



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES

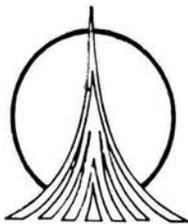
ZARAGOZA

CAMPUS II

CORROSION: CAUSAS, EFECTOS Y UNA PROPUESTA DE  
UN SISTEMA DE CONTROL DE LA CORROSION EN UNA  
PLANTA HIDRODESULFURADORA DE NAFTAS.

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
**INGENIERO QUIMICO**  
P R E S E N T A:  
TLATELPA GOMEZ JOHNNY ALEX

ASESOR: I.Q. FIDELIA MADERA LOPEZ





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
ZARAGOZA**

**CAMPUS II**

**CARRERA: INGENIERIA QUIMICA**

**TEMA DE TESIS: CORROSIÓN: CAUSAS, EFECTOS Y  
UNA PROPUESTA DE UN SISTEMA DE CONTROL DE LA  
CORROSIÓN EN UNA PLANTA HIDRODESULFURADORA  
DE NAFTAS.**

**ALUMNO: TLATELPA GOMEZ JOHNNY ALEX**

**NO. DE CUENTA: 9318343-7**

**ASESOR: I.Q. FIDELIA MADERA LOPEZ**



**FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES ZARAGOZA**

**JEFATURA DE LA CARRERA  
DE INGENIERIA QUIMICA**

**OFICIO: FESZ/JCIQ/0104/03**

**ASUNTO: Asignación de Jurado**

**ALUMNO: TLATELPA GÓMEZ JOHNNY ALEX**

**P r e s e n t e.**

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

<b>Presidente:</b>	<b>I.Q. Miguel José Flores Galaz</b>
<b>Vocal:</b>	<b>I.Q. Fidelia Madera López</b>
<b>Secretario:</b>	<b>I.Q. Rafael Sánchez Dirzo</b>
<b>Suplente:</b>	<b>I.Q.I. Rosario Tapia Aguilar</b>
<b>Suplente:</b>	<b>I.Q. Judith Ventura Cruz</b>

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

**A T E N T A M E N T E**  
**“POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU”**  
México, D. F., 14 de Noviembre de 2003

**EL JEFE DE LA CARRERA**

**M. en C. ANDRÉS AQUINO CANCHOLA**

DEDICATORIAS:

Dedicada a La memoria de mi Madre Elizabeth Esther Gómez Balbuena y a mis hermanos Lilia y Orlando

AGRADECIMIENTOS:

Gracias a las personas que estuvieron ahí para apoyarme

# ÍNDICE

ÍNDICE.....	1
INTRODUCCIÓN.....	4
CAPÍTULO 1. GENERALIDADES.....	5
1.1. ¿Qué son las naftas?.....	5
1.2. Función de las plantas hidrodesulfuradoras de Naftas.....	8
1.3. Descripción del proceso.....	8
1.3.1. Sección de reacción.....	9
1.3.2. Sección de Estabilización y fraccionamiento.....	10
1.4. Catalizadores de hidrodesulfuración.....	11
1.5. Tipo de carga.....	12
1.6. Consideraciones del proceso.....	12
1.7. Compuestos de azufre y nitrógeno contenidos en la carga.....	16
1.8. Contaminantes que afectan el proceso y sus efectos.....	19
CAPÍTULO 2. CORROSIÓN Y ENSUCIAMIENTO EN HDS.....	22
2.1. Ambiente.....	22
2.2. Clasificación de la corrosión.....	23
2.3. Otros medios de degradación de materiales.....	23
2.4. Causas de la corrosión.....	24
2.4.1. Las localizaciones de la corrosión en tuberías y equipos de proceso están principalmente en:.....	26
2.4.2. Corrosión por sistemas de inyección de inhibidores de corrosión y/o antiensuciante.....	27
2.5. Ensuciamiento en la planta HDS.....	31
2.5.1. Efectos.....	31
2.5.2. Control de ensuciamiento.....	32
2.5.3. Descripción del mecanismo.....	32
2.5.4. Polimerización por radicales libres.....	33
2.5.5. Polimerización por condensación.....	34
2.5.6. Metales contaminantes de catalizadores de HDS.....	34
2.6. Metalurgia.....	34
2.6.1. Selección de materiales para equipos de sistemas de inyección.....	34
CAPÍTULO 3. ADITIVOS QUÍMICOS.....	38
3.1. Antiensuciantes.....	38
3.2. Antipolimerizante.....	39
3.3. Neutralizadores.....	39
3.3.1. Amina neutralizante.....	40
3.4. Películas/dispersantes (inhibidores de corrosión).....	43
3.5. Amina filmica.....	44
3.6. Portadores y co-inyectantes.....	45

3.7. <u>Recomendaciones de dosificación de productos químicos para plantas hidrosulfuradoras</u> .....	46
<b>CAPÍTULO 4. AGUA DE LAVADO</b> .....	47
4.1. <u>Bases de diseño</u> .....	47
4.2. <u>Elección del tipo de lavado (intermitente o continuo)</u> .....	49
4.3. <u>Condiciones del proceso en el punto de inyección de agua</u> .....	49
4.3.1. <u>Teoría.- Más NH<sub>3</sub> se queda en la fase vapor</u> .....	49
4.3.2. <u>Variables de proceso</u> .....	50
4.3.3. <u>La fracción del efluente del vapor</u> .....	50
4.3.4. <u>Configuración en el separador</u> .....	50
4.3.5. <u>Temperatura de agua de lavado</u> .....	51
4.3.6. <u>Proporción de alimentación de la unidad</u> .....	51
4.4. <u>Comportamiento del proceso con el agua de lavado</u> .....	51
4.5. <u>Concentrador de agua amarga - concentración de NH<sub>4</sub>HS</u> .....	52
4.8. <u>Reglas de dedo</u> .....	52
4.9. <u>Calculo de agua de lavado</u> .....	54
4.9.1. <u>Estimado de agua requerida para producir 20% acuosa. (de Hydrocarbon Processing)</u> 54	
4.9.2. <u>Estimación de la concentración de NH<sub>4</sub>HS en el separador de agua</u> .....	56
4.9.3. <u>Determinar el agua de lavado (IMP)</u> .....	57
Tabla 4.9.2 <u>Agua de lavado a partir de la cantidad de cloruro de amonio</u> .....	61
4.10. <u>Origen de agua de lavado</u> .....	61
<b>CAPÍTULO 5. SISTEMAS DE INYECCION</b> .....	63
5.1. <u>Puntos de inyección</u> .....	63
5.1.1. <u>Los criterios para sugerir un punto de inyección son:</u> .....	63
5.1.2. <u>Propósitos de la inyección</u> .....	63
5.2. <u>Consideraciones del proceso</u> .....	64
5.2.1. <u>Consideraciones de temperatura</u> .....	64
5.2.1.1. <u>Inhibidores de corrosión</u> .....	64
5.2.1.2. <u>Neutralizador</u> .....	64
5.2.1.3. <u>Agua de Lavado</u> .....	65
5.2.2. <u>Consideraciones del aditivo a usar</u> .....	65
5.3. <u>Consideraciones mecánicas</u> .....	66
5.3.1. <u>Consideraciones mecánicas de fluido</u> .....	67
5.3.2. <u>Mezclado</u> .....	72
5.3.3. <u>Contacto</u> .....	73
5.3.4. <u>Humedad</u> .....	73
5.4. <u>Consideraciones de materiales</u> .....	73
5.5. <u>Equipos de inyección</u> .....	73
5.5.1. <u>Tipos de inyectores</u> .....	73
5.6. <u>Localización de puntos de inyección</u> .....	75
5.6.1. <u>Ubicación y orientación del inyector</u> .....	76
5.6.2. <u>Inyectores removibles y retractiles</u> .....	76
<b>CAPÍTULO 6. PROPUESTA DE LA PLANTA HDS DE NAFTAS</b> .....	79

6.1.	Primera consideración: .....	79
	<u>Como primera consideración obtuvimos el factor <math>K_p</math> Piehl mencionado en el capítulo 4 para saber si el servicio es bajo, medio o severo para hacer las consideraciones que mas adelante se mencionaran.</u> .....	79
6.2.	Inyección del agua de lavado.....	80
6.2.1.	Calculo de la cantidad de agua de lavado.....	81
6.2.2.	La regla de dedo .....	81
6.2.3.	Estimado de agua requerida para producir 20% acuosa. (de Hidrocarbon Processing) 81	
6.2.4.	Determinar el agua de lavado (IMP) .....	81
6.2.4.1.	Agua requerida para solubilizar el $(NH_4)HS$ .....	82
6.2.5.	Estimación de la concentración de $NH_4HS$ en el separador de agua.....	82
6.2.6.	Origen de agua de lavado. ....	83
6.3.	Inhibidores de corrosión. ....	84
6.4.	Velocidad de fluido superficial.....	84
6.5.	Metalurgia.....	84
6.6.	Sistemas de inyección.....	85
6.6.1.	El sistema de inyección deben de contar con: .....	85
6.6.2.	inyector.....	85
6.6.3.	Ubicación y orientación del inyector.....	86
6.7.	Tanque separador.....	86
	<u>CAPÍTULO 7. MONITOREO DE LA CORROSION</u> .....	87
7.1.	La revisión periódica .....	87
7.2.1.	Neutralizador .....	88
7.2.2.	Agua de lavado .....	89
7.2.2.1.	Inspección específica .....	89
7.2.2.2.	Evaluación de proceso:.....	89
7.2.3.	Películas/dispersantes .....	90
7.2.3.1.	Inspección específica .....	90
7.2.3.2.	Inspección en general .....	91
7.3.	Ahorros de energía.....	91
7.3.1.	Ventajas de programa de antiensuciante .....	93
	<u>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</u> .....	94
	<u>BIBLIOGRAFÍA</u> .....	954

## INTRODUCCIÓN

El tema de este trabajo es corrosión: causas, efectos y una propuesta de un sistema de control de la corrosión en una planta hidrodesulfuradora de naftas. El cual se hace porque actualmente el tratamiento integral de productos químicos a estas plantas para prevenirla es muy frecuente por lo que se requiere diseñar un sistema adecuado con bases teóricas que nos permita tener un mejor tratamiento y por lo tanto un mínimo costo. La planta utilizada para nuestro caso de estudio es la planta hidrodesulfuradora de naftas No. 1 de la Refinería "Ing. Héctor R. Lara Sosa" Cadereyta, Nuevo León.

El trabajo está pensado para dar una idea rápida de los efectos y causas de la corrosión en donde es más perjudicial dentro de tuberías y equipos de una planta hidrodesulfuradora de naftas, destilados intermedios y gasóleos. Asimismo poder suministrar con sistemas de inyección la cantidad adecuada de agua de lavado y aditivos químicos en los puntos que así lo requiera para proteger al equipo de la degradación, además de provocar una reacción química para obtener sales o compuestos menos corrosivos solubles en los antiensuciantes que sean fáciles de extraer en los separadores.

El método empleado está basado en la cantidad de nitrógeno, cloro y azufre total que se alimenta en la carga para poder determinar cuanto bisulfuro de amonio, cloruro de amonio y ácido sulfhídrico se obtiene ya que son los principales precursores de la corrosión, y con estos datos y con la temperatura de operación indicar cuales son los puntos de inyección de agua de lavado, aditivos químicos y la metalurgia a usar en los sistemas de inyección en la tubería.

Las limitaciones de este trabajo radica en el hecho de que solo sería para crear un sistema de control de la corrosión basado en la bibliografía consultada ya que no es corroborado con datos obtenidos en planta de proceso y no genera un cálculo de costo beneficio simplemente menciona el retorno promedio de la inversión del antiensuciante y como calcularlo para mostrar el beneficio de utilizar estos equipos.

# CAPÍTULO 1. GENERALIDADES

## 1.1. ¿Qué son las naftas?

En el procesamiento del petróleo crudo dentro de una refinería se obtienen diferentes cortes o productos, que son caracterizados por su temperatura de ebullición ya que sus demás propiedades físicas y químicas varían dependiendo el tipo de carga que manejen debido a que existen crudos tales como el maya, istmo, olmeca o marino ligero. En la siguiente tabla se observa la clasificación de los productos:

Tabla 1.1. Productos del petróleo<sup>1</sup>

Cortes	T <sub>eb</sub> °F	Producto Terminado
- Gas L. P.	260	- GLP
- Nafta Ligera	229 - 386	- Gasolina
- Nafta pesada	355 - 454	- Turbosina
- Kerosina	468 - 545	- Kerosina
- Gasóleo ligero	543 - 623	- Diesel
- Gasóleo pesado	610 - 666	- Gasóleos
- Gasóleo ligero de vacío	820 - 864	- Gasóleos
- Gasóleo pesado de vacío	995 - 1000	- Gasóleos
- Residuo de vacío	-----	- Gasóleos

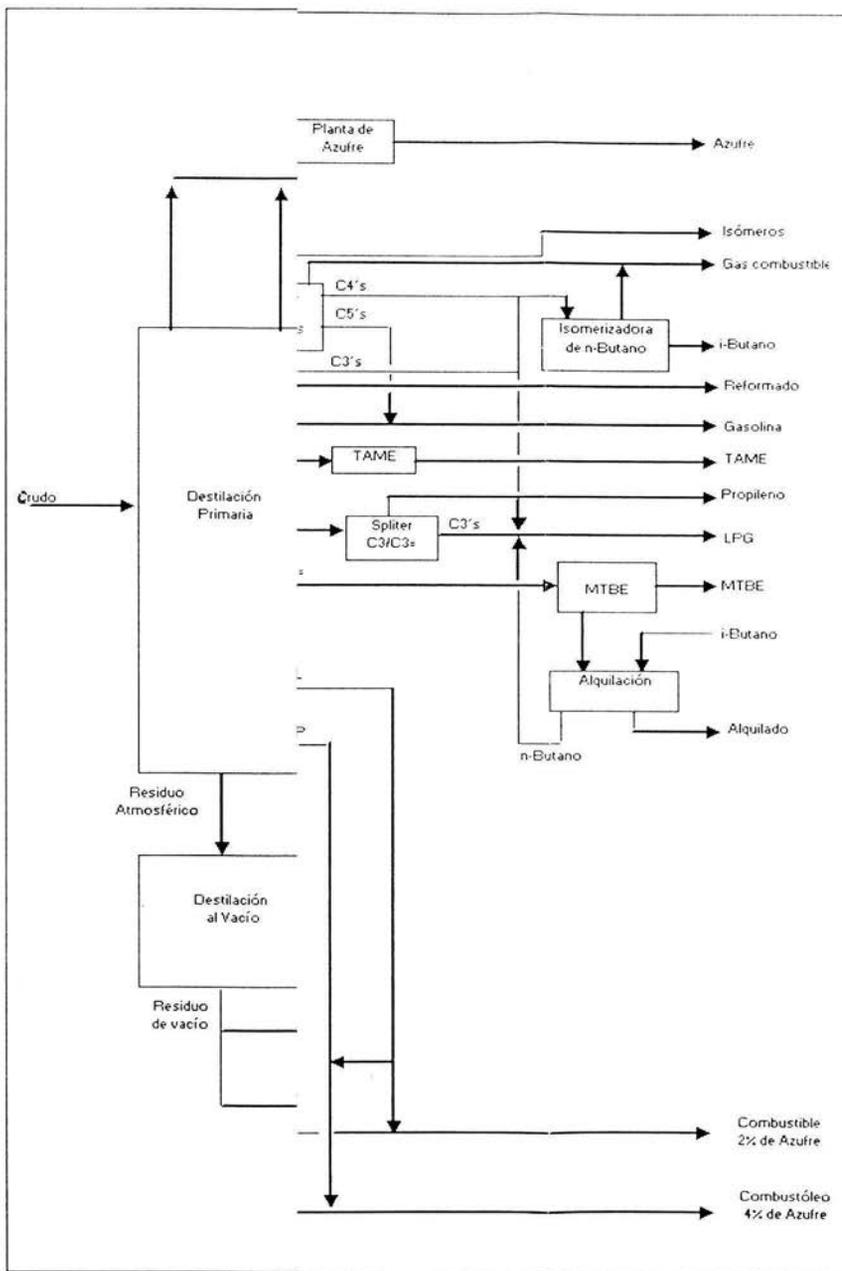
Entre los usos de las naftas el principal es como combustible de medios de transporte. También se utilizan en la producción de intermedios como: polietileno, benceno, fuel, gas y LPG.

<sup>1</sup> Datos obtenidos de Ana Lilia Pérez García. **Procesos de Refinación, Gas y Petroquímica.**

La gasolina que es considerada como el producto más importante dentro de una refinería por lo que también se produce de cortes más pesados, los procesos mas utilizados para esto son:

- Procesos de desintegración catalítica fluidizada (FCC).
- Hidrotratamientos
  - Hidro-reducción de viscosidad
  - Hidrotratamiento catalítico
  - Hidrodesintegración (H – oil)

A continuación se muestra en la figura 1.1. Un esquema general de una refinería en la cual se obtienen las naftas como producto principal. Donde la línea más gruesa muestra la obtención de las naftas en los diferentes procesos.



## 1.2. Función de las plantas hidrodesulfuradoras de Naftas

Existen muchas razones para remover compuestos de azufre de las fracciones de petróleo, como son:

- a) La reducción o eliminación de corrosión durante el procesamiento posterior de las fracciones tratadas como se muestra en la figura 1, aumentando así el tiempo de vida útil de las plantas o de las tuberías.
- b) Obtener fracciones con olor aceptable puesto que una de las características del azufre es su olor fétido.
- c) Actualmente existe la preocupación por la conservación del medio ambiente, por lo que las instituciones encargadas han establecido una serie de normas cuyo propósito es el de prevenir daños sobre el aire, agua y suelo. Por esto, la industria petrolera se ha preocupado por producir combustibles con bajo contenido de azufre y nitrógeno, ya que al estar presentes en la combustión producen grandes cantidades de contaminantes atmosféricos, compuestos en su mayoría de óxidos de azufre y óxidos de nitrógeno, entre otros.
- d) En el caso de las gasolinas, aumenta la estabilidad de color y resistencia a la formación de gomas, así como incrementar el número de octano.
- e) Para los gasóleos, mejorar la estabilidad y mayor contenido de hidrógeno molecular en el producto.

La unidad de hidrodesulfuración de naftas previa a la reformadora, es un elemento mandatorio dentro de cualquier esquema de refinación, ya que típicamente logra desulfuraciones virtualmente completas operando a condiciones moderadas, lo que resulta indispensable para el buen funcionamiento de la reformadora la cual su principal objetivo es la producción de gasolinas con mayor octano.

Octanaje es una propiedad de los hidrocarburos de resistir la compresión sin que ocurra la autoignición.

## 1.3. Descripción del proceso

De acuerdo al típico de carga a tratar, será el arreglo o la distribución de las diversas operaciones y equipos que intervienen en el proceso. Como se mencionó anteriormente se precederá a describir el proceso de producción de naftas, el cual es consiste básicamente en la hidrogenación catalítica de los compuestos azufrosos, nitrosos, oxigenados, olefinicos, etc., presentes en las diversas cargas, para lo cual se emplea una corriente rica en hidrógeno.

Para nuestro estudio analizaremos el funcionamiento de la planta hidrodesulfuradora de naftas No. 1 de la Refinería "Ing. Héctor R. Lara Sosa" Cadereyta, Nuevo León. Esta planta está diseñada para procesar una carga de 36000 bpd de nafta ligera y de nafta de despunte procedente de la planta combinada y 500 bpd de gasolina de gasolina que provienen de las plantas hidrodesulfuradoras de destilados intermedios.

La planta consta de dos secciones: sección de reacción y sección de estabilización y fraccionamiento.

### 1.3.1. Sección de reacción

El objeto de esta sección es efectuar la eliminación de compuestos de azufre y nitrógeno fundamentalmente, mediante la reacción de hidrogenación en un reactor catalítico de lecho fijo.

La alimentación, formada por una mezcla de nafta ligera y nafta de despunte proveniente de la planta combinada y de una corriente de gasolina procedente de la planta hidrodesulfuradora de destilados intermedios, se recibe en el tanque acumulador FA-401; esta mezcla se envía por medio de la bomba de alimentación GA-401/R hacia dos trenes de cambiadores de calor en paralelo, previa inyección de la corriente de hidrógeno proveniente de la compresora de recirculación de hidrógeno GB-401. Los trenes están formados por los cambiadores EA-401 A-D, EA-402 A-D, los cuales utilizan el efluente del reactor para precalentar la carga de una temperatura de 41.7°C a 279.4°C (107°F a 535°F).

La carga a estas condiciones pasa al calentador de carga BA-401 con el objeto de suministrarle el calor requerido para el proceso hasta alcanzar la temperatura necesaria en el reactor de 351.7 °C (665°F). La carga totalmente vaporizada a esta temperatura pasa a través del reactor DC-401 de lecho fijo en el cual se efectúan las reacciones de hidrogenación y transformación de los compuestos de nitrógeno y oxígeno. Dichas reacciones son exotérmicas, y el producto se calienta hasta una temperatura de 360°C (680°F).

El efluente del reactor intercambia calor con la carga en los cambiadores EA-402 A-D y EA-401 A-D y con el líquido procedente del tanque separador del producto desulfurado FA-402 en el cambiador EA-403 A-B. A la corriente efluente de los cambiadores EA-401 A-D, se le une la corriente de hidrógeno de reposición proveniente de la planta reformadora y posteriormente esta mezcla se enfría con agua en el enfriador de producto desulfurado EA-404 A-D hasta una temperatura de 43.3 °C (110°F). La mezcla líquido – vapor formada se lleva al tanque separador de producto desulfurado FA-402. En este tanque la mezcla se separa en dos fases: una fase gaseosa que pasa a través del tanque separador del compresor de recirculación con el objeto de eliminar las pequeñas cantidades de líquido que pudieran haber sido arrastradas y posteriormente se maneja con el compresor de recirculación de hidrógeno GB-401, para unir la mezcla gaseosa con las descargas de la bomba de alimentación de la bomba de alimentación GA-401/R,

tal como se menciona con anterioridad. La fase líquida separada en el tanque separador de producto desulfurado FA-402 se envía a la sección de estabilización y fraccionamiento.

### 1.3.2. Sección de Estabilización y fraccionamiento

La finalidad de esta sección es la de separación de ligeros, la cual se logra en la torre desbutanizadora DA-401, y la preparación de la carga a la planta reformadora que se efectúa en la torre desisohexanizadora DA-402 la cual realiza la separación del isohexano de los hexanos y más pesados.

La fase líquida procedente del tanque separador de producto desulfurado FA-402, se precalienta en los cambiadores EA-405 y EA-403 AB al intercambiar calor con los fondos de la torre desisohexanizadora DA-402 y con el efluente del reactor respectivamente.

Al líquido así precalentado se le reduce la presión y a causa de esto se efectúa la separación de hidrocarburos ligeros e hidrógeno de los hidrocarburos pesados en el primer tanque separador de carga a desbutanizadora FA-404.

La corriente gaseosa formada por los hidrocarburos ligeros, hidrógeno y cierta cantidad de compuestos de azufre pasa a través del enfriador de gas amargo EA-406 enfriándose de una temperatura de 143.3 °C a 37.8°C (290°F a 100°F), inyectándose antes una corriente de inhibidor de corrosión. El objeto de hacerla pasar por este enfriador es condensar y recuperar los hidrocarburos presentes en la mezcla.

El efluente del enfriador de gas amargo EA-406 pasa al segundo tanque separador de carga a desbutanizadora FA-405, donde se efectúa la separación de la fase gaseosa y la fase líquida. La fase gaseosa constituida por gas amargo se envía a la planta de tratamiento con DEA.

La fase líquida procedente de los tanques separadores (FA-404 y FA-405), se envía mediante las bombas GA-408/R y GA-409/R respectivamente, uniéndose posteriormente para alimentarse al plato número 15 de la torre desbutanizadora DA-401. La torre desbutanizadora, cuyas condiciones de operación son de 16.8 Kg/cm<sup>2</sup>man y 93.3°C (239 lb/pulg<sup>2</sup>man y 200°F) en los domos, tiene por objeto separar los hidrocarburos más pesados. Por los domos de dicha torre salen los vapores conteniendo una cierta cantidad de compuestos de azufre que pudieran ocasionar problemas de corrosión en los equipos, por lo que es necesario inyectar cierta cantidad de inhibidor de corrosión.

Estos vapores se condensan parcialmente al pasar a través del condensador de la torre desbutanizadora EA-407 A-B. La separación se lleva a cabo en el acumulador de reflujo de la torre desbutanizadora FA-406.

El vapor formado por gas amargo se une a la corriente que sale por el segundo tanque separador de carga a desbutanizadora FA-405 y se envía a la planta de tratamiento con DEA. El condensado se divide en dos corrientes: una es enviada mediante la bomba GA-403/R a la planta de tratamiento con DEA pasando primero a través del enfriador de domos de la torre desbutanizadora EA-410. La otra corriente se envía como reflujo hacia la torre mediante la bomba GA-402/R.

Los fondos de la torre desbutanizadora se envían hacia la torre desisohexanizadora previa disminución de presión de 17.2 Kg/cm<sup>2</sup>man (244 lb/pulg<sup>2</sup>man) hasta 2.1 Kg/cm<sup>2</sup>man (30 lb/pulg<sup>2</sup>) que es la presión de operación de la torre desisohexanizadora.

En la torre desisohexanizadora cuya temperatura en el domo es de 86.7°C (188°F) se efectúa la separación de pentanos y hexanos de los hidrocarburos pesados. Los pentanos y los hexanos salen por los domos de la torre condensándose totalmente al pasar a través del condensador de la torre desisohexanizadora FA-407. Parte del condensado se recircula hacia la torre para mantener la relación de reflujo requerido y la corriente restante se envía como carga a la planta fraccionadora, utilizándose para ambos servicios la bomba GA-407/R.

De la corriente que sale de los fondos de la torre desisohexanizadora, constituida principalmente de una mezcla de hexano y más pesados, parte se recircula a través del rehervidor de fondos de torre desisohexanizadora EA-409 A-B y parte se pasa al tanque de balance FA-408. El efluente de este tanque se bifurca: una corriente es enviada mediante la bomba GA-405 hacia la planta reformadora pasando previamente por el primer precalentador de carga a torre desbutanizadora EA-405 en el cual intercambia calor con el líquido desulfurado proveniente del tanque separador de producto desulfurado FA-402. La corriente restante se enfría de 146.9°C (297°F) hasta una temperatura de 37.8°C (100°F) mediante el enfriador de fondos de la desisohexanizadora EA-411 y se envía hacia límites de batería como producto.

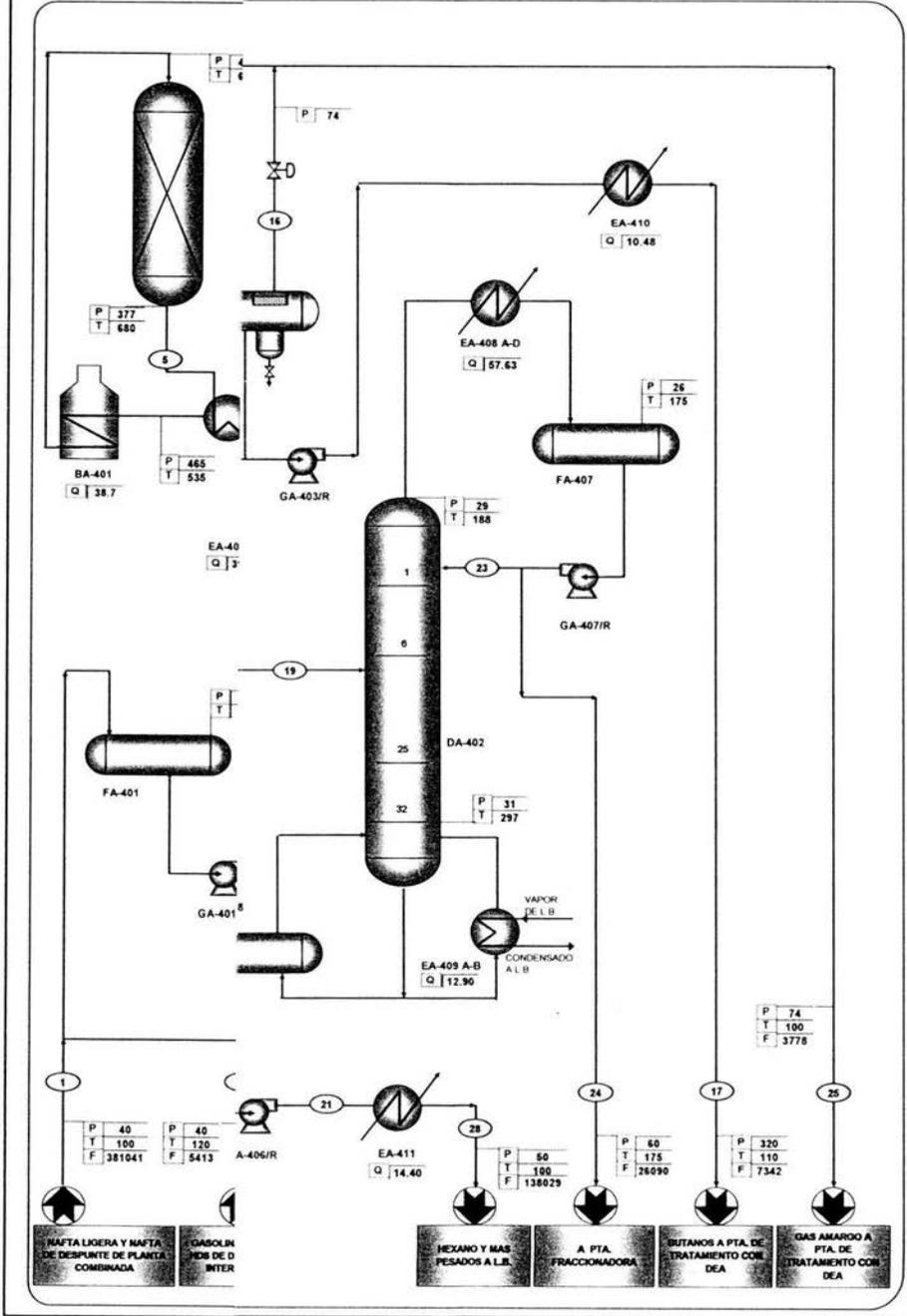
El esquema típico de proceso es como el mostrado en la figura 1.3.1.

#### 1.4. Catalizadores de hidrodesulfuración

Existen muchos tipos de catalizadores; desde el inicio del proceso de hidrodesulfuración comercial se utilizaron exclusivamente los conocidos anteriormente bajo el nombre genérico de "molibdatos de cobalto", los cuales antes de su utilización en el proceso son tratados con hidrógeno o ácido sulfhídrico y están constituidos de una mezcla compleja de trióxido de molibdeno (MoO<sub>3</sub>), y óxido de cobalto (CoO), depositadas sobre trióxido de aluminio activo (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), generalmente bajo la forma alotrópica gama o eta.

La duración de la actividad del catalizador en general es bastante buena, siendo superior a los dos años; sobre todo si se utiliza para la hidrodesulfuración de cortes ligeros de petróleo, como naftas.

DIAGRAMA DE FLUJO DE  
 PROCESO SIMPLIFICADO  
 FIG. 1.3.1



Los catalizadores Níquel – Molibdeno o Níquel – Cobalto – Molibdeno son los más adecuados cuando se requiere

Están constituidos por:

**Metales activos.** Es el elemento que imparte la actividad catalítica de mayor efecto en las reacciones de hidrogenólisis e hidrogenación, encontrándose el molibdeno, como una de los más activos y de alta aplicación industrial.

**Promotores catalíticos.** Son los agentes que actúan en forma sinérgica con el metal activo, permitiendo incrementar selectivamente una reacción en especial, encontrándose entre estos al níquel, cobalto, fósforo y sílica.

**Aditivos.** Estos pueden ser de estabilidad mecánica o bien de estabilidad térmica e hidrotérmica. Entre los primeros podemos mencionar al boro, titanio, grafito y zirconio, entre otros, con los cuales se controlan propiedades del catalizador como su área superficial, volumen de poro, distribución de volumen de poro y densidad, que permite mejorar la resistencia a la fractura y atrición; en el segundo tipo están, entre otras, el lantano y el cerio, los cuales actúan como almacenadores de iones de oxígeno, que permite que las estructuras cristalinas del  $Al_2O_3$  permanezcan estables aún a altas temperaturas.

**Soporte.** Tiene como función principal soportar a las especies activas y aditivas que forman el catalizador, encontrándose como las de uso más común a las de alúminas activas y, en especial a la gamma alúmina.

### 1.5. Tipo de carga

Como lo mencionamos anteriormente el proceso de hidrodesulfuración catalítica cuando tiene como carga a la nafta su propósito es desulfurizarla para prepararla para la reformación catalítica, ya que se puede envenenar el catalizador empleado.

La eficiencia del proceso de desulfuración depende de las condiciones de operación empleadas y operando a condiciones óptimas, pueden alcanzarse niveles de desulfuración superiores al 99%. Tanto las condiciones de operación como el catalizador son seleccionados de tal manera que se minimicen las reacciones laterales como la deshidrogenación, deshidrodesintegración, entre otras. Para cuando la carga contiene compuestos de nitrógeno y oxígeno se producen amoníaco y agua respectivamente.

### 1.6. Consideraciones del proceso

Las condiciones de operación del proceso están directamente relacionadas con los tipos de carga que se pueden manejar en el hidrot ratamiento de hidrocarburos ligeros; así las cargas vírgenes son manejadas a condiciones moderadas, mientras que las alimentaciones desintegradas o bien mezclas de naftas vírgenes y de desintegración, se manejan a condiciones más severas, como se observa en

la tabla 1.5.1. En los tres casos de la tabla mencionada, se asume que el producto del hidrotratamiento constituye la alimentación a una unidad de reformación, lo cual fija de una manera muy estricta los contenidos de azufre, nitrógeno y olefinas a 1 ppm máx., 0.5 ppm máx., y a 0.5 % vol. máx., respectivamente, para no envenenar al catalizador de reformación.

Las principales variables de operación que afectan las reacciones del hidrotratamiento son:

- Calidad de la carga
- Temperatura
- Presión
- Espacio-velocidad
- Relación molecular de hidrógeno/hidrocarburo

#### Temperatura

La operación a altas temperaturas de reacción incrementa las velocidades de las reacciones con el hidrógeno eliminando más contaminantes, sin embargo también aumenta el hidrocrack y el grado de deposición del carbón sobre el catalizador afectando su vida de actividad. Por lo tanto es necesario encontrar un balance o equilibrio entre la vida de servicio del catalizador y la realización de una hidrogenación completa. Para lo cual se recomienda fijar una temperatura mínima necesaria para que se realicen las reacciones y lograr el hidrotratamiento de la carga, el rango de temperatura más adecuado es de 572 a 608 °F para catalizador nuevo y deberá aumentarse progresivamente entre 644 a 662 °F a lo largo del tiempo, dependiendo de la pérdida de actividad del catalizador y el contenido de azufre en la gasolina estabilizada y desulfurada, como lo mostramos en la tabla 1.5.1.

Tabla 1.5.1. Condiciones de operación para hidrotratamientos de naftas

CONDICIONES DE OPERACIÓN	MODERADAS	MEDIAS	SEVERAS
Espacio velocidad LHSV, hr <sup>-1</sup>	7 – 15	3 - 6	0.8 - 2.0
Presión total, psig	200 – 400	400 - 700	800 - 1500
Presión parcial del hidrógeno, psig	60 – 150	150 - 400	500 - 1000

Pureza del hidrógeno	70 – 90	70 - 90	70 - 90
Flujo gas, SCF/bbl	200 – 400	400 - 1000	1000 - 6000
Temperatura de fin de corrida, °F	446 – 599	545 - 680	644 - 734
Ciclo de vida, meses	6 – 24	6 - 18	3 -12

El valor máximo a que puede llegar es de 800 °F, puesto que a temperaturas a este valor las reacciones de hidrodeseintegración y de coquización son considerables.

Cuando se hidrodeseulfuran naftas a temperaturas superiores a 644 °F existe una alta posibilidad de formación de olefinas, las cuales al combinarse con el ácido sulfhídrico forman mercaptanos, por lo que la selección y el control cuidadoso de la temperatura del hidrotreamiento en función de la carga a tratar es fundamental.

#### Presión

La presión tiene un efecto favorable, el de limitar la formación de carbón debido a que afecta la presión parcial del hidrógeno y favorece la hidrogenación de los compuestos de azufre y nitrógeno, por lo que se recomienda mantenerla normalmente al máximo permisible.

#### Presión Parcial de Hidrógeno

Un incremento en la presión parcial de hidrógeno favorece las velocidades de hidrodeseulfuración, desnitrógenación, saturación de olefinas y desoxigenación, siempre que se mantengan constantes con las otras condiciones de operación.

Algunos estudios realizados respecto al orden de reacción de la hidrodeseulfuración muestran que es de primer orden, si la presión parcial de hidrógeno se mantiene por debajo de 420 psig. Existen varias formas de cambiar la presión parcial del hidrógeno en el sistema, a saber:

- Cambio de la presión total
- Cambio de la velocidad de recirculación del hidrógeno

- Incremento de la pureza del hidrógeno recirculado

Complementando con la tabla 1.5.1.

### Espacio – Velocidad

El espacio - velocidad es el flujo por hora del líquido dividido entre el volumen del catalizador y es una indicación de la severidad de la operación, mientras más bajo sea este valor, mayor es la severidad. Un espacio - velocidad bajo favorece las reacciones (mayor tiempo de residencia), como el volumen del catalizador es fijo, el espacio - velocidad puede variar solamente por cambios en la velocidad de alimentación, de tal forma que: un decremento en la velocidad de alimentación resulta un abatimiento del espacio - velocidad, lo que permitirá una reducción en la temperatura. Por lo que un incremento en el flujo de alimentación requiere un incremento en la temperatura para obtener la misma calidad del producto, es decir, a una mayor carga mayor severidad, a una menor carga menor severidad.

Si se mantienen constantes el resto de las condiciones de operación (presión total, presión parcial de hidrógeno, etc.), un incremento en las concentraciones de azufre y/o otros contaminantes en la corriente producto. Este efecto se contrarresta si se incrementa la temperatura del reactor y/o la presión del hidrógeno. En la tabla 1.5.1 se observan los intervalos del espacio-velocidad, en función de la severidad del hidrot ratamiento.

Pueden usarse valores de espacio - velocidad para naftas hasta de 12 /hr dependiendo de las condiciones de temperatura y presión, sin embargo el uso de valores de espacio-velocidad entre 2-6/hr permite operaciones dentro del intervalo más recomendable de temperaturas, puesto que las altas temperaturas favorecen las reacciones indeseables como la hidrodeseintegración.

### Relación molecular de hidrógeno/hidrocarburo

Esta relación está definida por el número de moles de hidrógeno entre el número de moles de hidrocarburos. Mientras mayor sea esta relación menor será el depósito de carbón, de aquí que una relación alta de hidrógeno mejora las reacciones de hidrogenación. De la cantidad total de hidrógeno alimentado una parte se consume, la requerida para hidrogenación; la mayor cantidad pasa a través del reactor sin cambio, lo que permite una alta presión parcial de hidrógeno.

### Calidad de la carga

Las condiciones de operación varían de acuerdo a la calidad de la carga, esta no es una variable de operación cuando la alimentación es constante y bien definida, pero las condiciones de operación deben ajustarse cuando el contenido de impurezas en la carga varían, particularmente el azufre y el nitrógeno, de tal forma que si el contenido de éstas es mayor la severidad deberá incrementarse y en el

caso de una capacidad o espacio-velocidad ya prefijadas lo único variable es la temperatura.

Tabla 1.5.2. Valores recomendados de las variables de operación típicas

Hidrotratamiento de	Nafta	Turbosina	Diesel
Temperatura, °F	572- 626	608 - 662	623 - 662
Presión, lb/in <sup>2</sup>	355 - 498	498 - 640	640 - 853
LSHV, <sup>1</sup> /hr	4 - 6	2 - 4	1 - 3
Relación H <sub>2</sub> /HC, ft <sup>3</sup> /bbl	530 - 353	45 - 50	50 - 60

### 1.7. Compuestos de azufre y nitrógeno contenidos en la carga

Una de las propiedades del petróleo crudo es su contenido de azufre, entre mayor sea este mayor será su tratamiento para eliminarlo. A continuación se muestra una tabla.

Tabla 1.6.1. % Peso de azufre<sup>II</sup>

Petróleo	Crudo	Nafta	Kerosina	GLA	GPA	Residuo
Istmo						
Olmeca	1.4	0.025	0.27	1.04	1.81	2.46
Maya	0.93	0.017	0.13	0.63	1.38	2.01
Marino	3.4	0.1	1.2	2.46	3.25	4.7
ligero	1.23	0.015	0.3	1,15	1.76	2.18

Por lo tanto podemos ver en la tabla que el maya es el que presenta mayor problema.

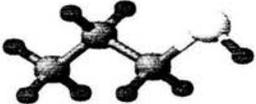
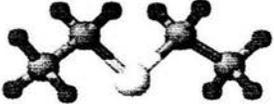
La forma en el que los átomos de azufre se encuentran enlazados a los hidrocarburos da origen a diversas familias de compuestos organosulfurados y prácticamente se puede encontrar en cualquiera de las estructuras conocidas de los hidrocarburos del crudo. De esta forma, su distribución es amplia en todo el intervalo de ebullición del crudo. Sin embargo, existen fracciones de destilados donde predominan ciertas estructuras del modelo de los organosulfuros, como el dibenzotiofeno.

Las especies organosulfuradas presentes en el crudo se pueden clasificar en seis familias, de acuerdo a la forma en la que se encuentra unido el átomo de azufre

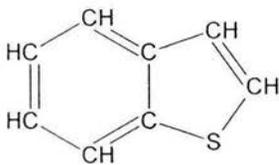
<sup>II</sup> Leonardo Manriquez. Guide to World Crudes Four Mexican Crudes Assays Updated. Oil & Gas Journal May 15, 2000.

con la cadena hidrocarbonada. En la tabla 1.6.2 se muestra la clasificación de la familia y la estructura de una especie modelo.

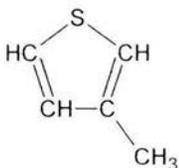
**TABLA 1.6.2 Clasificación de organosulfurados**

Familia: Sulfuros y Disulfuros Especie Modelo: Dietil Sulfuros Formula semidesarrollada: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	
Familia: Mercaptanos Especie Modelo: Propanotiol Formula semidesarrollada: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	
Familia: Tiofenos Especie Modelo: Benzotiofeno o metil tiofeno Formula semidesarrollada: $\text{CH}_3\text{SSCH}_2\text{CH}_3$	
Familia: Sulfoxidos y ácidos sulfonicos Especie Modelo: Dimetil sulfoxido Formula semidesarrollada: $\text{CH}_3\text{SOCH}_3$	

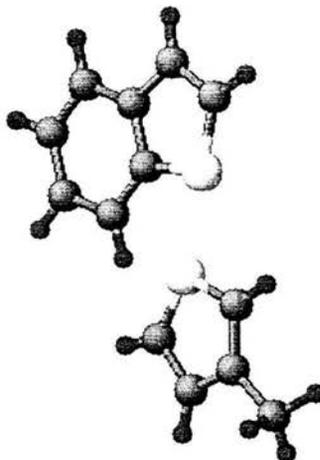
Familia: Tiofenos  
Modelo y formula



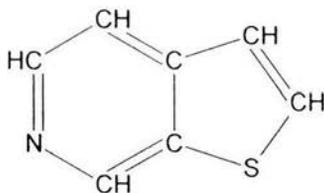
1-benzothiophene



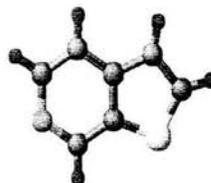
3-methylthiophene



Familia: Mixto  
más de 2  
heteroatomos  
Modelo y formula  
desarrollada:



thieno[2,3-c]pyridine



Estas son tipos de especies modelo que se presentan en distintas fracciones de petróleo crudo y su clasificación en familias de acuerdo a su grupo funcional.

Cuando se presenta un incremento en el intervalo de ebullición ( $T_{eb}$ ) de la fracción destilada de crudo, la complejidad de los constituyentes alquit o aro es mayor, esto significa que en fracciones ligeras (1200 °C) se han detectado especies como mercaptanos, cicloalquil-sulfuros, alquil-aril-sulfuros y alquil-tiofenos de 4 hasta 10 átomos de carbono. En la fracción obtenida en el rango de 200 a 540 °C se conocen especies como disulfuros y tiofenos de dos hasta seis anillos aromáticos condensados, aunque predominan en abundancia los alquilbencenos y naftotiofenos de  $C_{13}H_{10}$  a  $C_{22}H_{34}S$ .

En residuos de destilación a vacío el contenido de azufre es mayor que en cualquiera de las fracciones anteriores y su distribución en diversas especies

organosulfuradas es amplia, aunque dominan los tiofenos, sulfuros aromáticos y sulfoxidos.

El alto contenido de azufre presente en los crudos nacionales genera una serie de inconveniencias para el proceso de refinación de estos, afectando directamente cada uno de los procesos de obtención de energéticos.

Los compuestos de nitrógeno contenido en el petróleo crudo son:

- Pirrol
- Indol
- Carbazol
- Benzocarbazol
- Piridina
- Uinoleina
- Indolina
- Benzoquinoleina

Compuestos de oxígeno en el petróleo crudo

- Alcoholes (R – OH) .- Metanol y fenol
- Éteres (R – OR) .- Dimetil eter y difenil eter
- Eteres cíclicos ( ) .- Tetrahidropirina
- Esteres (R – C – OR) .- Acetato de etilo
- Acidos carboxílicos (R – COOH) .- Ácido acético y ácido benzoico
- Anhídridos (R – CO – R) .- Anhídrido acético y anhídrido carbónico
- Cetonas (R – CO – R) .- Dimetil cetona (acetona)
- Furanos ( )

### 1.8. Contaminantes que afectan el proceso y sus efectos<sup>III</sup>

*Cloruro.*- Fuente de corrosión en el domo de la unidad de crudo. La hidrólisis del cloruro de calcio y magnesio en el crudo desalado produce cloruro de hidrógeno y, promueven el ensuciamiento en el intercambiador de calor por polimerización y degradación catalítica acelerada. Temporalmente envenenan el catalizador fluido.

*Sulfatos.*- Fuente de ensuciamiento y corrosión en el domo de la unidad de crudo.

*Aluminio.*- Metal de bajo punto de fusión que puede envenenar los catalizadores de hidrotratamiento.

---

<sup>III</sup> Humberto Barrera Aguayo. Causas y Efectos del ensuciamiento y corrosión en plantas HDS.

*Bario.*- Como el sulfato, promueve el ensuciamiento y, es un veneno para la zeolita y los catalizadores de hidroruptura.

*Calcio.*- Como un carbonato, promueve el ensuciamiento en intercambiadores y, es un veneno para la zeolita y los catalizadores de hidroruptura e hidrotratamiento.

*Cobre.*- Cataliza la deshidrogenación en hidrocarburos que promueve la formación de polimeros orgánicos y coque.

*Hierro.*- Catalizador débil de la deshidrogenación en hidrocarburos, envenena los catalizadores por bloqueo de los poros y reduce el área superficial. Contaminante en coque y fuente de ensuciamiento en intercambiadores.

*Litio.*- Veneno de catalizadores de hidrotratamiento.

*Magnesio.*- Como cloruro, es la fuente cloruro de hidrógeno hidrolizado del crudo que es fuerte veneno de catalizadores de hidrotratamiento. Como hidróxido, es una fuente de ensuciamiento de intercambiadores y hornos.

*Níquel.*- Similar al cobre, pero más efectivo como catalizador de deshidrogenación.

*Potasio.*- Similar al sodio y al magnesio.

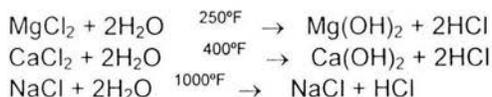
*Silice.*- Fuente inerte de ensuciamiento y abrasión en bombas, calentadores y líneas de transferencia.

*Sodio.*- Similar al calcio y magnesio, como contaminante con vanadio; en forma eutéctica, es una fuente de escoria y corrosión en el lado del fuego de los hornos y de calderas.

*Vanadio.*- Veneno de catalizadores de FCC, deshidrogenación o hidrotratamiento y fuente de escoria que causa serios problemas en aceite combustible pesado.

*Arsénico.*- Serio veneno de catalizadores de Hidrotratamiento y reformación que es destilable en torres atmosféricas.

*Salas.*- Los cloruros y sulfatos de magnesio, calcio y sodio son los contaminantes más importantes que contiene el petróleo crudo, ya que éstos se hidrolizan con la temperatura formando ácido clorhídrico que, con el ácido causan ataque corrosivo a los equipos, como se puede ver en las siguientes reacciones:



El sodio representa el  $\pm 75\%$  de las sales totales, el magnesio el  $\pm 15\%$  y el calcio el  $\pm 10\%$ . Sin embargo, las sales de magnesio y el calcio son las principales formadoras de ácido clorhídrico en el proceso de destilación atmosférica y las de sodio en los de alto vacío hidrolizándose en la superficie de los tubos de los hornos.

1 lb de sal/1000 Bls como NaCl  $\rightarrow$  0.56 LBS/1000 Bls HCl

El sodio es un promotor en la formación de coque; desactiva catalizadores y produce fragilización en los equipos que operan a altas temperaturas.

Las sales como álcali metales; como carbonato de calcio y sales incrustables, contribuyen en el nivel de sólidos filtrables encontrados en el petróleo crudo. En los procesos de hidrodesulfuración, los compuestos de azufre se convierten en ácido sulfhídrico y los de nitrógeno en compuestos amoniacales,  $\text{NH}_3$  y pirroles. El control de los límites de tolerancia dependerá de su eliminación o mantenerlos dentro de los niveles establecidos mediante el uso adecuado de los aditivos necesarios en el control de ensuciamiento y corrosión en los procesos de HDS en el Sistema Nacional de Petróleos Mexicanos.

## CAPÍTULO 2. CORROSIÓN Y ENSUCIAMIENTO EN HDS

Es importante definir de manera específica la corrosión en plantas de proceso de hidrodesulfuración.

- Destrucción o deterioro del material debido a su reacción con el medio ambiente.
- Destrucción del material por otro medio diferente al mecanismo propio.

### 2.1. Ambiente

Prácticamente todos los ambientes son corrosivos: aire y humedad, agua fresca, salada, atmósferas rurales, industriales, urbanas, etc. Gases: sulfuros de hidrógeno, amoníaco, cloro, dióxido de azufre, combustibles, ácidos minerales: ácido clorhídrico, sulfúrico, nítrico, ácidos orgánicos: nafténico, acético, fórmico, álcalis, suelos, solventes, aceites y productos alimenticios.

En general los materiales inorgánicos son más corrosivos que los orgánicos. Por ejemplo en la industria petrolera la corrosión proviene más debido al cloruro de sodio, azufre, ácido clorhídrico, agua, sal, sulfuro de hidrógeno, etc., que los productos orgánicos tales como aceites, gasolinas, kerosinas, etc.

En caso específico para las plantas hidrodesulfuradoras de naftas la presencia del ácido sulfhídrico y al alto nivel de pH por la conversión de compuestos de nitrógeno o amoníaco en la etapa de reacción y los compuestos como los cloruros y bisulfuros de amonio que se originan a partir de ellos son los principales precursores.

Las reacciones de formación del bisulfuro de amonio en el reactor son las siguientes:

Hidrodesnitrogenación



Bisulfuro de amonio



## 2.2. Clasificación de la corrosión

- Corrosión por temperatura.
- Corrosión directa (oxidación) y electroquímica
- Clasificación más acertada: corrosión seca y corrosión húmeda.

**Corrosión por temperatura.** La proporción de corrosión tiende a aumentar con la temperatura creciente. La temperatura tiene un efecto en la solubilidad de aire (oxígeno) que es la sustancia oxidante más común que influye en la corrosión. Además, cuando hay un cambio de temperatura causa cambio de fase que provoca una segunda fase corrosiva. Por ejemplo, en sistemas de condensación y sistemas que involucran a orgánicos saturados en agua.

**Corrosión directa (oxidación) y electroquímica.** La corrosión directa se refiere al contacto con el aire sin estar disuelto en ninguna sustancia. Cuando hablamos de la causada por la electroquímica nos referimos a la aplicación de una diferencia de potencial en el metal que actúa como electrodo. Por lo tanto, se realizan reacciones de oxido – reducción causando el desgaste de la tubería o equipo.

**Corrosión seca.** Ocurre en la ausencia de la fase líquida o por encima del punto de condensación del ambiente respectivo. Aquí los vapores y gases son los agentes corrosivos y este tipo de corrosión está asociada en general a altas temperaturas. Por ejemplo, ataque del acero por gases de los hornos.

**Corrosión húmeda.** Ocurre cuando la fase líquida está presente, ello incluye frecuentemente soluciones acuosas o electrolitos, por ejemplo, corrosión del acero por el agua.

**Factor humedad.** La presencia de pequeñas cantidades de humedad puede cambiar el cuadro de corrosión drásticamente. Así por ejemplo, el cloro (gas) seco prácticamente no es corrosivo al acero ordinario, pero disuelto en agua el cloro es extremadamente corrosivo y ataca a la mayoría de los metales y aleaciones comunes. En cambio, el titanio se corroe más en presencia de cloro seco que húmedo.

La proporción con que el ataque ocurre son muchas veces gobernada por la proporción de transporte de las especies corrosivas hacia la superficie del material, o la proporción de transporte de la corrosión del producto fuera de la superficie.

## 2.3. Otros medios de degradación de materiales.

**Erosión.** Los materiales, particularmente los sólidos transportados corroen el material de los tubos debido al contacto. La erosión incrementa con la turbulencia,

la velocidad, la concentración, la densidad, guarniciones y angularidad de las partículas sólidas.

**Erosión-corrosión.** La proporción de la corrosión puede ser acelerada debido a la naturaleza erosiva de la corriente de proceso. Un ejemplo es la cavitación, causada por el colapso violento de burbujas de gas en una superficie a condiciones de flujo turbulento severo esto remueve la película protectora producto de la corrosión y permite la corrosión en el material en una proporción acelerada.

**Fatiga.** La fatiga puede surgir debido al cambio de la temperatura, a la presión, o a la vibración inducida acentuada. Las fluctuaciones en la temperatura surgen debido al mezclado de corrientes de diferentes temperaturas o debido a reacciones. Los ciclos de fluctuaciones de presión son resultado de ciertos regímenes de flujo multifase, especialmente del flujo tapón que produce fatiga pesada en tuberías. Usualmente, minimizando el ciclo para procesos y diseño de equipo, es la mejor ruta para limitar el daño del sistema por fatiga.

## 2.4. Causas de la corrosión

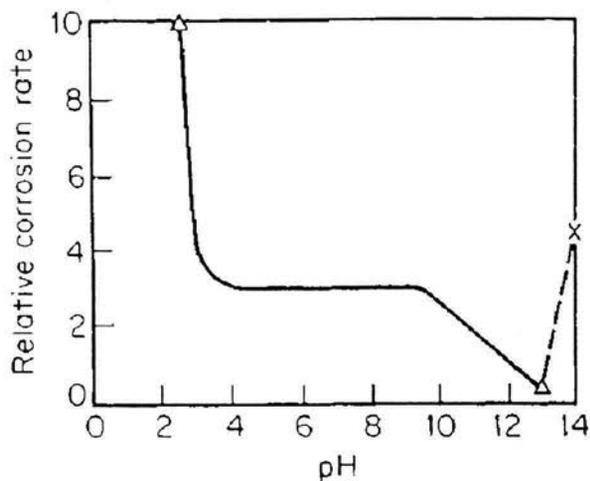
La corrosión puede ser causada por el contenido de compuestos inorgánicos de la alimentación que es acelerada por las propias condiciones de proceso o por medios externos como los inhibidores de corrosión o antiensuciantes que al no ser aplicados correctamente pueden ser factores importantes. A continuación mencionamos las principales:

- **Corrosión por bisulfuro de amonio.** La corrosión es fundamentalmente causada por este mecanismo y la velocidad se incrementa en relación a su concentración. El bisulfuro de amonio es el producto de la reacción entre el amoníaco y el ácido sulfhídrico. Cuando el vapor del efluente del reactor se enfría, el  $\text{NH}_4\text{SH}$  puede cristalizar y puede depositarse rápidamente en los tubos del intercambiador y causar depósitos corrosivos. Las soluciones diluidas causan un mínimo de corrosión a los equipos. Sin embargo, las soluciones concentradas de bisulfuro de amonio son altamente corrosivas, atacando rápidamente las tuberías de acero al carbón. La presencia de pequeñas cantidades de cianuros, oxígeno o cloruros, además de su velocidad en los fluidos del proceso ayudan a acelerar la corrosión-erosión en las tuberías y codos de las tuberías de acero al carbón, por lo que se aplican límites altos en nuevas unidades. El ampollamiento en las líneas de vapor que deja al acumulador es un asunto de interés ya que son sitios en donde la forma y localización de las ampollas (que se incrementan con la distancia del acumulador) conduce a una corrosión por  $\text{NH}_4\text{HS}$  con una asociada actividad del hidrógeno. El gradual enfriamiento del vapor causa pequeñas gotas de  $\text{NH}_4\text{HS}$  acuoso que aparecen en el otro extremo de la tubería y en los codos.

El adelgazamiento de la pared en todo el diámetro interno y consisten de picaduras dispersas en diferentes longitudes, compuestas de ranuras así como de picaduras poco profundas.

- **Corrosión en reactores.** Ha sido atribuida parcialmente a:
  - ❖ Contaminación por oxígeno en el agua de lavado debido a la pérdida de nitrógeno presente en el tanque de almacenamiento de agua.
  - ❖ Poros accidentados de los cambiadores los cuales dejan una pobre distribución tanto del hidrocarburo como del agua.
  - ❖ Los diseños de los enfriadores de aire con líneas de tuberías múltiples a la entrada (el agua va preferentemente al fondo de las líneas), ocasionando altos niveles de cloruros, depósitos de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y picaduras.
- **Corrosión por altas temperaturas o por corrosión acuosa** se debe a la existencia de especies corrosivas que aumentan su rapidez de reacción atacando una especie sólida. Los casos que se pueden mencionar por este problema son los de los domos de las torres ya que el contenido de agua en estas zonas causa severa corrosión ya que la condensación se hace en seco. Además la adición de un inhibidor de corrosión en estos casos no mejora la situación al contrario, ya que este actúa formando sales que son insolubles en los hidrocarburos provocando el taponamiento de los tubos de esta unidad. La solución a este problema no es la adición de agua de lavado por que ésta a su vez genera un exceso de corrosión por su mezcla con el ácido y por depositar las sales neutralizadas en la sección de condensación en seco.
- **Corrosión por la inyección de inhibidores y de antiensuciantes:**
  - ❖ El transporte de las especies corrosivas hacia la superficie del metal ocasionan que se produzca una capa protectora ésta no siempre es benéfica por que en ocasiones llega a taponar equipos y tuberías por lo que es necesario inyectar inhibidores de corrosión y antiensuciantes, y éstos a su vez llegan a ocasionar el aumento de la severidad de la corrosión.
  - ❖ El incremento de la temperatura es el resultado del mezclado de corrientes de diferentes temperaturas que incrementan las fuerzas que impulsan la disolución de productos de corrosión. Regulando la temperatura se puede físicamente romper las capas protectoras producto de la corrosión.
  - ❖ Los efectos de evaporación de antiensuciantes y de gases ácidos de la corriente de proceso pueden aumentar la corrosividad en el sistema.
- **Debido al pH de la solución.** Los metales ácido-solubles como el hierro tienen una relación de corrosión con respecto al pH como el mostrado en la Fig. 2.4.1. En el rango del pH (4 a 10), la corrosión se controla por la proporción del oxidante (normalmente  $\text{O}_2$  disuelto) a la superficie de metal. A las temperaturas muy altas, la corrosión aumenta con el aumento de la basicidad.

Gráfica 2.4.1. Proporción de corrosión con la variación del pH del Hierro.<sup>IV</sup>



#### 2.4.1 Las localizaciones de la corrosión en tuberías y equipos de proceso están principalmente en:

- Entrada y salida del reactor.
- En enfriadores de aire.
- Enfriadores a la salida del reactor.
- Intercambiadores del agotador.
- En los platos de las torres.
- Condensadores.
- En el domo de la agotadora o fraccionadora.
- Sección del compresor.
- Separador frío de alta presión.
- En líneas de vapor de agotamiento de los separadores, hidrógeno y del hidrocarburo líquido del separador frío de alta presión debido a altas concentraciones de  $\text{NH}_4\text{HS}$ .
- En el enfriador por la acumulación de depósitos de ensuciamiento que tienden a causar una mala distribución de flujo causando corrosión.
- En el separador de baja presión debido a los vapores.

<sup>IV</sup> Robert H. Perry. Chemicals Engineers Handbook. Pag. 28-8

## 2.4.2 Corrosión por sistemas de inyección de inhibidores de corrosión y/o antiensuciante.

Vale la pena ampliar este tema ya que nuestro principal interés es prevenir la corrosión por este método por lo que es necesario tener un mayor conocimiento de este problema. Cuando un sistema es instalado puede afectar la integridad mecánica de la tubería. Por lo tanto, los esquemas de inyección típica y posibles áreas de ataque son vistos en la figura 2.4.2.1 a 7, donde algunas de las figuras muestran áreas donde la corrosión tiene que ser determinada experimentalmente.

Figura 2.4.2.1.- El flujo bajo y las condiciones estáticas en un tubo pueden crear una capa corrosiva. La acumulación de depósitos causa sobre corrosión tanto en paredes como en zonas afectadas por el calor.

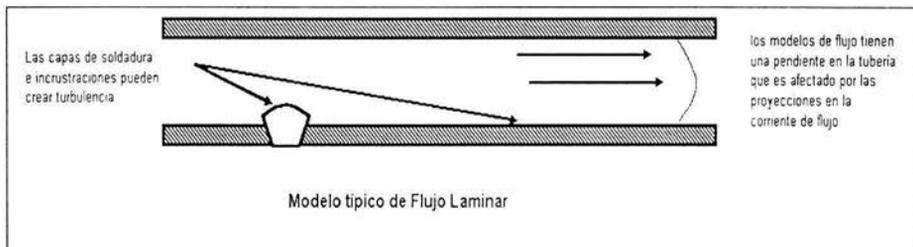


Figura 2.4.2.2.- El domo de un sistema tiene áreas de corrosión entre la cabeza de la torre y el tanque acumulador.

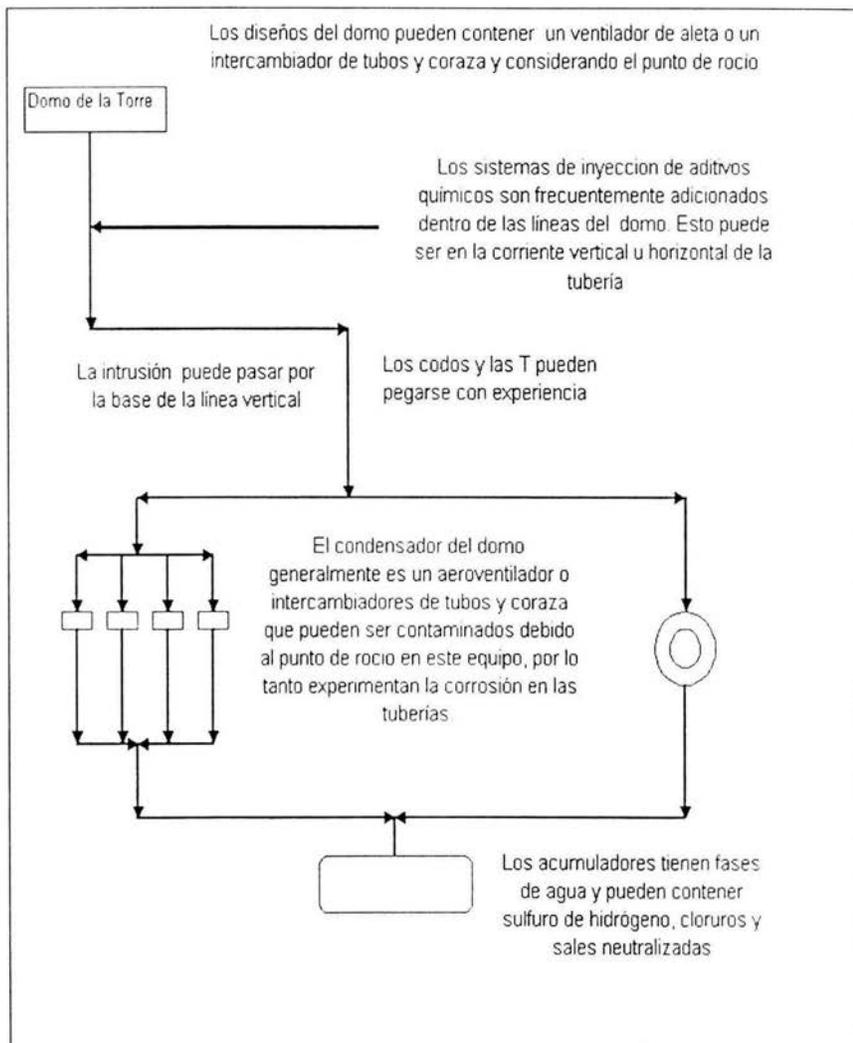


Figura 2.4.2.3.- En un intercambiador de calor del domo, la corrosión puede ocurrir donde sea, a continuación se muestran las áreas donde ésta ocurre y se explican las causas que la provocan.

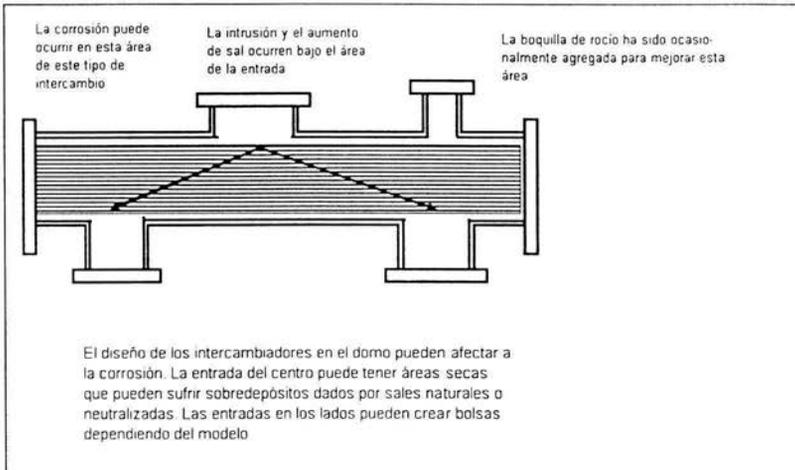


Figura 2.4.2.4.- Un sistema de inyección sin pluma. En este caso ocurre un mezclado inefectivo por lo que el ataque se puede anticipar en varias áreas.

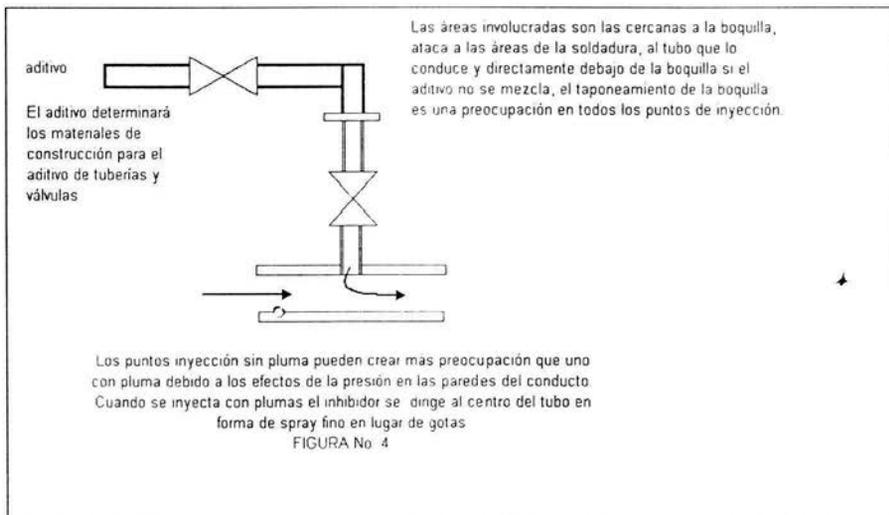


Figura 2.4.2.5.- Una típica boquilla en sistemas de inyección co - corriente. Estos esquemas tienen todo en un arreglo de válvulas, boquillas, válvulas check y uniones.

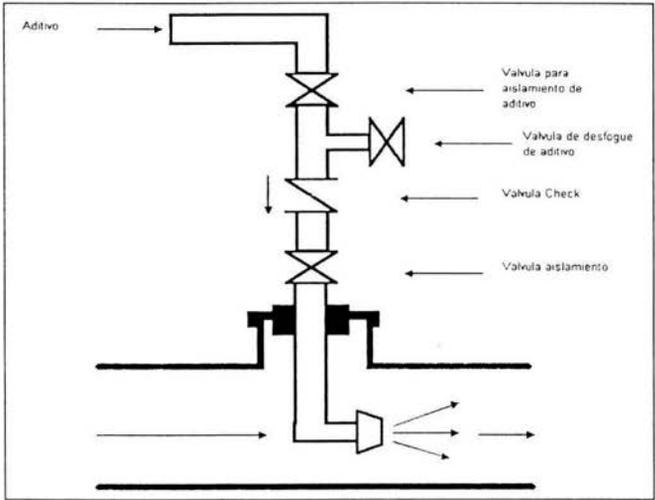
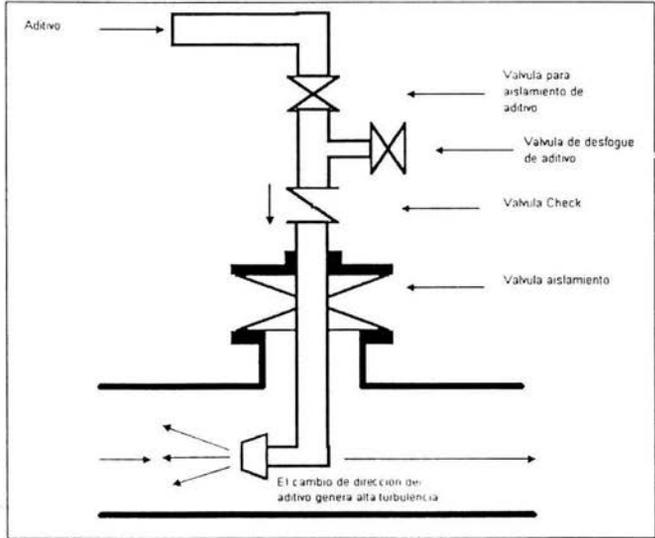


Figura 2.4.2.6.- Un típico sistema de boquillas en contra corriente. Las áreas de corrosión adicional son creadas en el área donde la dirección del flujo de inyección es invertido.



## 2.5 Ensuciamiento en la planta HDS

El ensuciamiento es la deposición de sólidos en las superficies metálicas, causadas por impurezas o contaminantes presentes en las corrientes de procesos, o bien, a reacciones químicas secundarias y/o interacciones, especialmente por efecto de la temperatura y presión en los depósitos. El ensuciamiento tiene gran impacto en el consumo y costos del combustible, es decir, tanto más sucio este el equipo, más energía será requerida para mantener bajo control la temperatura de la corriente en el petróleo.

Los depósitos causan variaciones en parámetros de control que afectan enormemente al proceso, éstos pueden ser:

- La velocidad del fluido en tuberías.
- Canalización o desviaciones en el reactor, debido a la incrustación en paredes y en catalizadores.
- La reducción en tiempo de residencia debido de igual forma a incrustaciones, por lo tanto, el aumento de volumen tanto del catalizador y sólidos en un mismo volumen.
- Caídas de presión altas o en aumento, debido al taponamiento de tuberías y equipos.
- Generación de una resistencia térmica adicional que trae consigo una pérdida de la transmisión de calor, por lo tanto, mayor gasto en mantenimiento (preventivo y correctivo) y reemplazo de partes y equipos por causas de ensuciamiento.

Los mecanismos que dan lugar a un mayor ensuciamiento son:

- El incremento de temperatura y presión.
- Desviaciones o accidentes de flujo causados por accesorios como codos, tees, curvas y cambios de diámetro de tuberías.

Los mecanismos de ensuciamiento de diversas especies contaminantes que intervienen en las cargas o alimentaciones son:

- Inorgánico – orgánico.
- Decantación o separación.
- Polimerizaciones químicas.
- Polimerización por oxidación.
- Descomposición térmica (formación de coque).

### 2.5.1 Efectos

- Pérdidas en la eficiencia de transferencia de calor.

- Incremento en los costos por consumo de combustible.
- Incremento en la caída de presión y atmosférica.
- Reducción de los índices ocupacionales y de operación.
- Menor eficiencia en la desulfurización (reactor).
- Incremento en los costos de limpieza y mantenimiento.

En equipos de proceso:

#### *Intercambiadores*

- Pérdida en la eficiencia de intercambio de calor.
- Incremento en la caída de presión.
- Disminución de las cargas.

#### *Compresores*

- Falta de gasto o alimentación por obstrucción de depósitos en la succión y la descarga.
- Menor capacidad de compresión.
- Desbalance de la máquina.

Reactor:

- Incremento en la caída de presión entre la entrada y la salida.
- Pobre distribución de flujo de la remoción del lecho del catalizador (canalizaciones).
- Reducción de la eficiencia de la remoción del azufre y nitrógeno de la alimentación.
- Reducción en el tiempo de residencia y espacio – velocidad.

### **2.5.2 Control de ensuciamiento**

Por medio de pruebas analíticas se determina el nivel de los precursores de ensuciamiento, por lo que su control deberá estar dentro de los límites de tolerancia. El control se realiza removiendo los contaminantes de la carga o bien, empleando antiensuciantes para evitar su formación, controlando los niveles de tolerancia de los precursores de ensuciamiento.

### **2.5.3 Descripción del mecanismo**

El ensuciamiento en las unidades HDS es principalmente orgánico. Las olefinas, ácidos orgánicos, cetonas, aldehidos, compuestos organonitrogenados y saturados forman polímeros entre ellos o por reacción con otros compuestos

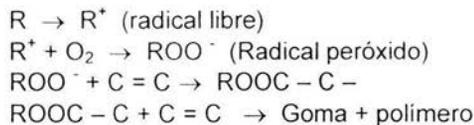
inestables, ya sea en el almacenamiento o durante la alimentación, debido al precalentamiento en los intercambiadores de calor antes de llegar al horno de las plantas. Esta polimerización genera gomas que en el proceso ocasionan depositación (ensuciamiento). En muchos sistemas de hidrodesulfuración los últimos intercambiadores operan a temperaturas y presiones tales que resultan en una total "vaporización" de la nafta de alimentación. En estos casos las gomas o productos de corrosión resultantes rápidamente se acumulan en la zona más caliente de los intercambiadores.

Entre otros sistemas, el fluido de proceso que se encuentra en estado líquido entra en la parte superior del reactor como vapor. En estos sistemas la mayoría del ensuciamiento ocurre en lo alto del reactor.

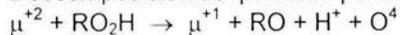
El oxígeno promueve la polimerización de algunos de estos compuestos especialmente las olefinas. Por esta razón el oxígeno debe ser eliminado de los tanques de almacenamiento en los que se sabe la presencia de éstas; aunque en muchas ocasiones el oxígeno penetra a través de las líneas (ductos), durante su transportación en pipas, etc. Los iones metálicos, especialmente el cobre y el acero catalizan o son promotores de algunas reacciones de polimerización. Los metales pueden estar presentes en la alimentación si existe corrosión corriente arriba de la unidad HDS.

#### 2.5.4 Polimerización por radicales libres

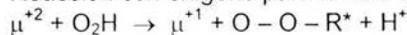
Este proceso resulta de la polimerización iniciada por las olefinas para formar polímeros de cadena larga, debido al calor, oxígeno, peróxidos o a reacciones catalizadas por metales. Por su naturaleza este proceso es una reacción en cadena, es decir, las especies reactivas son generadas durante el proceso de polimerización. Una forma eficiente de inhibir este tipo de reacción en cadena es mediante el consumo de los radicales libres o sus precursores o bien, el empleo de productos químicos especializados.



Descomposición del peróxido para formar radicales libres:



Reacción con oxígeno para formar radicales libres:



Reacción directa con hidrocarburos para formar radicales libres.

## 2.5.5 Polimerización por condensación

Es un proceso que resulta cuando los compuestos, como ácidos orgánicos, aldehídos, nitrógeno pirrólico y algunas otras aminas reaccionan con otras moléculas para formar moléculas más grandes



La concentración de estas especies en la alimentación de las plantas HDS determina que grave es el proceso de ensuciamiento.

## 2.5.6 Metales contaminantes de catalizadores de HDS<sup>V</sup>

Metal	Daño ocasionado	Concentración tolerable
Sodio	Reducción en el área superficial, sinterización	1000 ppm
Arsénico	Disminución de actividad	1000ppm
Plomo	Disminución de actividad	1000ppm
Hierro	Incremento en $\Delta P$ y disminución de actividad	50 000ppm

## 2.6 Metalurgia.

### 2.6.1 Selección de materiales para equipos de sistemas de inyección.

La selección de materiales es una parte crítica del diseño de los sistemas de inyección. La elección de materiales depende de factores severos incluyendo requerimientos de diseño de presión, configuración de equipo, revisión de corrosividad de las corrientes de procesos, potencial por fatiga térmica, inspección de los componentes y el diseño de intervalos de inspección, criticidad del servicio y del diseño de vida del equipo. Ambas condiciones normal y anormal deben ser consideradas. Las condiciones anormales se incluyen en la entrada y en la salida, tanto como en la fuente debido al rechazo de una o más de estas corrientes. Las consecuencias de fallas de componentes claves, tales como la pluma de inyección o codos en el resto del sistema también deben ser considerados.

<sup>V</sup> Humberto Barreda Aguayo. Art. Cit., pag. 34

La selección de materiales consideraría las diferentes condiciones del proceso esperando las condiciones de corrosión y/o erosión en el equipo manual de la corriente inyectora, la corriente receptora, la zona de mezclado y las corrientes de mezclado completo. Si una corriente diluyente es provista para ayudar en la inyección, entonces este puede ser considerado en la selección del material.

La zona de mezclado es muchas veces la porción mas crítica del sistema de inyección. Esta zona puede ser muy reducida o estar muy lejos de la corriente de salida y corriente de entrada del punto de inyección. Cuando una aleación resistente de corrosión es requerida en la zona mezclada, esto puede ser ventajoso para evitar paredes de metal desiguales entonces se debe proveer la sección como una bobina en la brida.

Los factores severos son fuertemente explorados en el contexto de selección de materiales para la zona de mezclado:

- El régimen de flujo y turbulencia. La proporción de corrosión, erosión y erosión – corrosión pueden ser fuertemente influenciados y la incidencia de situaciones serían cuidadosamente evaluados. Las fluctuaciones de presión de flujo inducido y la vibración serían anticipadas.
- Cambios en la temperatura. El incremento de la temperatura puede acelerar la corrosión. El incremento o disminución en la temperatura puede cambiar la localización de condiciones corrosivas por afectar la relación de la fase. Las situaciones de fatiga térmica se anticiparían.
- Cambios de fase. La evaporación y la condensación pueden concentrar la corrosión. Los efectos pueden ser locales. Las condiciones transitorias tales como la condensación de golpe se anticiparía.
- El arreglo físico. Las orientaciones de boquillas e inyectores serían evaluadas con respecto a la creación de bolsas y etapas muertas.
- Control. Los efectos de flujo reducido y acelerado serían evaluados. La mala distribución de flujo entre paralelo y la etapa de los inyectores se anticiparía.
- Extensión de la zona de mezclado. Ser generoso.

### **2.6.2 Diseño de vida.**

Por que las condiciones en el punto de inyección son muchas veces severas se deben diseñar con materiales o aleaciones mucho más resistentes que los componentes adyacentes.

Los sistemas de inyección intermitente pueden ser más propensos a problemas mecánicos (porque las bombas y las válvulas no son usadas continuamente), por el taponamiento, y por el incremento de la corrosión debido al falso inyector estancado en las líneas en donde el sistema no está en uso. La consideración puede ser dada para la construcción con una aleación alta como un camino para asegurar que el sistema de inyección este disponible cuando éste sea requerido.

También debemos considerar la proporción de la corrosión de acero al carbón para diseñar el espesor de la tubería, en la tabla 2.6.1 mostramos algunos valores típicos.

Tabla 2.6.2.1.<sup>vi</sup>

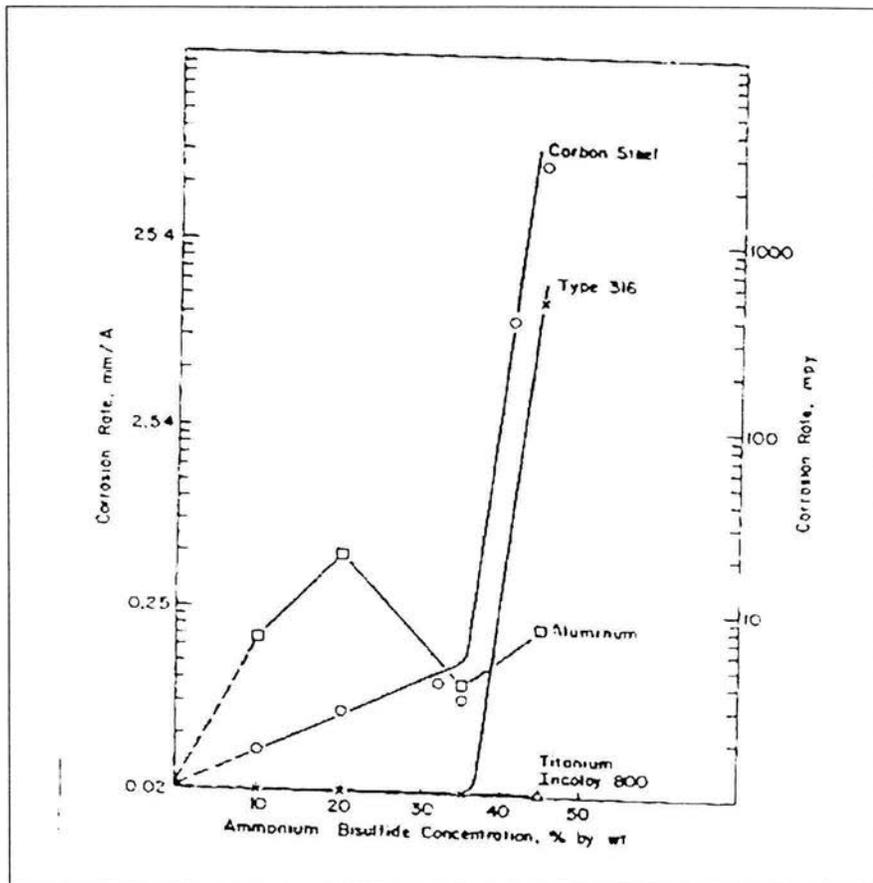
Bisulfuro de amonio		Proporción de corrosión Avg. De Acero al Carbon			
Contenido		A 60 a 100 C (mm/y ( mpy))			
		Velocidad de Fluido			
g/L	Wt%	3.5 m/s	11.4 ft/s	6.5 m/s	21.3 ft/s
40	4	0.2-0.3	(8-12)	0.3-0.4	(12-16)
100	10	0.3-0.4	(12-16)	0.5-0.6	(20-30)
200	20	0.6-0.8	(24-32)	1.0-1.2	(40-48)

En las plantas HDS existen lugares específicos donde existe el mayor ataque de la corrosión por lo que se recomienda usar las siguientes aleaciones:

- En el Condensador del domo y en la línea de vapor con una metalurgia de una aleación 825 (UNS N08825) para controlar el riesgo de corrosión por cloruros.
- En la corriente de inyección de agua de lavado usar acero al carbón, aleación 825 (UNS N08825).
- En intercambiadores de calor una aleación 2205 (UNS S31803)

<sup>vi</sup> Rusell D. Kane. **Assesment of corrosivity en Refinery Sour Water Systems.**

En la figura 2.6.2.2 Muestra como algunos metales son resistentes a la corrosión por bisulfuro de amonio.



## CAPÍTULO 3. ADITIVOS QUÍMICOS

La función de los aditivos químicos en las plantas Hidrodesulfuradoras de Naftas es la de proteger, controlar la corrosión y la de extraer compuestos no deseados para evitar el ensuciamiento en líneas y equipos así como mantener la eficiencia de la corrida operacional del proceso.

El uso adecuado de aditivos químicos tiene muchos beneficios. El costo adicional por su uso eficiente en el proceso, debe ser menor al costo por reparaciones o reemplazo de equipos, pérdida de tiempo y de producción.

Los aditivos usados comúnmente son los siguientes:

- 3.1 Antiensuciantes
- 3.2 Antipolimerizante
- 3.3 Neutralizadores
- 3.4 Películas/Dispersantes

### 3.1. Antiensuciantes.

Los Antiensuciantes son principalmente de naturaleza orgánica, su principal objetivo es impedir (minimizar) la depositación de compuestos orgánicos e inorgánicos en la superficie metálica de las líneas y equipos de proceso de las Hidrodesulfuradoras de Naftas. Esta depositación es el resultado de reacciones secundarias como la oxidación y la polimerización debido a las altas temperaturas y presiones a las que se encuentra desarrollándose el proceso, llegando a formar gomas y por consiguiente depósitos e incrustaciones.

Los compuestos que interactúan dentro de las reacciones secundarias son aquellas moléculas inestables que se alimentan con la carga, tales como las olefinas, ácidos orgánicos, cetonas, aldehídos, compuestos de nitrógeno orgánico y azufre que forman polímeros durante el desarrollo de las reacciones con otros compuestos inestables. Además la presencia de oxígeno promueve la polimerización especialmente en olefinas.

Las funciones de este aditivo son: prevenir la formación de polímeros y su depositación y acumulación, romper los depósitos sólidos formados y limpiar las superficies metálicas.

Las corrientes obtenidas de la destilación del petróleo crudo acarrean sedimentos (sólidos) y metales especialmente de cobre y fierro, que catalizan algunas reacciones de polimerización, los depósitos de tipo orgánico, en este caso se presentan en los cambiadores de calor principalmente, donde existen altas temperaturas y son promotores al mecanismo de corrosión, así mismo dan lugar al ensuciamiento en la parte superior de la cama del catalizador del reactor, lo cual

se refleja en un incremento en la caída de presión y temperatura, además ocasiona que no haya una distribución uniforme del fluido y en ocasiones se presentándose canalizaciones que reducen la eficiencia de remoción de compuestos de azufre y nitrógeno.

En el proceso de hidrodesulfurización el antiensuciante es generalmente usado con un dispersante y un detergente. El dispersante tiene la propiedad de mantener en suspensión los materiales ensuciantes, y el detergente de destruir los depósitos que se alcanzaron a formar en la superficie metálica de las líneas y equipos de proceso.

El antiensuciante está formado a base de activos tales como, succinimidas y acetatos disueltos en solventes aromáticos, sus propiedades físicas y características típicas son:

Características:

Es un producto líquido

Volátil

Color oscuro

Olor aromático

Peso específico a 20/4°C 0.900

Viscosidad a 37.8°C, CST 15

Temperatura de inflamación, °C 40

Temperatura de congelación, °C -45

Contenido de agua, ppm 1000 máx.

Su dosificación en plantas Hidrodesulfuradoras es de 5 – 10 ppm dependiendo del hidrocarburo a tratar.

### 3.2. Antipolimerizante

Se utiliza para evitar la formación de gomas que se depositan en las líneas y equipos de proceso, desactivando al oxígeno que llega a introducirse al proceso, así como, a los metales contaminantes que contienen los hidrocarburos a tratar, debido a las altas temperaturas y presiones a las que se encuentra el proceso de hidrodesulfurización de naftas. El Antipolimerizante se utilizado junto a un antioxidante y un pasivador de metales.

### 3.3. Neutralizadores

Este sistema incluye un medio básico que puede estar constituido por un neutralizador orgánico y/o inorgánico. No obstante el uso de cada tipo de neutralizador es diferente, su objetivo es neutralizar los compuestos agresivos a uno más benigno o completamente pasivo.

La neutralización ocurre con el contacto del alcalino y el ácido en el líquido de proceso creando sales. Las condiciones de proceso hace aptos o no los parámetros deseados, esto significa que bajo ciertas condiciones de baja humedad, flujo estancado y altas temperaturas pueden crear suciedad en el área inmediatamente corriente abajo, además, de que pueden ser corrosivas. La localización de la inyección para un buen contacto de componentes de muy baja concentración está antes de la condensación (en el domo), inmediatamente después o fuera del área de uso.

El pH de la fase acuosa es muy importante ya que determina la cantidad de neutralizante a utilizar, y así ajustarlo al rango destinado. Cuando no se llega a este punto indica que éste no es eficaz y se debe de reconsiderar el uso de otro, previo análisis de la corriente para la identificación del neutralizador apropiado.

### **3.3.1. Amina neutralizante**

Este neutralizador actúa principalmente con el ácido clorhídrico formando sales de clorhidrato de amina, que al aplicarse de forma hidrosférica considerando el intervalo entre el punto de fusión y el punto de rocío del agua no contribuye al ensuciamiento ya que se forman sales líquidas.

Además de HCl, otros ácidos y gases ácidos existen, por ejemplo el ácido acético, sulfhídrico, sulfúrico, sulfuroso, y ácido carbónico. Sin embargo, basado en la presión moderada de equilibrio de vapor y las presiones parciales de ácidos en la mayoría de los domos de las torres, obtenemos que las sales de ácido clorhídrico son las causantes de mayor ensuciamiento y problemas de corrosión sobre el punto de rocío del agua. Esto se debe tanto a la precipitación de las sales por sublimación

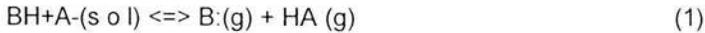
Otros ácidos que por su contenido pueden ocasionar un mayor depósito de sales por ser más volátiles que el cloruro de amonio y tener una K mayor son el ácido acético y sulfúrico. El ácido acético al reaccionar provoca una presión de vapor de equilibrio del acetato de amonio 30 veces mayor que el cloruro de amonio a 250 °F (121 °C). Por otra parte, el sulfuro del amonio con una presión de vapor de 11 veces la presión de vapor del cloruro del amonio. Otros ácidos menos volátiles (K pequeñas) se encuentran en proporciones pequeñas como para formar cantidades apreciables de sal excepto en los casos aislados.

Existen altas tasas de corrosión causadas por las sales en domos de las torres y en los platos superiores a temperaturas de 70°F (21°C) sobre el punto de rocío del agua produciendo pérdida en la eficiencia de transferencia de calor, movimiento de producto mínimo y problemas de calidad del producto.

Para la selección del mejor neutralizador se utiliza como criterio la volatilidad de la sal, es decir, que formen sales del clorhidrato con volatilidades altas en el punto de rocío del agua para que la precipitación no ocurra. Por lo que un método es

determinar las presiones de vapor para las sales de clorhidrato a partir de las ecuaciones de difusión de Knudsen.

La sublimación del neutralizador o sales de amonio pueden ser expresados por lo siguiente ecuación general



Donde:

BH es la amina neutralizante

A- es el ácido clorhídrico

HA es la sal de cloruro de amonio

B: cadena orgánica del neutralizador

En la fase de gas, la disociación es completa y no hay ninguna fase de vapor de las especies de "la sal". El equilibrio para la formación de sal se da por:

$$K = P_B \cdot P_{HA} \quad (2)$$

Donde P indica es la presión parcial de cada especie

La presión total ejercida por una sal volátil se da por:

$$P = P_B + P_{HA} \quad (3)$$

La variación de la presión total como una función de la temperatura se da por la ecuación de Clausius - Clapeyron:

$$d(\ln P) / dT = \Delta H_v / RT^2 \quad (4)$$

Donde  $\Delta H_v$  es la entalpía de vaporización. Asumiendo que  $\Delta H_v$  es una constante por encima del rango pertinente de temperatura e integrando los rendimientos:

$$\ln(P_2 / P_1) = (\Delta H_v / R) (1/T_2 - 1/T_1) \quad (5)$$

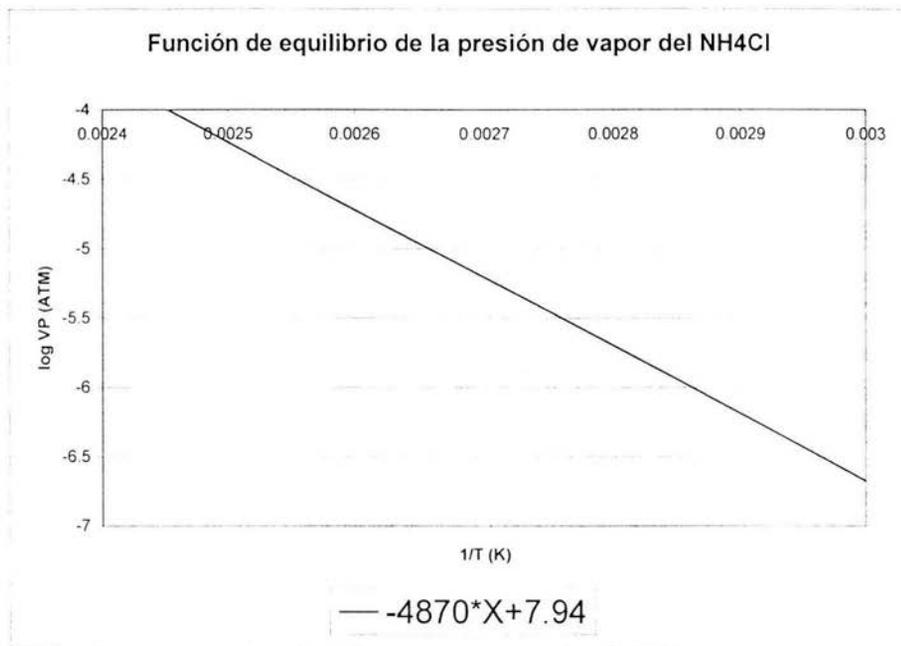
Si la  $P_1$  se coloca a 1 atm, entonces el  $T_1$  es el punto de ebullición normal ( $T_B$ ). La ecuación (5) se escribe como:

$$\ln(P_2 / 1atm) = -\Delta H_v / RT_2 + \Delta H_v / RT_B \quad (6)$$

El segundo término es una constante y la ecuación (6) puede simplificarse a:

$$\ln(P_2 / 1atm) = -\Delta H_v / RT + constant \quad (7)$$

Así, una grafica de  $\ln(P_2/1atm)$  vs.  $1/T$  muestra una línea recta de pendiente  $-\Delta H_v/R$ .<sup>vii</sup>



Históricamente, se han usado las funciones de equilibrio de la presión de vapor de cloruro de amonio para predecir el potencial del depósito en las HDS. Para lograrlo, se han desarrollado programas de cómputo que calculan  $P_B$  y  $P_{HA}$  del amoníaco y ácido clorhídrico bajo las condiciones de operación. Para temperaturas en que la  $P'$  (es la suma de las presiones parciales reales de  $NH_3$  y  $HCl$ ) que es mayor que la  $P$  (es la presión de vapor de equilibrio de cloruro de amonio), pudiendo existir el cloruro amonio sólido. La temperatura en que la precipitación inicial de cloruro de amonio ocurre es el punto de rocío de sal.

En resumen, en la selección de neutralizadores que formen sales del clorhidrato más volátiles. Se usan varios factores que incluyen el potencial de precipitación de la sal, neutralización en el punto de rocío del agua, mínimo costo, toxicidad, y la aceptabilidad del medio ambiente.

<sup>vii</sup> J. G. Edmondson. Advances in Neutralizing Amine Technology. Corrosión 1996, NACE International. Paper 514

Información requerida para calcular el punto de rocío de la sal.

CARGA
CONTENIDO DE AGUA
LA PROPORCIÓN DE VAPOR EN SEPARADORES
EL FLUJO TOTAL EN EL DOMO DE LAS TORRES
TEMPERATURA EN EL DOMO DE LAS TORRES
LA PRESIÓN EN EL DOMO DE LAS TORRES
LA TEMPERATURA DE LOS SEPARADORES
LA PRESIÓN DE LOS SEPARADORES
LA GRAVEDAD API DE LA NAFTA DEL DOMO DE LAS TORRES
CURVA DE DESTILACIÓN DE LA NAFTA DEL DOMO DE LAS TORRES
LA CONCENTRACIÓN DEL CLORURO DE AMONIO
FLUJO DE ALIMENTACION DEL NEUTRALIZADOR
LA PRESIÓN DE VAPOR DE LA SAL

Para determinar la probabilidad de depositación de la sal. Se comparan el punto de rocío de la sal Inicial y punto de rocío del agua. Si el punto de rocío de la sal Inicial es mayor que el punto de rocío del agua, entonces la corrosión a altas temperaturas y ensuciamiento pueden ocurrir. Cuando el hidrocarburo se encuentra por debajo del punto de rocío inicial de la sal, la suma de las presiones parciales del amina (o amoniaco) y el cloruro de hidrógeno llega a ser mas grande entonces la presión de vapor de la sal en equilibrio y la precipitación de sal mantienen el equilibrio. Cuando se enfría aún mas, esta precipitación puede continuar hasta que el componente ácido o básico de la sal se vacía o el punto de rocío del agua se alcanza.

La selección del neutralizador (el punto de la fusión de la sal, hidrosopicidad, etc.) no siempre ha tenido éxito porque la volatilidad de la sal, la fuerza de la tendencia termodinámica para la formación de la sal, no ha sido considerada. La sal del clorhidrato de amina tradicionalmente usado exhibe un rango de volatilidad entre 200 a 225 °F (107 °C) y 300 °F (149 °C).

### 3.4. Películas/dispersantes (inhibidores de corrosión)

Las películas y dispersantes pueden ser utilizadas solas o con un neutralizador. Todos los neutralizadores forman sales que se pueden depositar creando problemas como ensuciamiento, corrosión o una erosión constante. Las películas y dispersantes mueven estas sales con la corriente de inyección de agua hasta que son finalmente removidos. Estos químicos son comúnmente alimentados en un estricto rango de ppm. La estabilidad de la proporción puede requerir instrumentación. La optimización es hecha controlando la proporción mínima necesaria para prevenir la depositación.

Los químicos utilizados pueden frecuentemente establecer una ligera barrera entre el medio ambiente y la corriente de proceso.

### 3.5. Amina filmica

Son usualmente moléculas orgánicas de cadenas largas, que tiene un grupo altamente polar, el cual es una amina en el extremo y un grupo olefinico formando el otro extremo no polar.

El grupo polar tiene una fuerte afinidad hacia las superficies metálicas para formar una película, forzando al grupo no polar a retirarse de la superficie metálica.

Las aminas filmicas son productos químicos no volátiles que impermeabilizan y forman una barrera contra la corrosión acuosa en la superficie metálica. Su inyección así como el neutralizante debe ser atomizada por medio de una boquilla de atomización localizada al centro de la línea de salida del domo. Los puntos de inyección pueden ser múltiples, según las necesidades a su configuración si tiene más de un acumulador.

Es necesario establecer una película Mono-Molecular para hacer la superficie impermeable al agua y iones, los cuales inician las reacciones electroquímicas involucradas en el proceso de la corrosión.

Los puntos a considerar en la sección de aminas filmicas son:

Estabilidad del pH.- El rango de pH en el cual la película se adhiere a la superficie metálica.

Normalmente la temperatura máxima para el uso efectivo de los inhibidores orgánicos es de 176 °C. A mayor temperatura se deteriora debido a la deserción de las moléculas.

La amina filmica debe ser efectiva con altos pH: muchos productos pierden adherencia también al metal en altos o bajos pH, menores de 5.0. También debe ser soluble en hidrocarburos ligeros: varios productos pierden solubilidad de C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub> causando ensuciamiento en los topos de la despropanizadora y reboilers. Al detener la corrosión con aminas filmicas, se elimina la generación de hidrógeno atómico.

Durante su uso normal, la película del inhibidor es gradualmente lavada y desprendida por las lavadas en exceso, por lo que requiere ser continuamente renovado.

El inhibidor de corrosión para medios amargos es un producto de tipo imidazolina, soluble en hidrocarburos que actúa formando una película protectora sobre la superficie del metal que se desea proteger de substancias corrosivas. Es efectivo contra la corrosión causada por ácido clorhídrico, ácido sulfhídrico, mercaptanos, bióxido de carbono y otros compuestos químicos agresivos, sus propiedades físicas y características típicas son:

Propiedades físicas: es un producto líquido estable, de color ámbar cristalino, olor característico a alcoholes, es insoluble en agua pero soluble en aceites e hidrocarburos.

Características típicas:

Peso específico 20/4 °C	0.84 – 0.87
Punto de congelación, °C	-20 max.
Punto de inflamación, °C	20 min.
pH solución al 5% en iso C <sub>3</sub> OH/agua	10.0 – 11.5
Nitrógeno total, %	2 – 3
Solubilidad en 30 Vol. de kerosina	completa

### 3.6. Portadores y co-inyectantes

Los portadores son algunas veces usados para incrementar el volumen de las corrientes inyectadas, con un control facilitado al inferior de flujo inyectante, controlando el régimen de flujo de la corriente mezclada, y/o reduciendo la tendencia para el ensuciamiento del inyector. Los co-inyectantes como vapor, son algunas veces usados para realzar, cortar y dispersar de inyectantes líquidos. Obviamente, los inyectores pueden ser diseñados o elegidos para manipular el incremento a través de colocar caídas de presión, implicadas por el uso de portadores y co-inyectantes.

### 3.7. Recomendaciones de dosificación de productos químicos para plantas hidrodesulfuradoras <sup>viii</sup>

PUNTOS DE DOSIFICACIÓN	PRODUCTOS		OBSERVACIONES
	IMP	DOSIFICACION ppm	
LINEA DE SUCCIÓN DE LA BOMBA DE ALIMENTACIÓN AL REACTOR	ANTIENSUCIANTE IMP-DARC-2	1-2	LA DOSIFICACIÓN SE APLICA CON RESPECTO AL PESO DE LA CARGA
ENTRADA Y SALIDA DE INTERCAMBIADOR DEL REACTOR, LADO CORAZA	INHIBIDOR DE CORROSIÓN IMP-ICATX-9632	2-4	LA DOSIFICACIÓN SE APLICA CON RESPECTO AL PESO DE LA CARGA
SECCIÓN DE TORRE AGOTADORA Y FRACCIONADORA	INHIBIDOR DE CORROSIÓN IMP-ICATX-9632	15-30	SE APLICA CON RESPECTO AL PESO DEL PRODUCTO DE DOMO DE LAS COLUMNAS

<sup>viii</sup> Tabla de un archivo de Excel.

## CAPÍTULO 4. AGUA DE LAVADO

Debido al depósito de ensuciantes en las tuberías y el equipo como en el efluente del reactor se recomienda diseñar sistemas de agua de lavado para disolverlos a la temperatura de depositación de las sales. Desafortunadamente, cuando operan unidades de lavado para disolver sales residuales en el reactor a condiciones de diseño, el resultado de esta solución acuosa puede ser muy corrosivo y ocasionar fallas en el equipo, fuego y explosiones. Entre los ensuciantes se encuentran sales, ácidos diluidos y materiales sublimados.

Sin embargo, la acumulación de sales de amoníaco en las plantas HDS, es un problema crónico, si no se detiene puede taponar el equipo, incrementar la suciedad y corrosión.

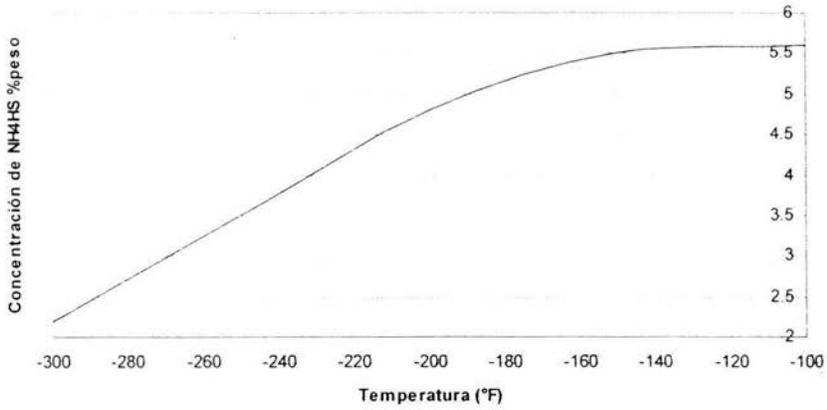
### 4.1. Bases de diseño

El agua de lavado se requiere para eliminar el cloruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) o bisulfuro de amonio ( $\text{NH}_4\text{HS}$ ) de las plantas HDS. Estas aplicaciones son para unidades manuales de altos niveles de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) y ácido sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) o altos niveles de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) y trazas de ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ) en el efluente del reactor. El amoníaco se forma en el reactor por la conversión del nitrógeno en la alimentación. El ácido clorhídrico puede entrar a la unidad con el flujo de hidrogeno, más aún si el hidrogeno es suministrado de la planta reformadora de naftas. También, el  $\text{HCl}$  se produce por conversión de cloruros de la alimentación que no son removidos de procesos anteriores. Las sales que no son convertidas a  $\text{HCl}$  se depositan sobre el catalizador del reactor. El ácido sulfhídrico se forma a partir de sulfuros de la alimentación. Cuando una composición de gas es enfriada a una temperatura, el  $\text{NH}_3$  que entra al reactor con el gas ácido forma un producto sólido.

Las graficas 4.1.1. y 4.1.2. se utilizan para predecir la temperatura de depositación de las sales de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y  $\text{NH}_4\text{HS}$  cristalizadas.<sup>ix</sup>

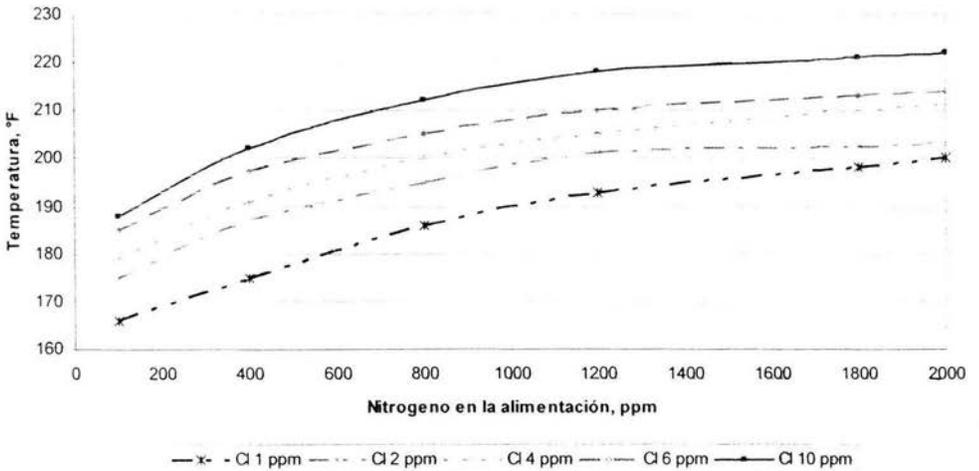
<sup>ix</sup> J. Turner, Fluor Daniel. Control Corrosion in Washwater System. Hydrocarbon Processing / June 1997. Pag. 89.

### Curva de Temperatura vs. NH4HS



Graf. 4.1.1 Concentración calculada a partir de la concentración de amoniaco contenido en el agua en fase líquida y asumiendo que el contenido de bisulfuro de amonio en % en peso es tres veces mayor que el contenido de amoniaco calculado

### Temperatura de deposición del NH4Cl con la variación de cloruro



Graf. 4.1.2 Nomograma que relaciona la Temperatura de deposición del  $\text{NH}_4\text{Cl}$  con la variación de las concentraciones de cloruro.

#### 4.2. Elección del tipo de lavado (intermitente o continuo).

Para un contenido bajo en nitrógeno en la alimentación, el lavado intermitente puede ser una buena elección. Si el agua de lavado continuo no es usada, el  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y/o  $\text{NH}_4\text{HS}$  puede producir en el reactor un cambio de efluente, resultando en un incremento de la caída de presión y en un bajo intercambio de calor. Estas sales secas no son muy corrosivas pero con un lavado intermitente la concentración de  $\text{NH}_4\text{HS}$  puede ser muy corrosiva. Sin embargo, la cantidad de agua en el sistema pasa en corto tiempo, el promedio de corrosión puede ser aceptable.

#### 4.3. Condiciones del proceso en el punto de inyección de agua.

Estas son teorías acerca de las condiciones de la solución de  $\text{NH}_4\text{HS}$  en el punto de inyección y en la corriente inicial del equipo de transferencia de calor:

- En el punto de inyección (la cual es típicamente  $300^\circ\text{F}$  a  $400^\circ\text{F}$  la temperatura de equilibrio), esencialmente la temperatura de vapor del  $\text{NH}_3$  puede disminuir debido a la diferencia de temperaturas de la corriente inyectante y la de proceso creando una fase acuosa con un alto contenido de  $\text{NH}_4\text{HS}$  en solución o,
- Solo una pequeña cantidad de amoníaco puede ser disuelta, creando una solución con concentración modesta de  $\text{NH}_4\text{HS}$ .

Las dos teorías difieren solamente en la concentración de la solución de  $\text{NH}_4\text{HS}$  en el punto de inyección y temperaturas de alrededor de  $150^\circ\text{F}$  a  $200^\circ\text{F}$ . Bajo estas temperaturas, ambas teorías concuerdan que todo el  $\text{NH}_3$  es absorbido en fase acuosa.

##### 4.3.1. Teoría.- Más $\text{NH}_3$ se queda en la fase vapor.

La concentración de  $\text{NH}_4\text{HS}$  en el punto de inyección es menor que en la corriente inicial del tanque separador de agua. Más o menos agua de lavado no tiene impacto en la concentración de  $\text{NH}_4\text{HS}$  calculada pero más  $\text{NH}_3$  sí.

La evidencia empírica indica que si toda el agua es vaporizada, el punto donde primero se condensa el agua puede ser muy corrosivo. Sin embargo, esta corrosión puede no ser causada por  $\text{NH}_4\text{HS}$ , pero si por  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y otras sales en solución. El  $\text{HCl}$  es mucho más soluble en agua que el  $\text{H}_2\text{S}$ , también el primer líquido condensado será mas alto en la concentración de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . En suma, una vez que se inyecta bastante agua para saturar el vapor, un pequeño incremento en fracción de inyección de agua (10% a 20%) puede incrementar la fracción de

de agua líquida en el punto de inyección. Por consiguiente la actual magnitud de la "especificación de porcentaje de agua líquida" no es muy significativa.

#### **4.3.2. Variables de proceso.**

La cantidad de nitrógeno, sulfuros y cloruros en la alimentación determinan la cantidad de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{HCl}$  producido en el reactor. Generalmente, la conversión de la unidad de desulfuración es entre un 70 a 95%, y la desnitrificación es de 30 a 82%, excediendo la concentración de  $\text{H}_2\text{S}$  en el efluente del reactor a la cantidad de amoníaco. Por lo tanto, la concentración de  $\text{NH}_4\text{HS}$  y la fracción de inyección de agua de lavado en el separador son dependientes de la cantidad de amoníaco.

#### **4.3.3. La fracción del efluente del vapor.**

La fracción de vapor del efluente del reactor en el punto de inyección es una variable muy importante. Esta determina cuanta agua se requiere para tener 20 a 25% de agua en la fase líquida. El efluente del reactor es una corriente seca; solamente una pequeña cantidad de agua es llevada con el gas recirculado o producido en el reactor. Cuando el agua de lavado es mezclada con la corriente del efluente, una cantidad satura la fase vapor y otra se disuelve en la fase líquida del hidrocarburo; asumiendo un completo equilibrio. La fase acuosa no existe hasta que la fase vapor es saturada. Por eso, si la fracción de vapor se incrementa en un 25%, entonces 25% más de agua se requiere para saturar la fase vapor. De este modo, un sistema tiene un 20% de agua de lavado en la fase acuosa en el punto de inyección que no tendría si la fracción de vapor se incrementa en un 25%.

#### **4.3.4. Configuración en el separador.**

Las unidades de hidropcesos normalmente caen dentro de dos categorías: unidades que tienen un efluente del reactor al separador caliente y aquellas que no. En unidades que tienen un separador caliente, el efluente del reactor líquido es pasado por un tren de enfriamiento (tiene entre 450°F a 550°F). Esto mejora la eficiencia de energía y minimiza el equipo de transferencia de calor. Así, la inyección de agua puede tener un significativo impacto de apagado, algunas veces el efluente de enfriamiento es de 150°F o más en el punto. Además, se requiere menos agua para satisfacer el "agua remanente líquida".

Con un separador caliente, el diseño se controla por el % en peso de  $\text{NH}_4\text{HS}$  en la tubería y el % de agua remanente en fase líquida puede ser significativamente alto entre 20% a 25%.

#### 4.3.5. Temperatura de agua de lavado.

Tiene un mínimo impacto en el volumen de agua de lavado. Incrementando la temperatura de 100 a 200°F solamente se incrementa la fracción de agua de lavado requerida para cerca de 5%, asumiendo que un separador caliente esta presente. La temperatura de agua de lavado puede afectar el NPSH disponible para la bomba de agua de lavado y al diseño del tanque agitador.

#### 4.3.6. Proporción de alimentación de la unidad.

La fracción de alimentación fresca tiene un efecto proporcional en la fracción de agua de lavado requerida debido a la especificación de  $\text{NH}_4\text{HS}$  controlado. También, incrementando la alimentación de la unidad puede tener un impacto en la temperatura del proceso en el punto de inyección.

#### 4.3.7. Temperatura de disposición del cloro.

La figura 4.1.2. representa un nomograma para predecir la temperatura de disposición de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  basada en el nitrógeno y la concentración de cloruros en la alimentación y el tratamiento de la proporción de la alimentación de gas/fresco. Esta carta es una relación de la carta de disposición de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  modificados para reflejar los parámetros de la unidad tales como configuración, presión de operación, proporción de gas tratado, etc., para una unidad en particular. Esta suposición fue hecha para preparar estos nomogramas:

- Toda la alimentación de cloro es convertida a  $\text{HCl}$  dentro del reactor.
- Los no cloruros están en el gas de recirculación.
- El porcentaje de desnitrificación del reactor no tiene cambios.

Un factor de conversión puede ser derivado para calcular los cloruros en la producción de salida del gas y la alimentación fresca. Esta carta fue preparada basada en procesos de simulación y despliegue de la hoja de cálculo para varios casos. Una carta similar también sería preparada para la disposición de  $\text{NH}_4\text{HS}$ .

### 4.4. Comportamiento del proceso con el agua de lavado

Después de la inyección de agua de lavado, la corriente de proceso se transforma en tres fases: vapor, hidrocarburo líquido y una fase acuosa. Normalmente, la fase vapor puede ser un 70% a 90% del volumen total de la corriente. A una presión alta en la configuración del separador caliente, solamente una pequeña cantidad del hidrocarburo líquido esta presente. Si este no es un separador caliente, entonces la corriente (tiene 60% - 85% en peso) de hidrocarburo líquido.<sup>x</sup>

---

<sup>x</sup> J. Turner. Art. cit., pag. 88

El ácido sulfhídrico no es muy soluble en agua; el amoníaco lo es mucho más. Cuando grandes cantidades de  $\text{NH}_3$  y  $\text{H}_2\text{S}$  están presentes en la fase vapor y se introduce agua, el amoníaco disuelto en el agua causa una reacción electrolítica y aproximadamente un número de moles equivalentes de  $\text{H}_2\text{S}$  como de moles de  $\text{NH}_3$  puede ser absorbido dentro de una fase acuosa.

#### **4.5. Concentrador de agua amarga - concentración de $\text{NH}_4\text{HS}$ .**

La concentración de  $\text{NH}_4\text{HS}$  en el separador de agua amarga es considerada una variable importante de corrosión. Históricamente, ingeniería define la concentración de  $\text{NH}_3$  y  $\text{H}_2\text{S}$  en el agua y sumándolos. La corrosión del acero al carbón es relacionada con la concentración de  $\text{NH}_4\text{HS}$  que es típicamente de 4 – 8% en peso.

#### **4.6. Velocidad de fluido superficial**

Los efectos de la velocidad del fluido proporcionan una solución contra la corrosión de  $\text{NH}_4\text{HS}$  por lo que se recomienda las siguientes velocidades:

- 20 ft/s máx. para materiales de acero al carbón.
- 30 ft/s para aleaciones considerando pérdidas encadenadas en las líneas.
- 10 ft/s en tubos de aire de enfriamiento, muchas veces usan la velocidad mínima para medir la buena distribución.
- 20 ft/s es una muy baja velocidad para corrientes de vapor.

La velocidad superficial para una corriente multifase puede ser calculada tomando el flujo volumétrico total y dividido por el área seccional cruzada.

#### **4.7. Inyección de agua de lavado remanente**

Si se inyecta insuficiente agua de lavado y algo queda en la fase acuosa, entonces la solución acuosa es muy corrosiva. Para evitar este problema, se estima entre 20% - 25% como una mínima cantidad que queda en la fase acuosa. El agua que es disuelta en la fase del hidrocarburo líquido no es considerada agua "libre", y no es incluida.

#### **4.8. Reglas de dedo.**

La fracción de agua de lavado es proporcional a la fracción de alimentación fresca usando 1 gpm de agua de lavado por 1000 bpd de alimentación fresca (igual a 3.4%vol.). La alternativa de "reglas de manejo" es de 2 gpm/1000 bpd, 4%vol de alimentación. La fracción de agua de lavado nunca debe determinarse solamente tomando como base las "reglas de dedo".<sup>XI</sup>

---

<sup>XI</sup> J.Turner. Art. Cit., pag. 89.

Determinando la concentración de  $\text{NH}_4\text{HS}$  en el agua del separador y la cantidad de agua que permanece acuoso en el punto de inyección, sabemos que cantidad de agua de lavado es requerida. Si la concentración de  $\text{NH}_4\text{HS}$  es controlada, entonces indica que 1 gpm/1000 bpd calculado cedería el 4% en peso de  $\text{NH}_4\text{HS}$  si el reactor limpio da de  $\text{NH}_3$  0.052% en peso basado en una alimentación fresca. Si lo que da el amoníaco es grande, entonces la concentración de  $\text{NH}_4\text{HS}$  puede ser proporcionalmente alta. Lo que cede el  $\text{NH}_3$  puede variar ampliamente dependiendo del nivel de nitrógeno en la alimentación y la fracción de desnitrificación. Aunque 0.05 – 0.10% en peso podría ser un valor típico, valores significativamente altos y bajos se encuentran. Si el  $\text{NH}_3$  fue de 0.4% y la fracción de inyección de agua fue de 1 gpm/1000 bpd, la concentración de  $\text{NH}_4\text{HS}$  calculada en el separador de agua es de 32% en peso, que es obviamente excesivo. Si la "cantidad de agua remanente acuosa", especificada es controlada, entonces la fracción del agua depende de las condiciones del proceso no de la calidad de la alimentación.

### Factor "Kp Piehl".

En los 60's e inicio de los 70's, R Piehl presento una publicación de muchos artículos en corrosión por  $\text{NH}_4\text{HS}$ . El propuso que la corrosión en unidades de hidropceso puede ser relacionada a un factor "Kp" o "el factor de Piehl". (Nota: este factor "Kp" no es el mismo que el factor Kp usado en las cartas de  $\text{NH}_4\text{HS}$  y  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). El factor "Kp Piehl"<sup>xii</sup> es:

$$\text{Piehl Kp} = (\% \text{mol } \text{NH}_3 \text{ del efluente del reactor}) \times (\% \text{mol } \text{H}_2\text{S} \text{ en efluente del reactor})$$

La propuesta en tuberías de Piehl, menciona que con un Kp menor de 0.07 es un riesgo de servicio bajo, por encima de 0.15 el servicio es severo y sobre 0.5 es servicio muy severo.

"Kp Piehl". Piehl decía que el factor Kp es proporcional a la concentración de  $\text{NH}_4\text{HS}$  en solución acuosa. Sin embargo, en las condiciones del tanque separador, en las corrientes de entrada y salida la concentración de  $\text{H}_2\text{S}$  es más grande que la concentración de  $\text{NH}_3$ , la concentración de  $\text{NH}_4\text{HS}$  es relacionado solamente con la concentración de  $\text{NH}_3$ .

Aceptando el factor Kp como un importante parámetro para instalar un absorbedor de amina en la abrazadera del reactor. Un absorbedor de amina puede disminuir la concentración de  $\text{H}_2\text{S}$  en el efluente del reactor por un factor de 2 – 6 veces. Para ciertas unidades, esto movería el factor Kp de un rango de "severo" a "bajo riesgo". Estas son varias razones para utilizar un absorbedor de amina en una abrazadera del reactor de la unidad de hidropceso.

---

<sup>xii</sup> J.Turner. Art. Cit., pag. 90

#### 4.9. Cálculo de agua de lavado

Existen dos métodos para la determinación del agua de lavado, uno dado por la revista de hidrocarbon processing y otro por el IMP.

##### 4.9.1. Estimado de agua requerida para producir 20% acuosa. (de Hidrocarbon Processing)<sup>xiii</sup>

$$FVI = XVI * FVS * 1E6 * (1 \text{ MOL/HR}) / 9108 \text{ SCFD}$$

Donde:

FVI= Cantidad de vapor en el punto de inyección del hidrocarburo (lbmol/hr)  
XVI= fracción de vapor en el punto de inyección (Este asume un 5% mas grande que la fracción de vapor en el separador, por lo tanto, XVI= 1.05)  
FVS= Cantidad de vapor en el separador (MMSCFD)

$$FMA = FC * FVI * \left[ \begin{array}{c} \left( \frac{PSATSTM}{PSISTEMA} \right) \\ \left( 1 - \frac{PSATSTM}{PSISTEMA} \right) \end{array} \right]$$

Donde:

FMA= Flujo molar de agua de lavado (lbmol/hr)  
PSATSTM= Presión absoluta de saturación de vapor en la temperatura de inyección del proceso (psia)

Para determinar este parámetro se obtiene de tablas de vapor o a partir de la ecuación que está en función de la temperatura en °F

$$PSATSTM = 7.4734722E-8 * T^{3.62511}$$

Con un factor de correlación (r=0.9872)

PSISTEMA= Presión absoluta del proceso en el punto de inyección (psia)  
FC= Factor de operación.

Fc es definida por este valor (interpolado para otro valor):

Presión	de	
---------	----	--

<sup>xiii</sup> J. Turner. Art. Cit., pag 94.

operación.	
Psig	Fc
500	1.1
1000	1.2
1500	1.3
2000	1.4

$$FAF = FMA \cdot \text{Fact} \cdot (PM = 18 \text{ lb/lbmol}) \cdot (453.5924 \text{ g/lb}) \cdot (1 \text{ Gal} / 3785.4118 \text{ c.c.}) \cdot (1 \text{ hr} / 60 \text{ min})$$

Donde:

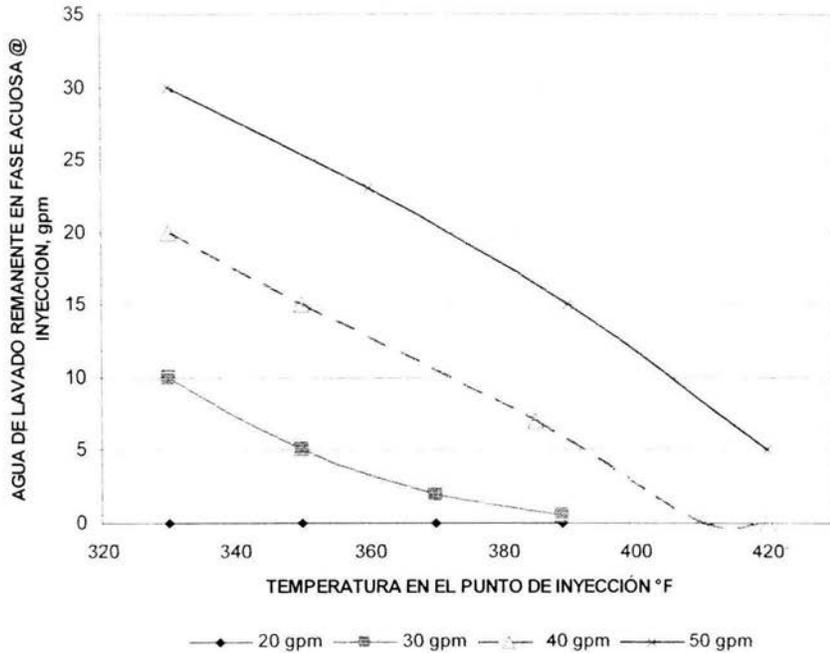
FAF= Fracción de agua de lavado (GPM)

Fact=  $1 + (\text{la fracción disuelta en el hidrocarburo}) + (\text{la fracción en exceso})$

Para la fracción disuelta en el hidrocarburo se supone un 5% y para la fracción en exceso se recomienda un 20%.

Estos cálculos estimaron la fracción de agua requerida para saturar la fase vapor. Para estimar el agua requerida para un 20% de exceso (20% de agua remanente acuosa), simplemente multiplica la fracción de agua calculada por 1.2. Estos datos se pueden corroborar con la gráfica 4.9.1.1. que a continuación se presenta.

**AGUA LIBRE REMANENTE CON LA VARACIÓN DE LA TEMPERATURA DEL AGUA DE INYECCIÓN Y PROPORCIÓN DE AGUA DE LAVADO**



Gráfica 4.9.1.1

**4.9.2. Estimación de la concentración de NH<sub>4</sub>HS en el separador de agua.**

Ecs. 5 y 6 pueden ser usadas para estimar el % en peso de NH<sub>4</sub>HS en el separador de agua para todos los casos donde la producción neta del reactor H<sub>2</sub>S es más grande que la producción neta de NH<sub>3</sub>:

$$\% \text{ en peso de NH}_4\text{HS en solución} = \left[ \frac{\left( \frac{51}{14} \times W_f \times F_N \times C_N \times 100 \right)}{100 \times 100 \times W_N \times 500} \right] \dots\dots\dots (5)$$

o

$$\% \text{en peso de NH}_4\text{HS en solución} = 7.3 \times 10^{-5} \times W_F \times F_N \times C_N \times WW_R \quad \dots\dots\dots (6)$$

Donde:  $W_f$  = proporción del flujo másico en la alimentación a la unidad lb/hr.  
 $F_N$  = % en peso de nitrógeno en la unidad de alimentación.  
 $C_N$  = % desnitrificación en el reactor (conversión de nitrógeno neto).  
 $WW_R$  = proporción de inyección de agua de lavado, gpm.

Este cálculo asume que todo el amoniaco es absorbido como  $\text{NH}_4\text{HS}$  en el agua en las condiciones del separador. Esto sería una razonable suposición, como dato de planta y resultados de simulación indican que típicamente el 99% de  $\text{NH}_3$  puede ser disuelto en el agua.

**4.9.3. Determinar el agua de lavado (IMP)<sup>XIV</sup>**

Otro procedimiento para eliminar los problemas de corrosión ocasionados por las sales de amonio, es el utilizado por el IMP.

Tabla 4.9.3.1 Las sales se caracterizan por su elevada solubilidad en agua:

SALES	SOLUBILIDAD, g/100 cc (8)
	Muy soluble
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	128.1 @ 32°F
$(\text{NH}_4)\text{HS}$	29.7 @ 32°F
$(\text{NH}_4)\text{Cl}$	75.8 @ 212°F

Tabla 4.9.3.2. La reacción de hidrodesnitrógenación se realiza de manera incompleta, dependiendo de las condiciones, contenido de nitrógeno, tipo de carga, etc. Valores obtenidos en las pruebas de planta piloto, se indican a continuación:

Tipo de carga	Nitrógeno total, ppm	% Hidrodesnitrógenación <sup>*</sup>
Kerosina	28	82
Diesel	288	40
Aceite cíclico	703	42
Gasóleo de vacío	1307	8.3 – 17.7

<sup>XIV</sup> Bases Teóricas para Determinar el Agua de Lavado. IMP.

La reacción de formación de bisulfuro de amonio se considera que se realiza de manera completa.

Base de cálculo

1 Barril de carga

Contenido de nitrógeno por barril de carga

Lb de nitrógeno/bbl=0.159\*(lb de Nitrógeno de alimentación)\*(densidad de la carga)

Bisulfuro de amonio (NH<sub>4</sub>)HS por barril

$$\frac{\text{Lb de (NH}_4\text{)HS}}{\text{Barril}} = \frac{\text{lb de nitrógeno carga}}{\text{barril}} * \text{fracción de HDN}$$

Agua requerida para solubilizar el (NH<sub>4</sub>)HS

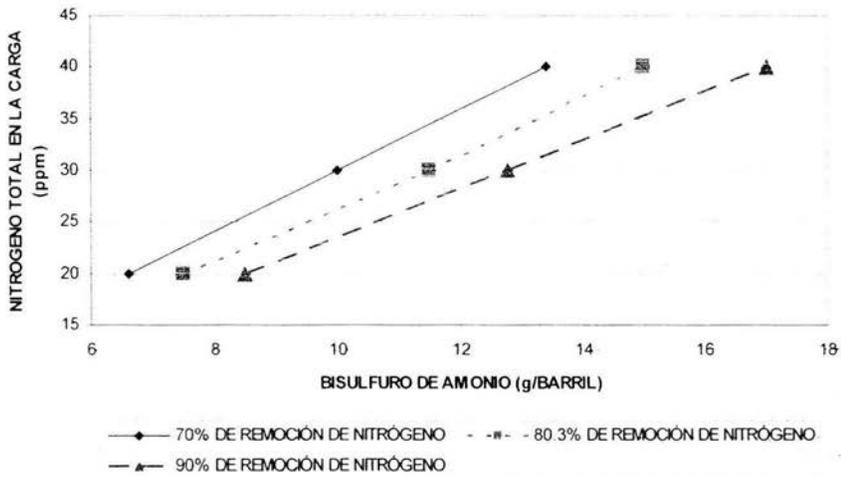
Desde el punto de vista teórico, el agua requerida para evitar la deposición el bisulfuro está determinada por su solubilidad y las condiciones de operación de la corriente 729.65 psig y 120.2 °F (51.3 kg/cm<sup>2</sup> man y 49 °C).

En la literatura se reporta que la solubilidad del bisulfuro de agua fría es de 4849.1125 lb/1gal, por lo que se utilizará este valor para los galones de agua por barril de carga.

$$\frac{\text{gal de agua}}{\text{Barril}} = \frac{\text{lb de (NH}_4\text{)HS}}{\text{barril}} * \frac{1\text{gal de agua}}{4849.1125 \text{ lb de (NH}_4\text{)HS}}$$

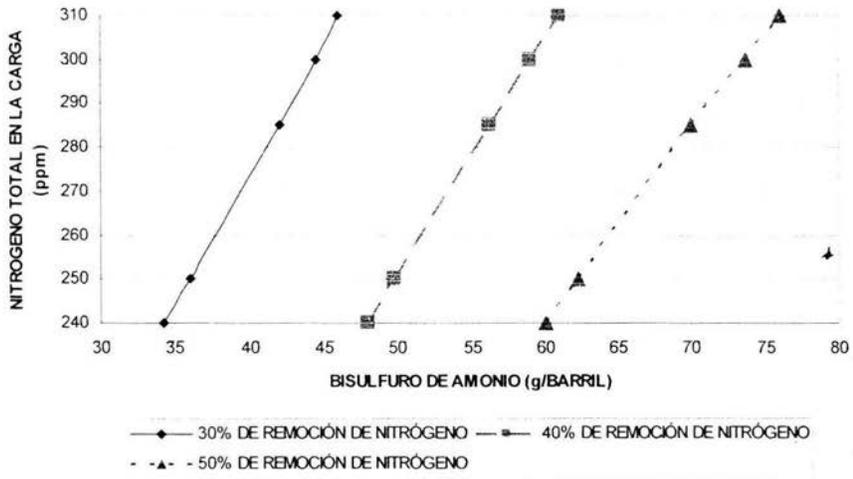
Las lb de (NH<sub>4</sub>)HS por barril pueden ser tomados de las siguientes gráficas:

**FORMACION DE SALES DE AMONIO  
(CASO:100% KEROSINA)**

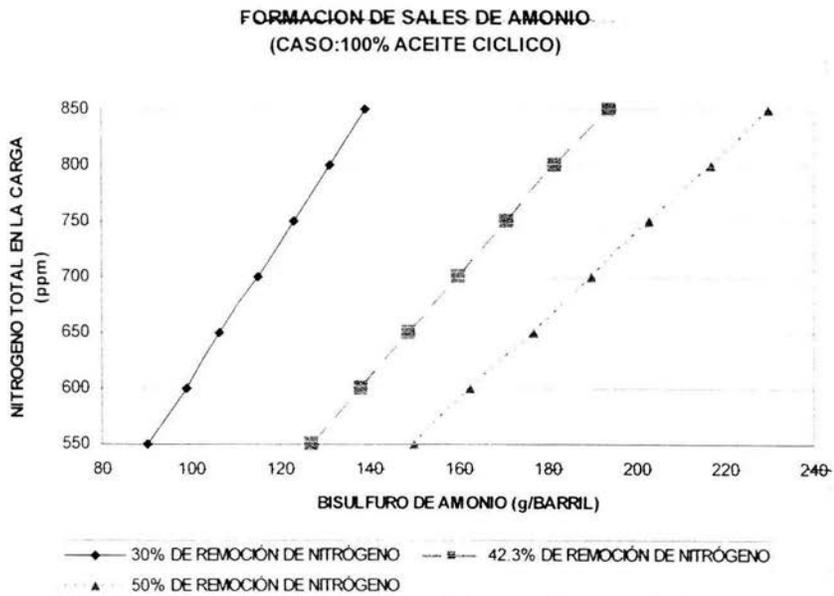


Graf. 4.9.3.1.

**FORMACION DE SALES DE AMONIO  
(CASO:100% DIESEL)**



Graf. 4.9.3.2.



Graf. 4.9.3.3.



Graf. 4.9.3.4.

Tomando como base la metodología anterior se determinaron los gramos teóricos de bisulfuro de amonio por barril que se forman en las reacciones de hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación, a partir del contenido de nitrógeno para los siguientes casos: kerosina, diesel, aceite cíclico y gasóleo de vacío. En seguida se presentan de manera gráfica las relaciones correspondientes.

CASO	NITRÓGENO TOTAL EN LA CARGA ppm	% DE HIDRODESINITRO-GENACION	AGUA DE LAVADO GAL/BBL
Kerosina	30	80.3	0.0024
Diesel	286	40.0	0.0120
Aceite cíclico	700	42.3	0.0330
Gasóleo de vacío	1307	8.3	0.0120

Tabla 4.9.1. Agua de lavado a partir de la formación de bisulfuro de amonio.

Aunque se desconoce la concentración de cloruros en la carga y en el hidrógeno de reposición, en la literatura se reportan problemas de operación por la formación del cloruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Suponiendo que existe la cantidad suficiente de cloruros para reaccionar con el amoniaco presente, el consumo teórico de agua sería el siguiente:

CASO	NITRÓGENO TOTAL EN LA CARGA ppm	% DE HIDRODESINITRO-GENACION	AGUA DE LAVADO GAL/BBL
Kerosina	30	80.3	0.0064
Diesel	286	40.0	0.0320
Aceite cíclico	700	42.3	0.0910*
Gasóleo de vacío	1307	8.3	0.0330

Tabla 4.9.2 Agua de lavado a partir de la cantidad de cloruro de amonio

#### 4.10. Origen de agua de lavado.

Las dos corrientes usadas para agua de lavado son las corrientes condensadas y aguas amargas. Las corrientes condensadas son usadas por su utilidad y su formalidad. La corriente de agua amarga es recomendada por que no contiene oxígeno disuelto. Finalmente la elección se hace midiendo la cantidad de oxígeno

libre en el agua de lavado (menos de 15 ppm a 50 ppm), además, de estar libre de cianuros.

Se debe usar agua desmineralizada para evitar incrustaciones causadas por sales de Ca, Mg o SiO<sub>2</sub>, las características recomendadas para el agua son:

Total de cationes:	5 ppm CaCO <sub>3</sub> máx.
Total de cationes:	5 ppm CaCO <sub>3</sub> máx.
Turbidez:	0
Dureza total:	0
Silice:	0.2 ppm SiO <sub>2</sub>
pH:	7 - 8
Oxígeno:	0.005 ml/litro

## CAPÍTULO 5. SISTEMAS DE INYECCION

Los sistemas de inyección de inhibidores de corrosión y antiensuciantes tienen como propósito el de prevenir y/o de minimizar la corrosión. Este tipo de sistemas son usados en procesos de hidrosulfuración de naftas donde existe la corrosión como un potencial de la degradación del equipo debido a su operación, la cual es dada por la alimentación de hidrocarburos con un alto contenido de compuestos de azufre y amoníaco, además, a la propia operación de inyección. Cabe mencionar que los problemas de corrosión y ensuciamiento son el resultado de una o más fallas básicas del diseño o problemas operacionales que necesitan ser controlados.

En temas anteriores se mencionaron los equipos con mayores problemas, estos se deben diseñar contemplando este potencial y una vez hecho, los inhibidores de corrosión y ensuciamiento se encargaran del resto del trabajo reduciendo así la corrosión a niveles aceptables.

Este capítulo tiene como fin, definir los parámetros de proceso a considerar en el diseño de puntos de inyección para no comprometer la integridad del equipo de proceso. Además, discute el diseño, localización y orientación de equipos de inyección para llevar a cabo estrategias específicas para cada operación unitaria.

### 5.1. Puntos de inyección

Se define como punto de inyección a la intersección de una corriente de inyección (inyectante), a una corriente que recibe y la resultante de una corriente de proceso mezclada.

Los requerimientos de diseño y estrategias son colocadas con el deseo de llevar a cabo la inyección y para evitar los problemas que pueden resultar.

#### 5.1.1. Los criterios para sugerir un punto de inyección son:

- Una pequeña corriente de proporción de flujo másico sumada a una corriente con una proporción de flujo más grande, donde el inyectante hace una casi insignificante contribución a la composición química de la mezcla.
- Las corrientes unidas suman sus composiciones químicas diferentes que potencialmente forman reacciones destructivas o interactuando pueden amargar tuberías o equipos en las corrientes de salida.
- Las corrientes con temperaturas significativamente diferentes una con respecto a la otra, adicionan problemas térmicos.
- En las corrientes mezcladas se espera ocurra cambio de fase.

#### 5.1.2. Propósitos de la inyección

El propósito de la inyección es el de mezclar las corrientes del inhibidor de corrosión y la de los antiensuciantes con la corriente de proceso para producir una película que proteja al equipo de la degradación, además, de provocar una reacción química para obtener sales o compuestos menos corrosivos solubles en los antiensuciantes que sean fáciles de extraer en los separadores.

## **5.2. Consideraciones del proceso**

Cuando el sistema de inyección de inhibidores de corrosión o antiensuciantes es instalado, como primera etapa se consideran todos los efectos posibles en el proceso como un todo. Por consiguiente, en la planeación inicial se incluye una revisión detallada del proceso y operación; de la ingeniería de proceso, mantenimiento, e inspección de personal; y un análisis económico de operaciones aplicables. En las plantas HDS se consideran principalmente los siguientes puntos

Cuando los inhibidores o antiensuciantes se acumulan en el equipo causan ensuciamiento o corrosión, a menos que salgan en la misma proporción en que son inyectados.

- Los aditivos de procesos consisten en compuestos de nitrógeno (veneno) que bajan la actividad del catalizador usado.
- Los inhibidores de corrosión de amina filmica estabilizan emulsiones de agua, esto afecta a las especificaciones de la turbosina por lo que se debe suspender la inyección cuando se procese este producto. Por consiguiente, la inyección del inhibidor dentro del domo de la torre puede ser temporalmente descontinuada mientras estas corrientes del producto son corridas.

### **5.2.1. Consideraciones de temperatura**

Es importante para considerar un sistema de inyección tres casos los cuales evitan el ensuciamiento y la corrosión, estos son:

#### **5.2.1.1. Inhibidores de corrosión.**

Los inhibidores de corrosión se deben inyectar a temperaturas entre 180 °C (356 °F) y 250 °C (483 °C), porque cuando aumenta arriba de este intervalo la efectividad del inhibidor disminuye debido a la desorción y no a la descomposición, por otra parte por debajo de estas temperaturas la protección de corrosión raramente se realiza. Como resultado, en lugares del proceso por debajo de estas temperaturas reciben poca o nula protección de la corrosión.<sup>xv</sup>

#### **5.2.1.2. Neutralizador.**

---

<sup>xv</sup> Joerg Gutzeit. Problems with injection facilities for process additives or wash water. Pag.81

La ejecución del neutralizador de líquido orgánico también es afectada por la temperatura de proceso. Aquí, el problema no es la descomposición del neutralizador a temperaturas elevadas, pero sí la volatilidad relativa del neutralizador y la temperatura de sublimación de la sal neutralizada. Para una óptima ejecución del neutralizador, el punto de inyección debe ser localizado:

- A una temperatura debajo de la temperatura de ebullición del neutralizador para asegurar que el neutralizador permanezca en el líquido.
- En una corriente arriba del punto de inyección del inhibidor de corrosión para prevenir reacciones entre el inhibidor y ácidos fuertes, tales como ácido clorhídrico, que están presentes en el sistema.
- El punto de inyección del neutralizador se debe localizar corriente abajo del punto de rocío del agua del sistema para evitar ensuciamiento por sales neutralizadas porque de lo contrario presenta problemas de ensuciamiento debido a la temperatura de sublimación de las sales neutralizadas que es de 5°C (9°F) sobre el punto de rocío del agua. Para ayudar en la selección del neutralizador se debe apoyar en proveedores de aditivos de procesos que cuentan programas con software, para dadas condiciones de operación. Cualquier depósito de sales neutralizadas que se formen a pesar de estas precauciones pueden disolverse y ausentarse del lavado cambiando el punto de rocío del agua en respuesta a fluctuaciones de proceso.

#### **5.2.1.3. Agua de Lavado.**

Las temperaturas del proceso también se consideran por su influencia en la efectividad de la inyección del agua de lavado para controlar el ensuciamiento por sales neutralizadas. El tiempo de residencia del agua de lavado es mayor en los domos pero también es pequeño cuando ocurre una significativa evaporación. Esto significa que el punto de inyección del agua de lavado puede ser localizado cerca de cualquier línea de vapor, a menos que inusualmente las altas temperaturas lo compliquen.

#### **5.2.2. Consideraciones del aditivo a usar**

Las consideraciones del producto influyen en el diseño y efectividad de los medios de inyección de aditivos de proceso. Ellos pueden también indirectamente influenciar en el diseño de medios de inyección de aditivos de proceso. Muchos inhibidores de corrosión de amina filmica, están disponibles en versiones basadas en hidrocarburos y basados en agua. Las versiones basadas en hidrocarburos son disueltos en un hidrocarburo portador y son solubles solamente en corrientes de hidrocarburos. Las versiones basadas en agua contienen un dispersante para obtener productos que puedan ser dispersables en corrientes de agua.

Los inhibidores de corrosión de amina filmica siempre son diluidos antes de la inyección para asegurar una distribución apropiada y evitar la corrosión corriente abajo de la boquilla de inyección por lo que la dilución ayuda a prevenirla a

temperaturas de cerca de los 120 °C (248°F). Es importante, que el inhibidor se disuelva fácilmente en el diluyente disponible para este propósito, normalmente en una corriente combinada de reflujo de una torre en el caso de productos basados en hidrocarburos, o en corrientes de agua como en el condensado de proceso en el caso de productos basados y solubles en agua.

Los neutralizadores orgánicos líquidos también deben ser diluidos antes de la inyección para medir la propiedad de distribución. En general, todos los neutralizadores orgánicos líquidos son solubles en ambas corrientes de hidrocarburo y agua. La elección del diluyente usualmente dicta que tipo de producto sería usado.

Algunas veces por la escasez de medios de inyección, los inhibidores de corrosión de amina filmica y neutralizadores líquidos orgánicos son inyectados a través de la misma boquilla dentro de una línea de vapor. Dependiendo de los productos involucrados, esta práctica tiene resultado en la formación de geles, cuando los dos productos se mezclan en su forma comercial sin diluirse. Por lo que antes se debe revisar la compatibilidad del inhibidor/neutralizador, además, de diluirse antes de ser inyectados para no presentar este problema.

Cuando los inhibidores de amina filmica y el neutralizante de líquidos orgánicos son inyectados a través de la misma conexión de los separadores entonces esto debe hacerse en la línea del domo de la torre. Si ambos productos son inyectados, por separado, dentro de la línea de vapor del domo, el neutralizador líquido orgánico es inyectado corriente arriba del inhibidor de corrosión de amina filmica. Hay distintas razones para esto. Algunos inhibidores son reactivos con ácidos fuertes, como ácido clorhídrico formando sales de amina solubles en agua que son menos efectivas que la formulación del inhibidor original. Además, todos los inhibidores son más costosos con valores de pH. cerca del neutral donde la proporción de la corrosión es usualmente mínima.

En el caso del neutralizador líquido orgánico, la corriente diluyente es la corriente del reflujo de la torre o el agua de lavado que es inyectada para el control del ensuciamiento corriente abajo. La típica fuente de agua de lavado es la recirculación del agua condensada del domo, agua amarga despojada o vapor condensado. Solamente el agua con bajo contenido de sólidos y oxígeno será usada para evitar la depositación a escala y la corrosión acelerada corriente abajo del punto de inyección.

### **5.3. Consideraciones mecánicas**

Típicamente, los aditivos de proceso son bombeados continuamente de un tanque pequeño, o un contenedor másico portátil dentro de una corriente de vapor de proceso. Las bombas de alimentación para inhibidores y neutralizadores de corrosión deben ser provistas con alarmas para permitir la interrupción en caso de falla de las bombas. Esto con el fin de evitar paros continuos en la inyección que cause problemas de corrosión y ensuciamiento continuos.

La línea de corriente combinada del reflujo es tubo de acero al carbón NPS2 con un diámetro de 50 mm (2in). Esta debe contar con un flujometro de flujo positivo, un orificio de restricción, y un tamiz o colador. El orificio de restricción ayuda a ajustar el flujo de la boquilla de inyección para una distribución óptima de los aditivos de proceso dentro de la línea de vapor. Las válvulas check serán suministradas para ambos fines para la inyección de aditivos de apoyo en la línea de reflujo, y en los vapores del domo. Las válvulas de corte deben tener indicadores de posición positivas para prevenir inadvertidos cierres (o abrir) por el personal de la planta. Cuando se cierra la válvula de corte de la pluma de inyección por equivocación, el inhibidor de corrosión es bombeado dentro de la línea de reflujo en lo alto de la torre. Ocasionando que los platos superiores de la torre sean tapados por el inhibidor.

En los enfriadores, las líneas de inyección del inhibidor cuentan con equipos para medir el flujo propio y mezclado, por lo que al cerrar por descuido, da como resultado, la polimerización del inhibidor de corrosión residual de la línea de inyección formando una goma que la tapa. Por lo tanto, para un mínimo de problemas de corrosión el trazado eléctrico se debe usar en vez del trazado del equipo ya que la corriente de reflujo permite exceder en combinación con la temperatura del metal hasta 120°C (248°F).

Las plumas de inyección permiten mejorar la dispersión en un flujo turbulento. Sin embargo, los pequeños orificios en las boquillas de rocío a presión son difíciles de mantener abiertas, ya que las impurezas de otras partículas suspendidas en aditivos de procesos o en la corriente de reflujo tapan las boquillas.

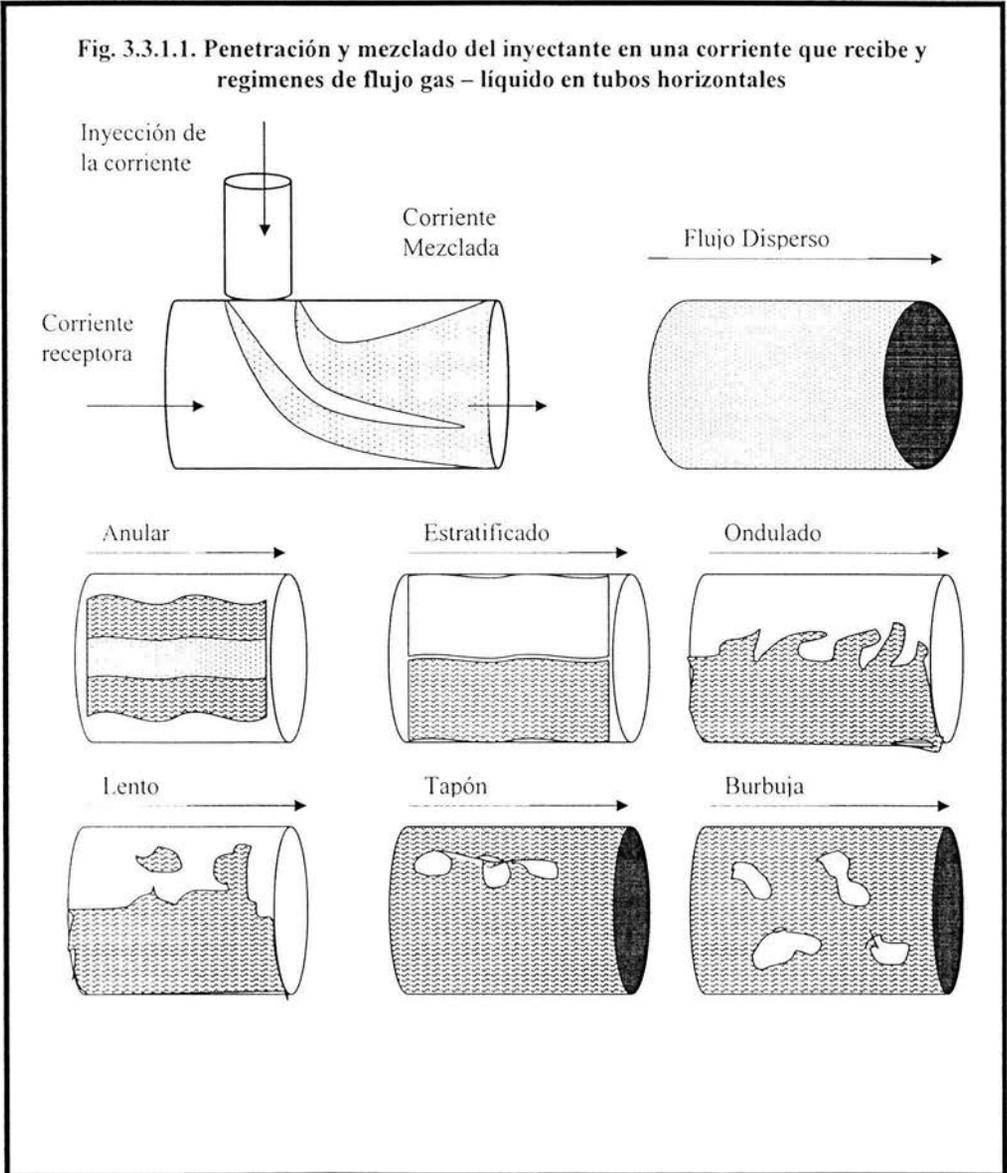
Para minimizar la corrosión, las boquillas de inyección serán de aleaciones resistentes, preferiblemente UNS N06020 (níquel-cromo-molibdeno C-22), en lugar de acero al carbón. Las boquillas de acero al carbón se rompen eventualmente en la línea de vapor del domo como resultado de un adelgazamiento parcial. En casos severos se usa la tubería flexible (corrugada) de acero inoxidable austenítico.

### **5.3.1. Consideraciones mecánicas de fluido**

Todas las situaciones de inyección se complican introduciendo un fluido en otro. La corriente del fluido inyectado entra con una profundidad en la corriente de proceso dependiendo de la transferencia de momentum, transferencia de calor y la transferencia de masa que homogenizan la corriente. Usualmente, en situaciones de inyección comercial el flujo turbulento ayuda a dispersar y mezclar el flujo inyectado dentro del fluido receptor.

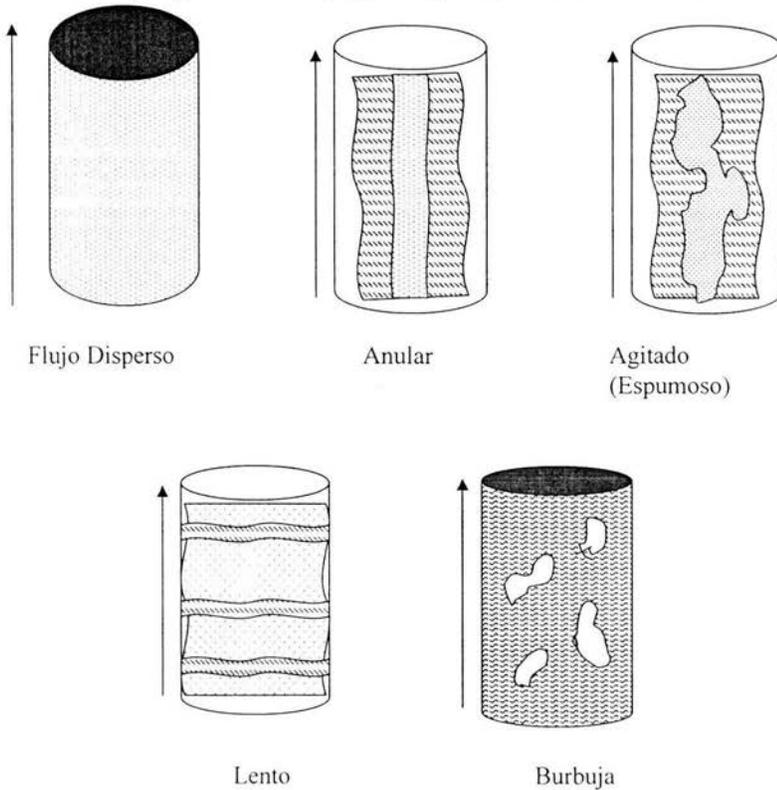
Si dos corrientes son miscibles, entonces estas se disuelven una en la otra formando una sola fase. La dispersión y la disolución dependen del proceso, y el flujo puede mezclarse completamente hasta que se mueve 100 diámetros de tubo o más, corriente abajo. Si las dos corrientes son inmiscibles, el régimen del flujo

que se desarrolla en la corriente mezclada multifásica depende de la velocidad de la corriente, de las cantidades relativas y densidades de las fases, y del tamaño y orientación de la línea. La figura 3.3.1.1 y 3.3.1.2, ilustran los regímenes de flujos posibles en corrientes de dos fases gas-líquido en flujo horizontal y en un flujo ascendente vertical respectivamente.<sup>xvi</sup>



<sup>xvi</sup> W.C. Fort, iii process Design of Injection System. Corrosion 96. Paper 587.

Fig. 3.3.1.2. Penetración y mezclado del inyectante en una corriente que recibe y regímenes de flujo gas – líquido en tubos verticales



Las correlaciones para la estimación de regímenes de flujo para el mezclado de corrientes de gas-líquido, donde el flujo termina el desarrollo. En la figura 5.3.1.3 se ve un ejemplo de una carta de Baker para regímenes de flujo gas-líquido en líneas horizontales. En la figura 5.3.1.4 se ilustra un mapa de un régimen de flujo similar para flujo gas-líquido en un flujo ascendente vertical. El desarrollo completo del modelo de flujo ocurre en diámetros de tubos donde ocurren cambios en el volumen del flujo o cambios en la dirección. La correlación del régimen del flujo puede dar una indicación de la situación del flujo actual en cualquier punto.

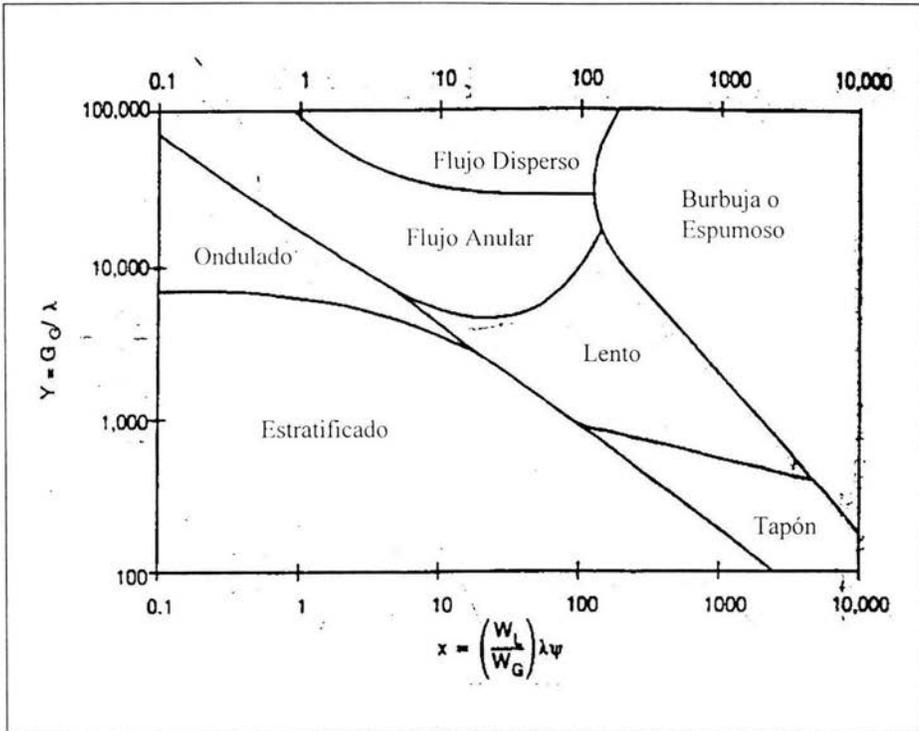


Fig. 5.3.1.3. Carta de Baker para flujo de gas – líquido en un tubo horizontal

Donde:

$G_g = (W_g/A) =$  Flux másico superficial de la fase vapor,  $lb/(ft^2 \cdot h)$

$A =$  Área de la sección transversal total interna del tubo,  $ft^2$

$W_L =$  Flujo másico líquido,  $lb/h$

$\lambda = 0.463 \sqrt{\rho_l \rho_g}$

$$\varphi = \frac{1147}{\sigma} \left( \mu_L / \rho_L^2 \right)^{1/3}$$

$\mu_L =$  Viscosidad del líquido,  $lb/(ft \cdot h)$

$\rho_g =$  Densidad del gas,  $lb/ft^3$

$\rho_L =$  Densidad del líquido,  $lb/ft^3$

$\sigma =$  Tensión superficial,  $dina/cm$

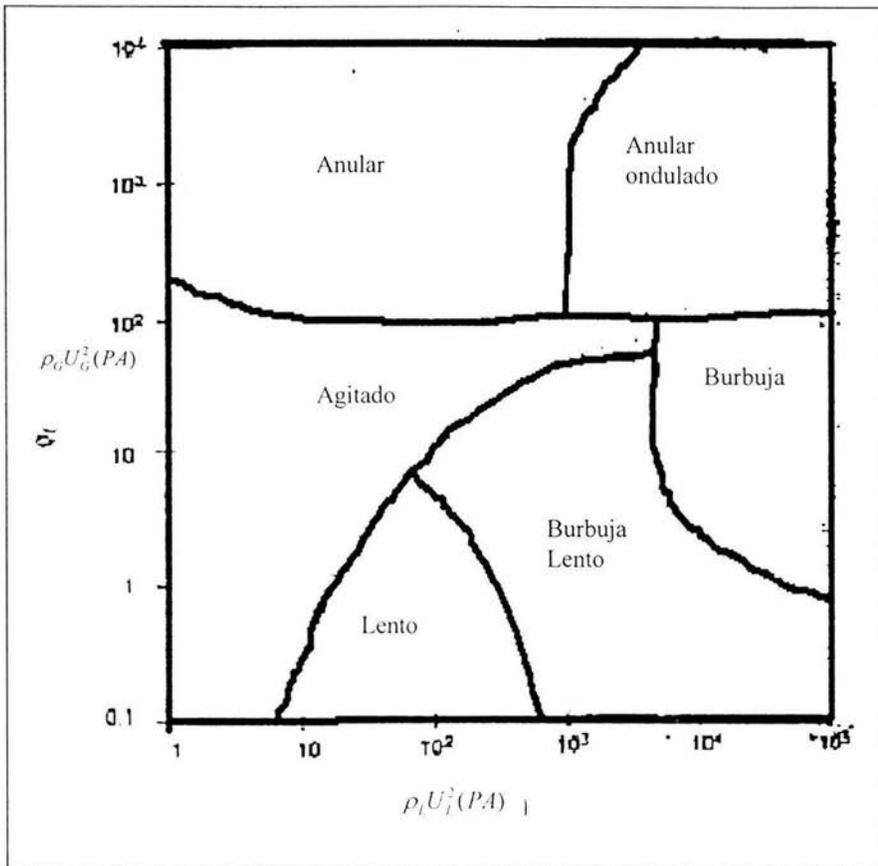


Figura 5.3.1.4 se ilustra un mapa de un régimen de flujo similar para flujo gas-líquido en un flujo ascendente vertical.

Donde:

$\rho_G, \rho_L$  = Densidad del gas y líquido respectivamente, lb/ft<sup>3</sup>  
 $U_G, U_L$  = Velocidad superficial, respectivamente

### 5.3.2. Mezclado

Es la dispersión uniforme del flujo inyectado en el flujo que recibe. El mezclado es gobernado por el grado de penetración de la corriente inyectada dentro de la corriente mezclada. El incremento de la velocidad de la corriente inyectada facilita

el mezclado. En la práctica, se orienta una inyección a contra corriente provocando una diferencia enorme en la velocidad, y por lo tanto más rápido mezclado. Ejemplo, en un flujo gas-líquido en un régimen espumoso o agitado.

### **5.3.3. Contacto**

O mezclado interno de los gases inmiscibles del inyector y receptor; el contacto facilita la transferencia de masa, calor o momentum. Maximizando el área de la superficie interfacial entre las fases aumenta el contacto. Se emplea comúnmente cuando se suministra a través de un codo el inyector en forma de rocío.

### **5.3.4. Humedad**

Es cuando se requiere que el aditivo inyectado alcance las paredes de la corriente mezclada. El tamaño de la corriente mezclada asegura la humedad. En las corrientes de dos fases, la efectividad de la humedad depende del régimen de flujo de fluidos que desarrolla en la salida del punto de inyección. En las corrientes mezcladas de gas-vapor, anular, agitada, burbuja y con flujo espumoso; el flujo estratificado y ondulado no permite humedecer toda la superficie por la fase líquida.

## **5.4. Consideraciones de materiales**

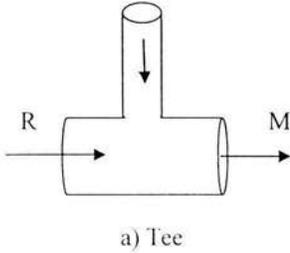
Es importante considerar cómo pueden activarse o agravarse los mecanismos de degradación de materiales. Los objetivos de la ingeniería es ver que la inyección sea completada sin causar problemas en la integridad de los materiales o equipo. Los mecanismos de degradación de materiales que se pueden manejar incluyen corrosión, erosión, erosión-corrosión y fatiga ya mencionados en el capítulo anterior.

## **5.5. Equipos de inyección**

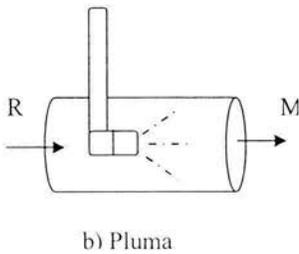
La estrategia usada al implementar la inyección puede dictar la configuración del sistema y como los componentes críticos son diseñados para llevar a cabo los objetivos deseados.

### **5.5.1. Tipos de inyectores**

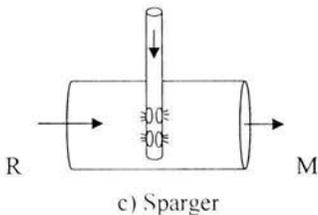
Los tipos de inyectores reflejan la elección de la estrategia, a continuación se ilustran algunos tipos:



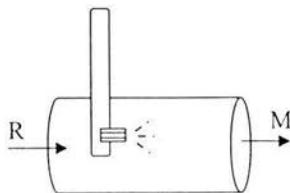
Los inyectores Te son simples y, probablemente la más amplia configuración de punto de inyección. Estos son ideales para corrientes en donde la corrosividad y cambios térmicos son pequeños, pero causan problemas a materiales. Se colocan los inyectores Te cerca del inicio de la bomba o corriente de salida de la tubería (estática); aparatos que permiten más rápido y/o más completo contacto, que sería producido solamente por flujo turbulento en la tubería corriente abajo.



Las **plumas** descargan el inyectante con más velocidad en relación a una Te, incrementando el mezclado y contacto. Las **plumas** también permiten dirigir la corriente inyectada lejos de la opositora pared del tubo, donde se reduce el potencial por presión-corrosión. Las **plumas** comúnmente descargan en el centro de la corriente que recibe, puede prevenir el contacto del inyectante sin diluir con la pared del tubo receptora, donde el contacto puede resultar en corrosión o en problemas térmicos.

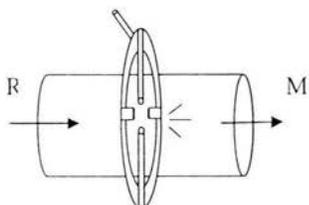


En el esparger la corriente inyectante ayuda a distribuir este en los puntos de la inyección debido a la espaciosa sección de la corriente que recibe.



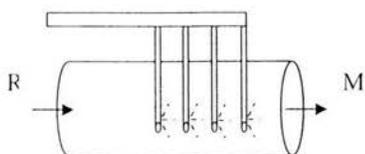
d) Boquillas de rocío  
Pluma

Las boquillas de rocío son usadas donde es necesario una más rápida inyección del fluido inyectado, e incrementar este contacto con la corriente que recibe, también que pueda reaccionar más rápido, mezclar o evaporar. Las boquillas de rocío son comúnmente empleadas para inyectar líquidos dentro de corrientes de gas. Los inyectores de rocío pueden también usarse para colocar el inyectante dentro de la pared del tubo de la corriente receptora, por ejemplo, para cubrir la pared. Hay muchos estilos comercialmente disponibles, diseñados para crear una amplia variedad de modelos de rocío (ejemplos: esféricos, cónicos, con trampas, ventilador, etc.).



e) Múltiples codos de rocío en paralelo

Los inyectores múltiples pueden ser usados en paralelo, para dividir en la salida un flujo inyectante grande. Inyectando a través de múltiples codos arreglados en la sección que corre de una línea larga que recibe para realzar la eficiencia de mezclado. El arreglo de inyectores múltiples en secuencia es usado donde se desea la reacción de fundamentos térmicos. Los inyectores múltiples pueden requerir instrumentación de monitoreo y control adicional para medir la distribución adecuada, dependiendo de la criticidad de la aplicación y/o consecuencias de la distribución irregular.



f) Múltiples codos de rocío en serie

## 5.6. Localización de puntos de inyección

Para asegurar un buen mezclado, los puntos de inyección para aditivos de procesos o antiensuciantes se localizarían corriente arriba de los componentes a ser tratados. En una planta HDS de naftas se localizarían en:<sup>XVII</sup>

- En el domo de una torre el punto de inyección se localizaría en un mínimo de 3 m (9.8 ft) mas allá del orificio de salida del codo de la torre.
- En la línea de gas húmedo de un tanque separador, las condiciones del punto de inyección son similares a las del domo de la torre.
- Los neutralizadores líquidos orgánicos no se deben inyectar dentro de un sistema de condensación seca. En un sistema de condensación húmeda, los inhibidores y neutralizadores se inyectan próximos al punto de condensación inicial del agua para minimizar la depositación de sales. Esta localización puede depender del contenido de agua y temperatura de la corriente de vapor, ya sea que la línea de vapor sea o no aislada.
- En un codo, Te, al inicio de intercambiadores de calor y en enfriadores de aire, la intrusión de gotitas de agua corrosiva son impulsadas a una velocidad de vapor de aproximadamente de 7.5 m/s (24.6 ft/s) tiene severas causas de corrosión. Localizando un punto de inyección en un mínimo de 5 a 10 diámetros del tubo corriente arriba se minimizan los problemas, o simplemente cambiando el diámetro del tubo para disminuir el valor máximo de la velocidad, o aumentado el espesor de la pared.
- La acumulación de depósitos de ensuciamiento en el enfriador tienden a causar una mal distribución del flujo y pueden ocasionar corrosión. Una buena distribución del agua es esencial para minimizar el ensuciamiento. De aquí, que muchas unidades tienen puntos de inyección a la entrada de cada depósito. Los puntos de inyección simples que son muchas veces preferidos.

#### 5.6.1. Ubicación y orientación del inyector

- El inyector se debe colocar en una zona donde la tubería este posicionada horizontalmente para evitar los problemas de flujo tapón ocasionados por los flujos ascendentes en tubos verticales.
- Evitar la geometría del proceso.
- Colocar el inyector que vaya en dirección de la corriente para evitar problemas de taponamiento por los sólidos que arrastre la corriente.

#### 5.6.2. Inyectores removibles y retractiles

##### ➤ Ventajas

- ◆ Fáciles de remover.
- ◆ Fáciles de revisar o inspeccionar el líquido penetrante.
- ◆ Fácil reemplazo durante un paro.

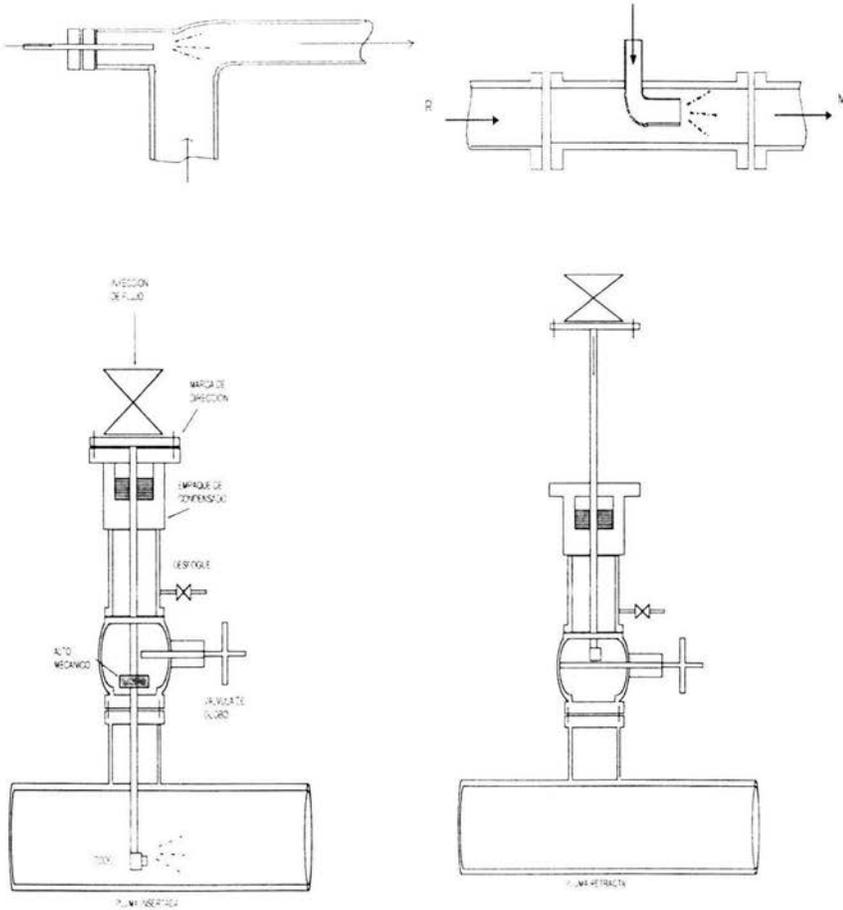
<sup>XVII</sup> Joerg Gutzeit. **Problems with injection facilities for process additives or wash water.**

- ◆ Evita lugares soldados.
- ◆ Fácil limpieza.

➤ **Desventajas**

- ◆ Potencial de goteras, debido al problema de empackado, y al potencial de una operación.

A continuación se muestran algunos tipos:



El **antiensuciante** deberá inyectarse en la línea de salida del efluente del reactor o a la entrada del precalentador de carga, así como la corriente de succión del compresor de recirculación de hidrógeno y si es necesario en la línea de fondos del calentador de la torre fraccionadora.

**Agua de lavado.** Dosificación: Se recomienda especialmente para reducir la corrosión en las secciones de reflujo y condensación del domo de torres, donde las corrientes presentan altos contenidos de sal y compuestos de azufre, a una dosificación de 5 – 30 ppm con respecto al volumen de hidrocarburos líquidos en la corriente del domo, dependiendo de lo amargo de la corriente. Se sugiere que al inicio de su aplicación, se dosifique a 30 ppm durante 4 días, a fin de formar la película protectora, y posteriormente bajar la dosificación de 5 – 15 ppm.

## CAPÍTULO 6. PROPUESTA DE LA PLANTA HDS DE NAFTA S

La figura 1.3.1. muestra el proceso en una planta típica de Hidrodesulfuración de Naftas. Los datos que a continuación se utilizarán son datos tomados de la Hidrodesulfuradora de Naftas No. 1 de la Refinería "Ing. Héctor Lara Sosa" Cadereyta, Nuevo León.

Tabla 6.1. Sus conversiones en el reactor son como sigue de operación son los siguientes:

Conversión de Hidrodesulfuración	99.9361 %
Conversión de Hidrodesnitrificación	90 %

Tabla 6.2. Datos del Control del Tratamiento Químico Integral de la Planta Hidrodesulfuradora de Naftas

Corriente	3 (Carga)	7 Entrada al separator de alta presión.	5 Salida del 2° precalentador EA-403 carga a torre desbutanizadora	Domo de la torre desisohexanizadora DA-402	Domo de la torre desbutanizadora DA-401
Flujo molar			4975 lbmol/hr		
Flujo másico	386454 lb/hr		395413 lb/hr		
Flujo volumétrico	36500 BPD				
Flujo vol. de vapor		17.7 MMSCFD			
Presión		324 psig	351 psig		
Temperatura		110 °F	357 °F	188 °F	200 °F
%peso de S	0.1				
H <sub>2</sub> S			17.06 lbmol/hr		
ppm de N	30				
ppm de Cl total	2.5				

### 6.1. Primera consideración:

Como primera consideración obtuvimos el factor Kp Piehl mencionado en el capítulo 4 para saber si el servicio es bajo, medio o severo para hacer las consideraciones que más adelante se mencionarán.

$K_p \text{ Piehl} = (\% \text{mol NH}_3 \text{ del efluente del reactor}) \times (\% \text{mol H}_2\text{S en efluente del reactor})$

Hidrogenación



Bisulfuro de amonio



Para la obtención de %mol de H<sub>2</sub>S de la tabla 6.1 obtenemos los valores para:

$$\% \text{mol de H}_2\text{S} = \frac{17.06 \text{ lbmol} / \text{hr}}{4975 \text{ lbmol} / \text{hr}} * 100 = 0.3429$$

Para la obtención de %mol de NH<sub>3</sub>

30 ppm de Nitrógeno = 30E-6 lb/lb de carga

Peso molecular del N = 14.0067 lb/lbmol

Cantidad de nitrógeno = (30E-6 lb/lb de carga)(395413 lb de carga) = 11.8624 lb/hr

$$\text{lbmol N} = \frac{11.8624 \text{ lb} / \text{hr}}{14.0067 \text{ lb} / \text{lbmol}} = 0.8469 \text{ lbmol} / \text{hr}$$

Por lo tanto, de la reacción (1) obtenemos

$$\text{lbmol/hr de NH}_3 = \text{lbmol de N} * \text{conv de N} = 0.8469 * 0.9 = 0.7622$$

$$\% \text{mol de NH}_3 = \frac{0.7622 \text{ lbmol} / \text{hr}}{4975 \text{ lbmol} / \text{hr}} * 100 = 0.0153$$

$$K_p \text{ Piehl} = (0.0153)(0.3429) = 0.0053$$

En las tuberías y en el separador de alta presión FA-402 es el riesgo de servicio por el manejo de sustancias corrosivas es bajo ya que según Piehl el valor de K<sub>p</sub> es de 0.07 como máximo para este caso, por lo que el adicionar agua de lavado como único tratamiento puede ser considerado.

## 6.2. Inyección del agua de lavado

Se debe inyectar a la salida del segundo intercambiador de calor del efluente del reactor. Además, sugiero agua de lavado intermitente ya que las naftas son las que presentan menor contenido de nitrógeno en la alimentación de los cortes del petróleo, además, de que en el punto anterior definimos que el riesgo es bajo por lo que la corrosión por bisulfuro y cloruro de amonio es aceptable.

### 6.2.1. Calculo de la cantidad de agua de lavado.

Es muy importante considerar el agua de lavado ya que evita la depositación de sales de amonio formadas, considerando que muy poca agua de lavado aumenta la corrosividad de éstas y demasiada agua puede provocar el arrastre en las naftas llevándose consigo este líquido y disminuyendo la calidad del producto por lo que a continuación se hace un análisis de cuatro métodos para su calculo:

### 6.2.2. La regla de dedo

La cantidad requerida de agua de lavado según una regla de dedo 36.5 gpm para una alimentación de 36500 bpd

### 6.2.3. Estimado de agua requerida para producir 20% acuosa. (de Hidrocarbon Processing)

FVI= Cantidad de vapor en el punto de inyección del hidrocarburo (lbmol/hr)

$$FVI=1.05*17.7*1E6*1/9108=2040.5138 \text{ lbmol/hr}$$

$$FMA=FC*FVI*\left[\frac{\left(\frac{PSATSTM}{PSISTEMA}\right)}{\left(1-\frac{PSATSTM}{PSISTEMA}\right)}\right]=$$
$$1.1*2040.5138*\left[\frac{\left(\frac{134.0372}{351}\right)}{\left(1-\frac{134.0372}{351}\right)}\right]=1386.6674 \text{ lbmol/hr}$$

$$PSATSTM=7.4734722E-8*(357)^{3.62511}=134.0372 \text{ psia}$$

Con un factor de correlación de la ecuación de (r=0.9872)

FC= Factor de operación. A 500 psig es de 1.1

$$FAF=FMA*Fact*(PM=18\text{lb/lbmol})*(453.5924\text{g/lb})*(1\text{Gal}/3785.4118 \text{ c.c.})*(1\text{hr}/60\text{min})$$

$$FAF=1386.6674*1.25*18*453.5924*(1/3785.4118)*(1/60)=62.3098 \text{ GPM}$$

La cantidad de agua de lavado necesaria para saturar la fase vapor es de 62.3098 GPM

La cantidad de 20% en exceso de agua es de 62.3098\*1.2=74.7718 GPM

### 6.2.4. Determinar el agua de lavado (IMP)

Otro procedimiento para eliminar los problemas de corrosión ocasionados por las sales de amonio, es el utilizado por el IMP.

La reacción de hidrodeshidrogenación se realiza de manera incompleta, dependiendo de las condiciones, contenido de nitrógeno, tipo de carga, etc. La reacción de formación de bisulfuro de amonio se considera que se realiza de manera completa.

Base de cálculo

1 Barril de carga

Contenido de nitrógeno por barril de carga

30 ppm de nitrógeno en la carga = 30E-6 lb/lb de carga

Entonces para 36500 BPD (386454 lb/hr)

Libras de nitrógeno/barril = 30E-6\*386454=11.5936

Bisulfuro de amonio (NH<sub>4</sub>)HS por barril

$$\frac{\text{Lb (NH}_4\text{)HS}}{\text{Barril}} = \frac{\text{lb de nitrógeno carga}}{\text{barril}} * \text{fracción de HDN} = 11.5936 * 0.9 = 10.4343$$

**6.2.4.1. Agua requerida para solubilizar el (NH<sub>4</sub>)HS.**

Desde el punto de vista teórico, el agua requerida para evitar la deposición el bisulfuro está determinada por su solubilidad y las condiciones de operación de la corriente 324 psig y 110 °F.

En la literatura se reporta que la solubilidad del bisulfuro de agua fría es de 4849.1125 lb/1gal, por lo que se utilizará este valor para los galones de agua por barril de carga.

$$\frac{\text{gal de agua}}{\text{Barril}} = \frac{\text{lb de (NH}_4\text{)HS}}{\text{barril}} * \frac{1\text{gal de agua}}{4849.1125 \text{ lb de (NH}_4\text{)HS}}$$

$$\frac{\text{gal de agua}}{\text{Barril}} = 10.4343 * \frac{1\text{gal de agua}}{4849.1125 \text{ lb de (NH}_4\text{)HS}} = 2.1518\text{E-}3 \text{ gal/barril}$$

Para 36500 BPD la cantidad de agua es de 78.5402 GPM

**6.2.5. Estimación de la concentración de NH<sub>4</sub>HS en el separador de agua.**

$$\% \text{en peso de NH}_4\text{HS en solución} = 7.3 \times 10^{-5} \times W_F \times F_N \times C_N / W_{WR}$$

$$F_N = 0.8469 \cdot 100 / 398254 = 2.1265E-4$$

$$C_N = 90$$

$$\% \text{en peso de NH}_4\text{HS en solución} = 7.3 \times 10^{-5} \times 398254 \times 2.1265E-4 \times 90 / 74.7718$$

$$\% \text{en peso de NH}_4\text{HS en solución} = 7.4414E-3$$

Donde:  $W_f$  = proporción del flujo másico en la alimentación a la unidad lb/hr.  
 $F_N$  = % en peso de nitrógeno en la unidad de alimentación.  
 $C_N$  = % desnitrificación en el reactor (conversión de nitrógeno neto).  
 $WW_R$  = proporción de inyección de agua de lavado, gpm.

Este cálculo asume que todo el amoniaco es absorbido como  $\text{NH}_4\text{HS}$  en el agua en las condiciones del separador.

Con esto podemos decir que los dos métodos el utilizado por el artículo de Hydrocarbon Processing para agua de lavado y el utilizado por el IMP son dos métodos validos para ser aplicados en la determinación del agua de lavado exacta para extraer las sales de bisulfuro y cloruro de amonio. Mientras que la regla de dedo puede traer consecuencias ya mencionadas en capitulos anteriores.

### 6.2.6. Origen de agua de lavado.

Las dos corrientes usadas para agua de lavado son las corrientes condensadas y aguas amargas. Las corrientes condensadas son usadas por su utilidad y su formalidad. La corriente de agua amarga es recomendada por que no contiene oxigeno disuelto. Finalmente la elección se hace midiendo la cantidad de oxigeno libre en el agua de lavado (menos de 15 ppm a 50 ppm), además, de estar libre de cianuros.

Debe ser agua desmineralizada para evitar incrustaciones causadas por sales de Ca, Mg o  $\text{SiO}_2$ , las características recomendadas para el agua son:

Total de cationes:	5 ppm $\text{CaCO}_3$ máx.
Total de aniones:	5 ppm $\text{CaCO}_3$ máx.
Turbidez:	0
Dureza total:	0
Sílice:	0.2 ppm $\text{SiO}_2$
pH:	7 - 8
Oxígeno:	0.005 ml/litro

En la fig. 6.1 Esquema de una planta HDS de naftas se muestran el punto de inyección del agua de lavado.

### 6.3. Inhibidores de corrosión.

En esta planta los sistemas de inyección de inhibidores de corrosión ya existen pero la adición de inhibidores es opcional o simplemente no aplica por tres consideraciones tomadas:

- En las tuberías y en el separador de alta presión FA-402 el riesgo de servicio por el manejo de sustancias corrosivas es bajo ya que según Piehl el valor de  $K_p$  es de 0.07 como máximo para este caso, por lo que el adicionar agua de lavado como único tratamiento puede ser considerado.
- En el tanque de alta presión FA-402, éste debe tener una concentración de bisulfuro de amonio del 2 al 10% en peso máximo. Algunas guías básicas son: <2% tiene un riesgo insignificante de corrosión, de 2 a 8%, CS puede ser utilizado con algunos pasos de prevención de corrosión, y los sistemas con >8% puede necesitar ser alterados para ser confiables. En nuestro cálculo se obtuvo que existe un riesgo insignificante de corrosión ya que la concentración de bisulfuro de amonio es de  $7.4414E-3\% < 2\%$
- Los inhibidores de corrosión se deben inyectar a temperaturas entre 180 °C (356 °F) y 250 °C (483 °F) porque en este intervalo son más efectivos. La corriente que se encuentra en este intervalo es el efluente del reactor hasta la salida del EA-403 pero ya que existe la inyección de agua de lavado en la salida no cumpliría su objetivo.

### 6.4. Velocidad de fluido superficial

Los efectos de la velocidad del fluido proporcionan una solución contra la corrosión de  $NH_4HS$  por lo que se recomienda las siguientes velocidades:

- 20 ft/s máx. para materiales de acero al carbón.
- 30 ft/s para aleaciones considerando pérdidas encadenadas en las líneas.
- 10 ft/s en tubos de aire de enfriamiento, muchas veces usan la velocidad mínima para medir la buena distribución.
- 20 ft/s es una muy baja velocidad para corrientes de vapor.

La velocidad superficial para una corriente multifase puede ser calculada tomando el flujo volumétrico total y dividido por el área seccional cruzada.

### 6.5. Metalurgia.

En las plantas HDS se recomienda usar las siguientes aleaciones:

- En el Condensador del domo y en la línea de vapor con una metalurgia de una aleación 825 (UNS N08825) para controlar el riesgo de corrosión por cloruros.
- En la corriente de inyección de agua de lavado usar acero al carbón, aleación 825 (UNS N08825).
- En intercambiadores de calor una aleación 2205 (UNS S31803)

## 6.6. Sistemas de inyección

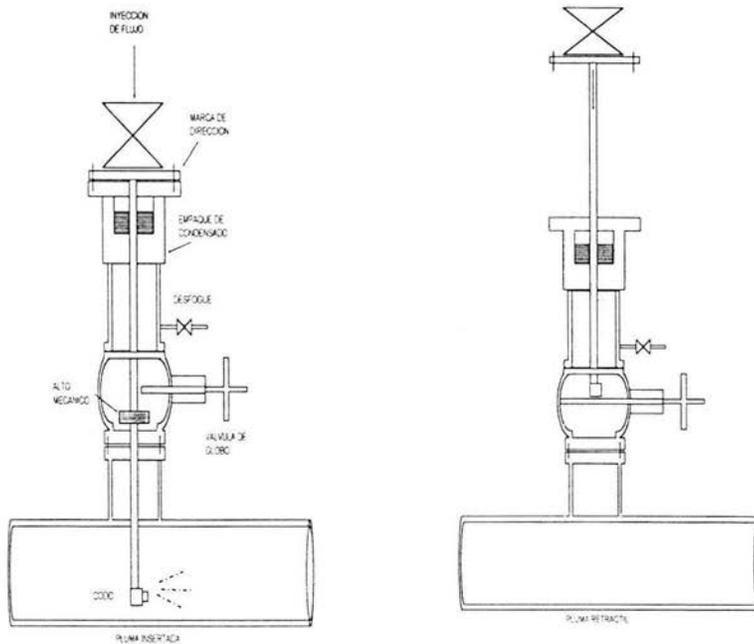
### 6.6.1. El sistema de inyección deben de contar con:

- La línea de corriente combinada es tubo de acero al carbón NPS2 con un diámetro de 50 mm (2in). Esta debe contar con:
- Un flujómetro de flujo positivo
- Un orificio de restricción.- ayuda a ajustar el flujo de la boquilla de inyección para una distribución óptima de los aditivos de proceso dentro de la línea de vapor
- Un tamiz o colador.
- Las válvulas check serán suministradas para ambos fines para la inyección de aditivos de apoyo en la línea de reflujo, y en los vapores del domo.
- Las válvulas de corte deben tener indicadores de posición positivas para prevenir inadvertidos cierres (o abrir) por el personal de la planta. Cuando se cierra la válvula de corte de la pluma de inyección por equivocación, el inhibidor de corrosión es bombeado dentro de la línea de reflujo en lo alto de la torre. Ocasionando que los platos superiores de la torre sean tapados por el inhibidor.
- Las plumas de inyección permiten mejorar la dispersión en un flujo turbulento. Para minimizar la corrosión, las boquillas de inyección serán de aleaciones resistentes, preferiblemente UNS N06020 (níquel-cromo-molibdeno C-22), en lugar de acero al carbón.

### 6.6.2. Inyector.

Las **plumas** descargan el inyectante con más velocidad, incrementando el mezclando y contacto. Dirigen la corriente inyectada lejos de la pared del tubo descargando en el centro de la corriente, reduciendo el potencial por presión-corrosión ocasionado por el aditivo sin diluir.

Se propone inyectores retractiles

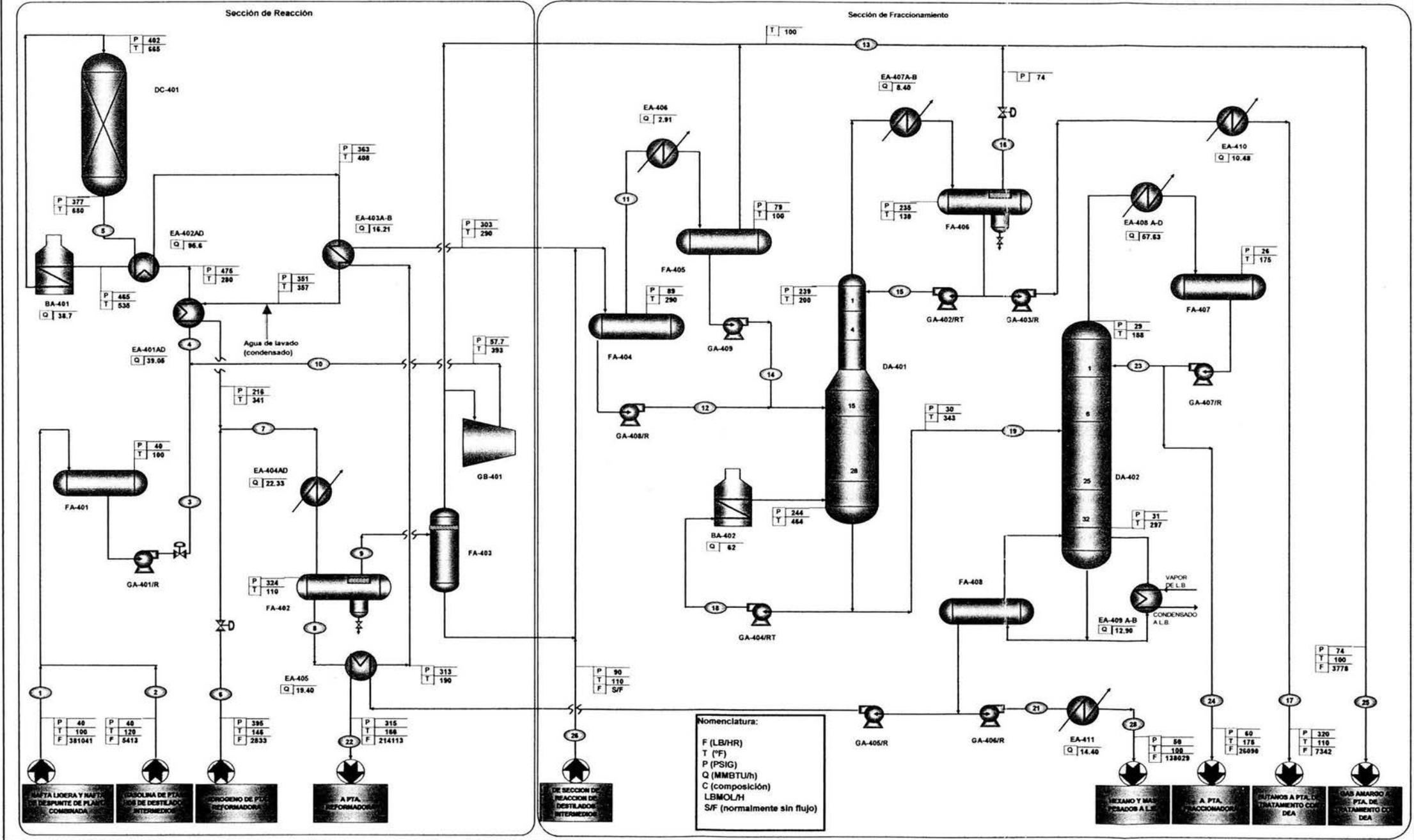


### 6.6.3. Ubicación y orientación del inyector

- El inyector se debe colocar en una zona donde la tubería este posicionada horizontalmente para evitar los problemas de flujo tapón ocasionados por los flujos ascendentes en tubos verticales.
- Evitar la geometría del proceso.
- Colocar el inyector que vaya en dirección de la corriente para evitar problemas de taponamiento por los sólidos que arrastre la corriente.

### 6.7. Tanque separador.

De la gráfica 2.4.1. podemos observar que la proporción de la corrosión es estable en el intervalo de pH de 3 a 9 por lo se mantendría estos valores dentro de los separadores como los permitidos.



## CAPÍTULO 7. MONITOREO DE LA CORROSION

Para poder realizar el monitoreo se debe tener personal local disponible a lo largo de toda la planta para realizar este servicio. Generalmente, debe ser el responsable de proporcionar la información necesaria para tomar decisiones inteligentes con respecto a la limpieza del equipo.

Durante el mantenimiento del equipo es importante inspeccionarlo antes y después de limpiar, esto da la oportunidad de coleccionar los depósitos para su análisis, y así permitir al inspector comparar la apariencia del equipo con la aplicación de antiensuciantes con respecto a su apariencia sin estos. En la limpieza se requiere una segunda inspección, usando fibra óptica para evaluar con minuciosidad el proceso de limpieza. El mayor acercamiento ha sido usar una cámara de 35 mm atada a una sonda de fibra óptica. De esta manera, pueden tomarse las fotografías que mantiene una documentación casi perfecta comparando las limpiezas del intercambiador.

Después de que los datos suficientes se reúnen se evalúa la actuación para poder optimizar la inversión. Tres variables que pueden alterarse para mejorar los resultados son el punto de alimentación, producto, y niveles de la dosificación. En la evaluación del producto el proveedor debe tener la flexibilidad de tener diferentes tipos de éstos o sus mezclas para poder ser aplicados en cada caso, así como un programa de investigación para tener una mayor flexibilidad de servicio.

### 7.1. La revisión periódica

La revisión periódica en intervalos es esencial para administrar un programa de antiensuciante apropiado, realizando dos actividades principales:

Primero, proporciona la oportunidad de repasar la actuación cuidadosamente. Esta revisión normalmente incluye una actualización del rendimiento de la inversión y un resumen de los logros durante el período de evaluación.

Segundo, permite el establecimiento de metas para el futuro. Estas metas deben realizarse por el proveedor y consumidor para asignarse responsabilidades y fechas tope para la actuación del mejor programa.

Esto siempre debe realizarse con la visión de tener la mayor ganancia por parte del consumidor de los antiensuciantes.

## **7.2. Verificación de los sistemas de inyección.**

Al realizarse la verificación los inspectores o ingenieros de corrosión deben obtener la habilidad para inyectar en la corriente el químico y mezclarlo sin daño en el equipo.

Las técnicas de monitoreo en línea son usadas para evaluar la efectividad de la aditividad durante la operación. Este es un camino para limitar los efectos adversos de cualquier inyección y la facilidad de mezclado.

El modo de la evaluación puede también depender en la cantidad de detalles disponibles y el esfuerzo que el evaluador quiera consumir. Los sistemas de inyección liberan compuestos específicos por neutralizar, pasivar, películas, dispersar y mejorar la separación de la corriente en particular. La inspección y evaluación del proceso para estos sistemas se mencionan a continuación:

### **7.2.1. Neutralizador**

#### **7.2.1.1. Inspección**

Antes y después de la inyección se inicia monitoreando las siguientes áreas:

- 6.2. La tubería del aditivo.
- 6.2. La válvula del aislamiento del aditivo, la pluma y la boquilla.
- 6.2. El espacio anular entre el interior de la pluma y la pared de la boquilla.
- 6.2. La pared y la soldadura de la boquilla.
- 6.2. La pared del tubo directamente opuesto a la boquilla.
- 6.2. El área alrededor de la pluma – la pluma puede crear turbulencia donde la corriente principal puede desviarse en las paredes.
- 6.2. Las zonas malas de las boquillas de interés – corriente arriba y corriente abajo.

#### **7.2.1.2. Evaluaciones del proceso:**

o

La neutralización es uno de los procesos fáciles a evaluar para la ejecución de procesos. Las condiciones de proceso y las corrientes (flujos, presiones, temperaturas, evaluaciones de componentes detallados) hace o no aptos los parámetros deseados. La existencia de una fase de agua desarrolla la posibilidad para una condición del pH no deseada, donde los neutralizadores reaccionan con las especies no deseadas y ajustan el pH de la corriente al rango destinado. En el caso de estar fuera de este rango indica que el neutralizador no es eficaz por lo que debe evaluarse con ensayos y la comprobación del error para cambiarse por otro.

## 7.2.2. Agua de lavado

La inspección personal puede no ser cuidadosa en las áreas típicas donde la corrosión ocurre debido a que algunos de estos sistemas tienen una presión muy alta ocasionando cortos en el suministro de agua de lavado considerables. Cualquier perturbación puede mover o acelerar el ataque rápidamente.

### 7.2.2.1. Inspección específica

- El área alrededor de la inyección de agua.
- El equipo inmediatamente corriente abajo.
- El agua en el tanque de separación.
- La revisión de las características del punto de rocío y las características de sublimación.
- En virtud de que el flujo de agua de lavado depende principalmente de que exista un buen mezclado entre las fases, para ajustar operacionalmente el flujo de agua de lavado se recomienda monitorear:
  - El contenido de nitrógeno en la carga
  - % de desnitrógenación
  - Contenido de nitrógeno en productos y subproductos de la planta
  - Contenido de cloruros en la carga, en el hidrógeno de reposición, en los gases y en las aguas amargas.

Con estos datos es posible realizar un balance de nitrógeno en la planta, que conjuntamente con un balance de agua, permite verificar si la inyección de agua es adecuada para remover las sales formadas. Además sería recomendable monitorear el contenido de hierro en las aguas amargas de los separadores, de tal manera que pueda determinarse, de manera indirecta, el grado de corrosión causada por las sales de amonio.

### 7.2.2.2. Evaluación de proceso:

La evaluación de estos tipos de sistemas es muchas veces difícil. Algunos de los materiales que existen para lavado no son químicamente estables. El problema con el desempeño de la evaluación es que los balances dentro/fuera no son aceptables. Cuando la presión es removida las condiciones de sublimación no son de gran ayuda y las porciones pueden ser vaporizadas.

Los balances deben ser por evaluación del material base aproximado a la alimentación y que existe en el producto. La concentración de absorción teóricamente un objetivo para dar un máximo desempeño. Los licenciadores de la unidad tienen establecidos estos objetivos basados en la metalurgia del sistema recuperado.

### 7.2.3. Películas/dispersantes<sup>xviii</sup>

#### 7.2.3.1. Inspección específica

1. El área alrededor de la inyección.
2. El equipo inmediatamente corriente abajo.
3. El tanque de separación de agua.

En resumen de la información básica para la ejecución de la evaluación aditivos

	F					Química	Corriente	Física	Térmica
	Vol	Vel	T	P		Conc	Toda la Conc	Cada Comp	Cada Comp
	B/D	Ft/Seg	Grados	Psig	pH	% Peso	% Peso		
Neutralización		X	X	X	W		X	T	
Película	X	X							
Ejecución del proceso	X	X	X	X		?	?	X	X
Antiensuciante	X	X	X	X		?	?	X	X

Simbología.

F = Flujo

Vol = Volumen

B/D = Barriles/Día

Vel = Velocidad

T = Temperatura

P = Presión

Química = Química específica

Corriente = Avería de la corriente química total

Conc = Concentración

Physl = Constantes de propiedades físicas, por cada químico y/o corriente

Thrml = Constantes de propiedades térmicas, por cada químico y/o corriente

W = Sistemas de agua

X = Generalmente requerido

? = Análisis detallado que pueda exigir determinar las concentraciones del ión

<sup>xviii</sup> Raymond C. Quinter. Performance Verification of Injection System. Corrosion 1996, NACE International. Paper 590.

### 7.2.3.2. Inspección en general

Los sistemas de inyección se inspeccionarían regularmente. El tiempo entre inspecciones sería corto, hasta que la experiencia suficiente de operador y la historia de inspección sean ganados para colocar intervalos largos. El sistema intermitente sería inspeccionado antes de iniciar si este es un periodo largo de tiempo entre usos.

La elección de técnicas de inspección y lugares de inspección son también importantes. Una de las compañías de tuberías es como sigue:

- Si la corriente inyectada pierde normalmente un porcentaje del flujo total, entonces se concedería la inspección por radiografía en la pluma de inyección y en otras dos localizaciones de tubo de aproximadamente dos y seis de diámetro corriente abajo del punto de inyección.
- Si la media inyectada normalmente, excede un porcentaje del flujo total entonces se consideraría la inspección en la pluma de inyección y en 5 lugares: en uno, dos, cinco, veinte y cuarenta o cincuenta diámetros de tubo corriente abajo del punto de inyección.
- Los ultrasónicos pueden ser usados en vez de la inspección radiográfica. Cubre las mismas áreas con dos pulgadas de lectura
- Incluir la inspección en los codos corriente abajo del punto de inyección.

### 7.3. Ahorros de energía<sup>xix</sup>

Gracias al uso de los antiensuciantes en el proceso de hidrodesulfuración de naftas se pueden obtener mejoras en el ahorro de energía en los intercambiadores, mayor eficiencia en las bombas y un mayor factor de operación en el proceso.

Cuando los cambiadores de calor infringen las reglas, se mantienen las temperaturas del proceso al nivel deseado aumentando la proporción de encendido en el horno. El aumento en el uso de combustible es una función del aumento de demanda de energía causada por el ensuciamiento, del costo de reemplazo del combustible, y de la eficacia del horno.

$$\text{Costo de Ensuciamiento} = \frac{\text{Exceso de Combustible Consumido} \times \text{Costo de combustible}}{\text{Eficacia del horno}}$$

Un programa de antiensuciante como una inversión debe ser económicamente atractivo. El retorno en la inversión del aditivo antiensuciante es determinado por lo siguiente fórmula.

<sup>xix</sup> R. M. Wilson and J.J. Perugini Antifoulants: A Provent Energy-Savings Investment. Betz Process Chemicals, inc. 1985 march 24-26.

$$\text{Por ciento de retorno de la inversión del antiensuciante} = \frac{\text{Costo de ensuciamiento (Sin tratar)} - \text{Costo ensuciamiento (Tratado)} - \text{Costo de antiensuciante químico}}{\text{Costo de antiensuciante químico}} * 100$$

Para un sistema tratado, el costo de ensuciamiento se determina en un intervalo de tiempo representativo. Esto debería compararse contra las predicciones. Para considerar si debe o no llevar un programa de antiensuciante, el costo de ensuciamiento debe estimarse en el caso de tratarse.

Cada caso del antiensuciante es considerado por su mérito individual. Como puede verse en la tabla 7.1., la inversión media de retorno del antiensuciante entregado en varias aplicaciones es relativamente alto. El promedio de las unidades de crudo inspeccionado devuelven casi \$3.00 de la energía por cada \$1.00 invertidos. Las aplicaciones de crudo individual devuelven entre 90% y 400% de la ganancia en la inversión del antiensuciante.

En general, las aplicaciones de Hidrotratamiento entregaron el rendimiento de la inversión más alta. Estos sistemas promediaron 368%. Los programas individuales devolvieron entre 100% y 1300% de ganancia en la inversión del antiensuciante.

**T ABLA 7.1.**

**RETORNO PROMEDIO DE LA INVERSIÓN DEL ANTIENSUCIANTE \***

Sistemas de intercambiadores de calor que precalientan el crudo	185%
Hidrotratamiento de la alimentación / Sistemas de intercambio de calor del efluente	
Nafta	380% *
Destilado	430%
Otro	215%
Sistemas de intercambiadores en unidades de fluido sucio	300%
Sistemas de rack de coque caliente	265%

### 7.3.1. Ventajas de programa de antiensuciante

Como una opción de la inversión, los antiensuciantes ofrecen muchos rasgos atractivos encima de otras medidas de la conservación de energía. Por ejemplo, un programa del antiensuciante puede llevarse a cabo, inmediatamente y fácilmente, con una pequeña o ninguna erogación de capital. Normalmente el proveedor químico proporcionará un tanque del almacenamiento a granel así como, en algunos casos, el equipo del alimento químico. Normalmente las modificaciones de equipo de proceso requieren una erogación de capital significativa que toma un tiempo largo para completarse. El programa del antiensuciante puede generar movimiento de dinero positivo, normalmente dentro de 30-60 días después del inicio.

La proporción de éxito del antiensuciante (la habilidad para inhibir el ensuciamiento) puede ser muy alto. La Tabla 7.3. muestra la actual proporción de inhibidores de ensuciamiento calculado para los sistemas vistos. Nota que la proporción mínima promedio es de 75% de inhibidor de ensuciamiento. Las proporciones individuales variaron entre 53% y 96%.

**T ABLE 7.3.**

**PORCENTAJE PROMEDIO DE INHIBIDORES DE ENSUCIAMIENTO**

Sistemas de intercambiadores precalentadores de crudo	84%
Alimentación de hidrot ratamiento/Sistemas de intercambiadores de efluente	77%
Sistemas de intercambiadores de unidades de fluido sucio	94%
Sistemas de coque caliente	75%

Los antiensuciantes de proceso pueden aumentar la eficacia del proceso y por eso la oferta del dólar adicional a la economía que pueden pesar más que los ahorros de energía a largo plazo. La tasa de incremento de la producción, tiempo del repunte y reducción del gastos de mantenimiento, incremento en los intervalos de tiempo, reducción de costos de equipo limpio, y el aumento de vida de equipo benefician dando como resultado aplicaciones del antiensuciante exitosas.

Si es posible hacer un cambio sutil en el funcionamiento o configuración del proceso que produciría una mitigación del decaimiento de la actuación, entonces ésa sería probablemente la solución preferida al problema de ensuciamiento. Sin embargo, el costo, disponibilidad de fondos, la facilidad de aplicación, versatilidad, flexibilidad, y probabilidad de éxito debe ser considerada previamente para ser discutidos. Por ejemplo, el superintendente que opera raramente tiene la

flexibilidad significativa con respecto a sus opciones de alimentación. También, el plan de su unidad no puede cambiarse a menudo sin incurrir en una multa del costo sustancial por reducir la eficacia global del proceso. Además, los contaminantes de la alimentación pueden originar situaciones por encima de él por no tener ningún mando. Se ha demostrado a menudo que el uso de antiensuciantes de proceso es más conveniente y la solución efectiva de costo para el decaimiento de transferencia de calor.

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La información de literatura y la situación real presentada en este trabajo servirá como una guía para identificar las causas y los efectos de la corrosión producida en las plantas hidrosulfuradoras de naftas para poder diseñar sistemas de inyección que suministre la cantidad de agua de lavado y aditivos químicos para proteger el equipo de la degradación. También es una guía práctica para el monitoreo de los puntos de inyección y niveles de inspección requeridos.

En la propuesta de la planta hidrosulfuradora de naftas que utilizamos en este trabajo estaba diseñada para el suministro de inhibidores de corrosión pero gracias a los criterios utilizados pudimos ver que eran opcionales o que incluso no se utilizarían ya que la corrosión en esta es mínima o de riesgo bajo.

Este trabajo no solo se podría utilizar específicamente para hidrosulfuradoras de naftas, sino que puede ser extensivo para plantas hidrosulfuradoras de otros tipos de cortes más pesados.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Maurin Alexandre J. **MANUAL DE ANTICORROSIÓN (CORROSIÓN Y ANTICORROSIÓN)**. Bilbao: Urmo, 1966. 648 p.
2. Perez García, Ana Lilia. **Procesos de Refinación, Gas y Petroquímica**. Procesos de destilación primaria y a vacío del crudo. Estancias de Entrenamiento (PROFE). Instituto Mexicano del Petróleo.
3. Perry, Robert H. **CHEMICALS ENGINEERS HANDBOOK**. MacGraw-Hill. 1990
4. Sastri, V. S. **CORROSIÓN Y DEGRADACIÓN DE MATERIALES**. 1997 *Imprim*. Madrid: Sintesis, 1997 *Descr.* 366 p.
5. Scully, V. C. **FUNDAMENTOS DE LA CORROSIÓN**. Madrid: Alhambra, 1968. 216 p.
6. Speller, Frank Newman. **CORROSIÓN, CAUSAS Y PREVENCIÓN**. *Edicion 2 Imprim*. New York: McGraw-Hill Book, 1935 *Descr.* 694 p.

## Artículos

1. Barredo Aguayo Humberto. **CAUSAS Y EFECTOS DEL ENSUCIAMIENTO Y CORROSIÓN EN PLANTAS HIDRODESULFURADORAS (HDS) Y TRATAMIENTO QUÍMICO INTEGRAL CON ADITIVOS**. IMP. Gerencia de productos químicos.
2. C. A. Shargay and G. E., Jacobs. **AMMONIUM SALT IN HIDRITREATING UNY STRIPPER COLUMN OVERHEAD SYSTEMS**. NACE International. Paper 392 year 1999
3. Gary E. Congram. **WHAT REFINERS ARE DOING TO STOP HDS FOULING**. Oil and Gas Journal. December.
4. Gutzeit, Joerg. **PROBLEMS WITH INJECTION FACILITIES FOR PROCESS ADDITIVES OR WASH WATER**. Corrosión 1996, NACE International, Paper 591.
5. Gutzeit, Joerg. **CORROSION INHIBITOR CAN CAUSE CORROSION**. Materials News, July 1993
6. IMP. **BASES TEÓRICAS PARA DETERMINAR EL AGUA DE LAVADO**.
7. J. G. Edmondson and S. E. Lehrer. **ADVANCES IN NEUTRALIZING AMINE TECHNOLOGY**. Corrosión 1994, NACE International. Paper 514.
8. J. Turner, Fluor Daniel. **CONTROL CORROSIÓN IN WASHWATER SYSTEMS**. Hydrocarbon Processing/ June 1997
9. Manriquez, Leonardo. **GUIDE TO WORLD CRUDES. FOUR MEXICAN CRUDE ASSAYS UPDATED**. Oil & Gas Journal. May 15, 2000.
10. Quinter, Raymond C. **PERFORMANCE VERIFICATION OF INJECTION SYSTEMS**. Corrosión 1996, NACE International. Paper 590
11. R. M. Wilson and J. J. Perugini. **ANTIFOULANTS: A PROVEN ENERGY – SAVINGS INVESTMENT**. Betz Process Chemicals, Inc. 1985 march 24-26
12. Russell D. Kane. **Assement of corrosivity in Refinery Sour Water Systems**. Houston, Texas.
13. **2000 NPRA & SESSION ON REFINING AND PETROCHEMICAL TECHNOLOGY**. Hydrogen Processing
14. W.C.Fort III. **PROCESS DESING OF INJECTION SYSTEMS**. Corrosion 96. the NACE Internaciona Annual Conference and Exposition. Paper 587.