

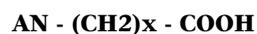
Procesamiento de crudos de elevada acidez nafténica en Refinería Luján de Cuyo

Por *ingeniero Enrique Troncoso*
YPF SA

Tradicionalmente, los crudos procesados por Refinería Luján de Cuyo tienen un *Total Acid Number (TAN)* promedio de 0.3 a 0.4. Son crudos internacionalmente considerados de baja acidez nafténica.

Desde agosto de 2008, Refinería Luján de Cuyo comenzó a recibir un nuevo crudo, proveniente de una cuenca del sur de Mendoza. Este material posee un TAN de 5.4, valor extraordinariamente alto aún para los estándares internacionales. La nueva condición presentó un desafío técnico para su procesamiento seguro en la Refinería.

Un ácido nafténico es un anillo alifático (o varios) o nafteno con un grupo alquilo asociado, que termina en un grupo ácido carboxílico:



AN es una estructura de anillo nafténico saturado con 5 ó 6 lados. En la práctica, existe una variedad muy grande de ácidos nafténicos que responden a esta estructura general.

Estos ácidos se encuentran en los crudos en concentraciones relativamente pequeñas y por su relativamente alto peso molecular tienden a concentrarse hacia los cortes más pesados durante el proceso de destilación (*gasoil* liviano atmosférico; *gas oil* pesado atmosférico; *gasoil* liviano y pesado de vacío)

En la figura 1 se muestran algunos ejemplos de ácidos nafténicos.

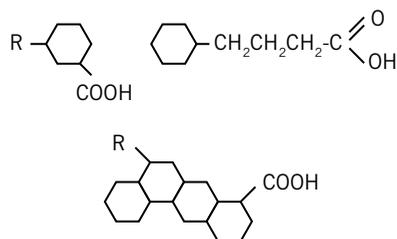


Figura 1.

Los ácidos nafténicos se destruyen completamente a través del *cracking* térmico, del *cracking* catalítico, *hidrocracking* e hidrotratamientos. El inicio del *cracking* térmico ocurre por encima de los 360 a 430°C (la temperatura de inicio de la descomposición térmica varía según la fuente consultada). Es decir, por encima de los 500°C todos los ácidos de este tipo se habrán descompuesto térmicamente, lo que genera una molécula de ácido carboxílico y una olefina.

Crudos nafténicos: forma de medición

La forma tradicional de medición del contenido de ácido nafténico de un crudo es a través de una titulación (neutralización) con hidróxido de potasio (KOH), denominada *Total Acid Number* o TAN. El TAN indica los miligramos de KOH necesarios para neutralizar las ácidos presentes en un gramo de muestra de hidrocarburo.

La titulación no es específica, por lo que el KOH titula tanto al ácido nafténico como al resto de los ácidos inorgánicos y orgánicos presentes en el crudo. No obstante, el uso ha llevado a que se consideren crudos ácidos a aquellos cuyo TAN es mayor a 0.5 miligramos de KOH.

Los crudos con TAN mayores a 2 se consideran crudos de oportunidad. La práctica de la industria establece que,

en general, un crudo de TAN menor a 0.5 puede procesarse sin riesgos para el proceso, aunque existen algunas excepciones a esta regla.

Los proveedores de aditivos han desarrollado técnicas analíticas específicas (propietarias) para discriminar entre acidez total y acidez nafténica. Lamentablemente, estas técnicas no son transferidas a los clientes. En síntesis, los proveedores de aditivos tienen sus correlatos entre tasas de corrosión y acidez nafténica (entre otros) en base al TAN.

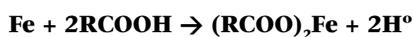
Una forma grosera de discriminar, en parte, la acidez nafténica de la carboxílica es lavar el crudo con un agente polar (agua destilada, por ejemplo).

Dado el mayor peso relativo del componente polar (carboxilo) respecto del no polar (cola alifática) en las moléculas de los ácidos carboxílicos respecto de los ácidos nafténicos, una buena porción de los ácidos carboxílicos e inorgánicos se solubiliza en el agente polar, mientras que los ácidos nafténicos se solubilizan muy poco. Así, este proceso de los ácidos carboxílicos permite que la posterior titulación del hidrocarburo lavado brinde una idea más acabada del real contenido de ácidos nafténicos.

Efectos en el proceso: variables fundamentales de la corrosión nafténica

Los ácidos nafténicos producen fenómenos de corrosión atípicos, puesto que son capaces de producir un ataque localizado sin la presencia de agua a temperaturas de entre 200° C y 420° C.

Sobre el mecanismo de corrosión hay discrepancias en la bibliografía. Algunos autores sostienen que los ácidos nafténicos se convierten en electrolitos no acuosos muy corrosivos, lo que facilita la transferencia de cargas iónicas necesarias para que se dé la corrosión electroquímica del acero. En la ausencia total de agua, el protón de estos ácidos puede ser reducido directamente en la superficie metálica y los átomos de hierro son oxidados a iones Fe²⁺, al igual que ocurre en la corrosión acuosa⁽¹⁾



Otros autores, en cambio, con- signan que el ataque es en realidad indirecto, sobre la capa protectora de sulfuro de hierro⁽²⁾

La corrosión nafténica se presenta con tasas muy elevadas en puntos específicos del sistema, donde se conjugan una serie de factores coadyuvantes, por ejemplo:

- Un alto valor de TAN
- Bajas concentraciones de azufre. Este elemento, presente en el crudo, forma una capa protectora pasivante natural de SFe. Hay limitaciones, si la concentración de azufre sube demasiado (algunos autores hablan de límites de 1.5% w/w) comienza a concurrir el fenómeno de sulfidación o corrosión por azufre a alta temperatura⁽⁴⁾ y, normalmente, las metalurgias adecuadas para resistir sulfidación no son las mismas para corrosión nafténica.
- Altas temperaturas: de 200 a 420 °C (corte de GOL atmosférico hacia abajo), siendo normalmente más agresiva en los cortes de GOLV y GOPV.
- Altas velocidades: el gradiente de velocidades que se establece entre la vena líquida del fluido y las proximidades de un elemento fijo (una pared de cañería, por ejemplo), se traduce en un esfuerzo de corte llamado *shear stress*, sobre el elemento. Si éste está recubierto por una capa protectora pasivante de SFe y el esfuerzo de corte es suficientemente grande, la capa protectora es removida y deja al metal expuesto para un nuevo ataque. Las líneas de transferencias de hornos, donde las velocidades son muy altas y el flujo es bifásico, requieren particular atención.
- Cambios de dirección del fluido: ocurre el mismo fenómeno de altos esfuerzos de corte sobre la superficie del metal.
- Metalurgia inadecuada: los aceros al carbono e inoxidables convencionales son inadecuados para resistir la corrosión nafténica. Los únicos aceros comerciales resistentes son los austeníticos, con más de 2.5% de Mo (SS316, SS316L, SS317 y SS317L).

La API RP 581 *Risk-Based Inspection Technology*⁽³⁾ presenta tablas con correlaciones de las variables mencionadas y

Table 2.B.3.2 – Corrosión a alta temperatura, sulfídica y nafténica.
Porcentajes estimados de corrosión para acero al cerbino (mpy)

Azufre (wt%)	TAN (mg/g)	Temperatura (°F)							
		450	475	525	575	625	675	725	750
0.2	0.3	1	3	7	15	20	35	50	60
	0.65	5	15	25	35	45	55	65	75
	1.5	20	25	35	65	120	150	180	200
	3.0	30	60	60	120	150	160	240	240
0.4	4.0	40	80	100	160	180	200	280	300
	0.3	1	4	10	20	30	50	70	80
	0.65	5	10	15	25	40	60	80	90
	1.5	8	15	25	35	50	75	90	110
0.4	3.0	10	20	35	50	70	100	120	130
	4.0	20	30	30	70	90	120	140	160
	0.3	1	5	10	25	40	60	90	100

Tabla 1.

las tasas de corrosión esperadas. A continuación, se presenta un extracto de tabla (tabla 1) a modo de ejemplo:

De la observación de la tabla 1 se infiere que, para un contenido de azufre de 0.2%w, un TAN de 4 y temperatura de 750F (398°C), debe esperarse una tasa de corrosión de 300 mpy (7.6 mm/año).

Si, además, la velocidad es mayor a 100 ft/s (30 m/s), esta tasa debe multiplicarse por 5 (así lo indica la API RP 581), que resulta en una tasa a 1.500 mpy (38 mm/año). Estas condiciones se alcanzan fácilmente en líneas de transferencia de hornos de vacío, por ejemplo.

De todas maneras, la misma API RP 581⁽³⁾ establece textualmente: *“While various papers have been presented on naphthenic acid corrosion, no widely accepted correlations have yet been developed between corrosion rate and the various factors influencing it. Consequently, the corrosion rate to be used when naphthenic acid is a factor establishes only an order-of magnitude corrosion rate”*.

En la figura 2 se muestran las zonas potenciales de corrosión nafténica conforme a las variables mencionadas.

Corrosión carboxílica

La descomposición térmica de los ácidos nafténicos origina la formación de ácidos carboxílicos, que aumentan las tasas de corrosión de los sistemas de cabeza en unidades de *topping* y vacío, y demandan un mayor consumo de aminas neutralizantes (incremento de ácidos fuertes) y filmicas (incremento de ácidos débiles) para proteger estos sistemas⁽⁴⁾

Una *rule of thumb* comentada en nuestras instalaciones por un experto técnico de uno de nuestros proveedores de servicio de corrosión nafténica, es que por cada 0.5 de TAN de incremento, se multiplica por tres el consumo de amina neutralizante. Nosotros no hemos visto tal incremento, sino que el aumento sería del orden del 80% por cada 0.5 de TAN.

Estabilización de emulsiones en el desalador

Para producir el lavado del crudo para la eliminación de impurezas (sales, sólidos de pequeña granulometría), se crea, en el sistema de desalado, una emulsión de agua en crudo a través de la válvula emulsificadora.

La emulsión permite el incremento del área interfacial y favorece la transferencia de masa, desde el crudo hacia el agua. Luego, esta emulsión debe romperse por efecto de la temperatura, el tiempo de residencia y el campo eléctrico dentro del desalador.

La presencia de agentes surfactantes o *surface active agents* dificulta la ruptura de las emulsiones. En general, los agentes surfactantes son moléculas o pequeños sólidos de naturaleza inorgánica u orgánica, con solubilidad parcial en ambas fases (fase orgánica no polar y fase acuosa polar). Los ácidos nafténicos son, en sí mismos, agentes surfactantes. En presencia de cationes de sodio y calcio saponifican, formando agentes surfactantes que promueven emulsiones duras.

Se recomienda que el agua de lavado tenga un pH de 5.5 a 6 para evitar la saponificación de ácidos nafténicos a naftenatos de calcio⁽⁵⁾.

Los proveedores de aditivos poseen químicos a base de ácidos orgánicos que permiten bajar el pH y controlar mejor la emulsión en el desalador.

Deben usarse en conjunto con un inhibidor de corrosión y controlar muy bien el ensuciamiento en los intercambiadores aguas abajo del desalador. De hecho, en Refinería Luján de Cuyo se han probado y usado estos aditivos con cierto éxito; no obstante, el aditivo provisto por uno de los especialistas condujo a un

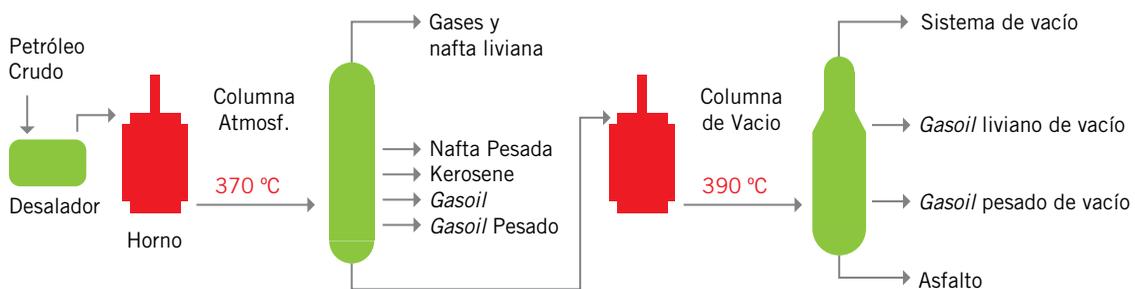


Figura 2.

ensuciamiento prematuro del segundo tren de intercambio en apenas 10 días de tratamiento.

Estabilización de emulsiones en unidades de endulzado de *kerosene*

El proceso de endulzado de *kerosene* consta de dos etapas de reacción: una, con hidróxido de sodio (soda cáustica) a baja concentración para saponificar los ácidos nafténicos y eliminarlos del sistema (a través de la purga), y una segunda etapa a alta concentración de hidróxido de sodio, donde se produce la transformación de mercaptanos a disulfuros. Esta segunda etapa se efectúa en un lecho de carbón activado con catalizador adsorbido en el lecho.

Al incrementarse el contenido de ácidos nafténicos, la saponificación en el primer reactor se incrementa a valores que pueden producir arrastres de jabones al segundo reactor. Otra opción es que ácidos nafténicos sin reaccionar formen jabones en el segundo reactor. Los jabones tapan los poros del lecho de reacción e inhiben la reacción de endulzado.

La fotografía (figura 3) muestra el aspecto de los jabones en la unidad de endulzado de *kerosene* de Refinería Luján de Cuyo.



Figura 3.

Desarrollo

Métodos de control

Existen tres métodos industriales para mitigar el fenómeno de corrosión por AN:

- *Blending* de crudos
- *Upgrade* metalúrgico (a 316 SS alto Mo ó 317 SS)
- Uso de aditivos pasivantes

Las referencias bibliográficas, así como las recomendaciones de los proveedores de aditivo, fijan como límite de seguridad un TAN máximo de 1.5 en el crudo, carga para procesamiento con pasivantes químicos. Por encima de ese valor, debe recurrirse a la combinación de *upgrade* metalúrgico y pasivantes químicos.

EFM simulation results

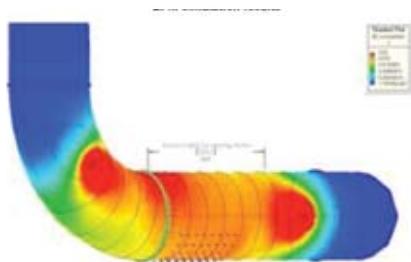


Figura 4.

Los pasivantes químicos son ésteres fosfóricos o tiofosfóricos (estos últimos, con menor contenido de fósforo que reduce la posibilidad de envenenamiento de catalizadores de hidrot ratamiento). También existen pasivantes de sólo base azufre, pero resultan más caros, ya que las dosis recomendadas, para igual nivel de protección, son más elevadas. Debe evaluarse el potencial envenenamiento de los catalizadores a la hora de tomar una decisión.

Los pasivantes son productos de

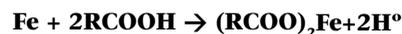
alto peso molecular que no destilan; por lo tanto, para proteger los internos de columnas, es necesario inyectarlos en puntos superiores a la zona que se pretende proteger. Aún así, las partes inferiores de platos y sus soportes -normalmente no mojadas por el líquido que desciende por la columna-, no son protegidos.

Resulta particularmente complicada la protección de las líneas de transferencia, puesto que el flujo bifásico no permite asegurar que toda la superficie esté en todo momento mojada por el pasivante.

Métodos de monitoreo

El monitoreo de la corrosión por AN es uno de los puntos más conflictivos, puesto que el fenómeno se presenta generalmente como corrosión localizada en puntos muy específicos. Además, se trata de circuitos y equipos que operan a altas temperaturas, lo que dificulta la medición de espesores por ultrasonido y radiografía.

- Seguimiento analítico: los especialistas recomiendan el monitoreo de la relación Fe/Ni. No obstante, referencias internas de nuestra compañía ponen en duda la sensibilidad de esta relación, puesto que, por tratarse de un fenómeno muy localizado, el aporte de hierro -producto de corrosión- puede resultar bajo en comparación con los caudales que se manejan.
- Sondas de permeabilidad de hidrógeno: como se indicó en el apartado 2.3.1, la reacción de ataque por corrosión nafténica es:



El H^o producto de la reacción difunde por el metal y se recombina en el exterior a H₂. Este hidrógeno es susceptible de ser detectado con sondas de permeación. Sin embargo, existen dudas de su efectividad, dado que la velocidad de permeación del H^o varía en varios órdenes de magnitud en función de la metalurgia. Además, la sonda debe estar colocada exactamente en el punto del ataque químico (por el lado externo).

- La tecnología *Field Signature Method*TM (FSM) es un método que determina la variación de resistencia eléctrica entre una red de electrodos que se sueldan en el



Figura 5. (Instalación en Refinería Luján de Cuyo. Cortesía de Fox Tek y Baker Hughes).

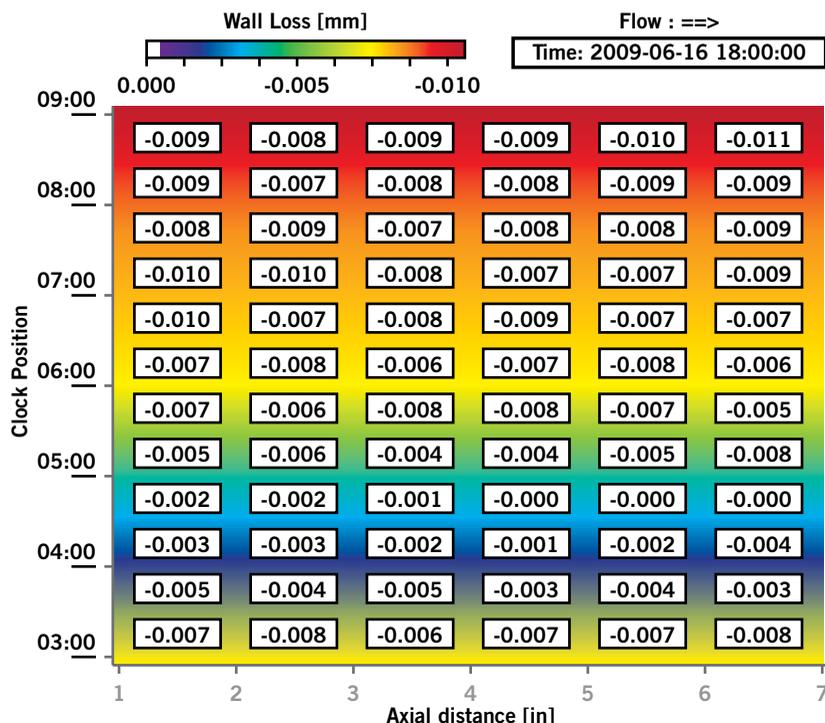


Figura 6.

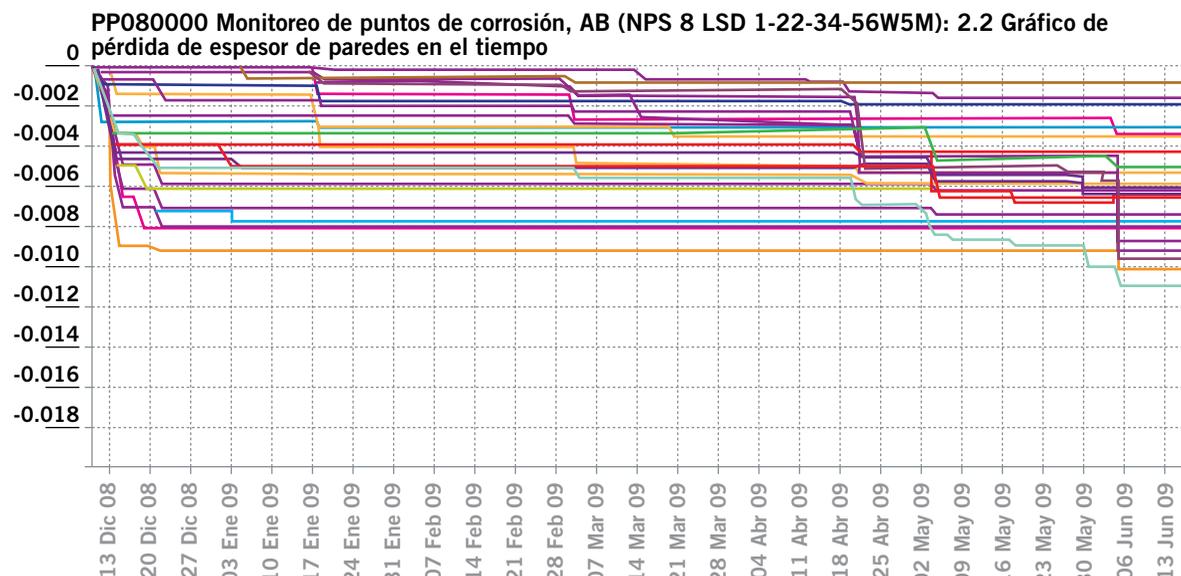


Figura 7 (cortesía de Fox-Tek y Baker Hughes)

Time: 2009-06-16 12:00:00

Figura 7.

exterior de puntos críticos (por ejemplo, un codo en una línea de transferencia).

Para la medición de la resistencia eléctrica entre cada par de electrodos, es necesario establecer un campo eléctrico homogéneo de corriente continua sobre la superficie en cuestión (ver figura 4 campo naranja homogéneo sobre red de pins; los centros rojos corresponden a los electrodos que inducen el campo).

Si se produce adelgazamiento del material, la resistencia aumenta y esto es traducido a través de un *software* propietario en un mapa tridimensional de la topografía interna de la línea.

Dado que la magnitud de las corrientes que circulan entre electrodos es muy pequeña, sumada a la presencia en la planta de campos electromagnéticos provenientes de motores, contactores, etcétera, las corrientes parásitas (corrientes de Foucault) pueden producir interferencias que enmascaran el resultado de la medición.

Algunos tecnólogos indican que



Figura 8.

sus *software* están especialmente diseñados para filtrar estas corrientes parásitas. Como en cualquier método de monitoreo, si la malla de electrodos no se coloca en el punto exacto, no sirve de nada.

En la figura 5 se muestra una fotografía de la instalación física

- Sondas corrosimétricas: miden el adelgazamiento de un filamento sometido al medio agresivo a través de la variación de su resistencia eléctrica. Se pueden usar para el monitoreo de la corrosión nafténica; no obstante, debe considerarse que cualquier elemento que perturbe el flujo (incremento del esfuerzo de corte) se verá afectado de una tasa

de corrosión superior a la real. Existe un tipo de probetas denominadas *flush mounted* (ver figura 8), en las que el elemento sensor no introduce en la vena fluida, sino que queda tangente a esa vena y sigue la envolvente del caño, lo que minimiza la distorsión de la lectura. Son más caras y requieren de *nozzles* de mayor diámetro.

- Cupones: los tradicionales cupones de corrosión adolecen de los mismos inconvenientes de las sondas, aunque en mayor medida (mayor perturbación del flujo).
- Radiografía convencional: es un buen método de monitoreo, que incluso permite al ojo experto identificar morfologías típicas de

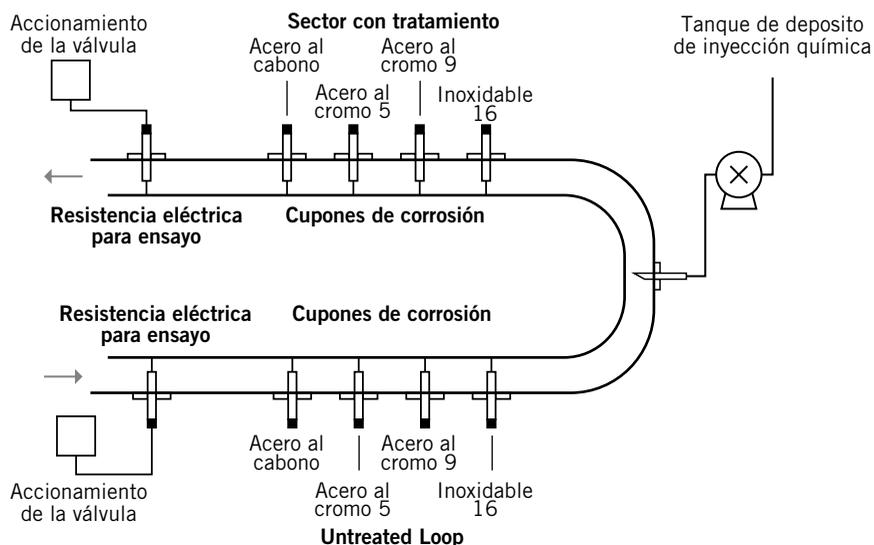


Figura 9.

corrosión. Existen limitaciones dimensionales y de temperatura que dificultan la aplicación de éste método.

- Radiografía digital: se trata de una tecnología nueva, que permite el radiografiado en zonas de alta temperatura. El equipo no está disponible en el país, por lo que requiere de su importación por parte de la empresa que realiza el servicio. Además, sus lecturas son relativas (se requiere de un blanco previo cuando la línea se encuentra en buenas condiciones).
- *Corrosion Monitoring Loop*: este método de monitoreo de tasas de corrosión consiste en un *rack* de cupones que se encuentran aislados de la cañería a través de dos válvulas que forman un *bypass*. Esto le confiere mayor seguridad al operador al extraer los cupones y permite colocar en una sola posición cupones de distintos materiales (por ejemplo: acero al carbono, acero aleado, acero inoxidable, entre otros), con lo que, en una sola extracción se pueden medir varias tasas de corrosión. (Ver figura 9).

Cambios en la calidad del crudo de alimentación a Refinería Luján de Cuyo

Desde hace tiempo se monitorea, entre otros parámetros, el TAN de los dos oleoductos que alimentan a Refinería Luján de Cuyo.

El TAN histórico del oleoducto norte está en el entorno de de 0.4 a 0.45, mientras que en el oleoducto sur marcó, históricamente, entre 0.2 y 0.3, hasta agosto de 2008, cuando comenzó a incrementarse en forma sostenida, y llegó a de hasta 1.26.

En la figura 10 se muestra la evolución del TAN en el oleoducto sur a partir de junio de 2008:

El oleoducto sur nace en Puesto Hernández y recibe aportes en el camino de la cuenca del sur de Mendoza.

Acciones realizadas en Refinería Luján de Cuyo

El incremento de acidez nafténica evidenciado en el oleoducto sur nos obligó a establecer una serie de medidas para mitigar los riesgos asociados a la nueva calidad del crudo.

Todo el trabajo fue realizado por un grupo interdisciplinario, compuesto por personal de los departamentos de Procesos; Operaciones; Inspección de Equipos; Laboratorio e Ingeniería

de Refinería Luján de Cuyo. Asimismo, contamos con el soporte técnico de especialistas del Centro de Tecnología Argentina de YPF SA.

Se fijó una estrategia mixta de control con aditivos y *upgrade* metalúrgicos, basados en estudios rigurosos de riesgo⁽⁴⁾ realizados por especialistas (ver ejemplo en figura 11).

Los estudios de riesgo se realizaron por triplicado, ya que se invitó a participar del concurso a tres proveedores de aditivo diferentes de probada

Evolución TAN en oleoducto sur

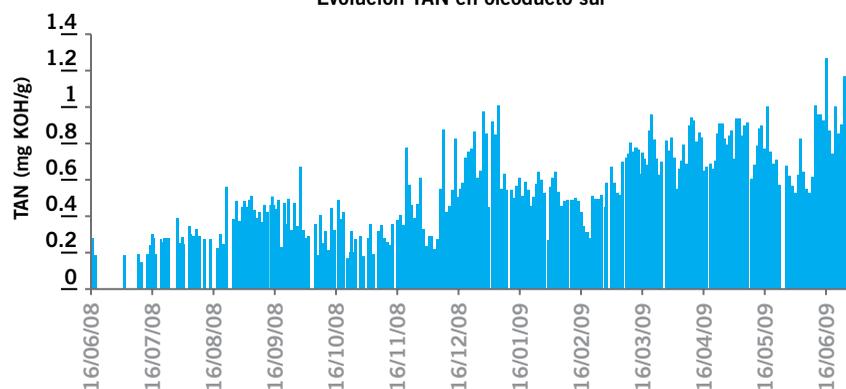


Figura 10.

trayectoria y se estableció, como condición para presentar oferta, que la propuesta técnica estuviera basada en un estudio de riesgo.

Para la realización de estos estudios se entregó información de las instalaciones (P&IDS, isométricos de

todas las líneas involucradas, planos de equipos, reportes históricos de Inspección, metalurgias, etcétera) e información sobre las condiciones de proceso en cada línea y equipo (temperaturas, caudales, concentración de azufre, TAN, entre otras variables).

Los resultados de los informes presentados por dos de los tecnólogos fueron muy similares mientras que el del tercero tuvo diferencias significativas.

También, se solicitó a los proveedores muestras de los aditivos pasivantes, que fueron evaluadas en condiciones estáticas pero con altas concentraciones de ácidos nafténicos.

En función de la información anterior, más los antecedentes de la compañía y de los de los tres proveedores, se adjudicaron los servicios a dos de ellos, que son actualmente quienes prestan el servicio.

Se estableció un programa de monitoreo exhaustivo y mediante diferentes métodos complementarios; los puntos de monitoreo también se definieron en función de los estudios de riesgo. En los párrafos siguientes se describen las tareas realizadas.

Servicio	Nombre del equipo	Metalurgia	Diámetro de		Temperatura (°C)	TAN	Velocidad (m/s)	Respuesta programada
			Flow (m3/hr)	la cañería (?n)				
Crudo precalentado	Cañería hacia E5 D	CS	480	12	160	1,15	1,83	OK
	Cañería desde E5C	CS	480	12	175	1,15	1,83	OK
	Cañería desde E5A	CS	480	12	220	1,15	1,83	Tratamiento
	Cañería hacia CV23	CS	480	12	220	1,15	1,83	Tratamiento
	Válvula FIC82	CS	480	6	220	1,15	7,31	Tratamiento
	Cañería hacia CP3 A/B	CS	400	14	210	1,15	1,12	Tratamiento
	Reducción 14 to 12	CS	400	12	210	1,15	1,52	Tratamiento
	Impulsión CP3B	CS	400	6	210	1,15	6,09	Tratamiento
	Cañería hacia E6E	CS	400	12	215	1,15	1,52	Tratamiento
	Cañería hacia CH1	5Cr	400	12	275	1,15	1,52	Tratamiento
	CH1 Bobina de entrada A	5 Cr	100	6	275	1,15	1,52	Tratamiento
	CH1 Bobina de entrada B	5Cr	100	6	275	1,15	1,52	Tratamiento
	CH1 Bobina de entrada C	5Cr	100	6	275	1,15	1,52	Tratamiento
	CH1 Bobina de entrada D	5Cr	100	6	275	1,15	1,52	Tratamiento
Horno	Horno - Convección 4	5Cr	108	6	360	1,15		Tratamiento
Línea de transferencia	Línea de transferencia ZO conjunto 1	5Cr	216	16	355	1,15		Tratamiento
	Línea de transferencia ZO conjunto 3	5Cr	216	16	356	1,15		Tratamiento
	Entrada hacia CV1	5Cr	400	24	360	1,15		Tratamiento
Gasoil liviano	Cañería desde bandeja 24	CS	450	24	260	0,08	0,43	OK
Extractor CV3	Cañería hacia CV3	CS	110	8	260	0,08	0,94	OK
	Cañería hacia CP8	CS	110	8	250	0,06	0,94	OK
	Bomba CP8 A/B	CS	55	4	250	0,08	1,89	OK
	Cañería hacia E3AB	CS	110	6	250	0,08	1,69	OK
	Cañería hacia E35	CS	110	6	150	0,08	1,68	OK
Reflujo GOL	Cañería hacia CP7	CS	350	12	260	0,08	1,33	OK
	Bomba CP7	CS	350	6	260	0,08	5,33	OK
Bypass CE33	Cañería o CE33	CS	184	4	260	0,08	6,31	OK
Retorno a E4	Cañería hacia E4	CS	350	8	260	0,08	3,00	OK
Retorno CV1	Valvula FCV37	CS	350	6	220	0,08	5,33	OK
Gasoil pesado	Cañería desde bandeja 34	CS	335	10	335	0,46	1,84	Supervisión
Extractor CV4	Cañería hacia CV4	CS	140	6	318	0,46	2,13	Supervisión
	Cañería hacia CP5	CS	90	6	318	0,46	1,37	Supervisión
	Bomba CP6	CS	90	2	318	0,46	12,34	Supervisión
Reflujo GOP	Cañería hacia la valvula CP5	CS	250	8	335	0,46	2,14	Supervisión

Figura 11. Cortesía Baker Hughes

Tratamiento químico

Se realiza tratamiento químico en los circuitos críticos de las unidades de *topping* y vacío. Se cuenta con dos proveedores distintos (que tratan unidades diferentes). Se aditiva en los siguientes puntos:

Topping III:

- Crudo carga, agua debajo de la torre *preflash*
- Gasoil virgen
- Circulante del GOL
- Crudo reducido

Topping IV:

- Crudo carga, aguas abajo del desalador
- Circulante del GOPA

Vacío:

- Circulante del GOPV

Además de los indicados, hay otros puntos de aditivación que por ahora se mantienen en espera y que se utilizarán si el monitoreo indica que lo ameritan.

Las dosis se ajustan en función del TAN, del azufre en los oleoductos y de los resultados de los monitoreos.

Upgrade metalúrgico

En los estudios de riesgo se identificaron tres mejoras metalúrgicas que era necesario realizar:

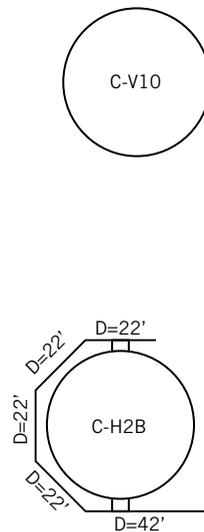
1. Línea de GOL virgen en *topping* III de CS a SS 316L: actualmente en ejecución. Se ha realizado el *cladding* de *nozzles* en el paro y resta cambiar la línea cuando terminen de recibirse los materiales.
2. Línea de transferencia de hornos de vacío de CS a SS 317L: fue realizada en paro entre octubre y noviembre de 2008. Se cambió la geometría y metalurgia, ya que había tramos curvos al 97% de la Vel. crítica, con alta tendencia a erosión. (Ver figuras 12 y 13).
3. *Topping* III: se está construyendo un nuevo horno, de alta eficiencia térmica, que reemplazará a tres existentes.. La línea de transferencia también se construirá enteramente de SS 317L (PEM prevista para mediados de 2011).

Monitoreos

Probetas corrosimétricas convencionales, *flush mounted*, permeación de hidrógeno y FSM

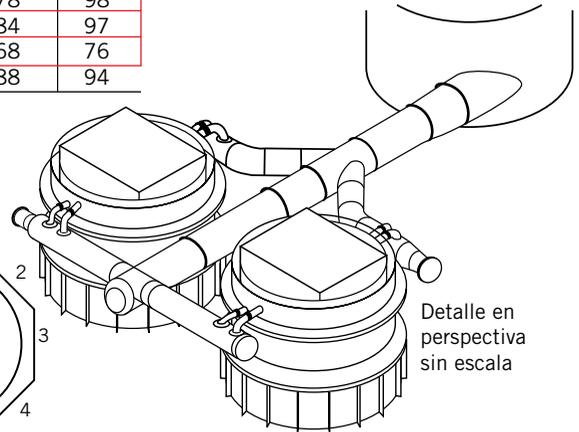
En Refinería Luján de Cuyo se realiza el monitoreo de tasas de corrosión mediante diferentes dispositivos.

Anterior



Tramo N°	Vel actual M/S	% Vel Crítica
1	28	36
2	29	37
3	78	98
4	84	97
5	68	76
6	88	94

Nuevo: diseño de CTA (Roberto Benini)



Evolución TAN en oleoducto Sur

Figura 12.

Se utilizan probetas corrosimétricas convencionales, probetas corrosimétricas *flush mounted* y sondas de permeación de hidrógeno fijas y móviles. Se dispone de un equipo de FSM en el horno de *topping* IV, único horno comprometido en el que no se ha decidido por ahora un *upgrade* metalúrgico.

La tabla 2 muestra los puntos donde se realiza el seguimiento a través de este tipo de dispositivos.

En la figura 14 se muestra, a modo de ejemplo, la evolución de la tasa de corrosión en la salida de GOLA a producción de *topping* III. Claramente se observa cómo se modifica la tasa de corrosión cuando se incrementa el TAN y, luego, cómo se estabiliza al comenzar el tratamiento químico de control.

Monitoreo analítico:

Se monitorea diariamente el TAN de los oleoductos (ver figura 10).

Se determina la relación Fe/Ni, TAN y azufre dos veces por semana en las corrientes indicadas en la tabla 3:

A pesar de las referencias internas de que la relación Fe/Ni es bastante poco sensible para indicar corrosión nafténica, el seguimiento de la relación Fe/Ni permitió corroborar la necesidad de ajustar el tratamiento químico en la corriente de GOPV de *topping* IV, que el proveedor había recomendado como necesario pero no era observable a través del monitoreo con sondas de permeabilidad de H₂.

El monitoreo de TAN y azufre permiten ajustar el modelo de análisis de riesgo desarrollado inicialmente.



Figura 13.

	Probeta conveccional	Probeta "Flush mounted"	Sonda de Permeac. H2	FSM
Topping III	Salida ramal de Horno 302 B	X		
	By pass Horno 302 B - Salida de FV100	X		
	Salida ramal de Horno 101 B	X		
	Salida ramal de Horno 151 B	X		
	Aspiración bombas de GOLA CP 152 J/JA	X		
	Línea de Overflash	X		
	Salida de stripper de GOLA a producc. 102 E2	X		
	Descarga de bombas de Crudo reducido 108J/AJ/AAJ	X		
Topping IV	Descarga de bomba de kerosene CP 9 A/B		X	
	Descarga de bomba de GOLA circulante CP 8 A		X	
	Descarga de bomba de GOLA de producción CP 8 B		X	
	Descarga de bomba de GOPA circulante CP 5 A/B		X	
	Descarga de bomba de GOPA de producción CP 6 A		X	
	Salida de horno CH1 - Lado Norte, Ramal Oeste "C"		X	
	Salida de horno CH1 - Lado Sur, Ramal Este "A"		X	
	Salida de horno CH1 - Lado Sur, Ramal común: Descarga de bombas de Crudo reducido CP 4 A/B	X	X	X
Vacío	Salida de horno CH2A - Lado Oeste, Ramal Norte "C"		X	
	Salida de horno CH2A - Lado Este, Ramal Norte "D"		X	
	Salida de horno CH2B - Lado Oeste, Ramal Sur "A"		X	
	Salida de horno CH2B - Lado Este, Ramal Sur "B"		X	
	Descarga de bombas de GOPV CP 18 A/B		X	
	Retorno circulante inferior de GOPV - Salida FV 187	X		
	Descarga de bombas de GO Parafinoso de vacío CP 17 A/B	X	X	
	Descarga de bomba de asfalto CP 15 A/B	X	X	
Alimentación FCC - Salida FCV 647	X	X		

Tabla 2.

Radiografía y ultrasonido

Más allá de los circuitos definidos como críticos en los estudios de riesgo, el departamento de Inspección de Refinería Luján de Cuyo realizó un relevamiento inicial de todas las líneas y equipos con posibilidades de ser afectadas por corrosión por ácidos nafténicos.

- En la unidad de *topping* III se determinó un total de 146 líneas que podrían ser afectadas por este tipo de corrosión. Fueron inspeccionadas todas.
- En las unidades de *topping* IV y vacío hay 139 líneas que podrían ser afectadas y todas ellas han sido incluidas en la campaña de control espesores (se ha inspeccionado el ciento por ciento de las líneas).
- Una vez identificadas todas las líneas (285 en total), se determinaron las tasas de corrosión de base de cada una de ellas, para monitorear

individualmente las velocidades de corrosión bajo las nuevas condiciones de proceso.

- Se ha realizado un plan de control de espesores especial para las líneas con posibilidades de sufrir corrosión por ácidos nafténicos. La frecuencia de inspección se ha incrementado en estas líneas, para detectar de manera temprana cambios en las velocidades de corrosión.
- Se identificaron 17 bombas de *topping* III y 23 bombas de *topping* IV y vacío, en circuitos susceptibles de corrosión nafténica. Cuando se interviene alguna de estas bombas por mantenimiento rutinario, los especialistas del Departamento realizan una inspección visual y evalúan el estado de la máquina desde el punto de vista de corrosión, así como también el estado de las líneas aguas abajo y aguas arriba de la misma.

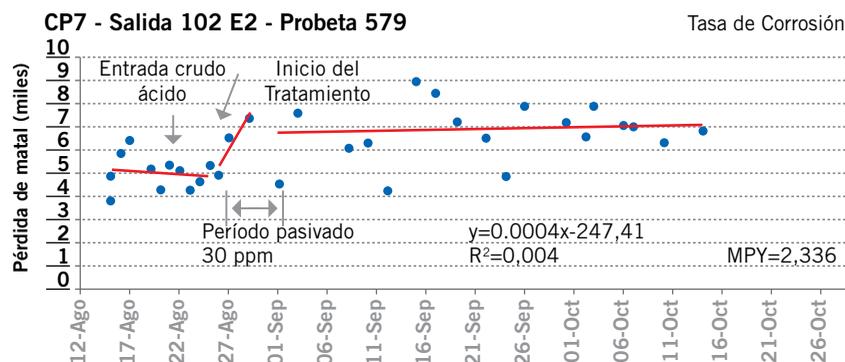


Figura 14.

Topping III	GOLA
	Crudo reducido
Topping IV	GOLA
	GOPA
	Crudo Reducido
Vacío	GOLV
	GOPV
	Asfalto

Tabla 3.

Corrosion Monitoring Loop

Durante el paro de *topping* IV y vacío, a instancias de la inspección de equipos, se dejaron las acometidas para instalar el *Corrosion Monitoring Loop*. Actualmente, la obra para instalar esta facilidad se encuentra en ejecución.

Resultados

Desde el inicio de los tratamientos hasta el presente, en todos los puntos monitoreados se ha fijado como objetivo una tasa de corrosión menor a 5 mpy. Este objetivo se ha cumplido en todos los puntos monitoreados, excepto en uno, donde originalmente se había definido que era conveniente cambiar la metalurgia a 316L: la línea de GOL virgen en *topping* III. Esta obra se encuentra en ejecución, se ha realizado el *cladding* de *nozzles* en el paro, resta cambiar la línea cuando terminen de recibirse los materiales.

En concordancia con el monitoreo, desde el inicio del procesamiento de crudo de alto TAN hasta la fecha no se producido ningún evento relacionado con corrosión nafténica.

Conclusiones

El procesamiento de crudos de elevada acidez nafténica plantea desafíos nuevos para los que no tenemos experiencia en la Argentina. El principal objetivo es mantener bajo control la corrosión nafténica, fenómeno por demás complejo y riesgoso, ya que se produce en puntos del proceso de temperaturas elevada y en forma localizada, por lo que es extremadamente complejo su monitoreo.

Un punto de partida esencial es realizar un buen análisis de riesgo con una empresa especializada, ya que estas empresas poseen el *know how* y, además, proveen los aditivos para el tratamiento de mitigación.

Este estudio provee la información de base para identificar los mejores puntos para realizar el monitoreo en cada una de sus formas y localizar los puntos de inyección.

Asimismo, permite involucrar al proveedor del aditivo desde la fase de definición del tratamiento, para evitar luego la aparición de inconsistencias entre las facilidades disponibles y las recomendaciones del proveedor.

Como se trata de un fenómeno de corrosión localizada, el monitoreo es, quizás, el punto más complejo. Resulta altamente conveniente complementar diferentes técnicas de monitoreo de tasas de corrosión por medición directa, con esquemas analíticos y radiografías. Las salidas de ramales de hornos y líneas de transferencia requieren especial atención y es conveniente estudiar en detalle si estos puntos no ameritan *upgrades* metalúrgicos. ■

Referencias

- Baker. Presentación técnica para tratamiento en *Topping IV* y vacío, CILC, 10 de enero 2008.
- Corrosion Prevention Manual*, Chevron, Enero 1994.
- Risk-Based Inspection Technology*, API Recommended Practice 581, segunda edición. Septiembre 2008
- Johnson, D, McAteer, G (Ondeo Nalco Energy Services), y Zuk (Norsk Hydro AS). *The safe processing of high naphthenic acid content crude oils- Refinery experience and mitigation studies*, Paper de NACE - N° 03645.
- Kapusta *et al.* *Safe processing of acid crudes*. Paper de NACE N° 04637. Shell Global Solutions.
- Gutzeit, Joerg. *Controlling Crude Unit Overhead Corrosion – Rules of thumb for better crude desalting*. Paper de NACE N° 07567. Process Corrosion Consultants.
- Bieber, S; Fahey, B (Baker Hughes) y Renbin, J; Hongbin, T y Tonghua, L (SINOPEC). *Successful strategies for processing high Calcium, high TAN crude oils*. Presentación en la 9th Annual Asian Refining Technology Conference, Kuala Lumpur, Malasia, marzo 2009.

Enrique Troncoso es ingeniero industrial de la Universidad Nacional de Cuyo. Posee un posgrado de Especialización en Ingeniería en el MIT; un posgrado en Dirección de Empresas en Universidad Nacional de La Plata; un MBA de la Universidad Católica Córdoba y un Posgrado Integral de Management del IAE, Universidad Austral. Actualmente se desempeña como ingeniero de Procesos en la Refinería Luján de Cuyo de YPF.