

CORROSIÓN POR CLORURO DE AMONIO EN UNIDAD DE HIDROTRATAMIENTO DE DIESEL

Autores:

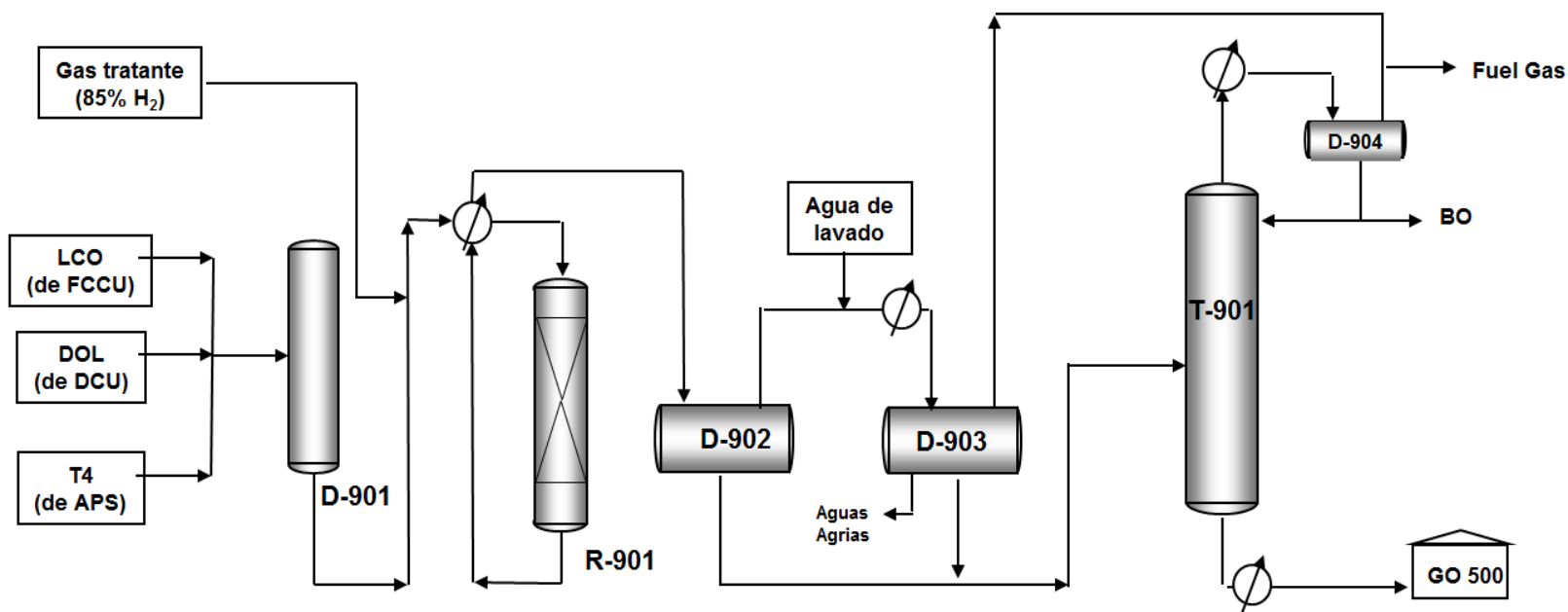
Vanesa A. Casariego: vanesa.casariego@axionenergy.com

Nicolás Fernandez: nicolas.fernandez@axionenergy.com

Melisa M. Prost: melisaprost@axionenergy.com



REFINERIA CAMPANA – UNIDAD HIDROTRATAMIENTO DESTILADOS MEDIOS



MDT:

- Reactor de doble lecho sin corriente intermedia.
- Producto: Gas Oil - 500 ppm S.
- Largo de ciclo : 3 años.

FORMACIÓN DE SALES DE AMONIO

La formación de sales de amonio es inevitable en unidades de hidrotreamiento. Los reactivos de la sal son el producto de las reacciones de hidrofinación.

Los potenciales problemas asociados a la formación de sales son dos:

- Fouling
- Corrosión bajo depósito

Temperatura de salt point:

- Cloruro de Amonio ~ 130°C.
- Bisulfuro de Amonio ~ 18°C.

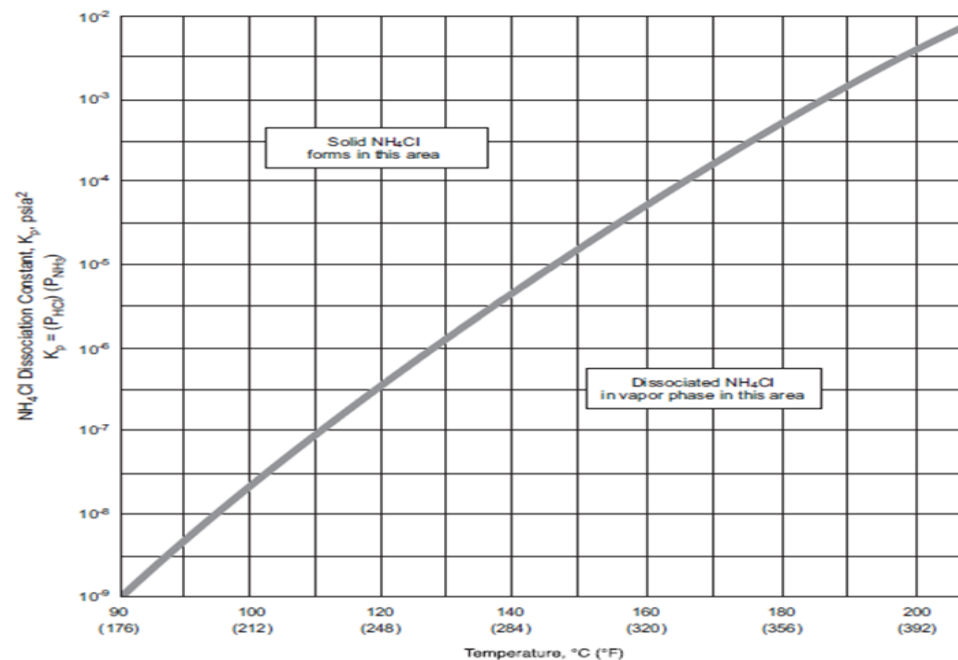


Figure 2—Estimating NH₄Cl Deposition Temperature from Process Stream Composition



HISTORIAL DE INSPECCIÓN DE LA UNIDAD

- 1987: La torre fue instalada en la planta de tratamiento de destilados medios (MDT); anteriormente estuvo en servicio en la planta de Solventes y no se encontró registros de corrosión previa.
- Hasta 1999: No hay reportes de corrosión significativa en el cuerpo de la torre; sin embargo se encontró corroído el baffle de la entrada de reflujo
- 2000: Reemplazo del baffle de entrada de reflujo superior
- 2005: El tope de la torre se encontró severamente corroída
 - Se reemplazaron 5 platos en el mismo material (16 al 20 – acero al carbono)
 - Se rellenó con soldadura el nozzle de entrada del reflujo por pérdida de espesor
 - Parche externo en la zona de bajos espesores
- Recomendación: cambiar la cabeza de la torre sin upgrade del material de construcción
- 2005 a 2008: No se reporta corrosión severa

HISTORIAL DE INSPECCIÓN DE LA UNIDAD

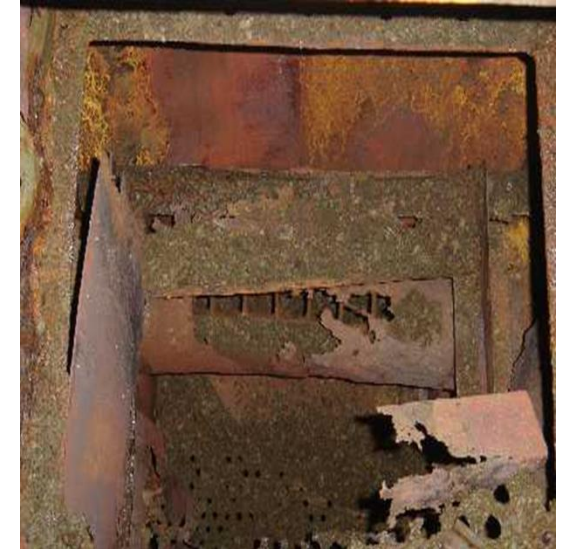
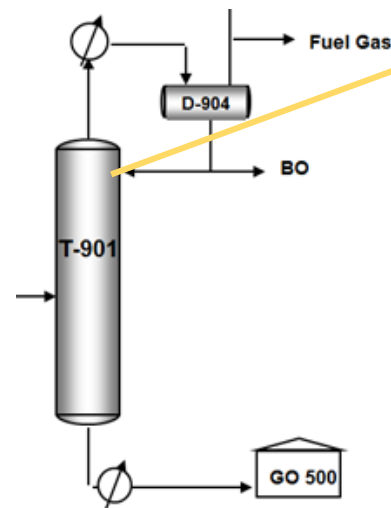
- 2009: Se encuentra corrosión en las zonas vecinas al parche y se colocan parches adicionales.
- 2010: Se cambia la cabeza de la torre
- 2012: Reemplazo del mazo del E-904 por estrategia de equipos, el cuerpo no presenta corrosión.
- 2015: En la regeneración se realiza la medición de espesores en la cabeza encontrándose espesores de 14 mm (espesor original=16 mm, espesor retiro=12,7mm)
- 2016: Se realiza un rastreo por ultrasonido en la cabeza de la torre y se encontraron bajos espesores en las cercanías de la entrada de reflujo superior y en el condensador de tope de la torre E-904, la causa se determinó como corrosión bajo depósito.
Este hallazgo desembocó en dos acciones:
- Reemplazo del condensador de tope E-904 en la próxima parada de la unidad además del reemplazo de la línea y la parte superior de la torre.
- Nuevo estudio del comportamiento de la formación y corrosión de sales de amonio para explicar el hallazgo.

HISTORIAL DE INSPECCIÓN DE LA UNIDAD

- 2017: Se reemplaza la parte superior de la torre en la parada de planta
- Se realiza un nuevo análisis de la formación de sales en la unidad encontrándose:
- **El mecanismo de daño es Corrosión bajo Depósito debido a sales de Amonio (NH_4Cl).**
- El depósito se forma cuando temperatura operación < temperatura deposición (salt point). Cuando el flujo de proceso se pone en contacto con una superficie “fría” se produce un shock de deposición en la zona de contacto.
- NH_4Cl tiene una temperatura de deposición alta, por lo cual aunque se encuentre a bajas concentraciones se deposita a temperaturas del orden de 180°C .
- Los depósitos de NH_4Cl sin hidratar no presentan altas velocidades de corrosión, sin embargo, dicha sal es altamente higroscópica y su corrosividad aumenta considerablemente con su grado de hidratación (> 10% humedad en fase gas).

HISTORIAL DE INSPECCION

- **Presencia de corrosión bajo depósito en Stripper y Condensador:**
 - Zona de reflujo y platos superiores.
 - Entrada del condensador.



VENTANAS OPERATIVAS

Debido a que este mecanismo de daño no se puede gestionar mediante inspecciones es necesario fijar ventanas operativas seguras de integridad mecánica

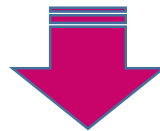
- **Temperatura de tope Stripper (T-901) > 185°C:** Dew Point + 25°C.
- **Delta de Nitrógeno en el Reactor < 350ppm:** Formación de sales donde puedan lavarse.
- **Vapor de stripping < 2Tn:** Capacidad de separación del separador y se evite el arrastre de agua con el reflujo a la torre.



Resultados del estudio de sales en la unidad

- ❖ El mecanismo de deterioro es Corrosión bajo Depósito debido a sales de Amonio (NH_4Cl y NH_4HS).
- ❖ El Salt Point continúa ocurriendo en el efluente gaseoso del separador caliente:
- ❖ El caudal de agua de lavado es suficiente para lavar las sales del proceso
- ❖ La torre operó en los últimos años por encima del Dew Point y del Salt Point.
- ❖ Los sitios en donde se encontró Corrosión bajo Depósito se localizan en el reflujo de la Torre y la zona de la conexión de entrada al condensador.
- ❖ La velocidad de corrosión en la Torre T-901 es mayor a la esperada teórica

La velocidad de corrosión en la Torre T-901 es mayor a la esperada teórica



Se analizaron y se trabajo sobre 2 hipótesis

- 1. Ingreso de agua**
- 2. Bajas temperaturas en la zona de reflujo**

Análisis de las aguas agrias/ salt point

Monitoreo de Cloruros en Aguas Agrias

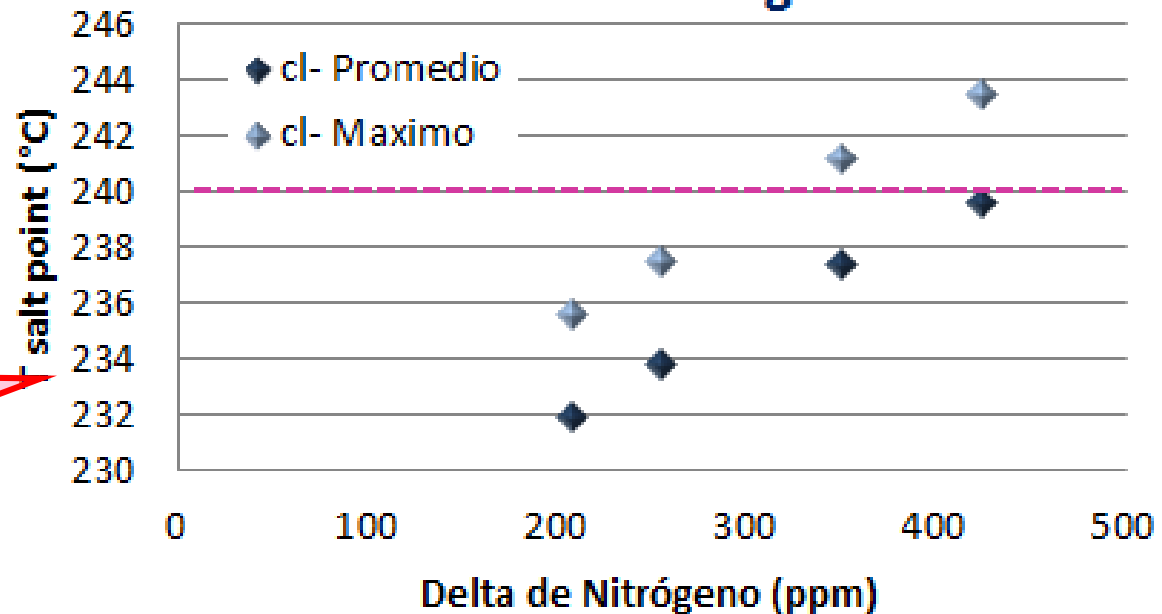
Variación en valores de Cl^- → En casos >> considerado para el estudio

Sensibilidad:

- Cl^- promedio + variación NH_3
- Cl^- máximo + variación NH_3

En casos de concentraciones máximas combinadas
→ **Deposición antes del lavado**

Salt Point vs Delta Nitrogeno



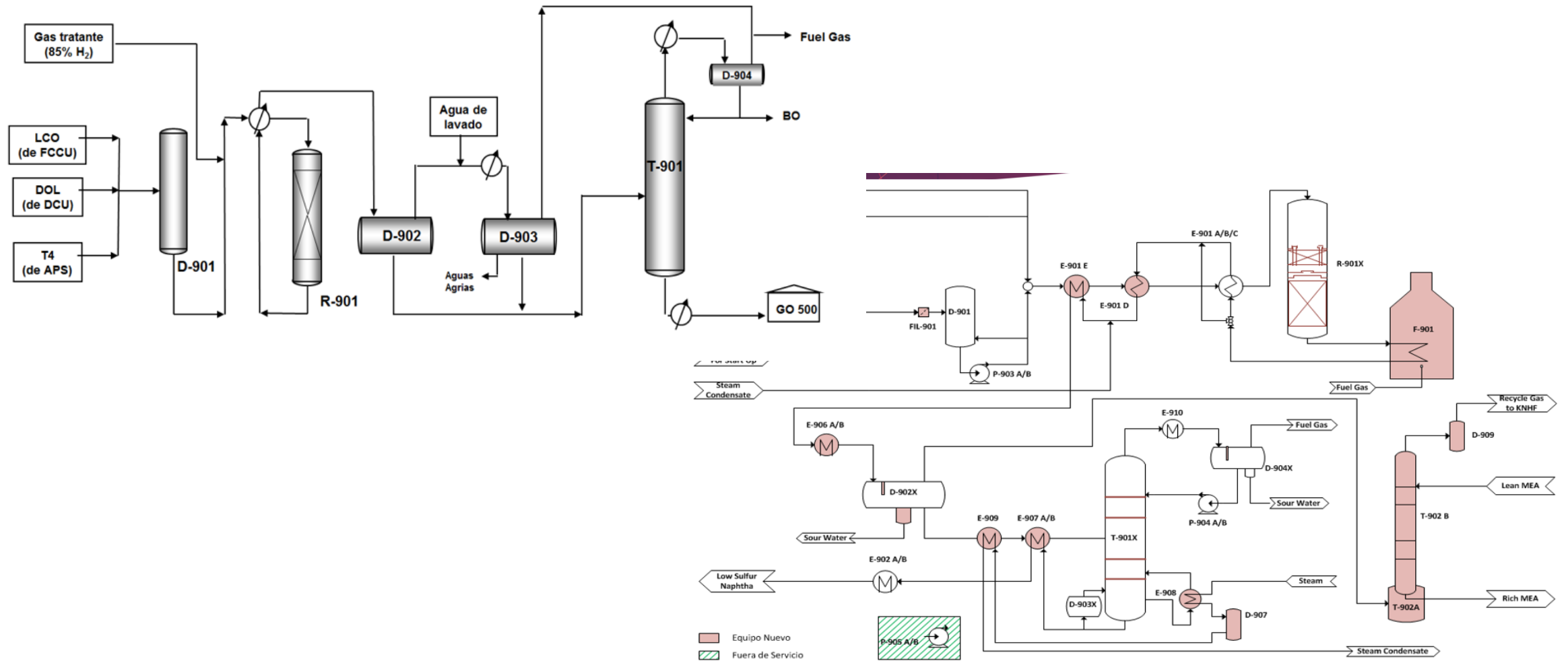
ACCIONES MITIGANTES

- ❖ Monitoreo performance separador frío por muestreo.
- ❖ Evaluación/monitoreo de Cloruros y Amoníaco en Aguas Agrias.
- ❖ Optimización de caudal de agua de lavado.
- ❖ Cambio en la Estrategia de Inspección → Se acortan las frecuencias de Inspección y se aumenta la efectividad de inspección de las zonas más susceptibles al daño.

Situación actual / lecciones aprendidas

- En 2020 como parte del proyecto de expansión de Refinería Campana puso en marcha el DHT en dicha unidad de proceso se logra una concentración menor al 10 ppm de Azufre en el Diesel con el cual se procedió a la salida de servicio de la planta MDT
- Un nuevo proyecto analiza convertir el MDT en una unidad de NHT reutilizando la mayor cantidad de equipamiento

MDT y NHT



Situación actual / lecciones aprendidas

- Especial requerimiento en el diseño de efectividad de separación en el separador de entrada a la torre
- Especificación de contenido de Cloruros por diseño para establecer el salt point
- Agua de lavado continua (el separador debe ser capaz de admitir este caudal)
- Temperatura de cabeza de torre mayor a la temperatura de salt point
- Ventanas operativas previas a la PEM
- Plan de inspección por RBI previo a la PEM

CONCLUSIONES

- El fenómeno de corrosión en la unidad se vio agravado por la mala performance del separador frío.
- Se destaca la importancia de monitoreo de sales y seteo de ventanas operativas para mantener la Integridad Mecánica.
- Entendimiento del fenómeno para poder trabajar predictivamente.
- Es necesaria un continuo monitoreo de reactivos en la unidad ya que a través de los años las condiciones de contorno para los estudios cambian.
- Si bien se plantea un cambio de servicio el problema de deposición de sales es común a todos los procesos de Hidrodesulfurización de combustibles, por lo cual; las lecciones aprendidas nos sirven para exigir ciertas condiciones desde el diseño.