

# Corrosión por cloruro de amonio en la unidad de hidrotratamiento de diésel

Por **Vanesa Casariego** y **Melisa M. Prost** (Axion Energy)

Para asegurar la confiabilidad en la operación de una unidad es clave conocer las variables críticas y las ventanas operativas con el fin de trabajar en su predicción y control.

En las unidades de hidroproceso, la formación de sales de amonio es un fenómeno inevitable y altamente estudiado. Sin embargo, en los últimos años se observa un crecimiento apreciable en la temperatura de *salt point* en las unidades debido al incremento de sus reactivos en la alimentación. En este trabajo se detalla el estudio del fenómeno en una unidad de hidrotratamiento de diésel.

La unidad de hidrotratamiento de diésel (MDT) produce gasoil de 500 ppm de azufre. La alimentación líquida es una mezcla de diésel de coker, diésel de *cracking* y gasoil de la unidad de destilación atmosférica. El gas tratante a la unidad es una mezcla de gas producido en la unidad de *reforming* sumado a una fuente externa de hidrógeno puro que conforman un gas con un 85% de pureza de hidrógeno.

Una particularidad de la unidad es que no posee una fuente externa de calor, sino que la temperatura mínima necesaria a la entrada del reactor se logra mediante intercambiadores de calor alimentación versus efluente. Es decir, que es necesario tener una cierta actividad de hidrogenación de aromáticos (reacciones con mayor exotermia) para llevar a cabo las reacciones de hidrogenación de azufre.

La unidad cuenta con un lavado de sales continuo de aproximadamente 3m<sup>3</sup>/h. El agua de lavado entra en el efluente gaseoso del separador caliente, aguas arriba de un condensador, el cual será separado luego en el separador frío y enviado a la unidad de tratamiento de aguas agrias.

Los efluentes líquidos del separador caliente y frío convergen en un *stripper* en el cual una corriente de vapor despoja los compuestos livianos de la misma (Figura 1).

## Desarrollo

La formación de sales de amonio es inevitable en unidades de hidrotratamiento, al ser los reactivos el producto de las reacciones de hidrofinación. Los potenciales problemas asociados a la formación de sales son dos:

- **Fouling:** las sales precipitan y ocasionan un aumento en la caída de presión en el circuito reduciendo el performance de los intercambiadores de calor.
- **Corrosión bajo depósito:** las sales de amonio son altamente higroscópicas y absorben humedad de la corriente de proceso si la humedad relativa es mayor al 10%, aumentando así la velocidad de corrosión que puede ir desde 0,5 mm/año a 5 mm/año. Los materiales afectados listados en orden creciente de resistencia al daño: aceros al carbono, aceros al carbono de baja aleación, inoxidables serie 300, alloys 400, aceros inoxidables dúplex, alloy 800, alloy 825, alloy 625, C-276, titanio.

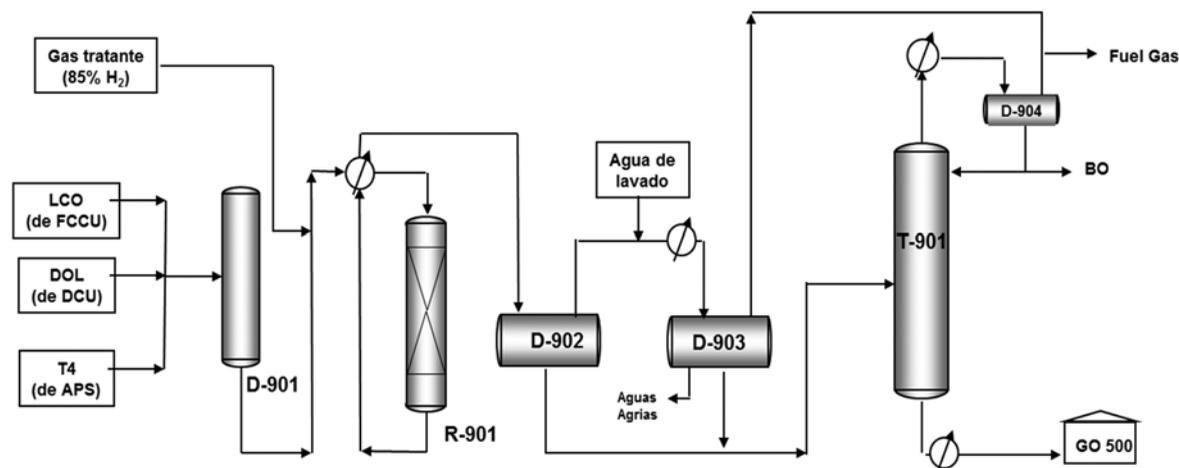


Figura 1. Flowsheet de la unidad.

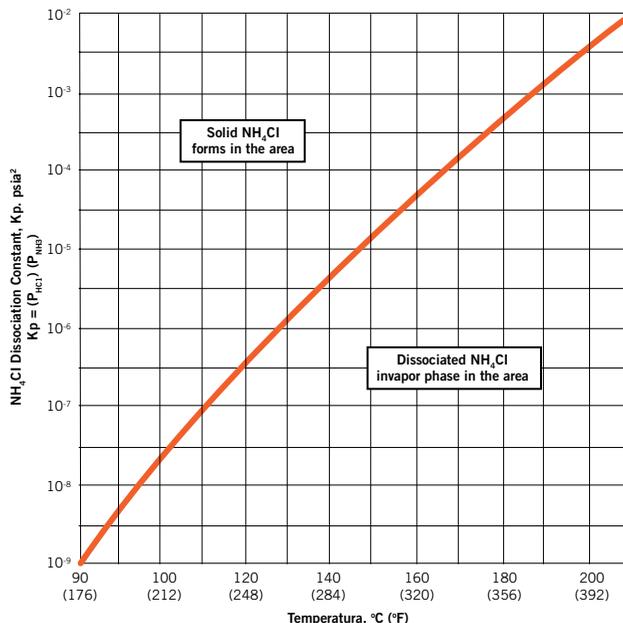


Figura 2. Temperatura de deposición NH<sub>4</sub>Cl vs. constante de disociación.

Las sales de amonio que pueden formarse en la unidad son el cloruro de amonio (NH<sub>4</sub>Cl) y el bisulfuro de amonio (NH<sub>4</sub>HS).

La temperatura de *salt point* está determinada por la concentración de los reactivos y la temperatura de operación.

En este caso la sal que precipita es el cloruro de amonio, ya que alcanza su temperatura de *salt point* (~ 130 °C) aguas abajo del separador caliente.

El bisulfuro de amonio tiene un *salt point* tan bajo (~ 18 °C) que no llega a precipitar en la unidad.

Durante los años de operación de la unidad la corrosión por sales de amonio fue siempre estudiada para mantenerla en control.

De esta forma se determinaron ventanas operativas para lograrlo:

- **Temperatura de *tope stripper* (T-901) > 185 °C:** este límite se establece al sumarle 25 °C a la temperatura de *dew point*, de esta forma se asegura que no exista presencia de agua líquida en la torre que acelere la velocidad de corrosión.

- **Delta de nitrógeno en el reactor < 350 ppm:** este límite se estableció para asegurar que la temperatura de *salt point* no incremente de manera tal de alcanzarse previo a la inyección de agua de lavado.
- **Vapor de stripping < 2Tn:** este límite asegura que no se sobrepase la capacidad de separación del D-904 y se evite el arrastre de agua con el reflujo a la torre.

En 2017 se realizó un nuevo análisis de la formación de sales en la unidad, y se encontró:

- **El mecanismo de deterioro es corrosión bajo depósito debido a sales de amonio (NH<sub>4</sub>Cl).**

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.

El NH<sub>4</sub>Cl tiene una temperatura de deposición alta, por eso, aunque se encuentre a bajas concentraciones se deposita a temperaturas del orden de 180 °C.

Los depósitos de NH<sub>4</sub>Cl 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).

- **El *salt point* continúa ocurriendo en el efluente gaseoso del separador caliente.**

Se corroboró la temperatura de *salt point* considerando el nitrógeno que se convertía a amoníaco y los resultados de laboratorio de unos años atrás, donde obteníamos una concentración de cloruros ~ 3 ppm.

Según los resultados obtenidos, la deposición se da aguas abajo del separador caliente, o sea aguas abajo del lavado. El “circuito de sales” se ilustra en la figura 3.

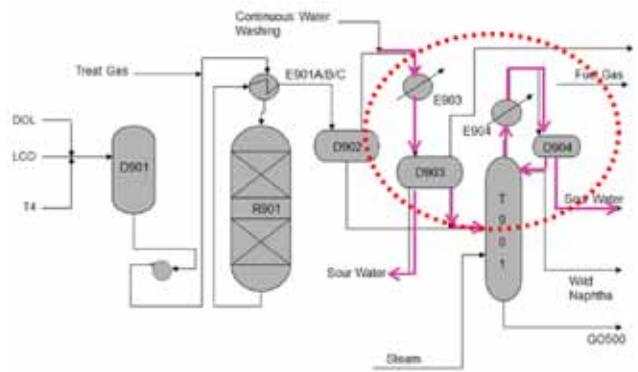


Figura 3. Circuito de sales en la unidad.

- **El agua de lavado es suficiente para lavar las sales del proceso.**

El agua de lavado para ser suficiente debe cumplir con dos condiciones:

- Tener un exceso agua de un 25% por sobre el punto de saturación para asegurar la presencia de agua líquida.
- Se debe conseguir en el efluente una concentración de sales menor al 8% volumen para controlar la corrosividad del agua agria.

En la unidad se alcanzan ambas condiciones, de hecho, hay un exceso de agua debido a que se utiliza una cantidad de agua adicional para mantener controlada la temperatura antes del condensador y evitar la formación de depósitos reduciendo su performance.

- **La torre operó en los últimos años por encima del *dew point* y del *salt point*.**

Teniendo en cuenta los valores de las temperaturas de *salt point* y *dew point*, se corroboró con los registros de



variables operativas que la temperatura de tope de la torre se mantuvo siempre por encima de estos límites.

• **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.**

Revisando el historial de inspección se observa que el reflujo de la torre y la zona de la conexión de entrada al condensador son los lugares mayormente afectados por el fenómeno corrosivo, esto se debe, en el caso de la entrada del reflujo, a que es la zona más fría dentro de la torre. En el condensador, el fenómeno es diferente, la corrosión se localiza en la conexión de entrada porque en esta parte el vapor todavía no condensó en su totalidad y la pequeña cantidad de agua colabora a hidratar la sal precipitada. Ya dentro del condensador, el vapor se condensa totalmente y ejerce un efecto de agua de lavado dentro del mismo.

- **La velocidad de corrosión en la Torre T-901 es mayor a la esperada teórica**, ya que por la gran solubilidad del  $NH_4Cl$  en agua se espera que el 90% de sal quede en el agua de lavado sin llegar a la torre. Si así fuese, la corrosión de la T-901 estaría en valores esperados.
- De acuerdo con los ítems detallados y teniendo en cuenta que las sales son altamente solubles en agua, es esperable que la mayor concentración termine en

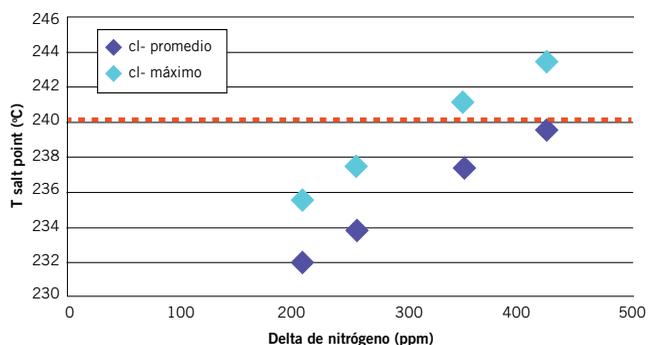


Figura 4. Sensibilidad de salt point.

el efluente de aguas agrias, y si hay presencia de reactivos de sales de amonio en la torre, estas no lleguen a formarse y/o hidratarse. Por lo que la velocidad de corrosión por encima de la teórica nos indica que hay presencia de sales en la torre que fueron arrastradas desde el separador frío. Para comprobar esta hipótesis se colocó un tomamuestras en la salida del efluente líquido del separador frío encontrándose entre un 1% y un 5% de agua libre.

Medidas mitigantes propuestas	Comentarios
Aumento Ttope T-901	Se establece un valor conservador para proteger la T-901 de la deposición.
Monitoreo performance D-903.	Monitoreando separación mediante muestreo. Optimización SP en los controles de interfase.
Cambio en rutina muestreo Aguas Agrias e interfase D-903	Evaluación de Cloruros e HC en aguas agrias. Evaluación de agua libre en fase HC a T-901.
Modificación del valor del EROE de temperatura de cabeza de la T-901	Actualización valor de operación segura de la Temperatura de tope de la T-901
Evaluación reducción agua de lavado.	En evaluación debido a la presencia de una alarma por T a la entrada del E-904.
Modificar la estrategia de equipo de T-901 y E-904 (para inspeccionar por oportunidad).	Evaluar el cambio en la corrosividad del medio luego del reemplazo en Oct '17.

Cuadro 1: Medidas mitigantes propuestas.

Recomendaciones propuestas	Comentarios
Reemplazo D-903 o Instalación de filtro coalescedor	Necesario para eliminar la causa raíz.
Trampa de Cloruros en el gas / Alternativa: Utilizar $H_2$ como gas tratante	Facilidades existentes para volver a poner en servicio la trampa de cloruros.
Inyección Amina fílmica en T-901	Alternativa a agregar inyección de agua de lavado aguas arriba E-904. Práctica con resultados variables en la industria.
Upgrade de materiales: T-901: Reemplazar la sección de la cabeza de la torre por chapa cladeada de Alloy 825, Alloy 625, Alloy C-276. E-904 Retubar con Alloy 2507	A llevar a cabo en caso de que los cambios en el proceso no sean solución al problema. Además de la chapa Clad en la cabeza de la torre debería efectuarse el mismo upgrade en el cuerpo del E-904 y analizar upgrade en línea de cabeza y D-904. El costo de la chapa cladeada ( Alloy 625) es según API RP 581; 8 veces el costo de CS.
Colocar vapor de purga para mantener limpias las válvulas de seguridad	A llevar a cabo en caso de encontrar evidencia de taponamiento en la inspecciones. Hasta el momento las inspecciones no informaron taponamiento.

Cuadro 2. Recomendación de largo plazo.

A partir de este hallazgo se elaboraron dos planes de acción: uno de corto plazo y otro de mediano y largo plazo con el planteo de la solución definitiva.

Las medidas para mitigar la corrosión y tener un monitoreo más completo del fenómeno son las siguientes:

De las medidas mitigantes realizadas se destaca el monitoreo de cloruros en la unidad, ya que el estudio se realizó asumiendo valores de cloruros de análisis pasados, porque no es posible analizar cloruros en diésel en nuestro laboratorio.

Si se controlan los cloruros en las aguas agrias y se asume que terminan en su totalidad en el agua, se puede realizar el cálculo inverso y tener una estimación de los cloruros en la carga.

Con estos resultados se realizó una sensibilidad con valores promedio y valores más altos históricos de cloruros y nitrógeno y se encontró que con los valores más altos registrados de cloruros sumado a un delta de nitrógeno por encima del valor fijado como límite, según las ventanas de operación seguras hay posibilidades de deposición aguas arriba de la inyección del agua de lavado, ya que la temperatura de *salt point* en estos casos coincide con la temperatura mínima del separador caliente (~ 240 °C).

En el cuadro 2 se detallan las medidas de largo plazo para una solución definitiva.

De las propuestas a largo plazo se diferencian aquellas que se pueden solucionar desde el proceso y aquellas que implican un cambio de material en caso de que el problema continúe.

Actualmente se está trabajando en reducir el impacto con la inyección de una amina filmica mientras se rediseña el separador frío.

## Conclusión

Del estudio detallado se concluye que, si bien es esperable encontrar corrosión bajo depósito en zonas frías del circuito de sales como el reflujo de la torre y la entrada al condensador, la velocidad de corrosión está por encima de los valores esperados.

Este aumento de la velocidad de corrosión se debe a que hay un continuo pasaje de agua libre a la torre desde el separador frío. De esta forma, al mejorar la separación del equipo garantizando cero arrastre de agua y manteniendo la temperatura de la torre por encima del *salt point* y del *dew*

*point*, los valores de corrosión deberían mantenerse en valores razonables para los materiales de construcción. ■

## Bibliografía

*Ammonium salt corrosion in hydrotreating unit stripper column overhead systems. Publication.* Author(s): M. D. Price, C. A. Shargay and G. E. Jacobs, from: 1999 NACE Conference Papers (NACE International). Published: december 31, 1999.

API RP 571, *Damage Mechanism affecting Fixed Equipment in the refining Industry*, 2nd Edition 2011.