+80	+80	+80
Solubilidad en HC	Nula	Nula	Nula	Nula

Sin embargo; por un lado es verdad que las sales de MOPA pura a estas temperaturas son líquidas, pero por otro lado estas sales son fácilmente adsorbidas en los depósitos de corrosión por lo que pierden movilidad. Las sales son tan fuertemente adsorbidas en los depósitos que se pueden encontrar aún después del vaporizado de los equipos. También estas sales líquidas son muy corrosivas aún más que los sólidos porque estos mojan la superficie mejor que los sólidos mismos. Las sales líquidas pueden mojar y atrapar o ser atrapadas por los productos o subproductos de corrosión y contribuyen a la corrosión bajo depósitos. En adición, las sales líquidas por si mismas pueden acumularse en las áreas de estancación, baja turbulencia, etc.

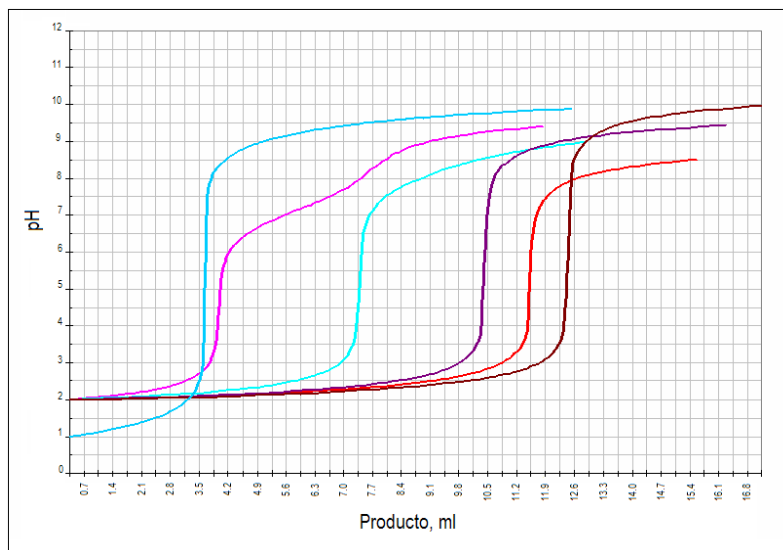


Figura 28: Número de neutralización de diferentes aminas comúnmente empeladas.

6.5.1.3 Criterios de selección de las aminas neutralizantes

Los factores importantes para considerar son los siguientes:

- Económicos
- pH objetivo en el acumulador
- Perfil de pH durante la condensación
- Cantidad de agua en el sistema
- Relación de distribución vapor – líquido de la amina
- Metalurgia del sistema y condiciones de operación
- Solubilidad de las sales en el agua
- Punto de fusión de las sales

Los factores menos importantes son:

- Volatilidad de las sales
- Fuerza básica de la amina
- Acidos por neutralizar

Muchos de estos factores se interrelacionan y se consideran juntos.

La selección del valor objetivo de pH tiene un gran efecto en la economía de la neutralización. Si no hay ácidos débiles presentes, no hay esencialmente diferencia en la cantidad de neutralizante necesario para obtener valores de pH entre 5 a 7 (Véase la figura 28).

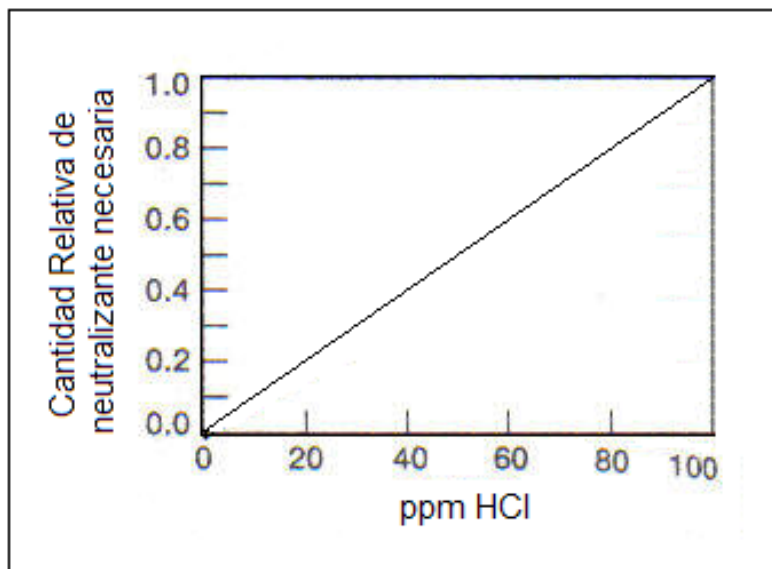


Figura 29: Efecto del HCl en el consumo de neutralizante.

La figura 29 muestra el efecto de la cantidad de HCl presente en la cantidad de amina neutralizante necesaria para obtener un pH de 6.0 (cantidad relativa de neutralizante empleado para neutralizar 100ppm de HCl). Cuando hay presencia de sulfuro de hidrógeno o dióxido de carbono, el efecto del objetivo de pH en el consumo de amina es muy importante (Véase Figura 30, página 58) a diferencia del caso anterior en la que no hay diferencia entre cualquiera de los neutralizantes para un rango de pH de 5.0 a 7.0, hay como 10 veces más consumo de neutralizante entre pH de 5 y 6 y otros 5 a 7 incrementos entre pH de 6 a 7. La figura 30, página 58 muestra este último efecto, hay un gran incremento en la cantidad relativa de neutralizante necesaria como función del pH y la cantidad de sulfuro de hidrógeno presente en el sistema (la cantidad de neutralizante es comparada con la cantidad necesaria para obtener un pH de 6.0 cuando hay presente 100ppm de H₂S). La razón de este incremento se debe a que cuando el pH se incrementa la presencia de gases ácidos del crudo al agua aumenta redistribuyéndose este gas ácido entre las fases. Además de ser económicamente poco viable, el pH en el acumulador aumenta a más de 7.0 con lo que la corrosión por bisulfuros es muy posible que aparezca.

El pH en el acumulador no es el mismo que el perfil de pH en el sistema de tope y varía con el tipo de neutralizante empleado. El pH en el área donde el agua y los gases primero llegan a condensar puede ser muchas unidades más abajo o más arriba que el pH en el acumulador. La relación de distribución

líquido – vapor del ácido y de las aminas neutralizantes son la razón de estas diferencias. Neutralizantes con alta razón de distribución¹¹ tal como el amoniaco por ejemplo, permanecen en fase vapor antes que condensar en el líquido caliente. Bajas relaciones, tales como el EDA y el HCl, puede originar que estos químicos prefieran la fase líquida, antes que la fase vapor.

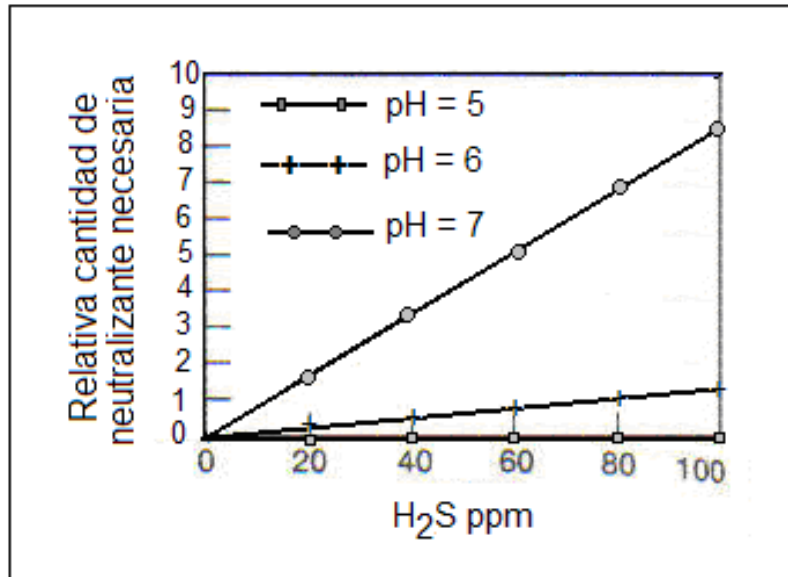


Figura 30: Efecto del H₂S en el consumo de neutralizante.

La figura 31, página 59; muestra la gran diferencia en el perfil de pH usando amoniaco y EDA cuando un sistema tiene 100ppm de ácido clorhídrico y 100ppm de H₂S. A pesar que el pH en el acumulador, cuando el agua llega a condensar al 100%, es igual a 6.0 para todos los casos, el pH en el área donde condensa la primera gota difiere hasta en 4.0 unidades. Si se usa solamente amoniaco, el rango de pH se encuentra entre 3.6 y 5.0 antes que el 50% del agua llegue a condensar. Esto puede resultar en un severo problema de corrosión si esta condición persiste por mucho tiempo.

¹¹ Razón de distribución es la relación de la cantidad de amina presente en estado vapor Vs. La cantidad de amina presente en estado líquido.

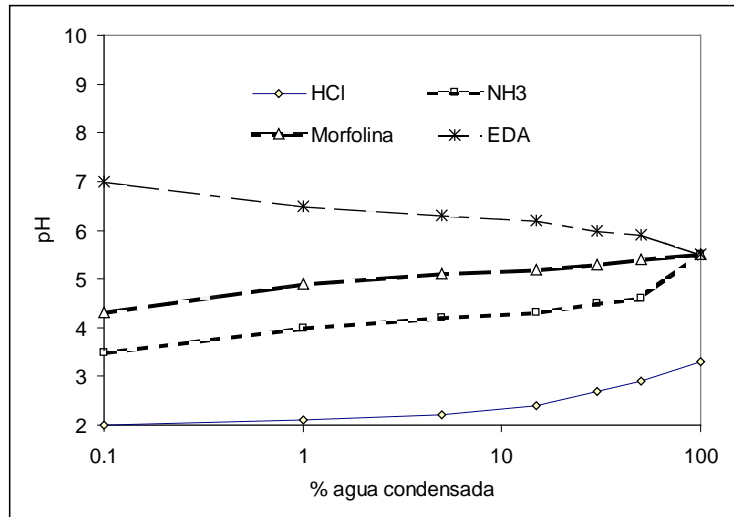


Figura 31: pH Vs. Porcentaje de agua condensada para 100ppm de HCl y 100ppm de H₂S

6.5.1.4 Puntos de inyección de las aminas neutralizantes

Los neutralizantes deben ser adicionados aguas arriba de los problemas de corrosión, que usualmente se encuentran en o cerca del punto de condensación del agua. Esta localización puede normalmente ser determinada observando los archivos dónde los problemas de fallas por corrosión han ocurrido, o por el cálculo del punto de rocío del agua de acuerdo a las pautas del anexo N°1.

En los topes muy calientes, es a veces posible inyectar los neutralizantes aguas debajo de los intercambiadores más calientes, pero aún delante del punto de rocío. Como se ha discutido arriba, la mayoría de los neutralizantes, en las condiciones correctas, pueden reaccionar con el HCl en la fase vapor para formar las sales corrosivas de cloruro de amina. La corrosividad de estas sales se incrementa con el aumento de la temperatura, así que prevenir su formación a altas temperaturas es una buena práctica.

Otra localización muy común de la inyección, es en el sistema de la corriente de agua de lavado del tope. Esta localización es recomendada si el agua de lavado está correctamente localizada delante del área con problemas de corrosión. Esta localización de la inyección es también preferida si el sistema del tope está sujeto a problemas de deposiciones de sales del neutralizante.

Los neutralizantes son ocasionalmente adicionados en las corrientes de reflujo del tope. Esto tiene merito técnico solamente en la columna atmosférica que opera con bajas temperaturas de cabeza (190-230°F). Esta localización es usada para neutralizar la formación de ácido clorhídrico en la torre por el condensado que se junta en los platos fríos de la torre. (Véase figura 20, página 43)

Aunque este punto de inyección puede ser usado exitosamente, debe ser hecho con cuidado para prevenir la deposición de sales del neutralizante y corrosión en la torre. Sólo se debe usar la inyección de neutralizante en una columna atmosférica cuando hay un buen control de los niveles de cloruros en el sistema a través de buenas prácticas de desalado y preferentemente uso de soda cáustica.

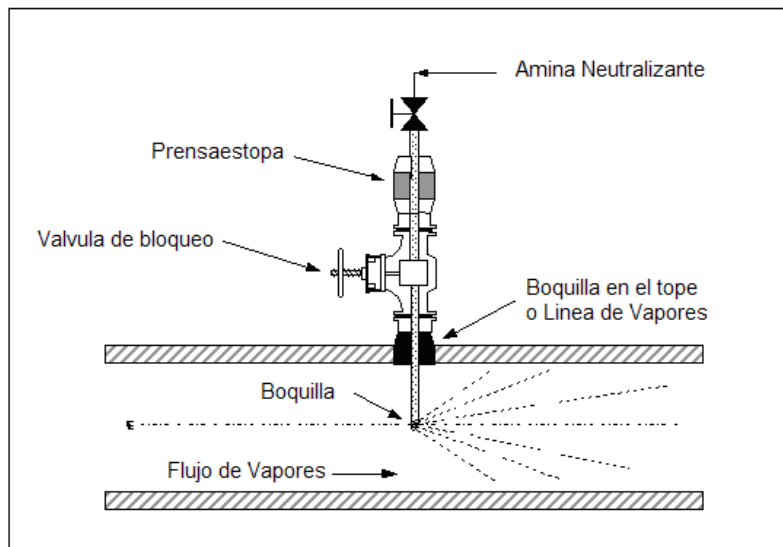


Figura 32: Sistema recomendado de alimentación de productos químicos para el control de corrosión en el tope

Las aminas neutralizantes pueden ser alimentadas muy bien en las líneas de vapor del tope siempre y cuando se usen boquillas de inyección de una aleación adecuada. Es recomendado que los neutralizantes sean alimentados aguas abajo del inhibidor fílmico, entonces los surfactantes del inhibidor ya estarán disponibles para dispersar cualquier sal del neutralizante y el ácido clorhídrico que se puedan formar.

Aún cuando esta práctica no es recomendada, algunas veces los neutralizantes son alimentados en la línea de diluyente junto al inhibidor fílmico. Esto es solamente

hecho si no se dispone de una bomba o punto para la inyección separada del neutralizante.

Las boquillas de inyección del neutralizante deben ser usadas para ayudar a atomizar las aminas en la línea de vapor del tope. Las boquillas deben ser construidas de una aleación resistente a la corrosión. Se recomienda la C-276 (Hastelloy) o alguna equivalente. El diseño de las boquillas es típicamente una pieza de tubo de paredes gruesas con un corte a 45° en la punta. Algunos diseños incluyen un corte diametral a lo largo del eje para ayudar a la fluidificación (Véase la figura 32, página 60).

6.5.1.5 Neutralizantes orgánicos Vs. amoníaco para el control del pH en el sistema de tope.

El amoníaco es la forma primaria de amina “inorgánica” a ser usada en el control del pH en el tope. Continúa siendo usado extensivamente, en ambas formas, la anhidrica y la acuosa. Esto tiene la ventaja considerable que es muy barato, por libra de ácido clorhídrico neutralizado, comparado con las aminas neutralizantes. El uso del amoníaco tiene también ciertas desventajas serias, las cuales son el ¿por qué? de que el uso de los neutralizantes orgánicos se haya vuelto bastante común desde sus iniciales aplicaciones en los primeros años de la década de 1960:

- El amoníaco anhidro puede ser muy dificultoso de aplicar. El amoníaco anhidro es almacenado bajo presión en forma líquida, pero no es bombeado sino alimentado en el sistema por presurización dentro del tanque de almacenamiento. Se adiciona energía en la forma de calentadores de vapor que vaporizan el amoníaco antes de que este pueda ser inyectado en el sistema. En climas fríos, el amoníaco gaseoso puede recondensar en la línea de alimentación, causando caídas de presión y provisión inconsistente del neutralizante al sistema.
- Control adecuado del pH dentro de un rango especificado puede resultar difícil. Ya que el amoníaco es un neutralizante muy fuerte, cambios relativamente pequeños en el flujo de alimentación pueden causar grandes cambios en el pH del acumulador. Medir el caudal de tan pequeña corriente puede ser también dificultoso.
- El cloruro amónico tiene una tendencia demostrada a crear depósitos de sales. El cloruro amónico tiene

un punto de fusión mayor de 600°F. Es también menos soluble en agua a temperaturas como las del punto de condensación, y menos higroscópico que las sales de la mayoría de las aminas orgánicas. Estas características han causado problemas de deposición de sales y de corrosión bajo depósito en muchos sistemas que usan amoníaco para la neutralización de ácidos. El amoníaco también puede causar estos problemas cuando está presente como contaminante.

- Actividad corrosiva del bisulfuro se incrementa. El amoníaco es muy reactivo con el H₂S. Cuando el amoníaco es usado para neutralización del sistema del tope, una alta concentración de bisulfuro amónico se disuelve en el condensado acuoso incrementando la velocidad de corrosión del bisulfuro en el sistema.
- Pobre control de los pHs del punto de condensación. Probablemente la contrariedad más grande del uso del amoníaco es que debido a su alta volatilidad (B.P. = -28°F), es un pobre neutralizador en el punto de condensación. Un estudio indica que mientras que en el tope el vapor de HCl está 100% disuelto en los primeros 20% de agua condensada, 0% del vapor de amoníaco se disuelve. El mismo estudio encontró que las aminas neutralizantes de bajo peso molecular pueden estar presentes en el condensado a niveles de 5 a 10 veces mayores que el amoníaco (Scherrer, Baumann and Jarno, NACE Corrosión 81, Paper No. 66). La experiencia en el campo ha confirmado que cuando se usa amoníaco como control de la actividad de corrosión en el punto de condensación, un correcto control es dificultoso.

6.5.2 Tecnología del agua de lavado

Los lavados de agua en el sistema del tope son un método efectivo para controlar la corrosión y deposición en el tope.

6.5.2.1 Objetivo de la inyección del agua de lavado.

- Dilución de los ácidos corrosivos y sales de ácidos en el condensado.
- Control de la deposición de las sales y productos de corrosión sobre las superficies calientes de los intercambiadores.



Figura 33: Cupón de corrosión instalado en el sistema de tope de una unidad de destilación primaria de base seca, sin agua de lavado.



Figura 34: Cupón de corrosión instalado en el sistema de tope de una unidad de destilación primaria de base seca, con agua de lavado.

- Control de la localización del punto de condensación. La corrosión en las unidades de crudo tiende a ser más agresiva donde ocurre el punto de condensación. Por inyectar agua en la corriente de vapor la refinería puede controlar la localización física del punto de condensación del agua. Esto hace más fácil controlar las condiciones del punto de condensación y permite la inyección del agente neutralizante directamente en esta área crítica del sistema del tope.

6.5.2.2 Cuando se usa el agua de lavado

No hay reglas específicas acerca de donde usar un lavado de agua en el sistema del tope. Pero hay algunas condiciones del proceso que pueden requerir una inyección de agua para proveer adecuado control de la corrosión del tope y la deposición de sólidos.

- Donde las velocidades de corrosión son altas y no pueden ser controladas con los inhibidores convencionales
- Donde las deposiciones de sales en el sistema del tope son un problema.

- Cuando el sistema del tope es “seco”, esto es cuando la proporción de agua en el total de condensado del tope es menor que 2-3% del volumen
- Cuando las cargas de cloruros son altas (niveles de cloruros >75ppm. en el agua del acumulador)
- Cuando las velocidades del vapor son bajas

6.5.2.3 Fuente de agua de lavado

La fuente del agua de lavado deben ser bajas en oxígeno disuelto (<20ppb.), libre de sólidos formadores de depósitos y baja en contenido de partículas de hierro. Las fuentes comunes del agua son:

- Agua de alimentación de calderas
- Condensado de vapor
- Agua del acumulador reciclada

El agua reciclada del acumulador es la fuente más común. Ésta es adecuada siempre y cuando el control del pH sea bueno y tenga bajo contenido de partículas de hierro. Suplementos de agua de alimentación para calderas o condensados deben ser considerados si los niveles de cloruros del tope son altos (>75ppm.). El agua fresca o potable es normalmente una mala elección para este propósito.

6.5.2.4 Diseño del sistema de agua de lavado

Muchos y diferentes intentos han sido tomados en el diseño del sistema de inyección de agua. Aquí están algunas guías básicas que han sido exitosas en el pasado:

- Localización de la Inyección
La inyección del agua de lavado debe ser aguas arriba de la localización del punto de condensación del agua. Los cálculos de punto de rocío y el perfil de las temperaturas del tope pueden ser usados para verificar donde está ocurriendo el punto de condensación del agua en el tope. Las inyecciones de agua deben también estar localizadas aguas abajo del punto de inyección del inhibidor soluble en hidrocarburos. La introducción de agua causará que los gases corrosivos del vapor se disuelvan en el condensado acuoso y el inhibidor necesita estar ya presente para proteger las superficies del metal de la corrosión.

El agua es normalmente inyectada en la línea de vapores del tope. El punto de inyección debe ser localizado en la sección vertical de la línea a una distancia de 3-5 diámetros del codo (Véase la figura 33). Inyectar agua en la sección vertical de la línea de vapores permite algún tiempo de contacto entre el hidrocarburo y el agua antes de que cualquier estratificación de fases pueda ocurrir.

En los topes con bancos paralelos de intercambiadores (y comúnmente cuando se usan aereofriadores) es algunas veces preferible inyectar agua en la entrada de cada intercambiador. Esto asegura que el agua esté dentro de cada intercambiador y facilite el flujo en cada uno de ellos para controlar el ensuciamiento.

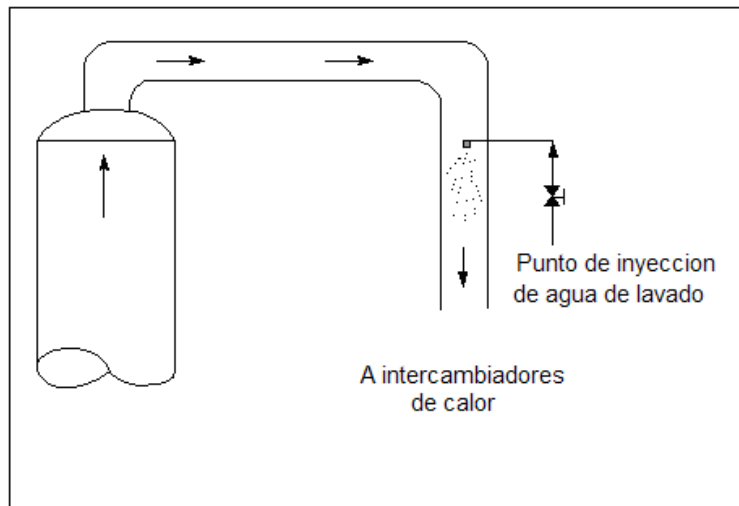


Figura 35: Localización recomendada del agua de lavado

- Boquillas de inyección
El uso de las boquillas de inyección apropiadas ayuda a incrementar la relación de volumen/radio de la gota del agua inyectada. Esto incrementa el área efectiva de contacto entre el agua y el vapor, incrementando la eficiencia del pulido de los gases ácidos y de las sales. Este efecto también ayuda a proveer un más rápido atemperado de los vapores calientes. El uso de boquillas de inyección también previene el choque directo del agua inyectada en la pared de la tubería directamente opuesta. Se prefieren el diseño sólido cónico de las boquillas de inyección. Las boquillas deben diseñarse apropiadamente según el tamaño, para proporcionar el modelo de rocío deseado del agua. Deben construirse las boquillas de una aleación

resistente a la corrosión (Hastelloy o Aleación 20) para prevenir la corrosión de la boquilla. El acero inoxidable no es aceptable debido al potencial de cracking por cloruros.

6.5.2.5 Volumen de agua de lavado requerido

El flujo ideal de agua de lavado es de 5% - 10% de la corriente de tope. Excesivo flujo de agua de lavado, sin embargo, puede originar una deficiente separación de agua en el acumulador de tope. Una pobre separación de agua puede resultar en retorno de agua a la torre a través del reflujo y generar problemas de corrosión tanto en la columna como en la línea de gases de tope. Con un apropiado diseño y un adecuado balance, el agua de lavado puede ser un importante aliado para el programa de control de la corrosión.

6.5.3 Inhibidores de corrosión – Aminas Filmicas

Inhibidores químicos formadores de película (film) son usados para ayudar en el control de la corrosión en prácticamente todas las unidades de destilación. Cuando se usan apropiadamente, estos compuestos son muy efectivos en controlar varios tipos de corrosión.

6.5.3.1 Química de los Inhibidores de corrosión.

Los inhibidores de corrosión son definidos como sustancias que pueden retardar la corrosión cuando son adicionados al ambiente corrosivo en pequeñas concentraciones.

Para entender el comportamiento de los inhibidores de corrosión en una situación compleja, el primer paso es entender el comportamiento en solución acuosa. Los inhibidores de corrosión orgánicos son agentes de superficie activos. Este tipo de inhibidores se adsorben en la superficie y por esos cambian sus propiedades interfaciales. La actividad de la superficie de los componentes de los inhibidores es causada por la naturaleza de la molécula. Estructuralmente, los inhibidores consisten de una cadena de hidrocarburos que son solubles en hidrocarburo (hidrofóbico) y una cabeza o grupo polar o iónico el cual es soluble en agua (hidrofílico). (Véase la figura 36, página 67). Aunque hay mucho inhibidores activos intermedios en el mercado, ellos se basan en los grupos genéricos mostrados en la figura 36 químicamente llamados imidazolona, amidas, amidoamidas y aminas.

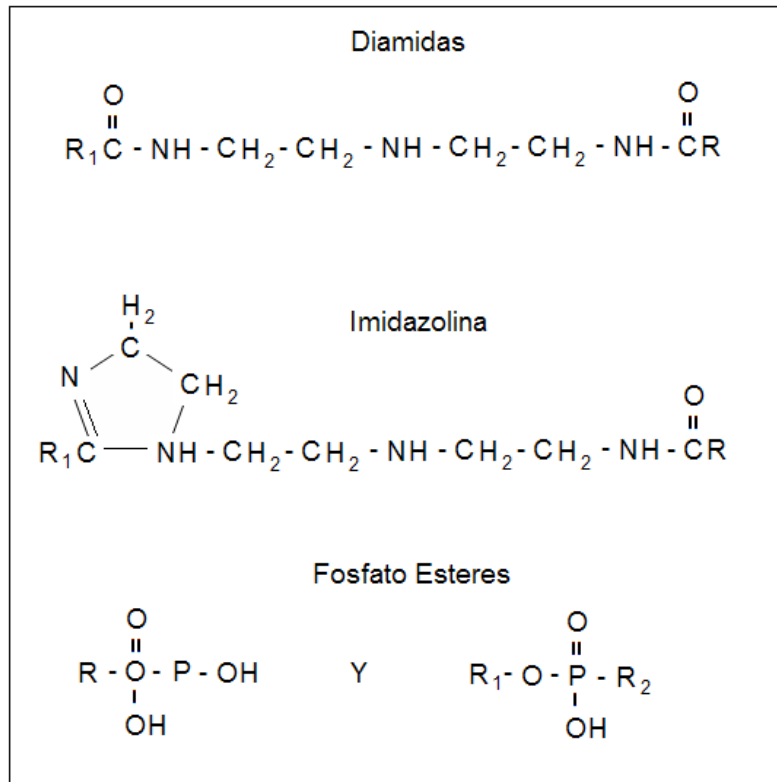


Figura 36: Grupos comunes de inhibidores de corrosión solubles en hidrocarburo

Algunos de los inhibidores tienen sólo propiedades activas sobre o debajo de ciertos valores de pH, valor en el cual liberan o aceptan protones. Las aminas solubles en aceite se deprotonan y llegan a ser catiónicas y solubles en agua a valores de pH menores de su pKa. Los inhibidores tipo aminas con carga permanente, tales como los amonios cuaternarios, permanecen solubles en el agua sobre todo el rango de pH. La longitud de la cadena de hidrocarburo típicamente es de 8 a 18 carbonos. El límite inferior es debido a que se requiere obtener un comportamiento tipo surfactante (superficie activa), mientras que el límite superior es seteadado de acuerdo a la solubilidad requerida. La introducción de dobles enlaces o moléculas aromáticas incrementan la solubilidad en agua y la surfactancia.

Las propiedades importantes de las moléculas de los inhibidores de corrosión, son:

- Tamaño y geometría
- Afinidad por los metales (pares de electrones libres, cadenas con electrones conjugados).
- Longitud del radical alquí
- Fuerza para ligar al sustrato metálico

- Grupo de átomos de la cabeza
- Estabilidad
- Habilidad para reaccionar con los productos de corrosión.

Los inhibidores solubles en agua de uso común son los que se muestran en la figura 37.

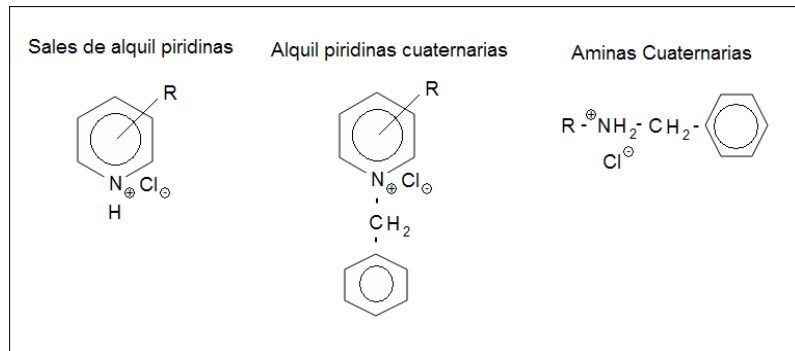


Figura 37: Principales grupos de inhibidores solubles en agua

6.5.3.2 Método de trabajo de los inhibidores de corrosión

La mayoría de la corrosión de las unidades de crudo procede por reacciones químicas cuya velocidad esta controlada por difusión. Los inhibidores químicos funcionan por adsorción sobre la película de los productos de corrosión depositados en la superficie del metal. Las moléculas del inhibidor hacen esta película más resistente al transporte de iones. De esta forma el inhibidor disminuye la velocidad de difusión de los iones desde y hacia la superficie metal, lo cual reduce la velocidad de corrosión en la superficie. La Figura 38, página 69, es una representación de la adsorción sobre la superficie del metal.

Las dos fuerzas principales que acompañan el proceso de adsorción son:

- Fuerzas hidrofóbicas: Fuerza de interacción entre las moléculas de agua que resulta en la repulsión de las cadenas alquílicas de la fase acuosa. Esta fuerza siempre está presente y favorece la adsorción.
- Fuerzas electrostáticas: La carga negativa de la superficie atrae la parte catiónica del inhibidor.

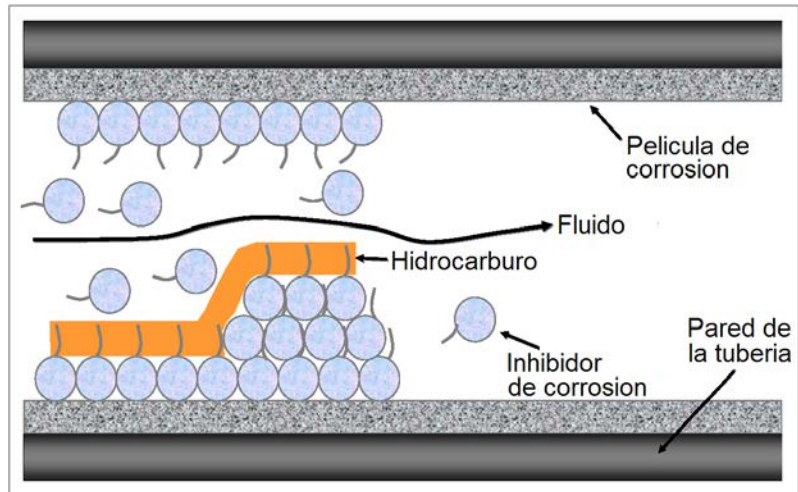


Figura 38: Adsorción del Inhibidor sobre la superficie del metal

La teoría de la inhibición de la corrosión por formación de película estaba basada en los estudios realizados a nivel de laboratorio. Estos estudios muestran que un cambio en el potencial de la corrosión debido a la adición del inhibidor es despreciable, por lo que se estima que el inhibidor actúe como bloqueo geométrico. Por consiguiente, una posible forma para disminuir la corrosión es el bloqueo de los sitios activos de la superficie metálica por adsorción de las moléculas de imidazolona (por ejemplo). Este proceso involucra la donación de un par de electrones presentes en el nitrógeno al hierro metálico. Con la disminución del potencial del circuito abierto, la corriente de corrosión decrece grandemente con el incremento de la concentración del inhibidor, luego la disminución de la corriente de corrosión está relacionada directamente a la disminución de la velocidad de corrosión.

Cuando no está presente el inhibidor, una película mixta de productos de corrosión con carbonatos y hierro se forma sobre la superficie metálica. Esta película no es protectora y al contacto con el agua proporciona sitios catiónicos de reacción y entonces la velocidad de corrosión general no disminuye. Por consiguiente la principal función de los inhibidores es bloquear estos sitios activos, así mismo la red geométrica formada sobre la superficie del metal mantiene los productos de corrosión y las especies electroquímicas activas son transportadas desde la superficie metálica al seno del fluido. La acumulación de hierro (Fe^{2+}) cerca de la superficie metálica debido a los problemas de difusión puede incrementar in situ la concentración y disminuir la solubilidad de los óxidos o carbonatos de hierro lo que disminuye el número de sitios activos.

6.5.3.3 Tecnología de la aplicación del inhibidor fílmico

El objetivo de los sistemas de inyección del inhibidor fílmico es dispersar el producto en la corriente de proceso así las moléculas del inhibidor pueden acceder a las superficies del metal que se está corroyendo. Ésta es una tarea desafiante debido a la naturaleza no volátil de los compuestos del inhibidor fílmico. Además, muchos inhibidores son corrosivos en su forma no diluida a temperaturas superiores a los 200°F. Los sistemas de inyección deben ser diseñados para prevenir el choque de la mezcla del inhibidor/diluyente sobre las paredes calientes de los inyectores o el mezclado de ésta aguas abajo del punto de inyección. Adicionar con seguridad y eficientemente el inhibidor normalmente requiere el uso de sistemas de corrientes diluyentes bien diseñadas y boquilla de inyección.

- Diseño del sistema diluyente
 - Las corrientes de hidrocarburos diluyentes deben ser usadas para diluir e introducir el inhibidor en la corriente caliente de los vapores de tope. (Véase la figura 39, página 71).
 - Fuente de la corriente diluyente
 - La fuente más común de la corriente diluyente es nafta del tope. En dos o tres equipos del sistema condensador del tope, la nafta más liviana debe ser usada. En corrientes muy calientes de vapores del tope (por ejemplo mayor de 325°F), kerosene u otro producto más liviano debe ser considerado. Ya que la corriente de dilución debe llevar al inhibidor hasta el tope de la columna de destilación, el hidrocarburo es sacado de la descarga de la bomba de reflujo, usualmente delante de la válvula controladora del reflujo. Una válvula de retención debe ser instalada en la línea de dilución para prevenir la entrada del inhibidor en la línea de reflujo si el punto de inyección del tope está atascado.
 - Cantidad de la corriente diluyente
 - El caudal de corriente diluyente debe ser seteado para proveer una dilución mínima de 30:1 de inhibidor. Otra regla práctica es simplemente proveer una corriente de dilución de 1-2gpm. Se recomienda la instalación de medidores de caudal en las corrientes de dilución.

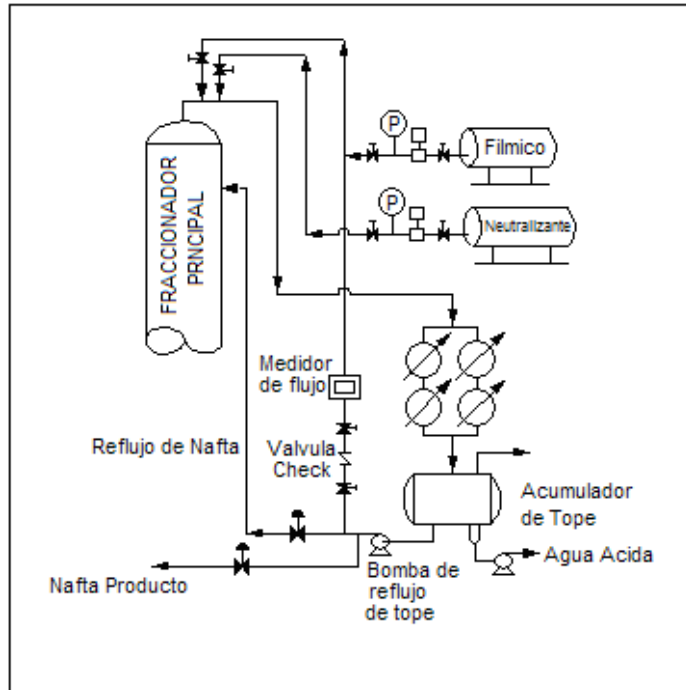


Figura 39: Sistema recomendado para la inyección de químicos en el sistema de tope

- **Boquillas de inyección**
 Las boquillas de inyección deben ser instaladas para dejar el inhibidor y al diluyente en la línea de vapores sobre la mitad del tubo de la línea. Boquillas de inyección retractiles pueden ser instaladas a través de un adaptador de compresión para proveer acceso libre aún en operación. Las boquillas de inyección deben ser localizadas en el tope de la sección horizontal de la línea. (Véase la figura 40, página 72).

Las boquillas de inyección deben ser construidas de una aleación resistente a la corrosión. C-276 (Hastelloy) o un equivalente es recomendado. El diseño de las boquillas es típicamente una pieza de tubo de paredes muy gruesas con un corte a 45° en la punta. Algunos diseños incluyen un corte sobre el canto del pico para ayudar a fluidificar el inhibidor desde el pico (véase la figura 32 – Página 60).

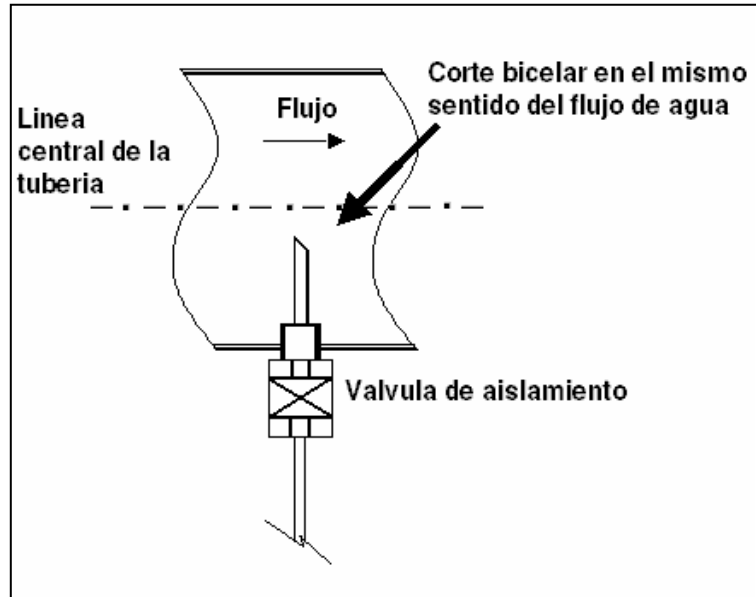


Figura 40: Boquilla de Inyección - Disposición

- Localización de la Inyección**
 Para asegurar distribución apropiada del inhibidor a través del sistema, es siempre necesario proveer puntos de inyección adicionales. Esto es comúnmente necesario donde múltiples bancos de intercambiadores (usualmente los aeroenfriadores) son alimentados por un gran distribuidor de vapor. La Figura 41, muestra ejemplos de las localizaciones típicas de inyecciones adicionales.

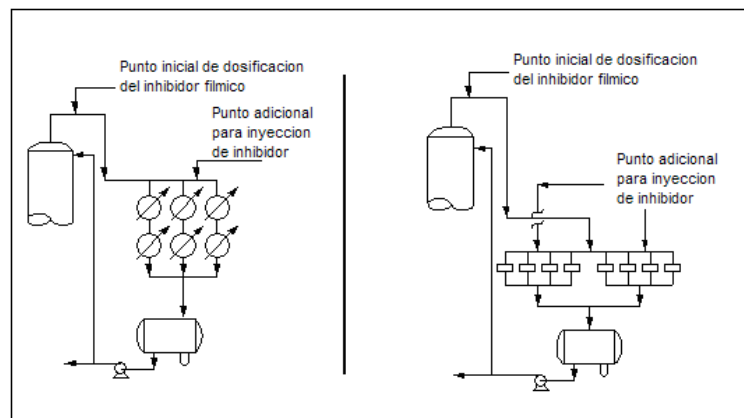


Figura 41: Ejemplos de ubicación de los sistemas de inyección

7. METODOLOGIA DE CONTROL Y MEDICION DE LA CORROSION PARA LOS SISTEMAS DE TOPE DE LAS UNIDADES DE DESTILACION

Hay diferentes métodos para evaluar la efectividad de los programas de control de la corrosión en las unidades de destilación, los más empleados son los siguientes:

7.1 Análisis de agua

El más importante parámetro de monitoreo para un buen control de la corrosión en los sistemas de tope de las Unidades de Destilación es el pH. El pH en el sistema puede cambiar desde un valor aceptable a un valor muy agresivo en sólo unos minutos, entonces el valor de pH en el sistema de tope debe ser medido tan frecuentemente como sea posible en la columna de destilación. En la columna de pre-flash y en la columna de vacío el pH generalmente no cambia en forma tan rápida. La confiabilidad en los equipos para monitoreo continuo de pH usados en Refinería es pobre, y por lo tanto muchas refinerías emplean el estilo de lecturas manuales. Aunque la medición del pH puede detectar un evento corrosivo y prevenir la extensión del daño, aún el mantenimiento del pH en un rango aceptable no siempre asegura un control del problema de corrosión.

La rutina de análisis del agua colectada del sistema de tope para metales puede ser de valor en algunos casos, particularmente cuando se usan en conjunto con otros métodos de medición. Hierro, cobre y zinc son generalmente medidos, pero esto depende de los materiales usados en el sistema de tope. Si no se usan aleaciones de bronce, cobre, níquel, o UNS04400, por ejemplo no tendría valor analizar las concentraciones de cobre, níquel o zinc. Mucha confianza ha tenido el análisis de hierro en el agua, y muchas veces los resultados son equivocados. Desde que la solubilidad del hierro es bastante dependiente del pH, la concentración del hierro en el agua colectada del tope no necesariamente es indicativo de la cantidad de hierro retirada en alguna parte corriente arriba donde el pH sea bajo. Si la única fuente de cobre o zinc en el sistema es debida a los materiales y si estos niveles se incrementan en el agua (particularmente el zinc), hay probabilidades de problemas de corrosión. Esto es muy frecuente en unidades de FCC y Coke.

El análisis de los cloruros en el agua colectada del tope es muy útil como parámetro de medida. Desde que la corrosión por baja temperatura (corrosión acuosa) esta relacionada con la cantidad de ácido clorhídrico y sales de cloruros, las lecturas de cloruros pueden

ayudar a confirmar cuando un evento de corrosión ocurre y que tan fuerte ha sido. Una medida regular de los cloruros puede ser usada para optimizar la inyección de soda cáustica o las mezclas de crudos lo cual disminuiría la corrosión.

Una medida que frecuentemente es pasada por alto y que puede ser útil para el control de la corrosión es la dureza. La dureza del agua condensada en el sistema de tope debe ser cero. Si se detecta dureza, esto generalmente significa que hay una fuga en el intercambiador de calor con agua en el tope. Si se emplea un reciclo de agua de lavado, una fuga del agua de enfriamiento, representa oxígeno disuelto en el agua que esta siendo reciclado. El oxígeno acelera la velocidad de corrosión. Adicionalmente, la dureza del agua puede precipitar cuando el agua es inyectada al sistema de tope, causando un severo ensuciamiento. Si se detecta dureza, es necesario hacer los ajustes necesarios para adecuar el programa de control de corrosión y efectuar el mantenimiento del equipo.

7.2 Análisis de hidrocarburos

Cuando se usan inhibidores formadores de película solubles en agua para el control de la corrosión, dependiendo de la formulación del inhibidor, es algunas veces posible hacer la prueba de residual de inhibidor, para detectar la dosis aplicada. Como se mencionó anteriormente, hay un continuo estado de adsorción/desorción el cual es afectado por el ambiente. Debe haber suficiente inhibidor presente para completar la película. Frecuentemente se trabaja con niveles de inhibidor de 3 – 5ppm. Sin embargo; para muchos inhibidores las pruebas disponibles de nitrógeno total no son específicas para cuantificar inhibidor residual.

7.3 Medidas de las velocidades de corrosión

7.3.1 Probetas de Resistencia Eléctrica

Las probetas de corrosión de resistencia eléctrica son muy usadas con éxito para una variedad de esquemas. Estos dispositivos miden los cambios en la sección transversal del elemento de prueba por medida de la resistencia eléctrica del flujo de corriente. Es necesario hacer una serie de lecturas por un período de tiempo para establecer una curva, la inclinación de la curva es el valor de la velocidad de corrosión. (Véase la figura 42, página 75)

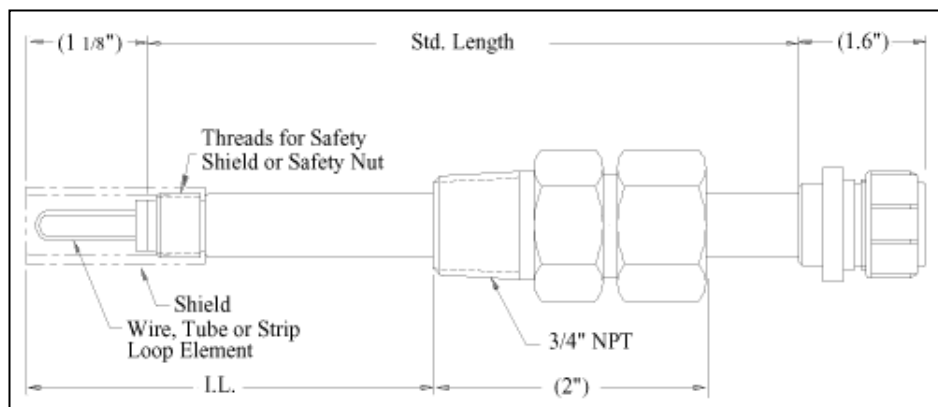


Figura 42: Esquema de una probeta de Resistencia eléctrica

Este dispositivo es usado con muy buenos resultados en muchas unidades. Sin embargo; como todos estos dispositivos semejantes, este sólo indica la medida de la corrosividad del fluido en el punto donde la probeta está instalada. No siempre es posible relacionar las lecturas de las probetas con las paredes de las tuberías o las superficies de condensación de los tubos. Estos dispositivos permiten una evaluación del programa de control de la corrosión cuando hay cambios en el ambiente a través del pH o la inyección del inhibidor. Ellos tienen la ventaja de ser leídos en línea. Estos dispositivos pueden ser retractiles, lo que permite ser reemplazados sin necesidad de parar la unidad. Las probetas de resistencia eléctrica son los equipos más comunes usados en refinerías.

La resistencia eléctrica es una técnica “on line” para monitorear la velocidad de corrosión de superficies metálicas. La técnica de ER mide el efecto electroquímico y mecánico tales como erosión o cavitación que pueden formar parte de los mecanismos de corrosión en un sistema.

Aunque es universalmente aplicable, el método ER es singularmente usado en ambientes corrosivos que tienen muy pocos electrolitos no continuos tales como vapores, gases, hidrocarburos húmedos, líquidos no acuosos. Algunos puntos típicos de aplicación son:

- Producción de crudo o gas.
- Corrientes de procesos de refinerías o plantas petroquímicas
- Sistemas de alimentación de agua
- Chimeneas de gases, entre otras aplicaciones industriales

Un monitor ER es un instrumento que se conecta a la probeta), este instrumento puede estar permanentemente instalado y ofrecer información continua, o puede ser un equipo portátil de obtención de datos periódicos. Las probetas son equipadas con

un elemento sensible de material similar a los equipos del proceso que se interesa monitorear.

7.3.1.1 Principio de Operación:

La resistencia eléctrica de un metal o aleación esta dada por la siguiente ecuación:

$$R = r \times \frac{L}{A}$$

Donde:

L = Longitud del elemento

A = Area transversal

r = Resistencia específica

La reducción (pérdida de metal) en la sección transversal del elemento es debido a la corrosión que estará acompañado de un incremento proporcional de la resistencia eléctrica del elemento.

La medida en la practica es alcanzada usando probetas de ER equipadas con un elemento que está “libre” del fluido corrosivo, y un elemento de “referencia” que está sellado en el cuerpo de la probeta. La medida de la relación del elemento expuesto y el elemento protegido. (Véase figura 43, página 77).

Como los cambios de temperatura afectan la resistencia del elemento protegido y el expuesto en igual forma, la relación de las medidas minimiza los efectos de la temperatura. En otras palabras un cambio en la lectura será atribuido únicamente a la pérdida del metal expuesto ya que la temperatura esta estabilizada.

Todas las probetas tienen incorporado un tercer elemento llamado “Check”. Debido a que el elemento de check se encuentra también aislado en el cuerpo de la probeta, la relación de su resistencia con el elemento de referencia debe permanecer sin cambios. Cualquier cambio significativo en esta relación indicaría una pérdida en la integridad de la probeta.

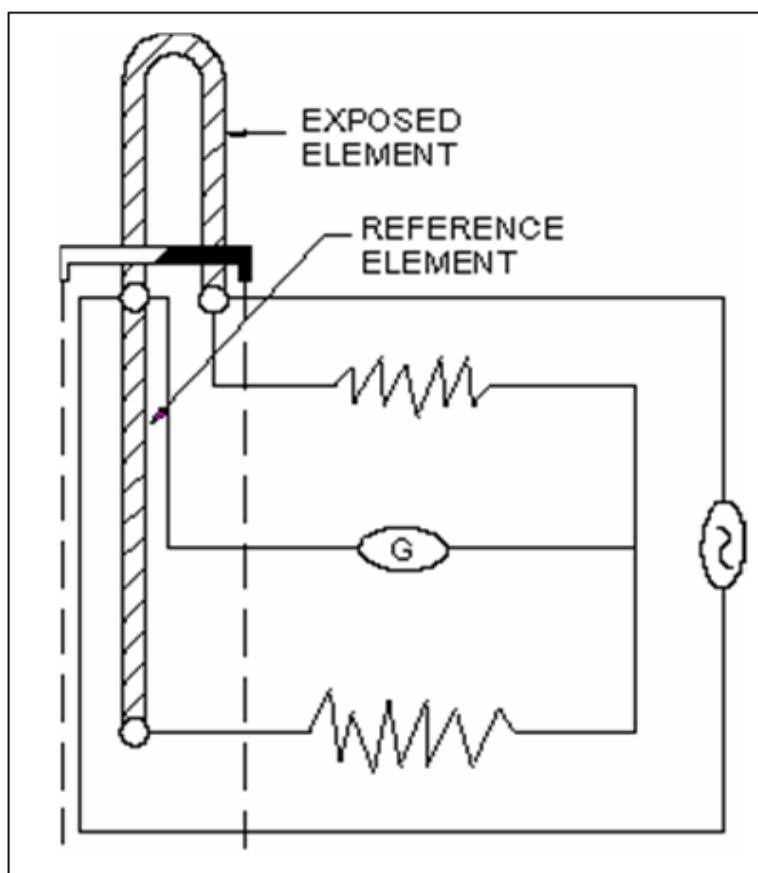


Figura 43: Disposición interna de las probetas de Resistencia Eléctrica

Las lecturas de las probetas en forma periódica permitirán elaborar una gráfica tal como se muestra en la figura 44, página 78.

Existen diferentes tipos de elementos disponibles, el más común es el tipo "WIRE LOOP". Este tipo de elemento es muy sensible y de baja susceptibilidad a los ruidos en el sistema, siendo una muy buena opción para el monitoreo de corrosión en el sistema de tope. Los tipo wire loop son generalmente sellados o vidriados lo cual es un medio que es químicamente inerte a muchos ambientes (incluidos los encontrados en el tope de las destiladoras) y soportan presión y temperatura.

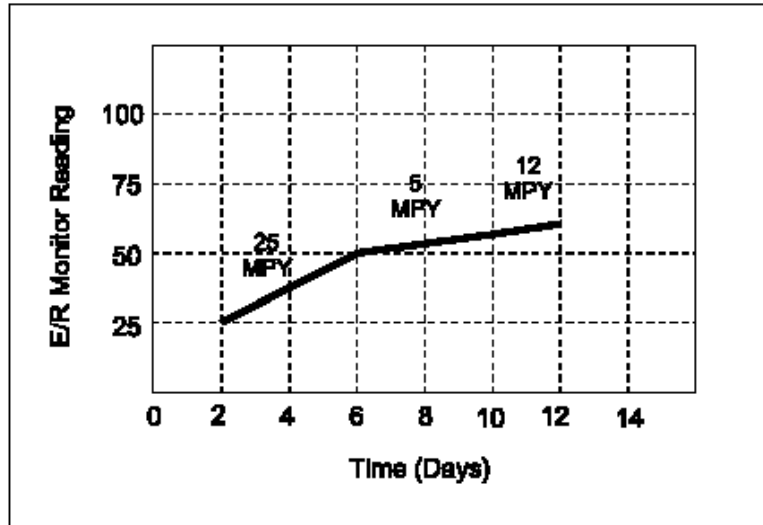


Figura 44: Evaluación de la velocidad de corrosión

7.3.1.2 Cálculo de la velocidad de corrosión:

Cuando se mide las probetas tipo ER, el instrumento produce una señal linealizada (S), que es proporcional a la pérdida total de metal del elemento expuesto (M). El verdadero valor numérico estaría en función del espesor y la geometría del elemento. Para el cálculo de la pérdida de metal (M), este factor de geometría y dimensiones son incorporados en el "MULPLIER" de la probeta mostrado en la placa de cada probeta, de tal manera que la pérdida de metal sería:

$$M = \frac{S \times P}{1000}$$

Ambos S y P son adimensionales. La pérdida de metal convencionalmente se expresa en mills (0.001 pulgadas), luego la velocidad de corrosión en unidades de MPY estaría dada por:

$$C = \frac{P \times 365 \times (S_1 - S_2)}{\Delta T \times 1000}$$

ΔT representa el lapso de tiempo entre las lecturas S1 y S2.

Desde que el tiempo de duración de la probeta y el tiempo de respuesta son directamente proporcionales, la selección del elemento es un compromiso entre la frecuencia de datos y la frecuencia de reemplazo de la probeta. La gráfica siguiente relaciona la velocidad de corrosión, la vida de la probeta y el tiempo de

respuesta para todos los elementos normalmente disponibles.

La Figura 45 muestra los principales dispositivos disponibles en el mercado para la selección del espesor del material.

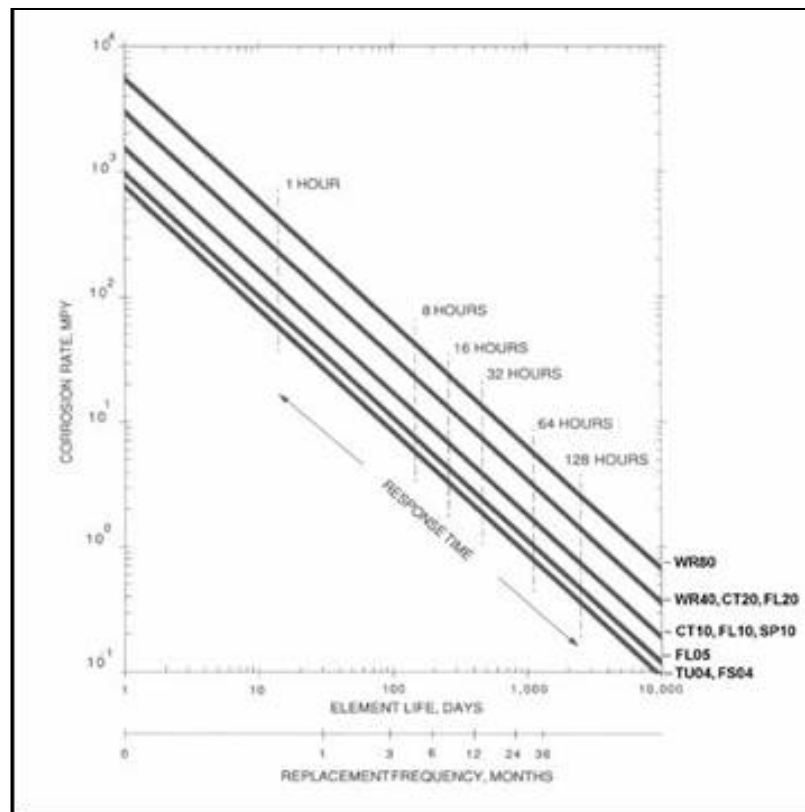


Figura 45: Tipos de dispositivos ER disponibles

7.3.1.3 INSTALACIÓN:

Se recomienda la instalación de las probetas en puntos de fácil acceso, es decir muy cerca de plataformas que permitan la lectura diaria de las velocidades de corrosión sin riesgos para el personal. (Véase Figura 46, página 80).

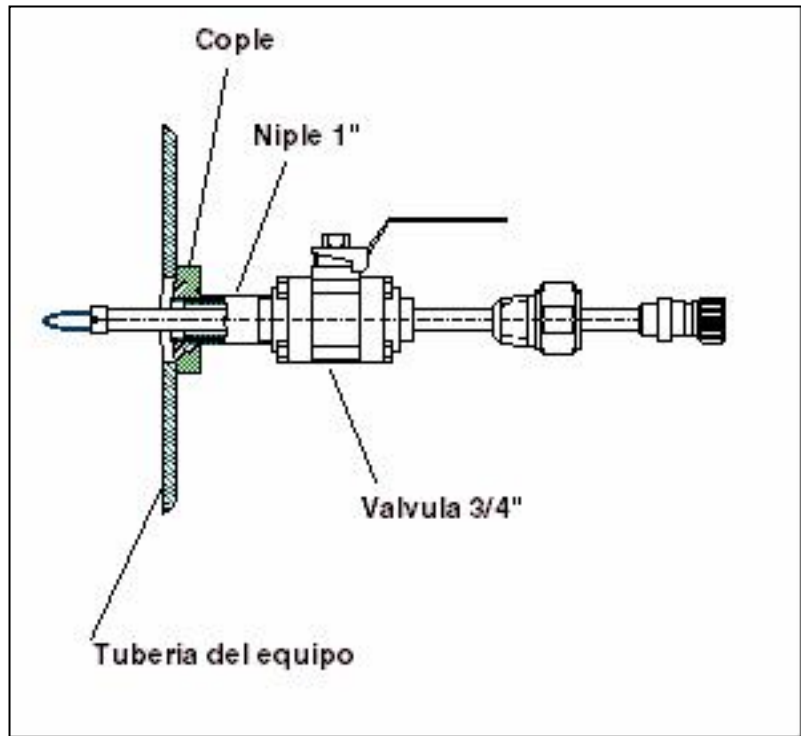


Figura 46: Esquema de Instalación

7.3.2 Cupones de corrosión

La evaluación mediante la pérdida de peso en los cupones de corrosión permite el cálculo en el área de la superficie inicial y el peso.

Ellos facilitan el examen visual así como también proporcionan el dato de velocidad de corrosión. La desventaja es que deben ser retirados para obtener la información y no representan la superficie de transferencia de calor. Son reemplazados en las corrientes con una frecuencia mínima de 20 días y son muy usados en las secciones calientes de las unidades de destilación.



Figura 47: Cupón de corrosión

8. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

- 8.1 El conocimiento de los mecanismos de corrosión es fundamental para un adecuado control de la corrosión en los sistemas de destilación de Refinerías.
- 8.2 Minimizar la concentración de los contaminantes que ingresan con la carga de crudo, vía tratamiento en tanques o tratamiento con desaladores. En este sentido, el desalado cumple un papel preponderante en el control de la corrosión por cloruros. El trabajo del desalador se puede complementar con el uso de soda cáustica, cuidando que la proporción no afecte la calidad de los residuales o la carga a los procesos complementarios.
- 8.3 De acuerdo al mecanismo de adsorción electroquímica de los inhibidores de corrosión formadores de película, el ión cloruro es un fuerte interferente, ya que compite por los sitios catiónicos del metal despojando al inhibidor. Un aumento en el contenido de cloruros aumenta la velocidad de corrosión aún cuando se mantengan el control del pH en el rango adecuado y la dosificación de productos químicos se encuentre dentro de los objetivos. Por lo tanto, es importante el adecuado control del contenido de cloruros vía un correcto desalado del crudo o tratamiento con soda cáustica.
- 8.4 El uso de agua de lavado, es importante para proporcionar el vehículo para la inyección de la amina neutralizante. Se recomienda hacer el cálculo de los volúmenes de agua de lavado necesarios en función a la solubilidad de las sales de amina posibles y considerando las limitaciones hidráulicas de las tuberías en el sistema de tope. La selección de la fuente de agua de lavado es importante para prevenir problemas de corrosión originados por el uso incorrecto.
- 8.5 La malversación de las aminas neutralizantes, es decir, las mezclas inadecuadas de neutralizante son muchas veces las causas de las fallas por corrosión. El tipo de amina neutralizante y el rate de uso son factores muy importantes para una correcta aplicación.
- 8.6 El rate de inyección de amina neutralizante esta gobernado por la presencia de sulfuro de hidrógeno y ácido carbónico que ejercen un efecto amortiguador, aumentando la cantidad de producto necesario para la modificación del pH. Por lo tanto es importante el monitoreo del H₂S disuelto en el agua del acumulador, con la finalidad de encontrar el rango técnico – económico mas adecuado para el control del pH. Por

otro lado, el consumo de neutralizante se afecta por la presencia de ácidos débiles.

- 8.7 La combinación de inhibidores filmicos solubles en agua y solubles en aceite permite un efectivo control de la corrosión en sistemas en los cuales los niveles de CO₂, superen el 3% molar en los gases incondensables de tope.
- 8.8 Diseñar un adecuado sistema de inyección de productos químicos vía líneas de dilución y boquillas de dispersión. Esto permite una adecuada distribución del producto y reduce el efecto corrosivo de los inhibidores de corrosión en estado puro sobre el acero al carbono. Si fuera necesario, considerar la colocación de puntos adicionales de inyección de productos químicos para favorecer una adecuada distribución.
- 8.9 No se recomienda el ajuste de la dosificación de los productos químicos en función únicamente de los análisis de metales, fierro específicamente, debido a la susceptibilidad con el pH. Los valores de fierro alto podrían significar una remoción de los depósitos antiguos de corrosión y no necesariamente problemas de corrosión en la unidad.
- 8.10 Las probetas de Resistencia eléctrica deben ser empleados junto con cupones de corrosión para determinar los mecanismos de corrosión característicos de una unidad en particular. No se recomienda el uso de probetas de polarización lineal a no ser que se conozca el perfil exacto de flujo en el sistema de tope que permita la ubicación de estos dispositivos en fase exclusivamente acuosa.
- 8.11 Diseñar y ejecutar un programa de control de la corrosión con todas las acciones correctivas necesarias. Este programa debe incluir rutinas de monitoreo y el cálculo periódico del punto de rocío para tomar las acciones correctivas en caso.

9. BIBLIOGRAFIA

9. BIBLIOGRAFIA

- 9.1 B.G. Borgard, S.A. Bierber and J.B. Harrell Chemlink Division, Baker Performance Chemicals. "Control de la Corrosión por CO₂ en los sistemas de tope de las Unidades de Destilación Atmosférica".
- 9.2 P.F. Timmins, Supervisiones e Inspecciones Metalúrgicas Caltex Services Corporation. "Corrosión y Monitoreo en Refinerías".
- 9.3 Dannie Clarida, Conoco Inc; Jim Johnston Texas Avon Refinery; Marc McConnell, Star Enterprise; Russell Strong, Betz Dearborn. "Experiencias de Corrosión y Ensuciamiento en Unidades de Destilación usando Aminas Neutralizantes de Base Fuerte".
- 9.4 Alec Groysman, Oil Refineries Ltd; Avihu Hiram, HIRAM – Process Control Eng. Ltd. "Monitoreo de Corrosión y Control en Procesos de Refinerías".
- 9.5 V.K. Braden and P.R. Petersen, Nalco/Exxon Energy Chemicals, L.P.; M. malpiedi Esso Petroleum Company Limited Esso Refinery; L. Bowerbank and J.P. Gorman, Nalco/Exxon Energy Chemicals Ltd. "Control de corrosion en Sistemas de Tope en Unidades de Destilación".
- 9.6 G.G. Duggan and R.G. Rechten, Baker Petrolite. "Aplicaciones del equilibrio iónico para simulación en Unidades de Destilación atmosférica".
- 9.7 Tom Farraro, CITGO Petroleum Corporation; Richard M. Stellina Jr., Unocal San Fransisco Refinery. "Materiales de construcción para aplicaciones de Refinerías".
- 9.8 Ara Bagdasarian, Chevron Research and Technology; Jim Fether, Exxon Reasearch and Engineering; Bob Hull, Maratón Oil, Ray Stephenson, Lyondell – Citgo Peteochemical; Russell Strong, Betz Process Chemicals. "Corrosión y Control de Corrosión en Unidades de Destilación".
- 9.9 Joerg Gutzeit, Process Corrosion Consultant. "Efectos de la contaminación con Cloruros Orgánicos sobre la corrosión en las Unidades de Destilación".
- 9.10 Johan Sjoblom, Norwegian University of Science and Tecnology. "Química de los Inhibidores de Corrosión".
- 9.11 Huey J. Chen, Chevron Petroleum Tecnology Company; Tao Hong and W. Paul Jepson NSF I/UCRC Corrosion and Multiphase Technology Center Russ College of Engineering & Technology Ohio University. "Rendimiento de los inhibidores de corrosión por Imidazoline y amida en alta temperatura".

10. ANEXOS

10. ANEXOS

10.1 Aplicaciones de Productos Químicos

Serios problemas de corrosión se han encontrado en una unidad de destilación atmosférica. La corrosión fue muy severa en el ingreso a los aereofriadores y con la tubería asociada que esta ha tenido que ser reparada o reemplazada tan sólo a los 12 meses de servicio. Las velocidades de corrosión encontradas en muchos casos excedían los 150MPY medidos con probetas de resistencia eléctrica (E/R). La corrosión más agresiva ocurre en los cabeceros de los aereofriadores y en las tuberías de salida (temperatura de 160°F).

Los esfuerzos iniciales para solucionar este problema fallaron debido a que no se encontró la causa principal del problema. El trabajo en la desaladora era excelente (99% de eficiencia en remoción de sales), y los cloruros encontrados en las muestra de agua del acumulador eran menores de 15ppm. Había un buen control del pH.

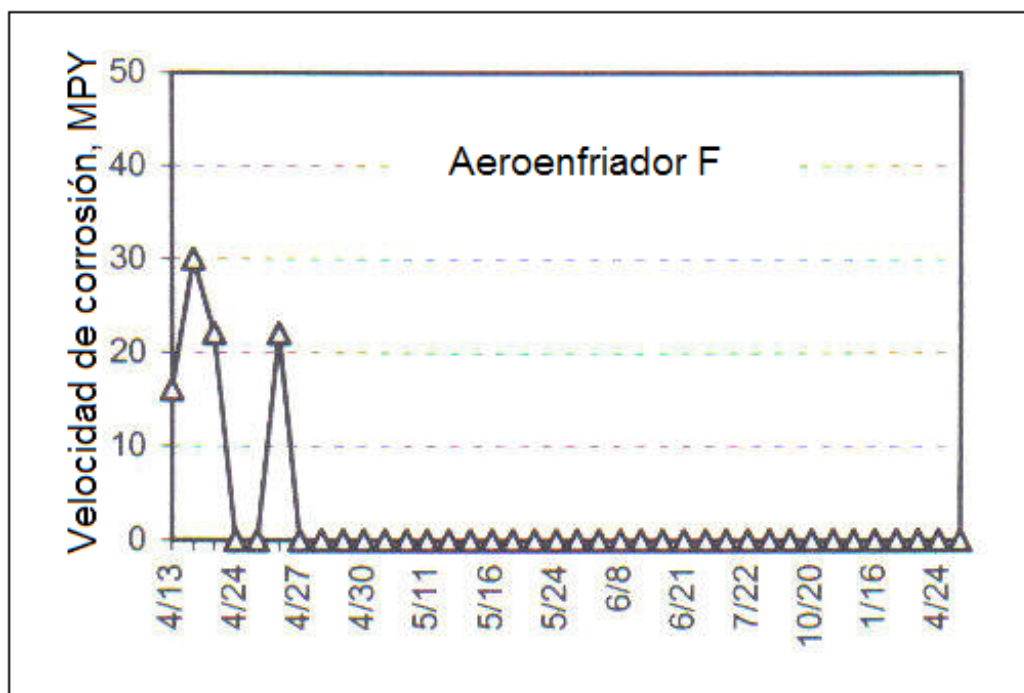


Figura 48: Velocidad de corrosión en el Sistema de Tope.

Revisando las causas secundarias de corrosión, se descubre que en los gases incondensables del acumulador de destilación primaria hay un nivel de CO₂ superior a 3%. Las muestras de depósitos tomadas en los

filtros de succión tenían niveles abundantes de azufre. En Las investigaciones en torno a la corrosión por CO₂, se ha notado severo acanalamiento y ataque por picadura en forma muy similar a lo encontrado en el sistema de tope. Se probaron con inhibidores de corrosión solubles en agua, muy usados para el control de la corrosión por compuestos oxigenados tales como CO₂, O₂, ácidos carboxílicos, así también como para HCl.

Con las velocidades de corrosión entre 150mpy – 180mpy se inicia la prueba con el inhibidor de corrosión soluble en agua a 200ppm basados en el flujo de agua de lavado. Con esta dosis inicial la velocidad de corrosión disminuye a 0mpy después de 2 semanas de tratamiento (Véase la figura 48, página 86) en el aerofriador F; sin embargo en el aerofriador A la velocidad de corrosión bajo pero no a un nivel aceptable, aún existían velocidades de corrosión entre 20 y 50mpy. (Véase la figura 49). Para una mejor optimización del programa, el agua de lavado fue redistribuida en cada uno de los cabezales de los aerofriadores. Como se ve en la figura 49, este arreglo permitió mejorar en 5 semanas las velocidades de corrosión a valores menores de 1mpy.

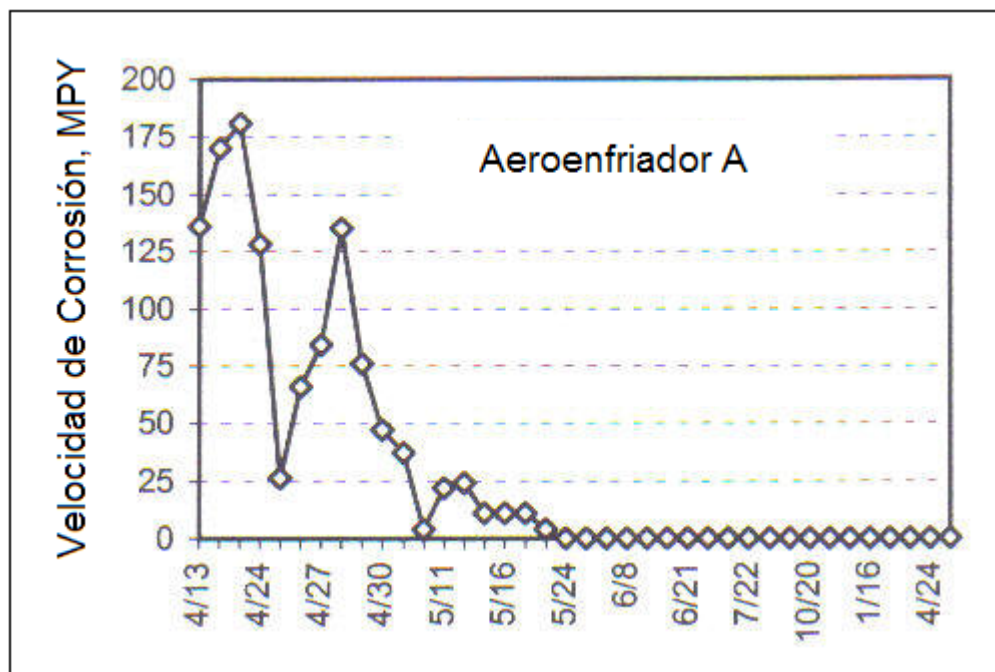


Figura 49: Velocidad de corrosión en el Sistema de Tope.

10.2 Determinación del Punto de Rocío

La condensación de una mezcla de hidrocarburos en presencia de vapor de agua es muy clásica en los sistemas de tope de las Unidades de Destilación en Refinería, en las que se suele inyectar vapor de agua a diferentes niveles, para eliminar los hidrocarburos más ligeros de las extracciones.

A la salida de la columna se encuentran en fase vapor tanto el hidrocarburo como el agua, a medida que disminuye la temperatura, solamente la fracción de hidrocarburos más pesados empieza a condensar. Mientras que el vapor de agua y las fracciones ligeras juegan el papel de incondensables. A cierto nivel se alcanza la temperatura de rocío del agua, apareciendo el condensado, reduciéndose así la fracción de incondensables. Se tiene por tanto dos regímenes de condensación perfectamente diferentes, y tanto más cuanto que el calor de condensación del agua es alrededor de 6 a 8 veces superior al de los hidrocarburos.

La determinación de la temperatura de rocío del agua es importante para ubicar la zona de mayor potencial de corrosión y determinar los puntos de inyección del neutralizante y el agua de lavado.

10.2.1 Variables necesarias en el cálculo:

Para el cálculo del punto de rocío se deben tener las siguientes consideraciones:

- a. Tanto los hidrocarburos y el vapor de agua que abandonan la columna salen en estado gaseoso.
- b. La suma de las presiones parciales de los gases es igual a la presión total.
- c. El agua llega a condensar cuando su presión parcial alcanza a su presión de vapor en un punto del sistema de tope de temperatura determinado.

Los datos necesarios para el cálculo del punto de rocío se muestran en la tabla VIII, página 89.

10.2.2 Procedimiento de Cálculo:

- a. Determinar las moles de agua, hidrocarburos condensables e hidrocarburos incondensables presentes en el sistema de tope. Para esto se debe considerar:
 - El agua total en el sistema de tope es la suma de vapor de agua (vapor en los fondos y vapor a los despojadores), el agua de lavado empleada en la columna (opcional en función del sistema de tope en particular) y el agua que acompaña al crudo como bsw%.
 - La fracción de hidrocarburos condensables es igual a la suma de la gasolina de reflujo y la gasolina de producción.

El peso molecular de la fracción gasolína se calcula con ayuda de la siguiente fórmula¹²:

$$M = 20.486[\exp(1.165 \times 10^{-4} T_b - 7.78712S + 1.1582 \times 10^{-3} T_b S)] T_b^{1.26007} S^{4.98308}$$

Donde:

M = Peso molecular de la fracción gasolína

T_b = Temperatura media volumétrica de la gasolína en °R

S = Gravedad específica, 60F/60F.

- Los gases incondensables están comúnmente expresados como SCFD (Pies cúbicos estándar por día), por lo que se considera que 0.7915 pies cúbicos equivalen a 1 mol-kg de gases.

Tabla VIII: Datos para el cálculo del punto de rocío.

Resumen de Datos para evaluación del Punto de Rocío				
Flujos		Destilación D - 86		
Corriente	Flujo	Volumen	Temperatura C	
Crudo Carga a UDP	11500 BPD	IBP	34	
Reflujo de HCs de Tope	2342 BPD	10%	61	
Producción de HCs de Tope	1042 BPD	30%	77	
Vapor Total de Despojo ¹	653 LB/HR	50%	94	
Agua de Lavado	2 GPM	70%	106	
Gases Incondensables	1650 SCFD	90%	119	
		FBP	141	
		API	68.3	
Pérfil de Presiones y Temperaturas			Calidad de la Carga	
Ubicación	Temperatura C	Presión, Psig	BSW%	0.30%
Tope de la columna	127	20		
Acumulador	80	10		

- El primer cálculo se efectúa a la temperatura de tope, todas las especies se encuentran en fase vapor, posteriormente se va disminuyendo la temperatura en 1°C o menos dependiendo de la precisión requerida en el cálculo.
- Para el primer punto (temperatura de tope) se determinan las presiones parciales de cada componente (agua, gasolína y gases incondensables) y se compara la presión parcial del agua a la temperatura de tope con su correspondiente presión de vapor.

¹² Esta ecuación ha sido evaluada para los siguientes rangos: Peso molecular de 70 – 700; Temperatura media volumétrica desde 32C hasta 560C; gravedades API desde 14.4 hasta 93.1. Puede ser extrapolada en forma segura hasta temperaturas de 810C. Mediante esta ecuación se reproducen experimentalmente los valores de peso molecular con un error de 3.4% cuando los resultados son menores de 300 y 4.7 para valores menores de 300.

d. Para el segundo punto y sucesivos, se debe tener en cuenta que los hidrocarburos inician la condensación y es necesario conocer el porcentaje de gasolina condensada. Se recomienda seguir los siguientes pasos:

- La curva de destilación ASTM D-86 y la curva TBP son curvas de destilación muy usadas que definen las características de volatilidad de las fracciones de petróleo. Ambas curvas se refieren a una destilación batch las diferencias principales son el grado de fraccionamiento obtenido durante la destilación. Es necesario convertir la curva ASTM D – 86 disponible a la curva EFV que representa el equilibrio líquido vapor de los hidrocarburos a su presión parcial respectiva. Esta curva EFV, quedará a las condiciones atmosféricas.
- Ajustar la curva EFV de condiciones atmosféricas a las condiciones de presión para las presiones parciales de hidrocarburo encontradas.

Las condiciones de equilibrio para fases líquido y vapor que coexisten son definidas en un diagrama de presión – temperatura. Esta curva inicia en un punto llamado “punto focal” desde el cual se despliegan las correspondientes curvas para las fracciones desde el IBP¹³ hasta el FBP¹⁴. Posteriormente los valores de EFV a presión atmosférica para las fracciones destiladas se interceptan en el punto focal en el Diagrama de Cox de Presión Vs. Temperatura.

- Para la presión parcial del hidrocarburo y la temperatura de evaluación se calcula el porcentaje de condensado y se evalúa la nueva presión parcial de los hidrocarburos y el agua.
- e. Al ir variando la temperatura, las presiones parciales del agua van disminuyendo acercándose a su presión de vapor. La temperatura de intersección de la presión parcial del agua y su presión de vapor, representa el punto de rocío del agua. (Véase la figura 50, página 91, para los datos de la tabla VIII, página 89).

¹³ Punto inicial de la destilación EFV

¹⁴ Punto final de la destilación EFV

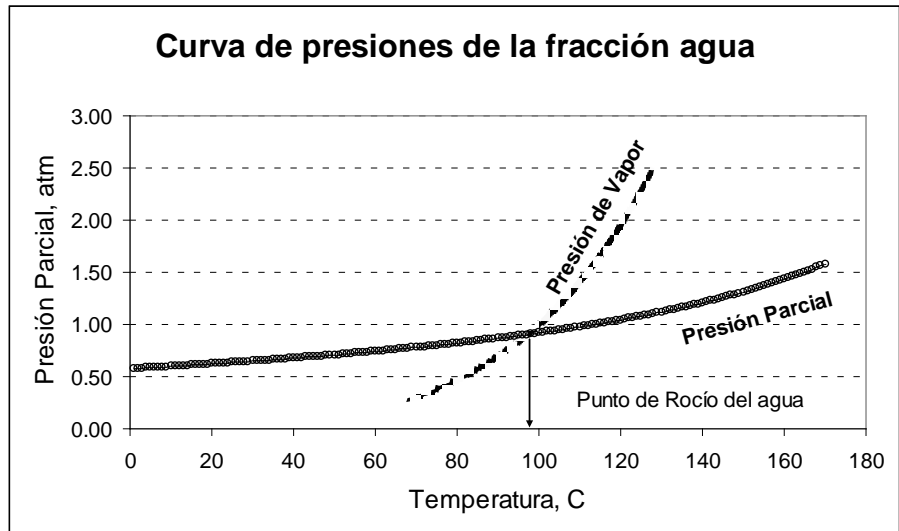


Figura 50: Presión parcial de la Fracción agua Vs. Presión de vapor del agua – Ubicación del Punto de rocío del agua.

- f. Con este mismo procedimiento se puede conseguir el perfil de condensación de hidrocarburos en el tope. Para los datos de la Tabla VIII, página 89, véase la figura 51.

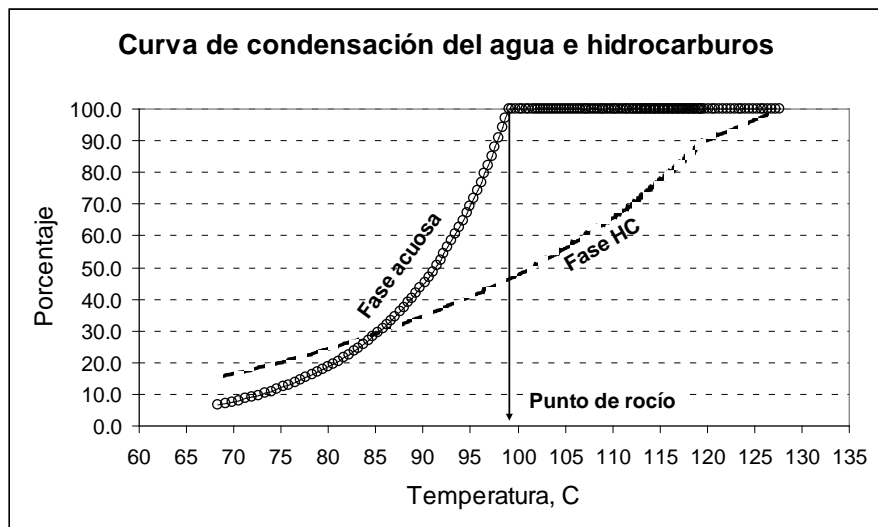


Figura 51: Perfil de condensación en el sistema de tope. Tabla VIII, página 89.

10.3 Aplicación del Modelo de Equilibrio Iónico – Caso 1

El modelo de equilibrio de fases ha sido evaluado en una Refinería en Perú en Julio 1999. Este modelo identifica problemas de corrosión serios en el sistema de tope. El primer problema esta relacionado con la insuficiente cantidad de agua de lavado usada en ese momento. La escasez de agua de lavado expone al sistema a una potencial deposición de sales de amina y cloruro de amonio. Estas sales son de naturaleza ácida, si se depositan, pueden causar severo daño por picadura en el sistema de tope.

Las condiciones de operación en Refinería son de 20gpm de agua de lavado, empleo de neutralizante que es una mezcla de MEA y MOPA y el agua de lavado de la desaladora arrastra amoniaco, todos estos formadores de sales de cloruros. El agua de lavado ingresa a la línea de tope y luego los gases ingresan a 3 bancos de aerofriadores que trabajan en paralelo

El modelo iónico ha sido usado para evaluar la opción de superar los problemas de corrosión en este sistema. El primer paso para mejorar el control es el incremento del flujo de agua de lavado a por lo menos 32gpm. Una revisión del sistema de inyección permite observar que se debe mejorar la distribución del agua de lavado para obtener mejores beneficios.

Mejorar el lavado ayuda a evitar la formación de sales de cloruro de amina y amonio. Sin embargo, como la inyección del neutralizante es antes del agua de lavado, la mejora en el agua de lavado no es suficiente para dirigir el potencial de formación de sales. El otro paso es inyectar la amina neutralizante con el agua de lavado. Si la amina es llevada al tope por razones de control de la operación se debe pensar en un cambio de producto, por un neutralizante tipo DMEA¹⁵ por ejemplo.

10.3.1 Metodología de Cálculo

La reacción entre el ácido clorhídrico (HCl) y la amina neutralizante (o amoniaco) puede llegar a formar depósitos de sales de amina en los equipos. Ocurre una velocidad de corrosión acelerada debajo de estos depósitos. El Mapa de Equilibrio de Fases (PEM) es una técnica que determina si ocurre formación de sales de cloruro de amina en los equipos de refinería. PEM calcula la temperatura de formación de las sales de cloruro de amina para un sistema dado y compara con la temperatura de operación en los puntos claves del sistema.

La temperatura de formación de sales depende de la presión del sistema y de la concentración de la amina y HCl en la fase vapor.

¹⁵ Dimetiletanolamina

El diagrama genérico para un sistema de aminas típico es mostrado en la figura 6, página 15.

En el diagrama de fases, si el sistema esta operando a la derecha o debajo de la línea límite de fases (se muestra en la figura 52 como T_{sistema}) la amina y el HCl pueden permanecer separadas como especies en la fase vapor (no hay formación de sales). Si el sistema opera a la izquierda o sobre la línea de equilibrio de fases la combinación de aminas y HCl forman sales.

El factor ΔT (Temperatura del sistema – Temperatura de formación de sales) es interpretado de la siguiente manera:

- Factor $\Delta T > 0$: No se forman sales
- Factor $\Delta T = 0$: Punto incipiente de formación de sales
- Factor $\Delta T < 0$: Se forman sales.

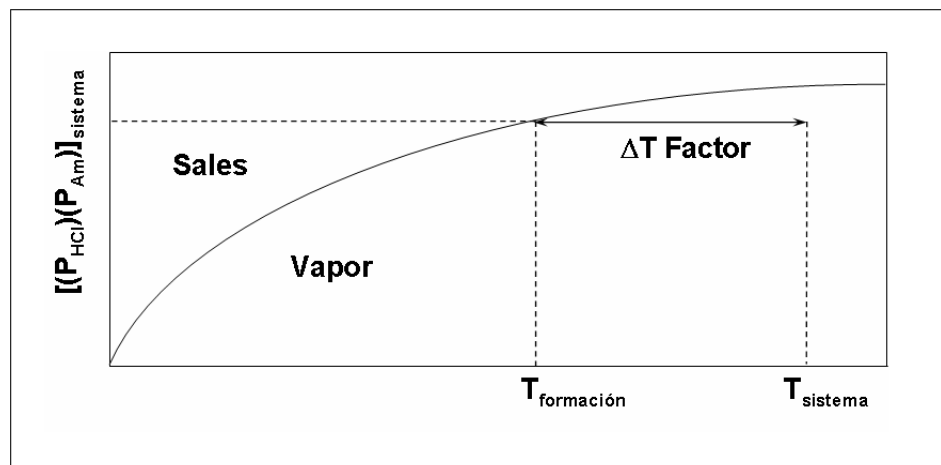


Figura 52: Formación de sales de amina

PEM aplica estas claves en el sistema, iniciando con la temperatura de tope hasta el punto en que se encuentre agua condensada.

10.3.2

Evaluación:

La data que se ingresa en el programa de simulación es la mostrada en la tabla IX:

Tabla IX: Base de Datos

Resumen de Datos para el Caso Base			
Flujos		Destilacion D - 86	
Corriente	Flujo	Volumen	Temperatura
Nafta Producto	8544 BPD	IBP	91.4 oF
Reflujo	12168 BPD	10%	150.8 oF
Gases incondensables	512 MSCFD	30%	188.6 oF
Vapor de despojo	8739 lb/hr	50%	210.2 oF
Carga de Crudo	61656 BPD	70%	228.2 oF
Agua en el crudo	0.1 vol%	90%	249.8 oF
Neutralizante	13.5 GPD	FBP	264.2 oF
		API	65.8
Perfil de temperatura y Presion			Agua en el acumulador
Ubicacion	Temp. oF	Presion psig	Ion
Topo de la columna	212	4.5	Cloruros
Acumulador	113	2.6	Amoniaco
			ppm
			120
			1.78

10.3.3

Formación de sales de cloruro de amina y amonio

Las temperaturas de formación de sales han sido calculadas desde la temperatura de tope hasta el punto de rocío. La tabla 2 muestra los resultados de los cálculos de las sales para el caso base. La formación de sales es posible para la reacción de HCl con MOPA y MEA desde el punto de inyección de la amina hasta el punto de rocío del agua. La formación de sales también es posible para la reacción del amoniaco con el HCl. Esto ocurre después que el agua enfría la corriente de tope debajo del punto de sublimación del cloruro de amonio para las condiciones de este sistema.

Tabla X: Caso Base – formación de sales

Ubicacion	Temp. oF	Pres. Psig	Amoniaco		MOPA		MEA	
			ΔT	T _{form}	ΔT	T _{form}	ΔT	T _{form}
Temperatura de tope	214	4.5	38	176	-	-	-	-
Inyeccion de Neutralizante	214	4.5	38	176	-17	231	-77	291
Inyeccion de agua de lavado	189	4.5	-7	196	-56	245	-118	307
Punto de Rocío	182.3	4.3	-14.7	197	-63.7	246	-110.7	293

Neutralizante Alternativo

Se evaluó el uso de DMEA basado en la inyección de neutralizante en la misma ubicación donde se aplica el neutralizante. En general la DMEA es menos promotora de la formación de sales que la MOPA o la MEA. Los resultados de la tabla XI muestran que aún el DMEA puede formar sales con el HCl antes del punto de rocío. Moviendo la inyección de neutralizante con el agua de lavado es menos probable la formación de sales.

Tabla XI: Alternativa de uso de Neutralizante

Ubicación	Temp. oF	Pres. Psig	Amoniaco		DMEA		MEA	
			ΔT	T _{form}	ΔT	T _{form}	ΔT	T _{form}
Temperatura de tope	214	4.5	38	176	-	-	-	-
Inyeccion de Neutralizante	214	4.5	38	176	-11	225	-77	291

- 10.4 Aplicación del Modelo de Equilibrio Iónico – Caso 2
 Se evalúa el modelo de equilibrio iónico en una refinería de Perú. El sistema de tope es de base seca (menos de 2% de agua), esta refinería no cuenta con desalador y los niveles de sales con la carga de crudo son superiores a 30ptb.

Tabla XII: Base de Datos

Resumen de Datos para el Caso Base				
Flujos			Destilacion D - 86	
Corriente	Flujo		Volumen	Temperatura
Nafta Producto	2400 BPD		IBP	104 oF
Reflujo	2175 BPD		10%	163 oF
Gases incondensables	323800 MSCFD		30%	186 oF
Vapor de despojo	1100 lb/hr		50%	208 oF
Carga de Crudo	10500 BPD		70%	253 oF
Agua en el crudo	0.35 vol%		90%	264 oF
Neutralizante	16 GPD		FBP	293 oF
			API	66
Perfil de temperatura y Presion				
Ubicacion	Temp. oF	Presion psig	Agua en el acumulador	
Topo de la columna	265	25.1	Ion	ppm
Acumulador	120	19	Cloruros	2000
			Amoniaco	5

10.4.1 Evaluación de la formación de sales de cloruro de amonio

Cloruros en el acumulador	:	2000ppm
Amoniaco en el acumulador	:	5.0ppm
Agua total en el tope	:	137533 lb/d
Flujo total en el tope	:	27867 lb-mol/d
Presión parcial de HCl	:	0.55701 mmHg
Presión parcial de Amoniaco	:	0.00299 mmHg
Presión Parcial de NH ₄ Cl	:	0.00167 mmHg ²
Constante de equilibrio de NH ₄ Cl	:	0.00413 mmHg ²
Temperatura de equilibrio de NH ₄ Cl	:	253 °F
Temperatura de tope del sistema	:	265 °F

La temperatura del tope se encuentra por encima de la temperatura de formación de sales por lo tanto, no hay deposición.

10.4.2 Evaluación de la formación de sales de cloruro de amina

Cloruros en el acumulador	:	2000ppm
Amoniaco en el acumulador	:	5.0ppm
Agua total en el tope	:	137533 lb/d
Flujo total en el tope	:	27867 lb-mol/d

Presión parcial de HCl	:	0.55701 mmHg
Presión parcial de la amina	:	0.04355 mmHg
Presión Parcial de cloruro de amina	:	0.02426 mmHg ²
Temp. de equilibrio del HCl- amina	:	285 °F
Temperatura de tope del sistema	:	265 °F

La temperatura del tope se encuentra por debajo de la temperatura de formación de sales por lo tanto, para las condiciones del proceso hay formación de sales de amina. La máxima cantidad de neutralizante recomendado para evitar la formación de sales es de 7.9GPD.