



**UNIVERSIDAD DE MATANZAS “CAMILO CIENFUEGOS”
FACULTAD DE INGENIERIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA**

**Propuesta del inhibidor de corrosión VAPEN 220 FI, para los
sistemas de topes de las torres de destilación atmosférica.**

**Trabajo final en opción al Título Académico de Especialista en
Tecnologías de refinación de petróleo**

Autor: MSc. Lázara Hidalgo Rodríguez

Tutor: Esp. Ramiro Rodríguez Tabares

REFINERÍA DE PETRÓLEO “CAMILO CIENFUEGOS”

Matanzas

2012

NOTA DE ACEPTACIÓN

Presidente del Tribunal

Miembro del Tribunal

Miembro del Tribunal

Miembro del Tribunal

Calificación

Ciudad, fecha

DECLARACIÓN DE AUTORÍA

Yo, Lázara Hidalgo Rodríguez, declaro que soy el único autor del presente trabajo como requisito parcial para optar por el Título Académico de Especialista en Tecnologías de refinación de petróleo y autorizo a la Universidad de Matanzas y al Centro Politécnico del Petróleo a hacer el uso que estime pertinente con la información que aparece en el mismo siempre y cuando se respete nuestra autoría.

Nombre y Apellidos. Firma

PENSAMIENTO

No podemos resolver problemas pensando de la misma manera que cuando los creamos.

Albert Einstein

DEDICATORIA

A mis padres por su entrega y educación.

A mi esposo por su apoyo incondicional.

A mis dos hijas por su incondicionalidad y por ser mi orgullo,

A TODOS, LOS AMO

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi familia,
A mi esposo, por su gran apoyo,
A mis hijas, por su comprensión y su incondicionalidad,
A todos los que han hecho posible este trabajo.
Al ALBA,
a la Revolución por darme esta otra oportunidad.

RESUMEN

La corrosión es un fenómeno que ocasiona grandes pérdidas económicas en los procesos de refinación de petróleo. Para combatirla y reducir al máximo dichas pérdidas, se han desarrollado numerosos métodos. Uno de los más difundidos es el uso de inhibidores, gracias a las pocas limitaciones técnicas que presentan para su uso.

En el presente trabajo: **“Propuesta del inhibidor de corrosión VAPEN 220 FI, para los sistemas de topes de las torres de destilación atmosférica”**, se realiza un estudio, sobre la aparición del fenómeno de la corrosión en el sistema de tope de dichas columnas en la refinería de Cienfuegos. También, se determinan las principales causas que la provocan, así como, el comportamiento de los inhibidores bajo las condiciones actuales de operación. En él, se propone un nuevo inhibidor de corrosión, cuyas ventajas quedan demostradas a través de las técnicas aplicadas.

Es objetivo de este estudio analizar el comportamiento del inhibidor de corrosión VAPEN 220 FI, en los sistemas de tope de las torres de destilación atmosférica y en él se defiende la siguiente hipótesis: Con la aplicación del inhibidor de corrosión VAPEN 220 FI, en los sistemas de tope de las torres de destilación atmosférica, se pueden disminuir los daños económicos que este fenómeno ocasiona.

Este documento presenta la estructura siguiente: Un primer capítulo con una amplia revisión bibliográfica, que constituye una base teórica para este trabajo. El segundo capítulo expone las técnicas que se deben seguir para el análisis técnico económico de la propuesta. El tercer capítulo, contiene un amplio análisis estadístico, que demuestra mediante varios gráficos, tablas y cálculos, la validez de la hipótesis planteada.

Los resultados dejan reflejado, que la propuesta del inhibidor VAPEN 220 FI resulta adecuada porque protege de la corrosión a los sistemas de topes de las columnas de destilación atmosférica. Además, no influye en el valor del pH y logra su acción de pasivación, por el poder de absorción de las aminas. El método gravimétrico reportó que para las características de la mezcla del crudo actual, el inhibidor VAPEN 220FI es un buen pasivador de la corrosión en los topes de las torres T-101 y T-102 de la refinería “Camilo Cienfuegos”. Las conclusiones y las recomendaciones validan y complementan la hipótesis planteada.

ABSTRACT

Corrosion is a phenomenon that causes huge economic losses in oil refining processes, to fight it and minimize these losses, many methods have been developed. One of the most widespread is the use of inhibitors, due to its few technical restrictions.

In the present work: **“Propuesta del inhibidor de corrosión VAPEN 220 FI, para los sistemas de toques de las torres de destilación atmosférica”**, a study is made about the emergence of the corrosion phenomenon in the top system of such columns in Cienfuegos refinery. Moreover, its main causes and the behavior of the inhibitors under the current operating conditions are determined. The study also presents the proposal of a new corrosion inhibitor, whose advantages are demonstrated through the applied techniques.

The aim of this study is to analyze the behavior of the corrosion inhibitor VAPEN 220 FI, in the top systems of the atmospheric distillation towers. It defends the following hypothesis: By applying the corrosion inhibitor VAPEN 220 FI in the top systems of the atmospheric distillation towers, it is possible to reduce the economic damages caused by this phenomenon.

This document presents the following structure: A first chapter, with an extensive literature review, which constitutes a theoretical basis for this work. The second chapter shows the techniques to be followed for the proposal technical-economic analysis. The third chapter contains a broad statistical analysis which demonstrates through graphics, tables and calculations the validity of the hypothesis.

The results show that the proposed FI 220 VAPEN inhibitor is appropriate because it protects against corrosion the top systems of the atmospheric distillation columns. Moreover, it does not influence the pH value and achieves its passivation action, for the amines' absorption power. The gravimetric method reported that, for the characteristics of the current crude mixture, the inhibitor VAPEN 220FI is a good corrosion passivator in the tops of the towers T-101 and T-102 of the “Camilo Cienfuegos” refinery. The conclusions and recommendations validate and complement the hypothesis.

TABLA DE CONTENIDOS

PENSAMIENTO.

DEDICATORIA.

AGRADECIMIENTOS.

RESUMEN.

TABLA DE CONTENIDOS.

INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO I: ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO.....	6
1.1 Caracterización de los crudos para la refinación de petróleo.....	6
1.1.1 Propiedades que definen la calidad de un crudo.....	8
1.1.2 Especificaciones del crudo que se procesa en la Refinería.....	12
1.2 Destilación atmosférica. Generalidades.....	14
1.2.1 Destilación atmosférica en el refinado de un crudo.....	16
1.3 Caracterización del proceso de corrosión.....	19
1.3.1 Métodos más empleados para el control de la corrosión.....	20
1.3.2 Corrosión de la metalurgia y las reacciones que ocurren en los sistemas de condensación de vapores de tope.....	21
1.3.2.1 Efecto del ácido clorhídrico en la corrosión del Acero en los sistemas de condensación de vapores de tope.....	23
1.3.2.2 Efecto del amoníaco y del sulfuro de hidrógeno sobre la corrosión del acero en los sistemas de condensación de vapores de tope.....	23
1.4 Factores que influyen en la velocidad de la corrosión.....	24
1.4.1 Factores de tipo metalúrgico.....	26
1.4.2 Factores del medio ambiente.....	26
1.5 Uso de inhibidores de corrosión.....	28
1.5.1 Clasificación de inhibidores.....	29
1.5.2 Clasificación de los inhibidores según el modo de actuación.....	29
1.5.3 Clasificación de inhibidores según su aplicación práctica.....	31
1.6 Inhibidores de corrosión más empleados operacionalmente.....	36
1.6.1 Mecanismo de reacción de los inhibidores de corrosión más empleados operacionalmente.....	36
1.6.2 Caracterización de los inhibidores más utilizados	37

operacionalmente.....	
1.6.2.1 Caracterización de los inhibidores de base aceite/solvente.....	37
1.6.2.2 Caracterización de los inhibidores de base agua.....	39
1.7 Importancia del control de la corrosión y su evaluación económica.....	40
1.7.1 Evaluación económica.....	41
Conclusiones derivadas del análisis bibliográfico.....	42
CAPÍTULO II: DISEÑO METODOLÓGICO.....	43
2.1 Caracterización del proceso tecnológico de la Sección 100, en la refinería objeto de estudio.....	43
2.1.1 Proceso tecnológico de la Sección 100, en la refinería objeto de estudio.....	43
2.1.2 Desalación eléctrica del crudo.....	44
2.1.3 Destilación atmosférica del crudo.....	47
2.1.4 Descripción de las columnas de destilación T-101 y T- 102.....	47
2.1.5 Torre desgasolinadora o T-101.....	48
2.1.6 Torre de destilación atmosférica o T-102.....	49
2.2 Análisis de la influencia del pH en el sistema de tope de las torres de destilación atmosférica.....	55
2.2.1 Importancia del control de pH en las torres T-101 y T-102 de la fábrica objeto de estudio.....	56
2.2.2 Inyección de la solución estabilizadora.....	57
2.2.3 Análisis del comportamiento del inhibidor en uso así como de la nueva propuesta, a través de métodos tradicionales de comparación.....	58
2.2.3.1 Método gravimétrico.....	59
2.2.4 Expresiones utilizadas para el cálculo de los diferentes parámetros sobre la base de los datos de pérdida de peso.....	60
2.3 Evaluación técnica y económica del inhibidor de corrosión VAPEN 220 FI para los sistemas de tope de las torres de destilación atmosférica.....	62
2.3.1 Fundamentación de la propuesta y análisis del inhibidor de	62

corrosión.....	
2.3.2 Características fundamentales que identifican al inhibidor propuesto.....	63
Conclusiones derivadas del diseño metodológico.....	64
CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	65
3.1 Análisis del comportamiento del pH en el sistema de tope de las torres de destilación atmosférica.....	65
3.1.1 Comportamiento del sistema con la aplicación del inhibidor LIPESA 508-M.....	65
3.2 Análisis complementario del método gravimétrico.....	69
3.2.1 Dependencia de la concentración del inhibidor.....	73
3.3 Análisis y representación gráfica del comportamiento del pH y las sales en los tambores D-103 y D-104, con el inhibidor propuesto VAPEN 220FI.....	75
3.4 Análisis técnico económico del inhibidor propuesto en este estudio.....	82
3.4.1 Recomendación por la firma VAPENSA, para la preparación del inhibidor propuesto.....	83
3.5 Impacto Medioambiental.....	84
CONCLUSIONES.....	85
RECOMENDACIONES.....	86
BIBLIOGRAFÍA.....	87
ANEXOS.....	90

INTRODUCCIÓN

Gran importancia se ha brindado al estudio de la corrosión en los países desarrollados. Muchos han sido los esfuerzos desplegados en el campo de las investigaciones para luchar contra el avance del proceso corrosivo y las pérdidas económicas y sociales que este fenómeno ocasiona. En fechas recientes, muchos países en vías de desarrollo también han tomado conciencia de la necesidad de reducir los daños que la corrosión producen.

Para ello, se han desarrollado numerosos métodos de protección corrosiva, como son: los recubrimientos, la protección catódica, el desarrollo de aleaciones y materiales resistentes, el uso de inhibidores, etc. Este último método se ha difundido ampliamente en las últimas décadas, gracias a la universalidad o pocas limitaciones técnicas para su uso, la facilidad de aplicación y el desarrollo de una gama amplia de inhibidores con alto poder protector.

Un ejemplo típico de sistemas donde tradicionalmente se adicionan inhibidores como método principal de protección son los sistemas de tope de las torres de destilación atmosférica, en los procesos de refinación de petróleo. En estos sistemas se producen grandes deterioros, fundamentalmente en los topes de las torres, sistemas de circulación de tope y sobre todo en los equipos de intercambio calórico, en los cuales se entrelazan los problemas de corrosión y deposición salina.

Una de las principales causas de paradas no programadas en una refinería es la corrosión o los problemas relacionados con la misma. Desde un punto de vista económico, los problemas derivados de la corrosión son los problemas más costosos y difíciles a los que hoy tiene que enfrentarse la industria. En la mayor parte de las refinerías y plantas petroquímicas (Corrales, 2000.), existen dos tipos básicos de actividad corrosiva. Estos pueden clasificarse como corrosión a altas temperaturas y como corrosión en fase acuosa. La corrosión a altas temperaturas se produce a valores que exceden los 205 °C.

Las causas principales de la corrosión a altas temperaturas son los ácidos orgánicos tales como los ácidos nafténicos y los compuestos sulfurosos. El ataque de los ácidos nafténicos ocurre principalmente a temperaturas comprendidas entre los 205 °C y los 425 °C. El ataque de los compuestos sulfurosos a altas temperaturas se produce predominantemente a temperaturas superiores a los 260 °C. El mejor medio de controlar la corrosión a altas temperaturas es seleccionar la metalurgia del equipo.

El segundo tipo de ataque corrosivo que ocurre en las refinerías y plantas petroquímicas tiene lugar en presencia de agua. La selección de la metalurgia en este tipo de actividad corrosiva no ha demostrado tener mucho éxito. El desarrollo de productos y tecnologías está fundamentalmente dirigido al control de la corrosión en la fase acuosa. La firma Venezolana Lipesa recomienda la aplicación de neutralizantes para el control de la acidez del agua en estos sistemas. También se emplean inhibidores formadores de película que proporcionan una barrera protectora que evita el contacto del agua y de sus elementos corrosivos en las superficies metálicas.

La corrosión en la fase acuosa es con frecuencia más severa que los procesos corrosivos que tienen lugar a altas temperaturas. Por otro lado, se debe prestar mayor atención sobre las corrosiones que tienen lugar en la unidad de crudo por ser la más difícil de controlar entre todas las que puedan ocurrir en la refinería. Los fundamentos sobre los que se apoya el control de corrosión en la unidad de crudo son también válidos en otros procesos de la planta y pueden ser aplicados con algunas modificaciones en otras unidades de las refinerías y plantas petroquímicas.

El área que sufre la corrosión más severa en el sistema de tope de la unidad de crudo es en aquellas zonas donde el agua primeramente comienza a condensarse sobre las superficies del equipo. A estas se les denomina punto de condensación inicial. Cuando el ataque corrosivo es severo en este punto de condensación inicial, se caracteriza por áreas localizadas de “pitting” profundo. En la mayor parte de los casos, el ataque producido por ácidos fuertes como el ácido clorhídrico, ocasiona el “pitting” profundo sobre las superficies metálicas. Este tipo de ataque es el causante de la parada de la unidad.

En el sistema de tope de la unidad de crudo, el ataque corrosivo por condensación inicial puede localizarse en los intercambiadores del sistema de tope, en el tope de la torre y en el reflujo circulante del tope.

Estos son los puntos del sistema donde probablemente el agua se condensa y pasa de vapor a líquido. El agua no se condensa en el sistema de una sola vez. Inicialmente una pequeña cantidad se condensa sobre las superficies del equipo.

Con más enfriamiento del sistema se condensa mayor cantidad de agua. Los ácidos corrosivos se encuentran más concentrados en el agua en su punto de rocío que en el agua completamente condensada del acumulador. Las capacidades de estos ácidos para concentrarse en el punto de

rocío del agua dan lugar a los severos ataques localizados. Por ejemplo, la concentración de ácido en el agua inicialmente condensada puede ser diez veces mayor que la concentración existente en las secciones más frías del equipo. Esto puede ser característico de cualquier sistema de tope, es normal que las áreas de más seria corrosión se encuentren en la zona del punto de rocío. En determinada unidad, la zona del punto de rocío puede encontrarse en el tope de la torre y en el reflujo circulante de tope.

Generalmente la materia prima que procesan las plantas de destilación atmosférica tiene un pH ≤ 5 , por tanto, el medio donde ocurre la corrosión es un medio ácido. En estos medios, como práctica común para combatir la corrosión se utilizan inhibidores de corrosión de aminas con diferentes tratamientos, para lograr la pasivación de los metales que intervienen en el proceso. Como elemento adicional se añade un neutralizante del pH para lograr que el inhibidor trabaje más próximo al medio neutro y de esa forma, la pasivación es más efectiva.

El esquema tecnológico de la Refinería “Camilo Cienfuegos”, así como su equipamiento están diseñados para procesar crudos medios con características ácidas. Luego de la reactivación, se pacta procesar una mezcla de dos crudos venezolanos: MESA, con una acidez de 0.028 mg KOH/g de crudo y un contenido de sales de 7.2 ptb y MEREY con una acidez de 1.244 mg KOH/g de crudo y un contenido de sales de 27.0 ptb.

Debido a la variabilidad en la composición de la mezcla de crudo de inyect, el valor de pH se hace inestable. En ocasiones es ácido, lo que provoca altos niveles de corrosión en los componentes ferrosos de la torre, en el colector de los enfriadores, etc. y en otras es básico, lo que favorece la oxidación de los componentes base cobre (latón) de los intercambiadores. Esto trae como consecuencia la imposibilidad de uso del neutralizante y el inhibidor de corrosión para medio ácido o neutro, pues se torna muy poco efectivo.

Por lo anteriormente expuesto, se ve la necesidad de comenzar a trabajar de manera más intensa y dirigida hacia la búsqueda de formulaciones inhibidoras capaces de accionar en medios o sistemas neutrales o alcalinos, líquidos o gaseosos, fríos o calientes, que permitan una mejor protección de los equipos que intervienen en estos sistemas. Lo planteado anteriormente permite definir el siguiente **PROBLEMA A RESOLVER:**

¿Será adecuada la propuesta del inhibidor VAPEN 220 FI, para combatir la corrosión en los sistemas de topes de las torres de destilación atmosférica, para las condiciones actuales de operación?

Como criterio de solución de este problema se propone la siguiente **HIPÓTESIS:**

Con la aplicación del inhibidor de corrosión VAPEN 220 FI, en los sistemas de tope de las torres de destilación atmosférica, se pueden disminuir los daños económicos que este fenómeno ocasiona.

Para dar solución a la misma, se define como **OBJETIVO GENERAL** de este trabajo:

Analizar el comportamiento del inhibidor de corrosión VAPEN 220 FI en los sistemas de tope de las torres de destilación atmosférica.

Para dar cumplimiento al objetivo propuesto, se proponen los siguientes **OBJETIVOS ESPECÍFICOS:**

1. Caracterizar el proceso tecnológico de la Sección 100, en la refinería objeto de estudio.
2. Analizar la influencia del pH en el sistema de tope de las torres de destilación atmosférica.
3. Evaluar técnica y económicamente el inhibidor de corrosión VAPEN 220 FI para los sistemas de tope de las torres de destilación atmosférica.

Resultados esperados: Proponer el inhibidor adecuado que evite la corrosión en los sistemas de tope de las torres de destilación atmosférica.

El trabajo final de la especialidad presenta una estructura de tres capítulos:

Capítulo I

Análisis bibliográfico: Contiene la fundamentación teórica de este estudio con la caracterización de los inhibidores más usados en las torres de destilación atmosférica de los procesos de refinación de crudos, a partir del comportamiento del pH en los sistemas de tope de las torres de destilación atmosférica.

Capítulo II

Diseño metodológico: Se presenta el Caso de Estudio, se fundamenta la metodología que se empleará para el análisis de datos que explican el comportamiento del pH, según los resultados del laboratorio. Además, se presenta la evaluación técnica y económica del inhibidor propuesto.

Capítulo III

Análisis de los resultados: Se presentan los resultados que se obtienen al aplicar las metodologías para el análisis de datos que explican el comportamiento del pH. También se presentan los resultados y la discusión de la evaluación técnica y económica del inhibidor propuesto para la planta de destilación atmosférica.

Además cuenta con recomendaciones, conclusiones, anexos, la bibliografía consultada y referenciada.

CAPÍTULO I: ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO

Este capítulo contiene la fundamentación teórica de este estudio, referente a la caracterización de los inhibidores más usados en los sistemas de tope de las torres de destilación atmosférica de los procesos de refinación de crudos, a partir del comportamiento del pH.

Por la importancia que reviste la calidad del crudo en la corrosión del equipamiento tecnológico, se realiza una caracterización de estos de forma general y en específico, del crudo que se va a procesar en la fábrica objeto de estudio. Se analizan las generalidades del proceso de destilación atmosférica, la corrosión que tiene lugar en los sistemas de tope de las torres de destilación atmosférica, los inhibidores más usados en el proceso de refinación de petróleo y en específico, en los sistemas de tope de las torres de destilación atmosférica.

También se analizan las condiciones de operación de la planta y las que propician el fenómeno de la corrosión en los sistemas de topes de estas torres, así como el comportamiento del pH en dichos topes. Además, se abordan métodos estadísticos y económicos para la evaluación del inhibidor.

En este capítulo, se persigue:

1. Actualizar el estado del arte con respecto al tema objeto de estudio.
2. Analizar las condiciones de operación de la planta que propician el fenómeno de la corrosión en los sistemas de tope de las torres de destilación.
3. Seleccionar una herramienta de análisis adecuada para la solución del problema.

Para cumplir estos objetivos, se realiza una búsqueda bibliográfica en las Bibliotecas Científico – Técnicas y se analizan diferentes textos disponibles en INTERNET. La bibliografía que se consulta no hace referencia particular a la industria nacional por no existir hasta el momento estudios sobre estos inhibidores en Cuba.

1.1 Caracterización de los crudos para la refinación de petróleo.

El petróleo crudo no es utilizable de forma directa, salvo a veces como combustible. Para obtener sus diversos subproductos es necesario refinarlo, de donde resultan, por centenares, los productos acabados y las materias químicas más diversas. El petróleo crudo es una mezcla de diversas sustancias, las cuales tienen diferentes puntos de ebullición. Su separación se logra

mediante el proceso llamado “destilación fraccionada” en las refinerías de la industria petrolera. Existen diferentes calidades de crudo, sus características son propias del lugar de extracción. Debido a este origen tan diverso del petróleo, ya sea por organismos de los procesos naturales inicialmente existentes, como por las condiciones del proceso de transformación, los crudos de petróleo presentan una gran variedad. En varios lugares del mundo, son reconocidos diferentes crudos (Dawe, 2000) de referencia: en Europa es el Brent del Mar del Norte, mientras que en Estados Unidos es el West-Texas. Los crudos más pesados son: Irán Pesado, Maya, Marlim, etc. Esta característica influye negativamente en su precio de mercado (Garcia, 2003). La proporción de hidrocarburos ligeros o pesados tiene un impacto muy importante en el precio del crudo, ya que guarda relación directa con el costo de tratamiento y el rendimiento de los productos finales que se obtienen en las refinerías.

La tabla siguiente caracteriza a los crudos más utilizados en el mundo:

Tabla Nº 1.1 Características de los crudos más utilizados a nivel mundial.

Crudo	Corrosión (mgKOH/g)	Vanadio (ppm)	Níquel (ppm)
Arabia Light		16	4
AMNA		1	5
Forcados	0.514	1	3
Maya	0.263	405	50
Bonny Medio	0.485	1	4
ALBA	1.6	47	
Gryphon	4.5	10	

El autor de este estudio, analiza la tabla anterior y deduce que el crudo más corrosivo es el Gryphon, pero en comparación con el Maya, contiene menos metales en su composición. Sin embargo, éste último posee un valor considerable de metales pesados de Vanadio y Níquel, los que dan lugar a cenizas corrosivas durante la combustión e incrementan el fenómeno corrosivo en el proceso.

1.1.1 Propiedades que definen la calidad de un crudo.

Una serie mínima de propiedades (Branan, 2000) permiten obtener un conocimiento básico sobre la calidad de un crudo, se trata de su **densidad, contenido en azufre y curva TBP**. El conocimiento de estas propiedades permite la diferenciación entre los crudos en términos de ligero o pesado según el valor de °API, rendimientos en destilación mediante su curva TBP y el contenido en azufre que permite una primera valoración de sus dificultades de procesamiento (Lluch, 2000).

La **densidad** de un crudo es un indicador de su composición hidrocarbonada. En general se mide en grados API definidos por la fórmula:

$$^{\circ}\text{API} = \frac{145}{\text{Sp} \cdot \text{Gr}_{60/60^{\circ}\text{F}}} \quad (1.1)$$

La densidad en °API se define a partir de la densidad relativa, peso específico 60/60 °F que se refiere al cociente entre la densidad del crudo a 60 °F (15.5 °C) y la del agua, también a esa temperatura. Físicamente, la densidad °API expresa la ligereza de la composición de un crudo, que será más ligero cuanto mayor sea su °API, con mayor proporción de destilados ligeros y por lo tanto, más favorable para la obtención de productos destilados de mayor valor añadido como gasolinas y gasóleos mediante un esquema de refino simple. Un crudo con menor °API es más pesado y necesitará de un esquema de refino más complejo que incluya procesos de conversión para obtener los mismos destilados. Los crudos ligeros están en el rango de 43 a 30 °API, y los pesados de 23-10 °API. La determinación de la densidad se realiza mediante el ensayo normalizado ASTM-D1298 o ensayo equivalente en otras normas nacionales o internacionales.

El contenido **en azufre** de un crudo es otro factor importante, ya que se trasladará casi en su totalidad a los productos de refino que están sometidos a fuertes restricciones de calidad respecto a su contenido. Este componente es necesario eliminarlo de forma adecuada mediante otros procesos industriales (La industria del refino en España, 2004.) que encarecen la operación, por esta razón, los crudos de bajo azufre necesitarán unos procesos más suaves y normalmente su valoración en el mercado será superior a los de alto azufre.

El azufre puede presentarse como ácido sulfhídrico y mercaptanos en fracciones más ligeras, en las fracciones intermedias como sulfuros cíclicos y tiofenos, pero se presentan como moléculas más complejas en las fracciones pesadas. También existe la terminología de clasificar a los crudos en dulces y agrios en función de su contenido en azufre: inferior a 0.5 % los dulces y superior al 2.0 % los agrios. El resto serían intermedios. En cualquier caso, los compuestos de azufre, además de tóxicos y corrosivos, provocan el envenenamiento de los catalizadores del refino, por lo que se eliminan en reactores de HDS (hidrodesulfuración) (Muñecas, 2005).

Los rendimientos de las diferentes fracciones que se pueden obtener del crudo son muy importantes. Estos rendimientos se observan en la curva de destilación, que se puede obtener experimentalmente en el laboratorio siguiendo normas estándar ASTM.

El mejor método es la medida de lo que se conoce como **curva TBP** (Punto inicial de ebullición) según el método ASTM D-2892-03, que emplea una columna de fraccionamiento de 14 a 18 platos teóricos, con una relación de reflujo de 5:1 y que permite la destilación de productos hasta una temperatura final equivalente (AET) de 400 °C. La temperatura final equivalente se utiliza para referir los datos obtenidos a presiones por debajo de la ambiente a la destilación a 760 mm de Hg. Se conoce que, a presión atmosférica a partir de los 400 °C, los crudos empiezan a transformarse químicamente y a coquizar, lo que falsearía los resultados obtenidos. Por tanto, para continuar el proceso de destilación hasta agotar los compuestos volátiles del crudo es necesario disminuir la presión y entonces se opera con la destilación a vacío, la norma de referencia es la ASTM D-5236 (Muñecas, 2005).

Una gran ventaja de disponer del dato de destilación TBP es que permite segregar cortes de productos y obtener cantidad suficiente de cada uno de ellos (0.2 ÷ 0.5 litros) como para caracterizar sus propiedades. Otra ventaja de este tipo de destilación es que pueden obtenerse fracciones con intervalo de ebullición muy estrecho, determinar sus respectivos rendimientos, caracterizarlas por separado (determinando, por ejemplo, el azufre en cada corte) luego, proceder a recombinarlas y determinar las propiedades de la mezcla. Esto permite una gran flexibilidad y margen de maniobra que no es posible realizar en la unidad a nivel industrial, pero que es de suma utilidad para la optimización de la operación (Gary, J.H y Handwerk, G. E., 1994).

Existen además, otros parámetros del crudo cuyo análisis es fundamental para su transportación, almacenamiento y trasiego. Entre ellos, la viscosidad, el punto de congelación o vertido y el punto de inflamación. En función de las condiciones de procesamiento, es importante tener en cuenta el contenido de sales, el contenido de aguas, sedimentos y metales así como la acidez y corrosión.

El autor de este estudio corrobora que existen patrones que se deben seguir para dichas mezclas, puesto que las mismas siguen índices de mejoras en la calidad de la materia prima para refinar, por lo que es muy importante conocer las características que ofrecen una primera evaluación de las condiciones de procesamiento de un crudo mezclado antes de ser elegido.

Sin embargo, al elegir un crudo es necesario conocer (Álamo, 2000) una serie de características implícitas en la mezcla tales como:

1. Contenido en Sales.
2. Agua y Sedimentos.
3. Corrosión.
4. Contenido en Metales.

A continuación, se analiza cómo influyen estas características en el proceso de refinación.

1. **Contenido en Sales:** El contenido en sales de un mismo crudo puede variar en el tiempo, dependiendo de las condiciones de extracción en el yacimiento y por lo tanto su determinación es siempre necesaria antes de su procesamiento. En un crudo el contenido en sales inorgánicas, normalmente cloruros sódico y potásico, es inherente a su propio proceso de formación y van disueltas en el agua que le acompaña en los yacimientos. El primer proceso a que se somete un crudo en una refinería es el desalado, para evitar consigo los problemas indicados anteriormente. Su presencia es perjudicial, incluso en pequeñas dosis, por dos motivos principales:

- **en primer lugar**, por su acumulación en los equipos de los procesos, tales como columnas, hornos, intercambiadores, etc.
- **en segundo lugar**, porque por descomposición dan lugar a los aniones ácidos respectivos con su consecuente efecto corrosivo en el lugar donde se depositan las mismas.

2. **Agua y Sedimentos:** La presencia de agua y sedimentos en el crudo se debe, en primer lugar, a la propia localización del crudo en yacimientos, en los que el crudo impregna determinadas estructuras sedimentarias mezclado con aguas salinas. Además, puede producirse un aporte adicional como consecuencia de toda la manipulación del crudo en su proceso de extracción, carga y transporte. Los sedimentos, generalmente inorgánicos, pueden ser arenas, arcillas, rocas, etc. El agua suele encontrarse libre o en emulsión con los hidrocarburos, las sales orgánicas de estos se disuelven. La presencia de agua puede causar problemas de corrosión que debilitan la metalurgia y al solubilizarse las sales orgánicas, que fluyen por los equipos de las unidades de proceso con variaciones puntuales de presión en diferentes etapas de éste, ocurren roturas de los mismos.

3. **Acidez y Corrosión:** El grado y tipo de corrosión que puede ocurrir es muy difícil de predecir. El índice para su valoración es el denominado **Número de ácido**, expresado en mg, que mide la cantidad de base en forma de KOH necesaria para neutralizar un gramo de muestra de crudo. El número de ácido es sólo una indicación, pero la experiencia muestra que los crudos de carácter nafténico, son muy corrosivos y producen sinergias que potencian o no este carácter debido a los diferentes tipos de ácidos orgánicos presentes en cada crudo. Las cantidades superiores a los 0,2 mg de KOH/g indican una posibilidad cierta de corrosión si los materiales que se están utilizando no son los adecuados. Normalmente, cuando una refinería se diseña para tratar crudos de este tipo, los materiales utilizados garantizan, en cierta manera, la ausencia de corrosión; de lo contrario la existencia de este fenómeno es inevitable (Tomashov, 1972).
La presencia de ácidos orgánicos nafténicos, que a diferencia de los derivados de las sales inorgánicas presentes en el crudo, se hallan disueltos y formando parte de la propia mezcla hidrocarbonada, puede dar lugar a importantes problemas de corrosión en tubos y equipos a determinadas temperaturas y otras condiciones de operación a los que se someten las fracciones destiladas procedentes del crudo. Para que la corrosión aparezca, es necesario que exista presencia de agua en forma líquida: el vapor seco con presencia de oxígeno, no es corrosivo, pero los condensados formados en un sistema de esta naturaleza son muy corrosivos. Según, (Colectivo de autores, 1984) tanto en los topes, como en las líneas de vapor y condensado, se produce el ataque corrosivo más intenso en aquellas

zonas donde se acumula agua condensada. La corrosión que produce el oxígeno suele ser severa; debido a la entrada de aire al sistema, a bajo valor de pH, el dióxido de carbono abarca por si mismo los metales del sistema y acelera la velocidad de la corrosión del oxígeno disuelto, cuando se encuentra presente en el oxígeno. El oxígeno disuelto ataca las tuberías de acero al carbono y forma montículos o tubérculos, bajo los cuales se encuentra una cavidad o celda de corrosión activa. Esto suele tener una coloración negra, que indica la formación de un óxido ferroso - férrico hidratado.

4. **Metales:** La presencia de metales en los residuos del crudo de petróleo tiene también especial importancia. Los metales pesados forman parte de estructuras orgánicas complejas, tipo parafinas y por lo tanto, se concentran en los residuos de destilación atmosférica o de vacío. Su presencia también es posible en fracciones pesadas de destilación a vacío como consecuencia de un pobre fraccionamiento que conlleva a un arrastre de fracciones pesadas en destilados más ligeros. Este tipo de metales pesados están formados principalmente por Níquel, Vanadio y Hierro y se puede encontrar también Sodio. Otros metales como Arsénico y Mercurio se encuentran en fracciones destiladas ligeras. La presencia de los metales pesados tiene una doble repercusión, en primer lugar, si se concentran en combustibles residuales tipo fuel oil darán lugar a cenizas corrosivas en su proceso de combustión y en este sentido está limitada su presencia en los mismos. Por otra parte, tanto los metales pesados como los ligeros pueden ser venenos para los catalizadores que se utilizan, aguas abajo de la destilación atmosférica, en los diferentes procesos de refino.

1.1.2 Especificaciones del crudo que se procesa en la Refinería.

Los crudos no se utilizan puros, cada refinería debe estar diseñada para procesar crudos con características específicas. Según, (Modern Petroleum Chemistry, 2000) la optimización de la producción o la propia logística exige su mezcla previa antes de su procesamiento.

De tal forma, el diseño de la reactivación de la refinería “Camilo Cienfuegos” se fundamentó a partir de diferentes estudios de factibilidad económica y se determinó que la mezcla del crudo que se utiliza como materia prima es una mezcla de hidrocarburos, con componentes que tienen diferentes puntos de ebullición, o sea, diferentes presiones de vapor, a partir de la

mezcla Mesa 16 con Merrey 30, en un mayor por ciento del Merrey con 87.65 % volumen del crudo.

En las tablas siguientes, se muestran las características y los valores de los componentes del crudo que procesa la fábrica objeto de estudio

Tabla Nº 1.2 Caracterización de los crudos que se procesa en la fábrica objeto de estudio y su composición.

Características Generales	Crudo Mesa-30	Crudo Merrey-16
Región de Origen	Venezuela Oriental	Venezuela Oriental
Densidad, °API	30,0	16,0
Viscosidad cinemática a 100 °F, (cSt):	8,3	461,8
Viscosidad cinemática a 122 °F, (cSt):	6,3	206,8
Azufre, (% Peso):	1,08	2,49
factor K_{UOP} :	11,9	11,6
Contenido de Parafina, (% Peso):	5,3	2,4
Contenido de Sales, (ptb):	7,2	27,0
H ₂ S Existente ,(ppm Peso):	< 1	< 1
Acidez,(mgKOH/g):	0,028	1,244
Sodio, (ppm Peso):	3,9	15,0
Vanadio, (ppm Peso):	53	295
Níquel, (ppm Peso):	9	70
Residuo Carbono Conradson, (% Peso):	5,2	11,5

Tabla Nº 1.3 Composición de la mezcla Mesa-Merrey que se procesa en la fábrica objeto de estudio.

Componentes	Porcentaje Molar
Etano (C ₂)	0,0136
Propano (C ₃)	1,1734
Iso-butano (I-C ₄)	1,5483
N-butano (N-C ₅)	2,9542
Iso-Pentano (I-C ₅)	4,2972
N-Pentano (N-C ₅)	4,3148
Hexano (C ₆)	0,0141

Por lo que, en función de las condiciones de procesamiento en la refinería objeto de estudio, la materia prima se conoce como **Mesa-Merey**, en una mezcla con las siguientes proporciones:

- Merey 16 con un 12.35 % volumen del crudo.
- Mesa 30 con un 87.65 % volumen del crudo.
- En la siguiente tabla, se muestra la composición molar de los principales componentes de la mezcla de dichos crudos:

Esta mezcla de crudo es procesada en la Sección 100 de la refinería “Camilo Cienfuegos”, la que está diseñada para procesar el petróleo no estable tipo Romashkino, con una capacidad de proceso de 57.048 BPD de crudo Mesa-30 y 7.952 BPD de crudo Merey-16, para un total de 65000 BPD.

El proceso se efectúa por medio de métodos físico-químico. Entre los químicos están la desalación y deshidratación y entre los físicos, la rectificación y el intercambio de calor. Actualmente, la refinería “Camilo Cienfuegos” cuenta con un esquema de refinación primario constituido por una unidad de destilación atmosférica compuesta por cuatro torres: desgasolinadora, destilación atmosférica, despojadora y estabilizadora.

El petróleo que llega a la planta contiene alto contenido de sales y agua. El agua contenida en el petróleo con estas sales disueltas en ella, esencialmente con cloruros, no solamente constituye una impureza, sino que provoca una fuerte corrosión en los equipos del proceso y empeora la calidad de los combustibles que son el inyectado para los procesos catalíticos.

Todo el proceso se verifica en dos etapas: (Reglamento Tecnológico Sección 100, 1985).

- La desalación eléctrica.
- La destilación atmosférica.

A continuación, se describe brevemente el proceso de destilación atmosférica, para comprender mejor lo que ocurre en los toques de estas torres de destilación.

1.2 Destilación atmosférica. Generalidades.

Los procesos de destilación atmosférica y destilación al vacío son clásicos en la refinación. La diferencia entre el proceso de destilación atmosférica y el proceso de destilación al vacío, es que éste último permite operar a temperaturas más altas y a presiones muy bajas, condición necesaria para lograr la refinación de las fracciones más pesadas. La carga con que se alimenta

el proceso al vacío proviene del fondo de la torre de destilación atmosférica. Cuando la temperatura de ebullición de ciertos hidrocarburos es superior a 375 °C se recurre a la destilación al vacío o a una combinación de vacío y vapor, porque estos no destilan en las columnas de destilación atmosférica.

La carga que entra a la torre de destilación atmosférica se somete previamente a temperatura de unos 350 °C en un horno especial. El calentamiento del crudo, permite que, cada fracción o producto encuentre su punto de ebullición, se separe de la carga y a medida que se condensan en la torre salen de ésta por tuberías laterales (cortes o extracciones laterales) que están apropiadamente dispuestas desde el tope hasta el fondo de dicha torre.

Según, lo estudiado en el curso de Especialización el que se soporta en diferentes bibliografías y entre ellas: (Aquino, Luis y Colectivo de Autores, 2003), (Lluch, 2003), (González, 2000), (González, 2007), (Cortazar, O., Triana, C., Carro, D., 2000), (Barberii, 1998), (Reglamento Tecnológico Sección 100, 1985), (Hernández, 2003) se conoce que: la destilación, es el proceso más adecuado para proceder a la separación de los componentes de la mezcla de hidrocarburos que tienen diferentes puntos de ebullición o diferentes presiones de vapor, donde los productos obtenidos se agrupan en una serie de corrientes o cortes, por intervalos de punto de ebullición y se destilan.

A continuación, se muestra el esquema básico de una Unidad de Destilación Atmosférica:

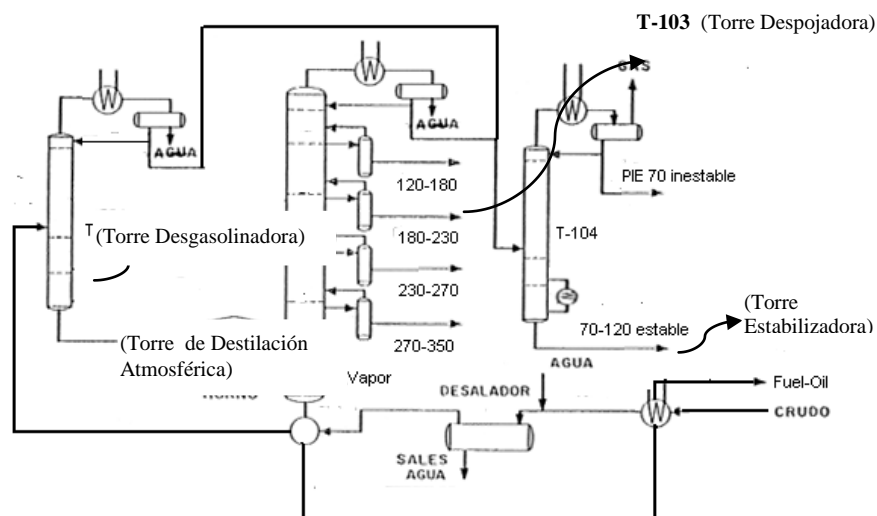


Fig. 1.1 Esquema básico de una unidad de destilación atmosférica. Tomado de (Lluch, 2000) con aclaraciones del autor.

La destilación es un proceso físico de transferencia de materia y energía entre una fase líquida y una fase de vapor. Los componentes más ligeros (con mayor presión de vapor) se concentran en la fase vapor y los más pesados (con menor presión de vapor) se concentran en la fase líquida, hasta que se alcanza un equilibrio termodinámico, que sólo es función de la temperatura y de la presión del sistema. Otros estudios (Muñecas, 2005) refieren que el líquido y el vapor contienen los mismos componentes aunque en distintas proporciones.

Según, (Ramos, 1997) y (Muñecas, 2005) coinciden en sus estudios al explicar cómo se alcanza ese equilibrio. Ellos plantean que las columnas de destilación a escala industrial disponen de una serie de bandejas o platos diseñados con el fin de alcanzar dicho equilibrio rápidamente. En una columna de destilación atmosférica industrial, el número de platos oscila entre 20 y 50. Cada plato retiene cierto nivel de líquido. Cuando un exceso de vapor condensa y el plato rebosa, el líquido cae inmediatamente hacia el plato inferior. A su vez, como el plato inferior está más caliente, se produce un flujo de vapor ascendente hacia el plato superior que tiene que difundir a través de la capa de líquido y se establece finalmente un equilibrio dinámico. En general, un proceso de destilación trabaja a presión fija (sea atmosférica o a vacío) y exige un gradiente de temperatura a lo largo de la altura de la columna.

El colectivo de autores (Gary, J.H y Handwerk, G. E., 1994) plantea que el diseño exacto de procesamiento depende de cada refinería y de su esquema de refino. En general, puede afirmarse que en las refinerías, el procesamiento directo del crudo conlleva a tres etapas: un pre tratamiento, una destilación atmosférica y una destilación al vacío.

1.2.1 Destilación atmosférica en el refinado de un crudo.

La destilación (Gary, J.H y Handwerk, G. E., 1994) constituye la primera etapa del refino de un crudo. El objetivo es su vaporización parcial y separación por condensación a diferentes temperaturas de distintas fracciones. Se realiza en una columna de destilación o fraccionamiento en cuyo interior están dispuestas, de forma ordenada, una serie de “platos” donde se recogen los líquidos condensados. La temperatura de la columna es alta en el fondo y más fría en tope. De tal forma, cada plato tiene una temperatura inferior a la del situado inmediatamente debajo, para provocar el flujo de vapor ascendente y producir así la destilación. La destilación se realiza a una presión ligeramente superior a la atmosférica. El calor necesario para la destilación lo proporciona un horno al que entra el crudo precalentado

después de circular por una serie de intercambiadores de calor con productos más calientes obtenidos en la propia torre de destilación de forma que se consiga la máxima eficiencia energética (Cortazar,O., Triana, C., Carro, D., 2000).

El colectivo de autores (Cortazar,O., Triana, C., Carro, D., 2000) plantea que debido a la presencia de sales inorgánicas (cloruro sódico, magnésico y otras, que producirían corrosión en el sistema), el crudo debe ser desalado antes de su procesamiento. Este desalado se consigue por mezcla con agua para disolver las sales.

Este proceso de desalación no logra eliminar en su totalidad las sales contenidas en el crudo. Dicho remanente, al estar sometido a altas temperaturas y humedad, da lugar a la formación de ácidos y productos sulfurosos ($\text{HCl}_{(g)}$, $\text{HCl}_{(ac)}$, H_2SO_4 , H_2S , etc.) altamente corrosivos que provocan el deterioro progresivo del equipamiento utilizado en los procesos de destilación. Esta corrosión se hace más evidente y más dañina en el sistema de tope de las torres, por lo que el presente trabajo se centrará en el estudio específico de dicho sistema.

La mezcla se calienta a una temperatura entre 120 y 150 °C, de forma que su punto de vaporización no sobrepase la presión de trabajo. Se produce una separación entre las fases orgánica e inorgánica, donde aparecen disueltas las sales, con la ayuda de unos aditivos específicos y posteriormente, la fase acuosa se decanta mediante la acción de un campo electrostático. Toda esta operación se realiza en un equipo denominado Desalador (Lluch, 2000).

Después del Desalador, se pueden presentar varias configuraciones, según exista o no una columna pre flash antes del horno de crudo. En el primer caso, el crudo se calienta intercambiando calor con las extracciones calientes que salen de la propia columna de destilación alcanzando de 170 a 200 °C y se introduce en un vaporizador o pre flash que trabaja entre dos y cinco atmósferas. Producida la vaporización, los productos más ligeros se introducen directamente a la columna de fraccionamiento y el líquido alimenta al horno. Con esta operación, se reduce y se mide el caudal de líquido al horno, lo que conlleva al ahorro energético. En el caso de no existir la columna de pre flash, la totalidad del crudo alimenta al horno para que la temperatura alcance de 330 a 370 °C. El crudo caliente se introduce en la parte inferior de la torre atmosférica denominada también “zona flash”, a 350 °C y a una atmósfera, aproximadamente. En ella, parte de las fracciones del crudo vaporizan y ascienden los vapores por la columna a través de los platos perforados situados en su interior. Mientras

ascienden, se van enfriando hasta que, en función de su volatilidad o punto de ebullición, condensan en el plato correspondiente. Cuando el plato rebosa, el líquido va descendiendo plato a plato intercambiando calor con los vapores ascendentes. Las fracciones más pesadas condensan en los platos inferiores y las más ligeras en los de la parte alta de la columna. A diferentes alturas de la columna, unos platos especiales permiten la extracción lateral del líquido hacia el exterior de la misma.

En la parte superior de la columna, los vapores la abandonan y condensan mediante aireo-refrigerantes o con agua de refrigeración. El líquido del tope se recoge en un tambor receptor de tope. Aquí se separan los gases incondensables o gases ácidos del líquido. Los incondensables formados por metano, etano y sulfhídricos se envían al sistema de Fuel Gas y una parte del líquido se une al reciclo de tope y el resto pasa a la columna estabilizadora para separar el gas licuado del petróleo (propano y butano) de la Nafta. El reciclo de tope de la torre sirve para proveer el reflujo necesario, que al disminuir la temperatura produce la condensación de las fracciones ligeras ascendentes (Ramos, 1997).

Para que el fraccionamiento funcione correctamente, es necesario un flujo de líquido frío descendente. En la parte superior de la columna este líquido es el reciclo del tambor receptor de tope. El reflujo frío se introduce en la columna en un punto superior al de su extracción, de forma tal que siempre entre en contacto con los vapores calientes. El número de reflujo depende de las extracciones laterales.

En la columna estabilizadora, se produce la separación del gas licuado del petróleo, mezcla de Propano y Butano, de la Nafta. Esta última se redestila en una fraccionadora adecuada en la que se obtienen dos productos: la Nafta ligera por cabeza y la Nafta pesada por fondo.

La Nafta ligera tiene un punto inicial de destilación equivalente al del pentano y un punto final entre los 60 a 90 °C, en dependencia de las necesidades en la formulación de gasolinas comerciales. La Nafta pesada tiene como punto inicial el final de la Nafta ligera y como punto final entre 140 y 180 °C. El volumen del corte de Nafta pesada a producir, depende de las necesidades de Gasolinas y de las de Keroseno para la aviación.

La fracción más ligera de las extracciones laterales es la primera extracción o keroseno con un intervalo de destilación aproximado entre 160 y 260 °C. Puesto que el fraccionamiento no es ideal, después de abandonar la columna, la corriente se dirige a una torre despojadora lateral para eliminar los restos de hidrocarburos más ligeros (Varadi, T. y France. E., 1999).

La segunda y tercera extracción atmosférica la constituyen el Diesel y el Gasoil atmosférico con un intervalo de destilación global entre los 240 y 360 °C. Al igual que el caso de la primera extracción, una torre despojadora permite la eliminación de ligeros y el ajuste del Punto de Inflamación de las extracciones. La segunda extracción suele tener un punto final del orden de los 300 °C, mientras que el punto final de la tercera extracción viene limitada por las propiedades de destilación y de frío para cada crudo (Delgado, J., Arrabal, L. y Aguirre, M. Á, 2005).

Las columnas de destilación de crudo suelen disponer también de una cuarta extracción, con un intervalo de destilación muy corto, entre 5 y 10 °C, entre 360 y 370°C y con un rendimiento sobre crudo del orden del 2 % volumen, en dependencia de la temperatura de corte y el crudo. La finalidad es asegurar un valor adecuado de las características de frío de la tercera extracción.

Por el fondo de la columna, se obtiene el residuo no destilado por encima de los 370 °C. Una parte del mismo constituye la producción neta y la otra, recicla al fondo de la columna, la que posee unos platos especiales, que mediante la inyección de vapor por fondo (1÷3 %), mejoran el fraccionamiento de esta zona al vaporizar los ligeros. Este fondo constituye el Fuel Oil o es la alimentación de las unidades de destilación al vacío para la obtención de destilados que se procesan en unidades de conversión.

1.3 Caracterización del proceso de corrosión.

La corrosión es el ataque destructivo del metal por una reacción química o electroquímica con su medio ambiente, o sea, el medio que interactúa con el metal. Es uno de los fenómenos de deterioro de los materiales (metales, concreto, madera, etc.), motivado por una reacción con el medio ambiente en que son usados estos materiales (Fernández, 2004), (González, 2004).

El fenómeno de corrosión no siempre involucra una modificación de peso o un deterioro visible a simple vista, ya que muchas formas de corrosión se manifiestan por un cambio de las propiedades de los materiales, disminuyendo su resistencia. Todo proceso de corrosión en un metal implica una transformación de este a formas oxidadas. El término oxidación normalmente se aplica a los materiales ferrosos, hierro y acero. El término más utilizado es corrosión porque incluye también los metales no ferrosos (Berbín, 2004), (Rojas, 2005).

Entre los compuestos presentes en el crudo, que más influyen en el fenómeno de corrosión, se encuentran:

- **Azufre:** está asociado al crudo como sulfatos, sulfuro de hidrógeno, ácido sulfúrico, en su forma elemental y otras. Causan corrosión por sulfuros a altas temperaturas y sulfatación.
- **Ácidos nafténicos:** encierra una larga variedad de ácidos orgánicos del crudo (en su mayoría tienen estructuras de anillos saturados) presentes en el petróleo, incluye ácidos alifáticos, aromáticos y nafténicos.
- **Sales:** el crudo alimentado a las unidades contiene las sales de cloruros, comúnmente de calcio, magnesio y sodio. Estas sales hidrolizan durante el calentamiento y producen el ácido clorhídrico durante el proceso destilación. Por lo tanto, las sales presentes en el crudo son la causa principal de los problemas de la corrosión que aparece en el sistema de tope atmosférico.
- **Dióxido de carbono:** se presenta en los vapores de los procesos de las plantas. El CO_2 se combina en presencia de agua para formar ácido carbónico, el cual corroe al metal.
- **Amoniaco:** el nitrógeno, se combina con el hidrógeno y formar amoniaco, este a su vez se asocia con otros elementos y forma compuestos corrosivos.
- **Hidrógeno:** por sí solo no es corrosivo, pero produce debilitamiento y ampollamiento del acero. También, se combina con otros elementos y produce compuestos corrosivos.
- **Oxígeno:** se utiliza en hornos de combustión y en ambientes de altas temperaturas, esto provoca oxidación.
- **Cianuros:** usualmente generado en el craqueo con nitrógeno a altas temperaturas. Cuando está presente, por lo general aumenta la velocidad de corrosión.

1.3.1 Métodos más empleados para el control de la corrosión.

El control de la corrosión en el proceso, se puede lograr con la implementación de una o varias de las siguientes combinaciones de medidas a realizar el mismo.

1. Cambios Mecánicos.

- Utilizar una metalurgia más resistente a la corrosión.
- Instalar drenajes de agua en los platos superiores.
- Instalar coalescedores en los reflujos.

2. Cambios en el proceso.
 - Reducir la cantidad de ácido.
 - Optimizar la operación del desalador.
 - Deshidratar el crudo en los tanques.
 - Reducir la cantidad de agua.
 - Ajustar la temperatura de los reflujos de tope.
 - Ajustar la inyección de vapor a la torre.
 - Utilizar sistemas de tope con dos acumuladores.
3. Aplicación de productos químicos.
 - Inyectar soda al crudo desalado.
 - Inyectar amina neutralizante en lugar de amoniaco en el tope de la columna.
 - Inyectar amina fílmica en el tope de la columna.

En el presente estudio para el control de la corrosión en el sistema de topes de la fábrica objeto de estudio se emplea el método N° 3, referente a la aplicación de productos químicos.

1.3.2 Corrosión de la metalurgia y las reacciones que ocurren en los sistemas de condensación de vapores de tope.

La metalurgia de los topes de las columnas de destilación y el equipamiento aguas abajo del proceso por estar sometidas a altas temperatura y humedad, se ven afectadas por la corrosión, pues en ellas ocurren las reacciones a partir de la condensación de vapores de tope con los ácidos y productos sulfurosos que provienen del remanente de las sales que no fueron eliminadas en la desalación.

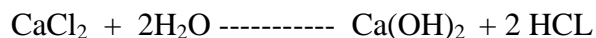
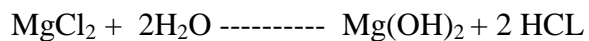
Los principales agentes corrosivos en fase acuosa que propician la corrosión de los topes de las torres (en orden descendente de importancia) son:

1. Ácido Clorhídrico (HCl).
2. Cloruro de Amonio (NH₄Cl).
3. Sulfuro de Hidrógeno (H₂S).
4. Bisulfuro de Amonio (NH₄SH).

Uno de los principales contaminantes son, por ejemplo, las sales de cloruros de magnesio y de calcio, las cuales generan suciedad en las tuberías de los hornos e intercambiadores de calor y

obligan a limpiezas frecuentes y engorrosas, pues dicha suciedad provoca ineficiencias al frenar la transferencia de calor y disminuir los caudales de producto o la carga.

El HCl resulta de la hidrólisis de sales inorgánicas arrastradas por el crudo desde el desalador. Los cloruros de Calcio y Magnesio se hidrolizan para formar HCl. Los cloruros, al contacto con el agua que trae el crudo, se hidrolizan en la torre de destilación y forman el cloruro de hidrógeno:



El vapor de cloruro de hidrógeno no es corrosivo hasta que entra en contacto con el agua y forma ácido clorhídrico, el cual si es muy corrosivo y ataca el metal en el tope de la columna de destilación así como el condensador. El ácido clorhídrico, más otros ácidos como el sulfuro de hidrógeno (H_2S) y el cianuro de hidrógeno (HCN), bajan el pH a valores inferiores de 5 y corroen el acero y las aleaciones de cobre.

El NaCl no se hidroliza a las temperaturas de las unidades de crudo. En el punto de condensación inicial, la concentración de agua líquida es menor y la concentración del ácido disuelto es mayor lo que conduce a una condición severa de bajo pH, solución causante del proceso corrosivo. Si hay H_2S presente en la corriente de crudo, se acelera la corrosión por HCl en el punto de rocío del agua, se forma sulfuro de hierro, que libera HCl adicional para incrementar la corrosión.

El método estándar para proteger el tope de columna de la unidad de crudo o de una columna fraccionadora en plantas petroquímicas (Refining processes, 2004) implica el uso de un inhibidor de corrosión (amina neutralizante) para protegerlo del HCl, una amina fílmica para el H_2S y agua de lavado para lavar y diluir los ácidos. Sin embargo, el paso más importante para controlar la corrosión en el tope de una unidad de crudo es un buen desalado que reduce la cantidad de cloruros en el tope.

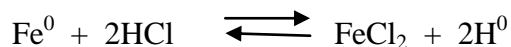
Un pobre desalado incrementará en gran medida el costo del control de la corrosión en el tope. El éxito del programa depende de los aditivos químicos utilizados, su tecnología de aplicación y los métodos de monitoreo empleados.

Se ha demostrado que una correcta desalación de los crudos beneficia el proceso aguas abajo de refinación porque:

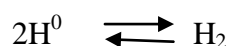
1. Minimiza los procesos corrosivos, por menor contenido de sales hidrolizables y especies ácidas.
2. Reduce el ensuciamiento en la red de intercambio, por menor contenido de sólidos, lo que evita el descenso anticipado de la temperatura de entrada al horno. Ello implica menor consumo de combustible, alto nivel de procesamiento y rendimiento térmico del horno.
3. Incrementa la vida útil del catalizador de reformación, por menor contenido de Sodio en el Crudo Reducido.
4. La operación de la unidad se hace más estable y segura al elevar la calidad del crudo desalado, por menor contenido de sales y agua.

1.3.2.1 Efecto del ácido clorhídrico en la corrosión del Acero en los sistemas de condensación de vapores de tope.

El ácido clorhídrico formado en la condensación inicial (Agua + hidrocarburos) ataca al acero al carbono y genera la solución acuosa de cloruro ferroso e hidrógeno atómico (Hidrógeno naciente).



El hidrógeno atómico se recombina en forma inmediata a hidrógeno molecular:

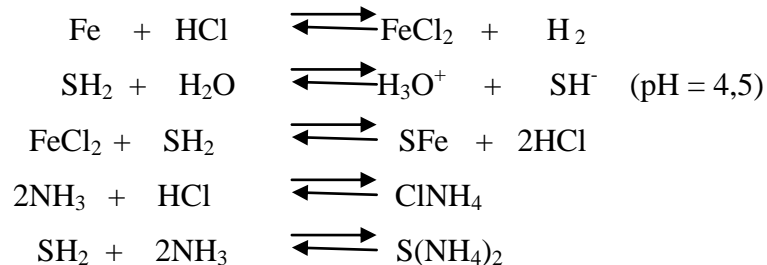


Este ataque ácido se caracteriza por áreas del metal localizadas con picaduras (pitting).

Se trata de un tipo de corrosión muy severo, que genera daños y fallas en los equipos y provocan el paro de la unidad, por perforación completa de la pared. La perforación se produce con poca pérdida de peso de la estructura del equipo, por lo que resulta muy difícil detectarla, porque los pits generalmente quedan cubiertos con los productos de la corrosión. También es difícil de predecir por los ensayos de laboratorio. La intensidad del ataque depende de la concentración del ácido, medida por el pH del sistema.

1.3.2.2 Efecto del amoníaco y del sulfuro de hidrógeno sobre la corrosión del acero en los sistemas de condensación de vapores de tope.

En estas reacciones se observa cómo el ácido clorhídrico formado en la condensación inicial (Agua + hidrocarburos) ataca el acero al carbono y genera la solución acuosa de cloruro ferroso e hidrógeno atómico (Hidrógeno naciente). La temperatura a la cual se forma el ClNH_4 sólido (Punto de Rocío del Cloruro de Amonio) debe ser menor que la temperatura a la cual condensa el vapor de Agua (Punto de Rocío del Agua), para posibilitar su lavado y evitar que la sal se deposite sobre la pared del metal y genere corrosión bajo depósito.



El SH_2 juega un importante papel en la corrosión por CIH a temperaturas cercanas al punto de ebullición del Agua. El Cl_2Fe disuelto puede reaccionar con el SH_2 , formando SFe y liberando CIH. El SFe obtenido confiere cierta protección al metal, por lo que el ataque del ácido se verá disminuido. Sin embargo, a bajos valores de pH, la reacción se desplaza hacia la izquierda y en el rango de pH entre 6,8 y 7,3 la película de SFe se desprende de la superficie. En ambos casos, se pierde la protección.

1.4 Factores que influyen en la velocidad de la corrosión.

La velocidad de corrosión es el índice de penetración o disminución de espesor de un metal en un tiempo de exposición determinado. Para expresar la velocidad de corrosión, es muy utilizada en la práctica industrial la expresión (1.2), debido a que con ella es más fácil tener idea de la magnitud o intensidad del ataque, que cuando se expresa en forma de diferencia de peso, (Ulrich, 1986). Industrialmente la velocidad de corrosión se calcula a partir de las diferencias de peso de la metalurgia en un tiempo determinado, según la siguiente expresión:

- **Velocidad de corrosión promedio.**

$$D_p = (\text{P}_i - \text{P}_f) / s \cdot t = \Delta P / s \cdot t \quad (1.2)$$

$$\Delta P = \text{P}_i - \text{P}_f$$

Donde:

D_p = velocidad de corrosión, $g/m^2 h$

ΔP = pérdida de peso sufrida por la muestra, gramos.

P_i = peso inicial, gramos.

P_f = peso final, gramos.

s = área, m^2

t = tiempo de exposición, horas.

- **Velocidad de corrosión promedio.**

$$D_p = \sum D_p / \eta \quad (1.3)$$

Donde:

D_p = velocidad de corrosión promedio.

- **Eficiencia del inhibidor (η).**

La eficiencia (η) indica en qué por ciento se reduce la velocidad de corrosión de metal por la acción del inhibidor. Por tal motivo, es necesario conocer si el inhibidor empleado es eficiente (Lobelles, 1985), mediante el cálculo de su eficiencia y se calcula por la siguiente expresión:

$$\eta = (D_{po} - D_{pi}) / D_{po} * 100 \quad (1.4)$$

Donde:

η = eficiencia del inhibidor, (%).

D_{po} = velocidad de disolución del metal en el medio corrosivo sin inhibidor, ($g/m^2 h$).

D_{pi} = velocidad de disolución del metal en el medio corrosivo con inhibidor, ($g/m^2 h$).

- **Índice de penetración**

El índice de penetración o disminución de espesor (**DE**), indica que el metal al corroerse generalmente reduce sus dimensiones en la dirección de dicho ataque.

$$DE = -\Delta E / t = (E_i - E_f) / t \quad (1.5)$$

Donde:

E_i y E_f = espesores del metal, antes y después de corroerse respectivamente (inicial y final).

t = tiempo de exposición.

De acuerdo con el Sistema Internacional de Unidades, la velocidad de corrosión se expresa en mm/año.

Existen otros factores inherentes al medio corrosivo y del material, que por la forma en que son usados, inciden en la velocidad de la corrosión, como son:

1.4.1 Factores de tipo metalúrgico: dentro de estos se debe tener en cuenta las siguientes variables.

- Naturaleza del material o de la aleación.
- Presencia de inclusiones en la superficie.
- Homogeneidad de su estructura.
- Tratamientos técnicos.
- Tensiones residuales.
- Grietas, entalladuras o defectos superficiales.
- Incrustaciones de óxidos, en depósitos continuos, semiporosos y porosos.

1.4.2 Factores del medio ambiente.

- Temperatura
- Naturaleza del medio corrosivo (líquido, gases, sales fundidos, suelo, etc.)
- Concentración de oxígeno
- pH
- Presencia de humedad
- Presencia de contaminantes
- Concentración del principal agente agresivo
- Tensiones aplicadas al material (compresión, tracción, cíclicos, etc.) metal, pureza del metal, también favorecen el fenómeno de corrosión.

Es importante explicar cómo incide la temperatura como factor del medio ambiente en la velocidad del proceso de corrosión. La temperatura influye fuertemente en la velocidad de los procesos de corrosión química de los metales. Con el aumento de la temperatura, el proceso de oxidación de los metales tiene lugar mucho más rápido. La velocidad de corrosión generalmente se incrementa con el aumento de temperatura. Cuando la corrosión es controlada

por las reacciones superficiales en el ánodo o cátodo, la corrosión típicamente se duplica por cada 10 °C (18 °F). El aumento de la temperatura también hace que aumente la cantidad de agua absorbida por los hidrocarburos líquidos y las corrientes de la fase vapor, que incrementan el fenómeno corrosivo. Las causas principales de la corrosión a altas temperaturas son los ácidos orgánicos que se forman, tales como los ácidos nafténicos y los compuestos sulfurosos. El ataque de estos se produce a temperaturas superiores a los 200 °C.

El mejor medio para controlar la corrosión a altas temperaturas es seleccionar correctamente la metalurgia del equipo. Las oscilaciones de la temperatura en el calentamiento o explotación de los metales a altas temperaturas, principalmente el enfriamiento y calentamiento brusco, aumentan la velocidad de oxidación de los mismos, ya que en la capa protectora, aparecen tensiones térmicas que forman grietas y la capa puede desprenderse del metal, o sea, se altera la conservación de la capa por su baja resistencia térmica

El efecto de la temperatura sobre la velocidad de oxidación de los metales se determina por la influencia térmica de la constante de la velocidad de la reacción química k en la ecuación (1.3) de Arrhenius, (Levenspiel, 1966), que relaciona la temperatura con la fracción relativa de las partículas. La velocidad de corrosión electroquímica generalmente es proporcional a la temperatura, lo que se puede observar en la siguiente expresión:

$$Kp = A * e^{(-Q/RT)} \quad (1.6)$$

Donde:

Kp = índice de penetración (o velocidad del proceso)

A = constante

Q = energía de activación del proceso (aparente)

T = temperatura absoluta

El carácter del control de la corrosión electroquímica puede a veces variar considerablemente con el cambio de la temperatura. Por ejemplo, en la corrosión del hierro en las soluciones neutrales, un aumento de la temperatura puede incrementar mucho el control catódico, debido a la menor solubilidad del O_2 a mayores temperaturas. Se conoce, según estudios (Levenspiel, 1966), que el aumento de temperatura disminuye la solubilidad del oxígeno.

La temperatura es un factor importante y debe controlarse siempre que sea posible, ya que con un incremento de temperatura, generalmente incrementa la velocidad de corrosión, pero también puede reducir la solubilidad de un gas disuelto o formar películas protectoras que

reducen la velocidad de corrosión.

La concentración también es un factor importante en la velocidad de corrosión. Por lo general el aumento de la concentración en ambientes corrosivos aumenta la velocidad de corrosión. Sin embargo, la corrosión en ácidos concentrados disminuye como consecuencia de la ausencia de agua.

En las refinerías, la concentración de un componente corrosivo en una corriente de hidrocarburos debe ser considerada en términos de la cantidad de agua presente. Por ejemplo, los aceros al carbono son altamente atacados por ácido sulfúrico diluido, pero si el ácido está concentrado, el efecto no es el mismo.

Se conocen diversas sustancias o inhibidores como aditivos a los ambientes corrosivos, para reducir la corrosión de los metales en el ambiente. Este importante medio de combate de la corrosión resulta más atractivo en sistemas cerrados de recirculación, cuando el costo del inhibidor es bajo. A continuación se aborda el tema de estas sustancias que mitigan pérdidas en los procesos.

1.5 Uso de inhibidores de corrosión.

Dentro de los medios anticorrosivos más usados aparece el uso de inhibidores por la universalidad o pocas limitaciones técnicas para su uso, la facilidad de aplicación y el desarrollo de una gama amplia de inhibidores con alto poder protector. Un inhibidor de corrosión es un material que fija o cubre la superficie metálica, proporcionando una película protectora que detiene la reacción corrosiva. Frecuentemente se utilizan recubrimientos temporales para prevenir la corrosión durante el almacenamiento y el embarque y entre operaciones de maquinado. Los recubrimientos inhibidores de corrosión más efectivos, en un tiempo, fueron los materiales de base aceite o solvente. En años recientes los productos de base agua han sido desarrollados y están siendo utilizados con gran éxito, (Bishop., 2007).

El uso de una amplia gama de inhibidores, (Gonzalez, M. L.-B. L. S., 2007), empleados en los procesos industriales como aditivos para reducir la corrosión de los metales reviste gran importancia en la industria, pues disminuyen considerablemente las pérdidas económicas que este fenómeno provoca. Como ejemplo típico de los inhibidores utilizados para minimizar la corrosión del acero en soluciones acuosas, se tienen los cromatos, los fosfatos y los silicatos. El uso de inhibidores no se limita al control de la corrosión del acero, sino que, con frecuencia,

son eficientes con el acero inoxidable y otros materiales de aleación. Los materiales de sulfuros orgánicos y amidas resultan con frecuencia eficaces para minimizar la corrosión del acero en solución ácida. La eficiencia de un inhibidor dado aumenta gradualmente con el incremento de la concentración, sin embargo los que se consideran convenientes desde el punto de vista práctico y económico se usan en cantidades de menos de 0.1 % en peso. En algunos casos, la cantidad de inhibidor que se encuentra presente en un sistema es insuficiente, esto da como resultado un ataque localizado de picaduras, y trae como consecuencia resultados más destructivos que si no se hubiera empleado el inhibidor.

1.5.1 Clasificación de inhibidores.

Existen numerosas clasificaciones de inhibidores, pero todavía no se ha logrado una completa uniformidad, probablemente debido a la complejidad del problema, relacionada con una serie de incógnitas respecto al mecanismo de acción de los inhibidores y a la interacción del sistema metal- medio corrosivo- inhibidor. Los inhibidores pueden ser clasificados de diversas formas: sobre la base del medio en el cual son utilizados, de acuerdo al campo de aplicación práctico, sobre la base de su mecanismo de acción en las superficies metálicas y otras.

Las diferentes clasificaciones que han sido consideradas, se detallan a continuación:

1. Según el medio, se dividen en: orgánico, ácido, neutro, alcalino, gaseoso.
2. Según el proceso que retardan o el modo de actuación, se dividen en: anódico, catódico y mixto.
3. Según su aplicación práctica, se dividen en: tratamiento de agua de refrigeración, decapado, industrias de petróleo, radiadores.
4. Según su carácter Iónico, se dividen en: catiónico, molecular y aniónico.
5. Según su peligrosidad, se dividen en: no peligroso y peligroso.

Generalmente, se utilizan dos clasificaciones fundamentales a nivel industrial, que son:

- Según el modo de actuación.
- Según su aplicación práctica.

1.5.2 Clasificación de los inhibidores según el modo de actuación.

De acuerdo a la forma de actuación se establece la clasificación siguiente: Anódicos, Catódicos y Mixtos, cuando su efecto cae sobre ambas semirreacciones.

Las formas fundamentales de actuación de los inhibidores son:

- Adsorción de una película delgada sobre la superficie del metal, **(Inhibidores mixtos)**.
- Formación de una capa pasivante, a veces de naturaleza desconocida y tan delgada que resulta inapreciable, **(Inhibidores anódicos)**.
- Formación, por conversión, de una capa de productos de corrosión apreciable a simple vista, **(Inhibidores anódicos)**.
- Modificación de las características corrosivas del medio por formación de precipitados protectores que lo separan del metal por eliminación o desactivación del constituyente corrosivo del mismo, **(Inhibidores catódicos)**.

La acción de los inhibidores está encaminada a interferir en algunas de las dos semireacciones de oxidación, es decir a influir sobre la cinética de las reacciones electrónicas responsables del proceso global.

A continuación, se explica cómo actúan estos inhibidores sobre la corrosión.

- **Inhibidores anódicos.**

Los inhibidores pasivantes o anódicos son los más eficaces de todos, estos desarrollan capas pasivas que detienen el proceso de corrosión. Se oponen a la reacción anódica. Se conocen como pasivantes por dar lugar a una capa pasiva. Algunos son oxidantes como cromatos, nitritos y molibdatos; otros, requieren el concurso del oxígeno disuelto en el medio como fosfatos, benzoatos, carbonatos, silicatos y boratos. Estos pasivantes y oxidantes también se llaman peligrosos porque en cantidades insuficientes, son capaces de acelerar el proceso de corrosión localizada causando picadura. Su acción se debe a la formación de una capa de óxido o de mezclas de ellos. Los aniones pasivantes por sí solos son los cromatos, nitritos y nitratos y los oxidantes que requieren la presencia del oxígeno como los fosfatos y molibdatos. Son útiles para pasivar al acero en soluciones acuosas en circuitos de refrigeración, en salmueras, en pinturas, etc. En cantidades insuficientes, aumentan el peligro de la corrosión localizada.

- **Inhibidores catódicos.**

Los inhibidores catódicos actúan sobre el proceso catódico, ya sea por aumento del sobrepotencial de desprendimiento del hidrógeno en medios ácidos como los compuestos de As, Bi y Sb o porque precipitan sobre las áreas catódicas como los carbonatos de Ca o Mg y los hidróxidos de Zn y Mg.

- **Inhibidores mixtos.**

Son inhibidores orgánicos. Su acción se debe a la adsorción sobre la superficie metálica y la película formada es sólo de pocas capas moleculares e invisibles. Es bastante general que la efectividad de los inhibidores orgánicos aumente con el número de grupos funcionales capaces de adsorberse sobre el metal, de forma que los polímeros suelen aventajar a los monómeros. Se usan aminas filmógenas, para proteger líneas de vapor de centrales eléctricas; benzotriazol, para el cobre y sus aleaciones; la urotropina para, el acero en ácido clorhídrico y la tiourea, en ácido sulfúrico.

1.5.3 Clasificación de inhibidores según su aplicación práctica.

Desde el punto de vista práctico, resulta interesante clasificar los inhibidores de acuerdo con el campo específico de su empleo. A continuación se explican algunas aplicaciones.

- **Inhibidores en fase de vapor.**

Estos son compuestos con una volatilidad tal que saturan los espacios cerrados rápidamente, pero a baja velocidad, para mantener su efecto por largo tiempo. Entre ellos, se pueden citar la morfolina, la etilendiamina, en la conservación de generadores de vapor, la ciclohexilamina y la dicitclohexilamina, empleada en la conservación en depósitos y contenedores.

- **Inhibidores de decapado.**

En los materiales metálicos, se forman capas de óxido en los procesos de oxidación en caliente y en condiciones atmosféricas. La composición y espesor de estas capas de óxidos depende de la temperatura y duración del proceso, por ejemplo, por los metales ferrosos, se pueden encontrar diferentes tipos de óxidos. Las capas de óxidos pueden eliminarse de varios modos. Uno de los procedimientos de mayor difusión es el decapado ácido, se lleva a cabo, por lo general, en HCl o en H₂SO₄.

- **Inhibidores de soluciones alcalinas.**

Los metales de carácter anfótero se atacan en medios alcalinos. Este es el caso, por ejemplo, del aluminio y en zinc. El aluminio en etapa previa al anodizado se somete a un desengrase decapado en soluciones álcalis, siendo una práctica corriente la utilización de inhibidores para disminuir el ataque provocado por el álcalis. Entre estos inhibidores, se encuentra la glucosa, gelatina, el agar-agar, dicromato de sodio y silicato sódico. En el caso del zinc, se ha comprobado la acción inhibidora de los sulfuros sódicos en soluciones alcalinas.

- **Inhibidores para soluciones de cloruros.**

Entre estas soluciones, se consideran las salmueras y el agua de mar. Las salmueras son soluciones acuosas de cloruros de elevada concentración, que a veces llegan a la saturación. Estas soluciones se emplean para la refrigeración de fluidos y fabricación de hielo y suelen ser de NaCl o CaCl₂. Por ser alto el contenido en iones de Cl⁻, estas soluciones serán muy corrosivas frente a metales con hierro, cinc y aluminio. Los inhibidores utilizados en salmueras son los que se conocen como pasivantes, es decir, anódicos. Los cromatos son los más empleados o de lo contrario se pueden usar los fosfatos.

- **Inhibidores para grasas y aceites lubricantes.**

El poder anticorrosivo de un lubricante, no significa solamente que el propio lubricante no es corrosivo, también implica que ofrece protección contra la corrosión producida por agentes ajenos, como el agua de condensación, el azufre de los motores Diesel, los productos derivados del tetraetilo de plomo de la gasolina de alto octanaje, etc.

En medios neutros, como las aguas naturales, los inhibidores que más se utilizan son los pasivadores, bloqueadores y los de película electrolítica, aunque sin dudas los que resultan más efectivos y por tanto, más utilizados en la práctica, son los **pasivadores**. Para explicar su mecanismo de acción, es necesario describir someramente, al menos el fenómeno de la pasividad de los metales.

La razón de ser del **fenómeno de la pasivación** (Tomashov, 1972) según unos autores, es consecuencia de la formación de una capa superficial que consiste en oxígeno quimiabsorbido, mientras que otros consideran que es una fina capa de óxido del metal en forma de película adherente y poco poroso. Este fenómeno no es exclusivo del hierro, sino que lo manifiestan también otra serie de metales y aleaciones tales como el cromo, níquel, aluminio, titanio,

aceros inoxidables, etc. Este fenómeno de la pasividad de muchos metales ha sido y es, sin duda, una herramienta de gran valor en la lucha contra la corrosión, por ende es necesario conocer cuándo un metal se pasiva espontáneamente en un medio dado.

Para ello, existen dos condiciones:

1. Que el potencial de equilibrio del medio oxidante sea más positivo que el potencial de Flade, lo cual es lógico, pues de lo contrario, no podría encontrarse el E_{cor} de metal en la zona pasiva. $E_{Fd} < E_{eq.ox.}$; condición necesaria pero no suficiente.
2. Que la corriente de reducción del medio oxidante en el potencial de pasivación sea mayor que la corriente crítica $I_{oxEp} > I_{cr}$. Condición necesaria y suficiente.

A continuación, se representa gráficamente el fenómeno de pasivación de los metales, donde se pueden observar las dos condiciones explicadas anteriormente:

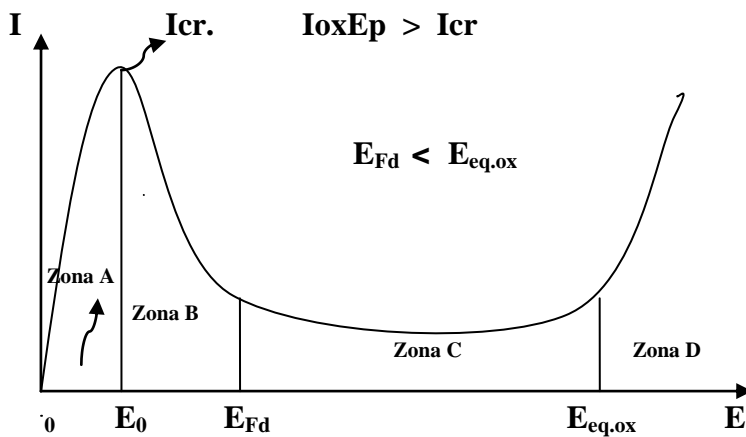


Figura 1.2 Representación gráfica del fenómeno de pasivación de los metales.

Donde:

I, Intensidad de la velocidad de corrosión.

E, Potencial de oxidación.

E_0 , Potencial inicial del metal.

E_{cor} , Potencial de corrosión del metal.

E_{fd} , Potencial de Flade.

$E_{eq.ox.}$, Potencial de equilibrio del medio oxidante.

I_{oxEp} , corriente de reducción del medio oxidante en el potencial de pasivación.

I_{cr} , corriente crítica.

En la figura 1.2, se identifican 4 zonas para lograr una mejor comprensión del gráfico que muestra el fenómeno de pasivación de los metales, las que se detallan a continuación:

Zona A; es la zona en que el metal incrementa la velocidad de corrosión. Abarca desde el punto cero hasta E_0 , en curva termina cuando aparece I_{cr} , que es el punto máximo de la velocidad de corrosión.

Zona B; abarca desde I_{cr} hasta E_0 que es el potencial de Flade, en esta zona comienza a disminuir la velocidad de corrosión con la aparición de la pasivación paulatina del metal, la cual puede aparecer de forma espontánea en algunos metales como cobre, hierro o aluminio o por la adición de algún inhibidor en el medio oxidante.

Zona C; abarca desde el potencial de Flade hasta el potencial de equilibrio del medio oxidante, en esta zona se manifiesta la pasivación del metal, para lo cual deben cumplirse las dos condiciones anteriormente expuestas.

Zona D; se localiza a la derecha del potencial de equilibrio del medio oxidante, aquí nuevamente se incrementa la velocidad de corrosión porque se rompe el equilibrio entre ambos medios: el oxidante y el oxidado y aparece la disociación del agua en el medio oxidante.

No obstante, la clasificación más importante es aquella que se basa en su mecanismo de acción, ya que el conocimiento de estos mecanismos permite al investigador determinar con bastante exactitud los resultados comparándolos con otras clasificaciones. (Marrero A, 2006).

Desde este punto de vista, los inhibidores pueden ser divididos en:

- 1. Formadores de depósitos:** que a su vez se dividen en bloqueadores y elevadores de sobrevoltaje del oxígeno
- 2. Orgánicos de absorción:** que a su vez se dividen en energéticos de película electrolítica.
- 3. Pasivadores:** que a su vez se dividen en oxidantes y alcalinizantes. Los pasivadores son generalmente agentes oxidantes, tales como el CrO_4^{2-} ; NO_2^- ; Cr^{4+} ; MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} ; nitrobenzoatos, que permiten la disminución del sobrevoltaje del oxígeno, ya que se reducen fácilmente y se pueden alcanzar grandes corrientes más rápidamente. Con esto se obliga a cumplir la segunda condición necesaria y suficiente. En todos los casos, los pasivadores facilitan la formación de la capa de óxido pasiva sobre el metal.

Cuando a un medio oxidante se agregan pasivadores o agentes oxidantes, se aumenta su concentración y esto trae como consecuencia un aumento de las corrientes catódicas lo que disminuye el sobrevoltaje o aumenta la corriente límite de difusión. Esto permite el cumplimiento de la segunda condición necesaria y suficiente. De esta forma se logra el

desplazamiento del potencial de corrosión a la zona pasiva con la consiguiente disminución de la velocidad de corrosión.

Algunos pasivadores son oxidantes fuertes que no requieren la presencia de O_2 en el medio para lograr la pasivación ($Cr_2O_7^{2-}$, Cr^{4+}). Por otra parte, en algunos casos, se han detectado compuestos del pasivador en la capa de óxido pasivo. También la absorción de cationes tensos activos facilita la acción de los pasivadores.

4. Pasivadores no oxidantes: Además de las sustancias de tipo oxidante, existen otras que no son agentes oxidantes, sino alcalinizantes y que también pueden actuar sobre los metales favoreciendo el logro de la pasivación. Tal es el caso del NaOH, los benzoatos de sodio, fosfatos de sodio, boratos de sodio, carbonatos de sodio, etc.

La hidrólisis de estas sustancias (sales de ácidos débiles y bases fuertes) da lugar a una elevación de pH del medio, lo cual facilita la formación del óxido pasivo. Con su uso se puede reducir la corrosión del hierro y sus aleaciones, así como de otros metales y aleaciones. El cambio del pH del medio altera fundamentalmente las características de la curva anódica. Las razones fundamentales de que la pasividad se favorezca con el aumento del pH son las siguientes:

- a) El potencial de Flade depende del pH y se desplaza hacia la izquierda a medida que aumenta el pH, lo cual favorece el cumplimiento de la primera condición de la pasividad.
- b) La corriente crítica (I_{cr}) disminuye con el aumento del pH, lo cual favorece el cumplimiento de la segunda condición.

Estas sustancias inhibidoras (excepto el NaOH) tienen además la propiedad de ser buffer. Esto resulta de gran utilidad, pues así pueden mantener la estabilidad del pH, no sólo en el electrolito, sino también en la superficie del metal, donde generalmente el valor del pH tiende a disminuir producto de la reacción anódica. Sin embargo, en la práctica, los inhibidores no oxidantes, a pesar de ser más baratos que los oxidantes, se utilizan en combinación con éstos, ya que cuando el pH sobrepasa los valores de 8.5, comienza la precipitación de los carbonatos de Calcio y Magnesio, y esto es muy perjudicial porque pueden traer problemas para la circulación del agua, por ejemplo.

Por tal motivo, los inhibidores no oxidantes se emplean para mantener el valor del pH de 7 y 8.5, para disminuir hasta un valor determinado la corriente anódica. El valor de pH se ajusta en dependencia de la dureza temporal que tenga el agua. Posteriormente, se añade un inhibidor de tipo oxidante para lograr la pasivación del metal. Claro que una vez adicionado el producto alcalinizante, la cantidad de oxidante requerido es menor.

Una vez conocidas las condiciones en que ocurre la corrosión, así como las causas que la provocan, es necesario entonces conocer las condiciones operacionales y las características de la materia prima que se procesa para determinar con qué elementos poder combatirla.

1.6 Inhibidores de corrosión más empleados operacionalmente.

Según el estudio bibliográfico realizado en el Reporte Técnico CIMCOOL (Inhibidores de Corrosión. Querétaro, Qro. México, 2009), se pudo constatar que los requisitos necesarios para que un inhibidor fílmico pueda proporcionar una película protectora adecuada son:

- Tener firme adherencia a la superficie metálica.
- La metalurgia del equipamiento debe ser continuo, denso y no poroso.
- Ser relativamente inerte y que pueda auto regenerarse.

Para seleccionar un inhibidor de aminas fílmicas se debe considerar:

- Estabilidad del pH: El rango de pH en el cual la película se adhiere a la superficie metálica debe mantenerse estable.
- Debe tener solubilidad en cortes ligeros.
- Debe ser capaz de prevenir la corrosión en el rango de pH que se opera.

En las unidades de proceso, se recomienda utilizar dos tipos de inhibidores, que se clasifican en: **solubles en agua y solubles en aceite**. El mecanismo de formación de la película es ligeramente diferente entre los dos, aunque ambos tipos de inhibidores son compuestos polares.

El inhibidor soluble en aceite emplea el hidrocarburo en la corriente del proceso para proporcionar una barrera protectora. La molécula del inhibidor es polar.

1.6.1 Mecanismo de reacción de los inhibidores de corrosión más utilizados operacionalmente.

Un extremo de la molécula se llama cola soluble en aceite. La función de la cola soluble en aceite es disolverse en el hidrocarburo presente en la corriente. La composición química de esta parte del inhibidor determina el hidrocarburo en el cual se disolverá dicho inhibidor. Estos inhibidores son solubles en butano y en los hidrocarburos más pesados. Los inhibidores muy solubles en hidrocarburos proporcionan generalmente mejor inhibición fílmica que los inhibidores con un nivel menor de solubilidad. En el extremo opuesto del inhibidor fílmico se encuentra la cabeza polar, que es la parte del inhibidor que es atraída por la superficie metálica. El mecanismo exacto de esta fuerza de atracción no se entiende completamente, sin embargo, lo que probablemente ocurre es que la cabeza polar forma un enlace coordinado con la superficie metálica. Esta atracción se llama adsorción. El enlace depende del pH puesto que las condiciones de alto pH rompen el enlace entre la superficie metálica y la cabeza polar. Cuando existen estas condiciones, la parte de la cabeza polar del inhibidor puede ser preferentemente atraída por el agua, en dirección opuesta a la superficie del metal. A continuación, se caracterizan los inhibidores de corrosión más utilizados operacionalmente:

1.6.2 Caracterización de los inhibidores más utilizados operacionalmente.

El uso de inhibidores trae aparejado una disminución de las pérdidas económicas tanto directas como indirectas; entre las pérdidas directas, sin dudas, la que más influye es la de costo por reemplazamiento de equipos e instalaciones y la mano de obra. Las pérdidas indirectas aparecen debido a paradas, contaminación de productos, pérdida de eficiencia, etc. Operacionalmente los inhibidores más utilizados son los de base aceite con solvente y los de base agua.

1.6.2.1 Caracterización de los inhibidores de base aceite/solvente.

Los inhibidores de corrosión de este tipo se basan en la formación de barreras protectoras para prevenir el contacto del agua con las superficies metálicas.

La barrera protectora que forman, varía entre: semi-dura, suave, transparente, aceitosa, con color, etc., con el producto específico. Los métodos de remoción para estos recubrimientos dependen del producto y pueden variar desde el uso de un limpiador o desengrasante alcalino hasta el uso de un solvente. Los recubrimientos pueden ser aplicados mediante métodos de

cepillado, inmersión y aspersion. Estos materiales se utilizan directamente del contenedor sin la necesidad de diluirlo o prepararlos para su uso.

A continuación, se muestra la Tabla N° 1.5, que hace referencia a los Inhibidores de Corrosión utilizados en el campo de base aceite/solvente, donde se puede observar sus especificaciones, lo que permite una adecuada selección.

Tabla N° 1.5 Especificaciones de inhibidores de corrosión de base aceite/solvente.

CIMCOOL® Inhibidores de corrosión de base aceite/solvente				
	CIMGUARD 10	CIMGUARD 20	CIMGUARD 25	CIMGUARD 01
Materiales	Acero, Hierro Colado, Cobre, Zinc, Aluminio y sus Aleaciones.	Acero, Hierro Colado, Cobre, Zinc, Aluminio y sus Aleaciones	Materiales Ferrosos y no Ferrosos	Materiales Ferrosos y no Ferrosos
Característica de la película (tipo de residuo, espesor y apariencia)	Aceitosa, Transparente y Delgada	Aceitosa, Transparente y Delgada	Aceitosa, Transparente y Delgada	Semi-dura, densa y de color café rojizo
Desplazamiento del Agua	Sí	Sí	Sí	Sí
Eliminación de la Huella Digital	Sí	Sí	No	No
Condiciones de Almacenaje/ Embarque apropiados	Almacenaje interno	Almacenaje interno y embarque cubierto	Almacenaje interno	Almacenaje interno o externo, embarque marino y cubierto
Tiempo de Protección (Aprox.)	Corto plazo *	Largo plazo**	Largo plazo**	Muy largo plazo***
Métodos de Aplicación	Inmersión, Cepillado, Aspersion, etc.	Inmersión, Cepillado, Aspersion, etc.	Inmersión, Cepillado, Aspersion, etc.	Aspersion o Cepillado
Métodos de Remoción para Operaciones Subsecuentes	Solventes, Limpiadores o Desengrasantes Alcalinos	Solventes, Limpiadores o Desengrasantes Alcalinos	Solventes, Limpiadores o Desengrasantes Alcalinos	Solventes, Limpiadores o Desengrasantes Alcalinos
Concentración Normal de Uso	Sin diluir Sin diluir	Sin diluir	Sin diluir	Sin diluir
La protección contra la corrosión a Corto Plazo se define normalmente como la protección hasta por varias semanas. *La protección contra la corrosión a Largo Plazo se define normalmente como la protección por varios meses hasta un año. **La protección a Muy Largo Plazo normalmente se define como la protección hasta por varios años.				

Milacron Mexicana Sales, S.A. de C.V. | División CIMCOOL® | Querétaro, Qro. México

1.6.2.2 Caracterización de los inhibidores de base agua.

Los inhibidores de corrosión de base agua funcionan modificando las características de las superficies del metal para disminuir su susceptibilidad a la formación de la oxidación y la corrosión. La Tabla N. 1.4 hace referencia a los Inhibidores de Corrosión de este tipo.

Tabla N° 1.4 Especificaciones de inhibidores de corrosión de base agua.

CIMCOOL® Inhibidores de Corrosión de Base Agua			
	CIMGUARD 10	CIMGUARD 20	CIMGUARD 01
Materiales	Acero, Hierro Colado, Cobre, Zinc, Aluminio y sus Aleaciones.	Acero, Hierro Colado, Cobre, Zinc, Aluminio y sus Aleaciones	Materiales Ferrosos y no Ferrosos
Características de la película (tipo de residuo, espesor y apariencia)	Aceitosa, Transparente y Delgada	Aceitosa, Transparente y Delgada	Semi-dura, densa y de color café rojizo
Desplazamiento del Agua	Sí	Sí	Sí
Eliminación de la Huella Digital	Sí	Sí	No
Condiciones de Almacenaje/ Embarque apropiados	Almacenaje interno	Almacenaje interno y embarque cubierto	Almacenaje interno o externo, embarque marino y cubierto
Tiempo de Protección (Aprox.)	Corto plazo *	Largo plazo**	Muy largo plazo***
Métodos de Aplicación	Inmersión, Cepillado, Aspersión, etc.	Inmersión, Cepillado, Aspersión, etc.	Aspersión o Cepillado
Métodos de Remoción para Operaciones Subsecuentes	Solventes, Limpiadores o Desengrasantes Alcalinos	Solventes, Limpiadores o Desengrasantes Alcalinos	Solventes, Limpiadores o Desengrasantes Alcalinos

Milacron Mexicana Sales, S.A. de C.V. | División CIMCOOL® | Querétaro, Qro. México

Las dos tablas anteriores, muestran que existen estudios que permiten realizar una adecuada selección para el empleo de los inhibidores de corrosión y así minimizar las pérdidas económicas.

Algunos estudiosos en la materia afirman que el segundo tipo de ataque corrosivo más importante, después de la temperatura, que ocurre en las refinerías y plantas petroquímicas, es en presencia del agua. La corrosión en la fase acuosa es con frecuencia más severa que los

procesos corrosivos que tienen lugar a altas temperaturas. El agua es un factor del medio ambiente que influye directamente en la velocidad de la corrosión de los procesos. Lipesa, (Lipesa, 2009), recomienda la aplicación de neutralizantes para el control de la acidez del agua en estos sistemas.

Actualmente, en el mundo, los productos y tecnologías están fundamentalmente dirigidos al control de la corrosión en la fase acuosa. También se emplean inhibidores formadores de película que proporcionan una barrera protectora que evita el contacto del agua y de los elementos corrosivos del agua de las superficies metálicas. De ahí, que los programas de control de corrosión en los procesos estén referidos al control de la corrosión en la fase acuosa, con el empleo de inhibidores de corrosión, formadores de película (Aminas Polares Orgánicas) que proporcionan una barrera protectora y evitan el contacto del agua con las superficies metálicas. Normalmente, se venden concentrados que requieren ser diluidos con agua, lo que disminuye su costo en comparación con la mayoría de los productos de base aceite/solvente. Los inhibidores de corrosión de base agua generalmente tienen características muy deseables. Las películas fílmicas formadas son delgadas y son transparentes cuando se secan. Los métodos de aplicación para estos recubrimientos incluyen aspersion, cepillado o inmersión. Muy pocas veces se requiere remover las películas antes de las operaciones subsecuentes, pero si la remoción es necesaria, esto se hace fácilmente con limpiadores suaves de base agua.

1.7 Importancia del control de la corrosión y su evaluación económica.

El deterioro de los materiales por corrosión significa cifras cuantiosas para la gran mayoría de los países. La obtención de metales y aleaciones en general, significan gastar recursos minerales y energéticos no renovables, aumentando el costo de obtención a medida que las minas se agotan o la energía se encarece, (Colectivo de autores, 1987)

La evaluación económica o valorización de las pérdidas económicas (Marcilla, 2001) tanto directas como indirectas que originan los procesos de corrosión es compleja aún dentro de un mismo tipo de industria, pero de gran importancia por lo que representa no atenderla a tiempo en un proceso. A continuación, se muestran los tipos de costos principales (Backer, M.,

Jacobsen, L., Ramírez, D.N., 1998) que se deben considerar en la evaluación económica de un proceso y las consecuencias que trae consigo no accionar a tiempo contra la corrosión.

Estos se pueden enumerar del siguiente modo (Cashin, J.A y Polimeni, R.S. , 1993.):

Costos directos: este conlleva al reemplazo o reposición de maquinarias o equipos corroídos y al mantenimiento preventivo.

Costos indirectos: este conlleva al sobrediseño de espesor por corrosión para obtener una vida útil aceptable, a la paralización de plantas por deterioro de la corrosión y a la pérdida de la eficiencia; porque los productos de la corrosión y el sobrediseño por espesor, disminuyen la velocidad de transferencia de calor en los intercambiadores, por ejemplo. Además, provoca la contaminación de los productos y pérdidas en equipos adyacentes que fallan por corrosión.

Costos sociales: este representa las fallas en equipos que pueden causar explosiones, escapes de productos tóxicos, incendios, etc. Originan accidentes fatales o afectan la salud, por los escape de los equipos corroídos. Los materiales corroídos presentan generalmente aspectos desagradables a la vista y también influyen en el ambiente de trabajo.

1.7.1 Evaluación económica.

Para la evaluación económica se introducen los datos en una hoja cálculo de **EXCEL**, y se utiliza un software estadístico (Murray Turoff and Harold A. Linstone, 2002) que facilite el arribo a conclusiones respecto al resultado económico obtenido y la interpretación del análisis estadístico (Viciado, 1996). Además se identifica la propuesta del inhibidor que se empleará y los próximos pasos a dar para concretar el estudio (Sampieri, H. R y Colectivo de Autores., 1998), (Cerezal M. J, y Fiallo R. J, 2002), (de Armas R. N y Colectivo de autores, 2005).

Se analizará además, algunos elementos de estadística descriptiva que permitirán conocer cuan agrupados están los valores de los datos que ha tomado la variable pH, respecto a un valor tomado como "promedio".

Con los datos obtenidos, procesados y con el análisis adecuado se elaborarán las conclusiones que respondan al problema planteado y así probar la hipótesis propuesta.

De la revisión bibliográfica realizada en este estudio, se llega a las siguientes conclusiones:

Conclusiones derivadas del análisis bibliográfico.

1. Las sales presentes en el crudo, son la causa principal de los problemas de la corrosión, que aparece en el sistema de tope de las torres de destilación de la fábrica objeto de estudio. El proceso de desalado de los crudos minimiza el fenómeno de corrosión y con ello las pérdidas económicas que este fenómeno provoca, un pobre desalado incrementa en gran medida el costo del control de la corrosión en el tope.
2. Las zonas preferenciales de corrosión se localizan donde el agua comienza a condensar.
3. Con el aumento de temperatura, la velocidad de corrosión aumenta, porque el proceso de oxidación de los metales ocurre mucho más rápido, al provocar un aumento de la cantidad de agua absorbida por los hidrocarburos líquidos y las corrientes de la fase vapor. Por tal motivo, el mejor medio para controlar la corrosión a altas temperaturas es seleccionar correctamente la metalurgia del sistema.
4. La solución del problema que se plantea, está en el análisis estadístico al comportamiento de los pH en los sistemas de topes de las torres de destilación atmosférica de la fábrica objeto de estudio, a partir del análisis de los resultados del laboratorio a las aguas sulfhídricas de los tambores de tope D-103 y D-104.
5. El estudio bibliográfico corroboró que, es recomendable utilizar los inhibidores **solubles en aceite**, pues ellos presentan el mejor resultado para proteger los sistemas de tope, ya que son los formadores de película que proporcionan una barrera protectora y evitan el contacto del agua y de los elementos corrosivos de ésta con las superficies metálicas.

CAPÍTULO II: DISEÑO METODOLÓGICO

En este capítulo, se presenta el caso de estudio, se fundamenta la metodología que se va a seguir para el análisis estadístico de los datos recopilados, que explican el comportamiento del pH según los resultados del laboratorio. Además, se presenta la evaluación técnica y económica del inhibidor propuesto.

2.1 Caracterización del proceso tecnológico de la Sección 100, en la refinería objeto de estudio.

Método: A través del método descriptivo, se caracteriza el proceso de destilación atmosférica de la fábrica objeto de estudio, para comprender los factores que provocan el fenómeno de la corrosión en los sistemas de topes de la misma.

Soporte bibliográfico: Se utiliza el análisis bibliográfico desarrollado en el primer capítulo y el Reglamento Tecnológico de la Sección 100, que constituye el manual de operaciones del proceso tecnológico, el cual está vigente y debidamente respaldado por el Sistema de Calidad de la fábrica objeto de estudio, con el objetivo de explicar el proceso que tiene lugar en ambas torres para comprender cómo llegan al tope los ácidos responsables del fenómeno de corrosión en ellas. El Anexo 1.1, es el esquema tecnológico que soporta este epígrafe y la figura 2.1 de éste capítulo, es la representación parcial del mismo, que comprende el proceso tecnológico del presente estudio.

Tamaño de la muestra: abarca el sistema de tope de las dos torres T-101 y T-102, por existir en ambas, similitud en los comportamientos del pH y en el grado de corrosión. Además, se persigue proteger el proceso aguas abajo del sistema

2.1.1 Proceso tecnológico de la Sección 100, en la refinería objeto de estudio.

Del capítulo anterior se conoce que la refinería “Camilo Cienfuegos” está diseñada para procesar 57.048 BPD de crudo Mesa 30 y 7.952 BPD de crudo Merey 16, lo que representa un total de 65000 BPD y que el proceso se efectúa por medio de métodos físico-químico. Entre los químicos están la desalación y deshidratación y entre los físicos, la rectificación y el intercambio de calor. El proceso ocurre en la planta de destilación atmosférica o Sección 100.

La Sección 100 es la unidad de destilación de la refinería objeto de estudio y está destinada al procesamiento del petróleo no estable tipo Romashkino. Como resultado del proceso tecnológico, se obtienen fracciones, algunas de las cuales después de mezclarlas constituyen la alimentación para otras secciones de la Planta Combinada o los componentes al mezclar los productos terminados. El proceso se verifica en dos etapas:

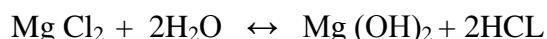
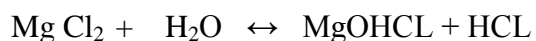
- La desalación eléctrica.
- La destilación atmosférica.

A continuación, se explica brevemente las dos etapas en que se verifica el proceso:

2.1.2 Desalación eléctrica del crudo.

En esta etapa, se persigue evitar la corrosión en el ámbito de la planta de destilación por la formación de cloruro de hidrógeno, debido a la hidrólisis a altas temperaturas de los cloruros de sales divalentes. Además, evitar el envenenamiento de catalizadores en procesos de reformación catalítica y los taponamientos de los tubos en los hornos.

Al calentar el petróleo en el cual existen pequeñas trazas de agua, tiene lugar la hidrólisis intensa de cloruros con el desprendimiento del agente fuerte de corrosión del cloruro de hidrogeno, como se muestra en las siguientes reacciones:



Al aumentar la temperatura la velocidad de hidrólisis del cloruro, aumenta considerablemente. De los cloruros contenidos en el petróleo, el que se hidroliza más fácilmente es el cloruro de magnesio, luego sigue el cloruro de calcio y el cloruro de sodio se hidroliza con más dificultad en comparación con los restantes.

El agua contenida en el petróleo con sales disueltas en ella, esencialmente con cloruros, no solamente constituye una impureza, sino que provoca una fuerte corrosión en los equipos del proceso y empeora la calidad de los combustibles que son inyectado para los procesos catalíticos. (Reglamento Tecnológico Sección 100, 1985)

Para evitar la corrosión de cloruro de hidrógeno de los aparatos de la Sección 100 se prevé el suministro de la solución al 1 % de álcali, y de la solución al 2 % neutralizante VAPEN 220

PE al petróleo desalado y de la solución al 2 % del inhibidor de corrosión a las líneas de reflujo de tope y a las líneas de tope de las columnas de la unidad. En el Anexo5, se presentan los aditivos químicos que se emplean en el proceso, objeto de estudio.

El crudo proveniente de la **estación de bombeo de crudo** es descargado hacia el primer banco de intercambiadores. A la succión de la bomba de carga a la planta, se inyecta una solución al 2 % de desemulsionante VAPEN DEMUL 45, proveniente del bloque de reactivos químicos, con la finalidad de ayudar la destrucción rápida y completa de la emulsión formada mediante la disminución de la tensión superficial de las gotas de agua a través de un campo eléctrico y lograr la desalación del crudo en el proceso. La función de un desemulsificante o desemulsionante, es facilitar el rompimiento de la emulsión crudo-agua en el desalador, aumentando el rendimiento del equipo en la eliminación de las sales y el agua (deshidratado).

Al usar VAPEN DEMUL 45, se obtienen los siguientes beneficios:

1. Mejora la calidad del combustible al separar el agua y las sales.
2. Disminuye la espuma y la adsorción de aire en los procesos de transporte y proceso de petróleo.

Este tren de intercambiadores cuenta con dos ramales en paralelo conformado, cada uno, por cuatro intercambiadores en serie. Cada ramal se calienta sucesivamente, en un banco de intercambiadores con reflujo recirculantes de la torre T-102 y Fuel-Oíl. Finalmente, ambos ramales se unen para llevar el crudo precalentado a una temperatura de 100-120 °C y a una presión de 25,5 kgf/cm², al sistema de desalación eléctrica. El sistema de desalación eléctrica cuenta con dos etapas de desalación y un sistema de lavado con agua. Tiene como objetivo extraer las sales contenidas en el crudo. Para ello, el petróleo se mezcla con el agua dulce en los mezcladores y la emulsión formada entre el agua y el petróleo se destruye y se dispersa en un campo eléctrico de los electrodeshidratadores. La destrucción más rápida y completa de las emulsiones de petróleo se alcanza al calentarlo hasta 120 °C y presión de 11.5 kgf/cm². con la adición del desemulsionante VAPEN DEMUL 45 en una solución al 2 %. El enfriamiento del agua se efectúa en el enfriador de aire hasta 55 °C y luego en el enfriador de agua hasta 40 °C y el petróleo desalado y deshidratado va a la destilación atmosférica.

La primera etapa, cuenta con dos electrodeshidratadores, los cuales trabajan en paralelo. La alimentación a los mismos es a través de eyectores en donde se mezcla el crudo con agua proveniente del sistema de lavado.

La salida de ambos electrodeshidratadores se une. Esta es la alimentación de la segunda etapa de desalación. La operación de los electrodeshidratadores de la segunda etapa es similar a la de la primera: también se inyecta una solución al 2 % de desemulsionante VAPEN DEMUL 45, La alimentación se realiza a través de los eyectores, mezclando en estos el crudo con agua fresca proveniente del tambor abastecido del agua recirculante del primer sistema de enfriamiento.

En general, para garantizar la extracción de las sales, el petróleo se mezcla con el agua dulce en los eyectores y la emulsión formada entre el agua y el petróleo se destruye y se dispersa en un campo eléctrico de los electrodeshidratadores.

El crudo desalado se extrae por un nivel superior de los electrodeshidratadores, y pasa al segundo banco de intercambiadores para alcanzar una temperatura de 203 °C y pasar a la torre desgasolinadora T-10; mientras que por la parte inferior, se drena el agua que contiene las sales, y pasa al tambor de solución salina D-109. Cuando esta agua no se reutiliza en la primera etapa, se descarga en la línea de entrada del enfriador E-120. En este enfriador E-120, se mezcla la solución salina del D-109 con las aguas sulfhídricas provenientes de los tambores de reflujo de los toques de la torre T-101 (D-103), de la torre T-102 (D-104) y de la torre T-104 (D-106), donde se enfría la mezcla y se envía a la planta de tratamiento de residuales (PTR).

2.1.3 Destilación atmosférica del crudo.

La destilación del petróleo se efectúa por un esquema de dos torres. La gasolina no estable que se obtiene como resultado de la destilación atmosférica fluye a la torre estabilizadora donde por la parte superior, se extrae la fracción PIE 70 °C y por el fondo, la gasolina estable 70-120 °C. Producto de la destilación atmosférica, en esta torre se extraen los siguientes cortes laterales:

- Fracción: 120-180 °C,
- Fracción: 180-230 °C,
- Fracción: 230-270 °C,
- Fracción: 270-350 °C

Los primeros tres chorros se dirigen a cada una de las torres de despojamiento con el fin de despojar las fracciones ligeras. Cada una de las secciones de la torre compleja tiene una carga distinta de vapor, de líquido y de números de reflujo. Al tope de la torre compleja se inyecta el reflujo profundo. Esta torre tiene tres reflujo circulantes. Mediante el aprovechamiento de sus calores, se mejoran los índices energéticos del proceso. Mezclando las fracciones, se obtiene el inyectado para los procesos secundarios de la Planta Combinada. (Reglamento Tecnológico Sección 100, 1985). La fracción 70-180 °C es el inyectado de la sección 200. (Reformación catalítica)

- La fracción 120-230 °C es el inyectado de la sección 300-2PT. (Hidrofinación)
- La fracción 120-270 °C es el inyectado de la sección 300-2KO.
- La fracción 180-350 °C es el inyectado de la sección 300-1.
- La fracción no estable PIE 70 °C va a la sección 400. (Fraccionamiento de gases)

El residuo atmosférico (fracción > 350 °C) extraído del fondo de la torre de destilación atmosférica va a los tanques intermedios de almacenaje para mezclas con el fin de obtener un producto terminado.

2.1.4 Descripción de las columnas de destilación T-101 y T-102.

A continuación se presentará una breve explicación que incluye el proceso desde la torre desgasolinadora o T-101 hasta la torre de destilación atmosférica o T-102. Puesto que en ellas se centra el estudio, el autor no considera necesario tener en cuenta el resto del proceso en la explicación.

La Unidad de destilación atmosférica de la Refinería “Camilo Cienfuegos” cuenta con cuatro torres:

- Torre desgasolinadora o T-101.
- Torre de destilación atmosférica o T-102.
- Torre despojadora o T-103, compuesta por 3 secciones despojadoras.
- Torre estabilizadora o T-104.

2.1.5 Torre desgasolinadora o T-101.

Esta torre cuenta con 19 platos, se alimenta por varias entradas comprendidas entre los platos 6 y 9. El crudo desalado es calentado hasta la temperatura de inyección a la torre desgasolinadora o T-101. En el segundo banco de intercambiadores, donde el flujo principal se divide en dos ramales en paralelo, conformado cada uno por cuatro intercambiadores en serie. En esta etapa, el crudo alcanza una temperatura de 203 °C al intercambiar en una primera etapa con la fracción 270-350 °C y en una segunda etapa con crudo reducido proveniente de ambas corrientes de la columna de destilación atmosférica T-102.

En la tabla siguiente, se muestran los parámetros operacionales de la torre desgasolinadora T-101.

Tabla 2.1 Parámetros operacionales de la torre desgasolinadora T-101.

Cantidad de platos	19			
	Entrada	Tope	Fondo	En la torre
Temperatura (°C)	225	113	259	
Presión (kgf/cm ²)	4	4.5	4.8	3.9

En la línea de alimentación del segundo banco de intercambiadores, se inyecta una solución al 2 % del inhibidor de corrosión, proveniente del bloque de reactivos químicos y finalmente el flujo de 423,65 m³/h de crudo calentado, desalado y deshidratado a una temperatura de 203 °C y una presión de 6,1 kgf/cm², entra a la torre desgasolinadora T-101. Por la línea de alimentación hacia la torre, se inyecta, según el reporte del laboratorio una solución neutralizante de álcali al 1 %, proveniente del bloque de reactivos químicos, en caso de ser requerido por la acidez contenida en el crudo de inyectado.

El reflujo es retornado desde el tambor D-103 al tope de la torre desgasolinadora T-101 en una relación tal, que el flujo del reflujo sea capaz de mantener estable y en los niveles deseados la temperatura en esta sección de la torre. El exceso de reflujo va a los enfriadores y se almacena en el tambor D-105, que es el tambor de inyectado de la torre estabilizadora T-104. En el tambor de reflujo D-103, se hacen extracciones de agua sulfhídrica que es enfriada y va hacia la planta de tratamiento de residuales. Estas aguas son analizadas por el laboratorio para conocer el comportamiento de las sales de hierro y el pH sobre la metalurgia, en este caso el hierro.

Según su comportamiento, se deduce si el hierro, bajo estas condiciones operacionales se corroe o se pasiva.

Fondo de la torre desgasolinadora T-101: Desde el fondo de la torre desgasolinadora T-101, sale crudo desgasolinado con una temperatura de 301 °C y una presión de 5,5 kgf/cm². Una parte pasa a través de un horno para reinyectarlo por dos corrientes en forma de chorro caliente a la torre desgasolinadora T-101, por debajo del plato 1, con el objetivo de mantener la temperatura de trabajo de la columna. El exceso de fondo alimenta a la columna de destilación atmosférica, luego de pasar por un horno que cuenta con tres cámaras para garantizar la temperatura adecuada del inyector.

2.1.6 Torre de destilación atmosférica o T-102.

En la línea de salida del tope y en la línea de reflujo de la torre de destilación atmosférica T-102, se inyecta al 2 % el inhibidor de corrosión, procedente del bloque de reactivos. Por la línea 103/3, El petróleo desgasolinado (fondo de T-101) proveniente del horno F-101/T-102 es alimentado por dos líneas a una temperatura de 354 °C y una presión de 6,2 kgf/cm² a la torre de destilación atmosférica T-102, por el plato 6.

Tope de la torre de destilación atmosférica T-102: Por el tope de la torre de destilación atmosférica, sale la fracción pie 120 °C hacia enfriadores de aire a una temperatura de 114 °C y a una presión de 0,7 a 1.0 kgf/cm². Esta fracción se enfría hasta una temperatura 55 °C y va al tambor D-104 de reflujo del tope de destilación atmosférica T-102. Desde el tambor D-104 de reflujo, el producto va a un enfriador por aire y de allí pasa a un enfriador por agua. El reflujo retorna desde el tambor D-104 al tope de la torre de destilación atmosférica T-102 en una relación tal, que el flujo del reflujo sea capaz de mantener estable y en los niveles deseados la temperatura en esta sección de la torre. En este tambor de reflujo D-104 se extrae agua sulfhídrica que es enfriada en el enfriador E-120 y va hacia la planta de tratamiento de residuales.

A continuación, se muestra el esquema tecnológico parcial, que incluye sólo el proceso de las dos torres objeto de este estudio.

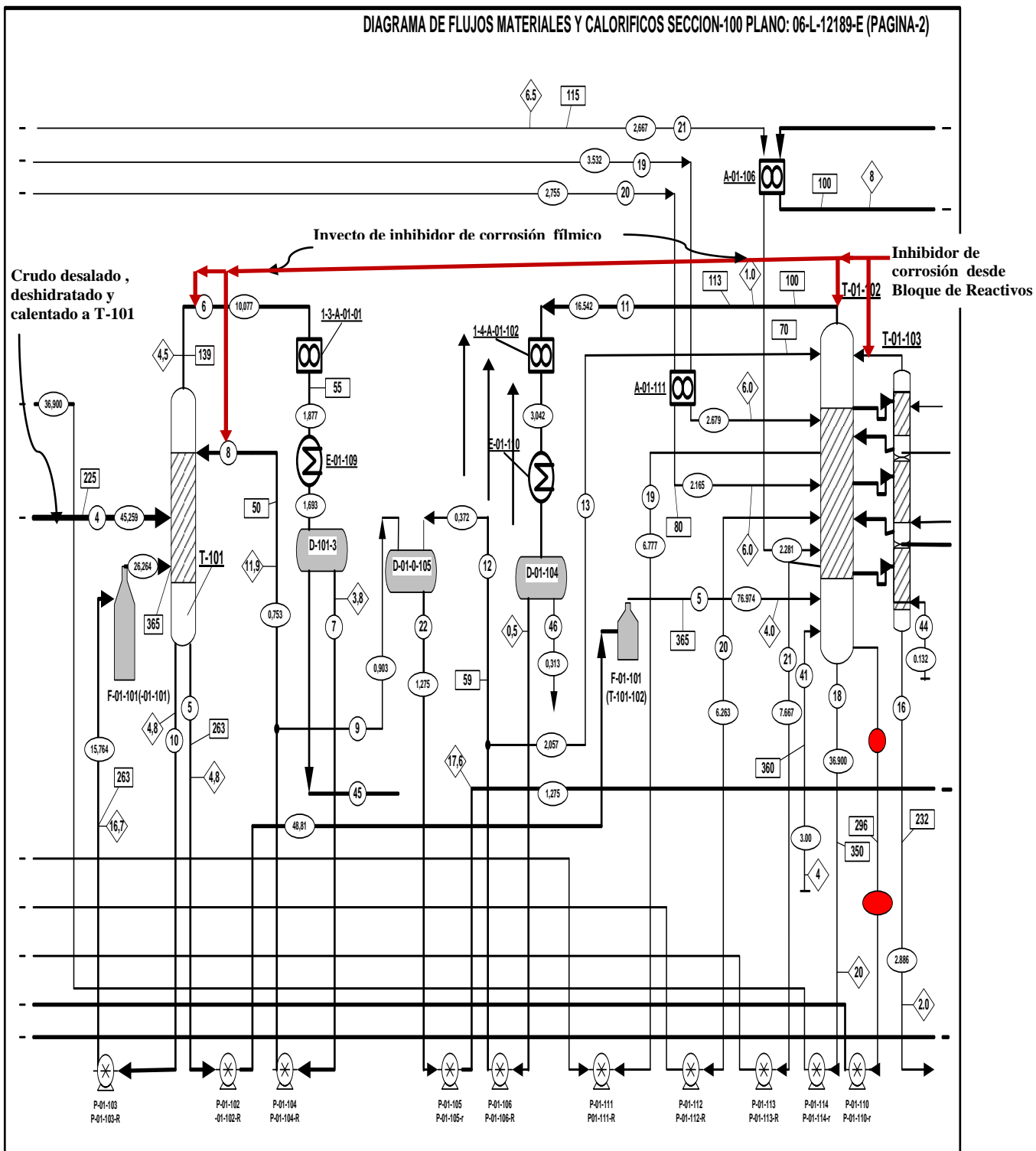


Fig. 2.1 Diagrama de flujos T-101 y T-102 de Sección-100.
Tomado de Plano 06-12189-E (Página-2)

En la tabla siguiente, se muestran los parámetros operacionales de la torre de destilación atmosférica T-102.

Tabla 2.2 Parámetros operacionales de la torre de destilación atmosférica o T-102.

Cantidad de platos	57			
	Entrada	Tope	Fondo	En la torre
Temperatura, (°C)	350	107	331	
Presión, (kgf/cm²)	6.2	0.75	1.7	0.7

Estas aguas son analizadas por el laboratorio para conocer el comportamiento de las sales de hierro, y del pH sobre la metalurgia, en este caso, el cobre. Según su comportamiento, se aprecia si el cobre bajo estas condiciones operacionales, se corroe o se pasiva.

El exceso de reflujo va a los enfriadores y luego, va al tambor D-105, que es el tambor de inyectos de la torre estabilizadora T-104. En este tambor de inyectos, se recolectan los excesos de gas del D-103 y del D-104, además de los excesos de reflujo de los tambores D-103 y D-104. Esta mezcla de gases y reflujos de los tambores de reflujo de la torres T-101 y T-102 se conoce como fracción 70-120 °C y es inestable. La temperatura de entrada a la T-104 es de 50 °C y la presión, de 3,0 kgf/cm².

Fracciones laterales de la torre de destilación atmosférica T-102: De la torre de destilación atmosférica T-102, se extraen cuatro cortes laterales:

- 1. La Fracción 120-180 °C** se extrae por los platos 45 y 47 y va a la parte superior de la primera sección de la torre despojadora T-103, que cuenta con 6 platos, a una temperatura 134 °C y una presión de 1.7 kgf/cm². Para despojar las fracciones ligeras en la torre despojadora T-103, se le suministra vapor de agua sobrecalentado próximo al fondo del despojador. La fracción ligera y los vapores de agua que salen del tope de la despojadora entran a la torre de destilación atmosférica T-102 por el plato 48, a una temperatura de 132 °C. La fracción de fondo es bombeada hacia un enfriador por aire y posteriormente, pasa a un intercambiador por agua para finalmente llegar al nudo de mezcla.

2. **La Fracción 180-230 °C** se extrae de los platos 34 y 36 y va a la parte superior de la segunda sección de la torre despojadora T-103, que cuenta con 6 platos, a una temperatura 195 °C y una presión de 1.7 kgf/cm². Para despojar las fracciones ligeras, se suministra vapor de agua sobrecalentado. La fracción ligera y los vapores de agua salen del tope de la despojadora T-103 y entran a la torre de destilación atmosférica T-102. Por el fondo, se bombea la fracción hacia un enfriador por aire para finalmente llegar al nudo de mezcla.
3. **La Fracción 230-270 °C** se extrae de los platos 22 al 24 y va a la parte superior de la tercera sección de la torre despojadora T-103, que cuenta con 5 platos, a una temperatura 252 °C y una presión de 1.8 kgf/cm². Para despojar las fracciones ligeras, se suministra vapor de agua sobrecalentado. La fracción ligera y los vapores de agua salen del tope de la despojadora y entran a la torre de destilación atmosférica T-102. Por el fondo, se bombea la fracción hacia un intercambiador, luego, va a los enfriadores para disminuir la temperatura con valores próximos a la ambiente antes de ir al nudo de mezcla.
4. **La Fracción 270-350 °C** se extrae de los platos 12 al 14. Este corte se divide en dos ramales y va al segundo banco de intercambiadores para ceder calor al crudo desalado, a una temperatura de 313 °C y una presión de 1,8 kgf/cm². Los dos ramales van al segundo banco de intercambiadores para ceder calor al crudo desalado. Después de ceder calor, el flujo de la fracción se enfría en los enfriadores por aire A-107 y A-109 y van al nudo mezcla de la Sección 100.

Reflujos recirculantes de la torre de destilación atmosférica T-102: De la torre de destilación atmosférica T-102, se extraen tres reflujos recirculantes, los que son aprovechados para ceder calor en el primer banco de intercambiadores y así precalentar el crudo, antes de su desalación.

- **El primer reflujo recirculante** se extrae por el plato 43 y es succionado por la bomba P-111/R, con una temperatura de 169 °C y una presión de 1,7 kgf/cm². La descarga va al intercambiador 2-E-101 y posteriormente, pasa al intercambiador 1-E-101.

Luego, el reflujo pasa a dos secciones del enfriador A-111, para entonces entrar a la torre T-102 por el plato 45 con una temperatura de 70 °C. De acuerdo a la temperatura que trae esta fracción, podrá pasar o no por el enfriador por aire A-111.

- **El segundo reflujo recirculante** se extrae por el plato 32 y es succionado por la bomba P-112/R, con una temperatura de 216 °C y una presión de 1,8 kgf/cm². La descarga de la misma va al intercambiador 2-E-102 y posteriormente, va al intercambiador 1-E-102. Luego, va a una sección del enfriador A-111, para entonces entrar a la torre T-102 por el plato 35, con una temperatura de 70 °C.
- **El tercer reflujo recirculante** se extrae por el plato 21 y es succionado por la bomba P-113/R, con una temperatura de 290 °C y una presión de 1,8 kgf/cm². La descarga de la misma va al intercambiador 2-E-103 y posteriormente, va al intercambiador 1-E-103. Luego va a una sección del enfriador A-106, para entonces entrar a la torre T-102 en el plato 22, con una temperatura de 100 °C.

Fondo de la torre de destilación atmosférica T-102: Del fondo de la torre de destilación atmosférica T-102, se extrae el crudo reducido (fuel), que cede calor en el segundo banco de intercambio al inyector de la torre de destilación atmosférica T-101. Después, se dirige al primer banco de intercambiadores para ceder calor en contracorriente al crudo que se precalienta. Luego, el crudo reducido sale hacia los enfriadores por aire, de estos, enfriadores sale al patio de tanques del Título 29.

La torre despojadora T-103 cuenta con tres secciones, a las cuales llegan las fracciones desde la torre de destilación atmosférica T-102.

- **La Fracción 120-180 °C** entra en la parte superior del primer despojador a una temperatura de 134 °C. Para despojar las fracciones ligeras, se le suministra, vapor de agua sobrecalentado. La fracción ligera y los vapores de agua que salen del tope de la despojadora entran a la Torre T-102 en el plato 48, a una temperatura de 132 °C. Por el fondo, la bomba P-107/R bombea la fracción a una temperatura de 119 °C hacia el enfriador por aire A-104 y posteriormente, pasa al intercambiador por agua E-112, para finalmente llegar al nudo de mezcla.

- **La Fracción 180-230 °C** entra en la parte superior del segundo despojador a una temperatura de 195 °C. Para despojar las fracciones ligeras, se le suministra, vapor de agua sobrecalentado. La fracción ligera y los vapores de agua salen del tope de la despojadora y entran a la torre T-102 en el plato 37, a una temperatura de 193 °C. Por el fondo, la bomba P-108/R bombea la fracción a una temperatura de 182 °C hacia el enfriador por aire A-105, para finalmente llegar al nudo de mezcla.
- **La Fracción 230-270 °C** entra en la parte superior del tercer despojador a una temperatura de 252 °C. Para despojar las fracciones ligeras, se le suministra vapor de agua sobrecalentado. La fracción ligera y los vapores de agua salen del tope (Línea 111/2) de la despojadora y entran a la torre T-102 en el plato 25, a una temperatura de 248 °C. Por el fondo, la bomba P-109/R bombea la fracción a una temperatura de 239 °C hacia el intercambiador E-108, (Fracción 230-270 °C por tubos/ Pie 120 °C por carcaza), donde dicha fracción se enfría hasta 172 °C. El flujo de esta fracción a la salida de este intercambiador, se enfría en dos partes. Una de ellas, va a dos secciones del enfriador por aire A-106 y la otra va a dos secciones del enfriador por aire A-109. A la salida de estos dos enfriadores la fracción se une para ir al nudo de mezcla.

A continuación se explica brevemente da una la torre estabilizadora T-104, para conocer hasta dónde llegan los excesos de reflujos de los topes de la fábrica objeto de estudio.

La torre estabilizadora T-104: es alimentada con el exceso de gas y reflujo de tope de las torres T-101 y T-102, los cuales forman la fracción 70-120 °C inestable. La temperatura de entrada es de 50 °C y la presión, de 3,0 kgf/cm². Esta fracción inestable o inyector de la T-104, se recolecta en un tambor alimentador D-105 para su posterior precalentamiento en los intercambiadores E-108, antes de ser inyectado. En el E-108, la fracción 70-120 °C inestable va por la carcaza y la fracción 230- 270 °C, por los tubos. El inyector entra a la Torre Estabilizadora T-104 por los platos 25, 27 y 31 a una temperatura de 179 °C y una presión de 22,3 kgf/cm². Por el fondo, del tambor alimentador descarga el agua sulfúrica hacia la planta de tratamiento de residuales luego de ser enfriada en el E-120 y por el tope, los gases son enviados al cabezal de gas combustible para la combustión de los hornos.

Una vez descrito el flujo de las primeras etapas del proceso de refinación, se expone cómo se comporta el pH de los topes de las torres objeto de estudio.

2.2 Análisis de la influencia del pH en el sistema de tope de las torres de destilación atmosférica.

Método: A través del método de observación en la metalurgia de los topes y de los resultados de los análisis reportados por el laboratorio, se determina la existencia del problema de este estudio.

Recopilación de datos: Se recopilan los resultados de los análisis de laboratorio que se realizan a cada tambor de reflujo de las torres. Estos almacenan las aguas sulfhídricas provenientes de los topes y constituyen el reflujo de cada torre. A la torre T-101, le corresponde el tambor D-103 y a la torre T-102, le corresponde el tambor D-104.

Se recopilan los datos de diseño y de operación de todos los equipos que se encuentran involucrados en el proceso, se recopilan además, muestras de la metalurgia del sistema de tope para realizar un estudio gravimétrico de las mismas y determinar así, el comportamiento del inhibidor propuesto, y del inhibidor que se utiliza en los momentos de decidir este estudio. Los resultados, se plasman en tablas y se grafican, para llegar a conclusiones sobre el comportamiento del pH de las dos torres principales de la planta de destilación atmosférica y sobre el comportamiento de ambos inhibidores: el que se añade al proceso en el momento de este estudio y el propuesto y así revalidar la hipótesis planteada. El autor de este estudio, para una mejor comprensión, representa en la figura. 2.1 las líneas de este aditivo en color rojo.

Procesamiento y análisis de la información: El objetivo de la etapa es analizar toda la información recopilada, de manera tal, que se pueda detectar el comportamiento del pH en los topes de las torres. En esta metodología, el autor del estudio propone utilizar técnicas de cálculo estadísticas, para demostrar que la muestra es representativa y que puede ser utilizada.

El tamaño de la muestra abarca el sistema de tope de las dos torres T-101 y T-102, por la similitud existente entre las demás y por ser en ellas, donde llegan primero los agentes corrosivos con mayor agresividad, además, por la similitud en los comportamientos del pH y en el grado de corrosión y se persigue proteger el proceso aguas abajo del sistema. Como soporte bibliográfico, se utilizan los reportes del análisis bibliográfico del primer capítulo, con el objetivo de llegar a conclusiones y recomendaciones con los resultados esperados.

A continuación, se explica lo referente a la influencia del pH en las torres y cómo se pueden proteger las mismas.

2.2.1 Importancia del control de pH en las torres T-101 y T-102 de la fábrica objeto de estudio.

Posterior a la etapa de desalación de crudos, existe un remanente de sales y agua, que unido a las altas temperaturas en las torres de destilación (T-101 y T-102) y el azufre contenido en el crudo, producen ácidos, fundamentalmente clorhídrico y compuestos sulfurosos que provocan alto grado de acidez y dañan los componentes metálicos de las columnas. Esto corrobora lo analizado en la bibliografía consultada en el primer capítulo.

Adicionalmente a la solución estabilizadora, también se inyecta un inhibidor de corrosión fílmico en la zona de reflujo a los topes y salidas de gases de cada torre para proteger las partes metálicas ferrosas de esta zona de las columnas, así como los tubos de los intercambiadores y enfriadores atravesados por esta corriente, se recomienda ver la figura 2.1 resaltado en color rojo las líneas de este aditivo.

Del capítulo I, se conoce que los cloruros y otros ácidos fuertes sólo atacan el sistema de tope después del punto de condensación inicial del agua al reaccionar con ella y las aminas neutralizantes son las encargadas de proteger la torre del ataque de esos ácidos fuertes. Por tanto estos aditivos se aplican al sistema antes de que ocurra la condensación inicial. Pero, si el pH en la condensación inicial no es controlado, entonces en los topes se desarrollará una corrosión muy severa, que los inhibidores fílmicos no pueden prevenir ni evitar, ya que ellos son más efectivos en un rango de pH entre 4,5 y 6.

Los inhibidores fílmicos formadores de película son productos de alto peso molecular, por lo que es de suponer que el inhibidor se irá con las fracciones más pesadas producidas en la unidad de destilación. Por tal motivo, los fílmicos se inyectan en las líneas de vapor del cabezal, o sea, antes de las zonas propensas a presentar problemas de corrosión. Además, los inhibidores fílmicos poseen gran volatilidad, por lo que no puede ser añadido en las torres. Por ello, se vaporizan y se pierden en el proceso. Para evitar dicha volatilización, ellos se aplican en la línea de tope y de reflujo de estas torres protegiendo así a la unidad y el equipamiento aguas abajo del proceso.

2.2.2 Inyección de la solución estabilizadora.

En la refinería Camilo Cienfuegos, el pH de tope de las torres de destilación T-101 y T-102 debe comportarse en un rango ligeramente ácido ($5.5 \div 6.5$), debido a las características del crudo para el cual fue construido. Además, la metalurgia del equipamiento instalado está diseñada para operar en estas condiciones.

Se conoce que minimizar el potencial de corrosión significa no tener roturas, no tener paradas inesperadas u otras dificultades asociadas con el proceso corrosivo. Para minimizar dicho potencial en el sistema, es necesario un buen desalado, la inyección de cáustico, el lavado con agua y una adecuada selección metalúrgica y neutralización, además de la apropiada inhibición.

En esta Refinería, se utiliza como neutralizante VAPEN 220PE, producto formulado a base de ciclohexilamina, diseñado para usarse en los procesos de destilación del crudo de petróleo, producido por la firma costarricense VAPENSA. Para garantizar estas condiciones de operación, se inyecta dicho neutralizante a la entrada del segundo banco de intercambiadores en correspondencia con las necesidades, según el pH del agua sulfhídrica.

Existe un analizador en la línea del agua sulfhídrica de la extracción de fondo de los tambores de reflujo (D-103 y D-104) de cada columna respectivamente. Acorde con la lectura de cada analizador, se dosifica manualmente el inyector de la solución estabilizadora mediante un sistema **Abierto/Cerrado**, para las bombas destinadas a este fin. Se debe señalar que los analizadores usados no son idóneos para las operaciones con crudos ya que poseen capilares finos que se obstruyen con facilidad falseando las lecturas. Al no ser confiables estos valores, se hace necesario recurrir a los análisis de laboratorio que se efectúan periódicamente (una vez por día), lo que retarda la respuesta ante una variación eventual del pH en el inyector y trae consigo un gasto excesivo de la sustancia neutralizante.

Una vez recogida toda la información por diferentes medios, se diseña la metodología a seguir para el análisis de la misma, por consiguiente, si por la observación visual y la consulta de los análisis del laboratorio se comprueba la presencia del fenómeno de la corrosión en el sistema de tope de las torres de destilación atmosférica, corresponde entonces estudiar dichos resultados, para comprobar las causas que lo provocan y determinar las medidas correctivas que se tomarán para evitarlo.

A continuación, se detalla el ensayo realizado a muestras de la metalurgia del sistema de topes de la fábrica objeto de estudio, para comparar el comportamiento de los dos inhibidores: el que se empleaba en el proceso según las características del crudo por diseño y el inhibidor propuesto según la mezcla de crudo actual.

2.2.3 Análisis del comportamiento del inhibidor en uso así como de la nueva propuesta a través de métodos tradicionales de comparación.

Las pérdidas producidas por la corrosión más que un problema económico, constituyen problemas relativo a la salud, la vida y al futuro de la humanidad. Por la magnitud y repercusión de este fenómeno tan perjudicial, en todas las esferas de la vida socio-económica de la nación, es que adquiere importancia decisiva en los procesos productivos industriales que operan con fluidos y en condiciones de alta agresividad, por todo esto, se justifica el uso de métodos de protección contra la corrosión.

Uno de los métodos tradicionales más utilizados para disminuir la velocidad de corrosión, es el uso de inhibidores. Estos son sustancias que añadidas en pequeñas cantidades al medio corrosivo, disminuyen apreciablemente la velocidad de corrosión.

Antecedentes: Por orientaciones del departamento técnico se decide hacer cambio del inhibidor de corrosión utilizado, pero no se conocen las consecuencias que pueden emanarse de su reemplazo. Para lograrlo, primeramente se hará un análisis del comportamiento del inhibidor en uso, así como, el de la nueva propuesta a través, de métodos tradicionales de comparación.

Objetivos: Se persiguen los siguientes objetivos:

1. Determinar la eficiencia de los inhibidores antes mencionados sobre la velocidad de corrosión de los materiales: acero al carbono (acero SA516) y cobre técnico en un medio neutro y alcalino.
2. Comparar ambos inhibidores y recomendar cuál es el más adecuado para cada uno de estos medios.

Materiales y métodos experimentales: Este trabajo, es un estudio comparativo en el que se dispone de dos inhibidores, los cuales se deben evaluar con el objetivo de saber cuál se comporta mejor en el rango de un pH neutro y alcalino a 140 °C para la torre T-101 y a 110 °C para la torre T-102. Se tiene en cuenta la presencia de iones de las sales de

cloruro de magnesio y de calcio. Estos inhibidores son el LIPESA 508-M, ofertado por la firma venezolana LIPESA y el VAPEN 220FI, ofertado por la firma costarricense VAPENSA. Se quieren utilizar estos inhibidores en los medios antes mencionados y en contacto con los siguientes materiales:

- acero al carbono (acero SA516 según ASME) y cobre técnico con pureza mayor de 99 % en forma de láminas de 1 mm de espesor y sin tratamiento térmico alguno.

Condiciones: El medio corrosivo es nafta + agua sulfhídrica con pH=8,5 procedente del tambor de reflujo D-103.

El presente trabajo se desarrolló en un local del laboratorio de la refinería. Se utilizó el método gravimétrico de diferencia de pesada, así como la observación visual de las muestras ensayadas para analizar la influencia de los inhibidores sobre la velocidad de corrosión de diferentes materiales metálicos y determinar la velocidad de corrosión de los materiales metálicos involucrados en el proceso. Las muestras fueron expuestas al medio corrosivo durante 6 h y a una temperatura de 50 0C.

2.2.3.1 Método gravimétrico.

- Se realizan pruebas de pérdida de peso.
- Se realiza limpieza química en los metales de ensayo (acero y cobre).

Las dimensiones de estas se miden con pie de rey con una precisión de ± 0.005 cm. Calculando el área total de las placas a través de la siguiente expresión matemática.

$$S = 2(l * a + l * E + a * E) \quad (2.1)$$

Donde:

l= largo de la lámina.

a= ancho de la lámina.

E= espesor de la lámina.

Se pesan las muestras en una balanza analítica con una precisión de ± 0.0002 g (Pi)

Se introducen las muestras en diferentes probetas con los medios corrosivos correspondientes (nafta + agua sulfhídrica del tambor D-103, en el primer caso una probeta sin inhibidor y en segundo caso con inhibidor: en una probeta con inhibidor LIPESA 508-M y en la otra con

inhibidor VAPEN 220FI), se utiliza un volumen de 60 ml y un tiempo de exposición en los medios agresivos de un mes a una temperatura de 50 °C. Por estar la metalurgia en el sistema de tope expuesta a una presión y una temperatura superior a la del experimento, es que se extiende el tiempo hasta un mes.

2.2.4 Expresiones utilizadas para el cálculo de los diferentes parámetros sobre la base de los datos de pérdida de peso.

En la página 19 del primer capítulo, se aborda el tema del cálculo de la velocidad de corrosión a partir de las pérdidas en el peso de la metalurgia, esa bibliografía consultada, sirvió de soporte para desarrollar una técnica que tanto uso tiene industrialmente en la práctica. Entonces, se conoce que, la pérdida de peso indica la velocidad de corrosión que sufre la metalurgia evaluada en el medio corrosivo por unidad de área en el tiempo y a partir de la expresión 1.2 del epígrafe 1.4 desarrollado en el capítulo I, se tiene que:

- **Velocidad de corrosión.**

$$D_p = (P_i - P_f) / s \cdot t = \Delta P / s \cdot t \quad (2.2)$$

Donde:

D_p = velocidad de corrosión, g/m² h

ΔP = pérdida de peso sufrida por la muestra, gramos.

P_i = peso inicial, gramos.

P_f = peso final, gramos.

s = área, m²

t = tiempo de exposición, horas

- **Velocidad de corrosión promedio.**

D_p = velocidad de corrosión promedio, que posee la siguiente expresión:

$$D_p = \sum D_p / \eta \quad (2.3)$$

Y se conoce además, que el índice de penetración o disminución de espesor (**DE**), indica que el metal al corroerse generalmente reduce sus dimensiones. Este parámetro indica la pérdida de espesor que sufre el material metálico por unidad de tiempo en el medio corrosivo y se

calcula a partir de D_p .

- **Pérdida de espesor (DE) o Índice de penetración**

Otra forma muy usada para evaluar la velocidad de corrosión es mediante la disminución de espesor que experimenta el material en la unidad de tiempo. Esta forma tiene mayor aplicación práctica que la anterior porque brinda una idea aproximada del espesor óptimo que debe tener un material metálico para que dure el tiempo señalado.

La velocidad de corrosión hallada de esta manera se representa por DE, siendo

$$DE = \frac{DP}{\rho} \quad (2.4)$$

Donde:

DE = pérdida de espesor promedio, (mm/año).

D_p = pérdida de peso promedio, (g/m² h)

ρ : densidad del metal en g/cm³, que par el caso de estudio: acero SA 516 es 7.86 g/cm³.

O también, DE se puede expresar de la siguiente forma:

$$DE = -\Delta E / t = (E_i - E_f) / t \quad (2.4.1)$$

Donde:

E_i y E_f = espesores del metal, antes y después de corroerse respectivamente (inicial y final).

t = tiempo de exposición.

- **Coefficiente de protección (ϕ)**

El coeficiente de protección del inhibidor (ϕ) se calcula a través de la expresión:

$$\phi = D_{po} / D_{pi} \quad (2.4)$$

Donde:

(ϕ) = coeficiente de protección.

D_{po} = velocidad de disolución del metal en el medio corrosivo sin inhibidor, (g/m² h).

D_{pi} = velocidad de disolución del metal en el medio corrosivo con inhibidor, (g/m² h).

ϕ = indica cuantas veces se disminuye la velocidad de corrosión del metal como resultado de la acción de los inhibidores.

- **Eficiencia del inhibidor (η).**

La eficiencia indica en que por ciento se reduce la velocidad de corrosión del metal por la acción del inhibidor y se calcula por la siguiente expresión:

$$\eta = D_{po} - D_{pi} / D_{po} * 100 \quad (2.5)$$

Donde:

η = eficiencia del inhibidor, (%).

D_{po} = velocidad de disolución del metal en el medio corrosivo sin inhibidor, (g/m² h).

D_{pi} = velocidad de disolución del metal en el medio corrosivo con inhibidor, (g/m² h).

2.3 Evaluación técnica y económica del inhibidor de corrosión VAPEN 220 FI para los sistemas de tope de las torres de destilación atmosférica.

Método: A través del método cuantitativo y cualitativo, se evalúa y se demuestra la efectividad del inhibidor propuesto, para el sistema de tope del proceso de destilación atmosférica de la fábrica objeto de estudio. Con los datos obtenidos, procesados y con el análisis adecuado se elaborarán las conclusiones que revaliden el problema planteado y así probar la hipótesis propuesta. Se analizará además, algunos elementos de estadística descriptiva que permitirán conocer cuan agrupados están los valores de los datos que ha tomado la variable pH, respecto a un valor tomado como "promedio".

Soporte bibliográfico: Se utiliza el análisis bibliográfico desarrollado en el primer capítulo.

2.3.1 Fundamentación de la propuesta y análisis del inhibidor de corrosión.

Se conoce que la aplicación del método adecuado de protección en cualquier proceso produce un elevado beneficio económico muy superior al costo de dicha protección. La prevención de la corrosión en los equipos utilizados en la destilación de petróleo crudo es de vital importancia. Un pH neutro es indicador de que no se verifican procesos de oxidación-reducción, de ahí la necesidad del control de este parámetro.

Se conoce que, con la nueva alimentación de crudo, mezcla Mesa-Merey, en ocasiones, el crudo presenta características básicas, lo que difiere de las características del crudo de alimentación de diseño.

Generalmente, para combatir la corrosión en los sistemas de tope de las torres, son empleados inhibidores de corrosión. En el caso de estudio se emplea el inhibidor LIPESA 508-M, que es un inhibidor con características básicas que al actuar sobre el medio corrosivo, además de formar una película protectora sobre la superficie metálica, contribuye al aumento del pH del medio. Estas características coinciden perfectamente con lo reportado por la bibliografía consultada, como se reflejó en el capítulo anterior.

Sin embargo, como el crudo de alimentación actual es producto de una mezcla de dos crudos diferentes, con la presencia de aditivos, los valores de pH del mismo son muy inestables, pues unas veces se presenta ácido, para lo cual sería perfecto el inhibidor con características básicas, pero en otras se presenta básico, entonces ya no resulta efectivo el inhibidor seleccionado. Esto trajo como consecuencia la aparición de valores alterados de sales de hierro y cobre, según las muestras, como resultado del fenómeno de la corrosión.

Al comenzar el estudio de esta situación, primero se supo que el inhibidor LIPESA 508-M, en su formulación incluye:

- Midacilamina, que constituye la parte inhibidora del inhibidor.
- Morfolina, que constituye la parte neutralizante de dicho inhibidor.

Estos componentes en el inhibidor, le permite crear una película protectora y evitar el contacto directo del agente oxidante con la superficie metálica y el agua. Pero posee un alto peso molecular y gran volatilidad, por lo que siempre se va con las fracciones más pesadas de hidrocarburos presentes en el sistema.

Además la inestabilidad en el pH del medio hizo pensar en la posibilidad de cambiar esa formulación inhibidora. Entonces apareció la problemática que se aborda en este estudio y cuya hipótesis será necesario demostrar.

La propuesta consiste en la utilización del inhibidor VAPEN 220FI, cuyo rango de acción es más amplio, lo que permitirá moverse hacia valores más variados de pH, pero con formulación en base de aminas fílmicas, cuyas características protectoras son bien conocidas y reportadas por la literatura.

A continuación, se muestran las características del inhibidor propuesto.

2.3.2 Características fundamentales que identifican al inhibidor propuesto.

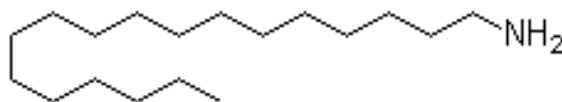
Nombre: Octadecilanamina

Sinónimos: Octadecan-1-amina, 1-Octadecanamina, Stearilamina, Stearamina, Armofilme, n-Stearilamina, 1-Aminooctadecano, n-Octadecylamina, Nissan amina AB, Stearil amina, Alamina 7, Alamina 7D, Noram SH, Monoctadecilamina, 1-Octadecilamina, Adogenen 142, Amine AB, Armeen 18D, Armeen 118D

Número de registro: CAS 124-30-1

Fórmula Molecular: C₁₈H₃₉N

Peso Molecular: 269.508960 [g/mol]



Estructura Molecular:

En el Anexo 7 se presenta la hoja de seguridad, las características y otros datos, del inhibidor propuesto, (VAPEN 220FI u Octadecanamina 220FI).

Del diseño metodológico realizado en este estudio, se llega a las siguientes conclusiones:

Conclusiones derivadas del diseño metodológico.

1. Por lo antes expuesto, se hace necesario aplicar una herramienta estadística que demuestre el comportamiento del pH en los sistemas de topes de las torres T-101 y T-102.
2. La evaluación técnica de la propuesta, se determina por el método gravimétrico de diferencia y pesadas, lo que permite comprobar el comportamiento de ambos inhibidores.
3. De este capítulo se concluye que es necesario evaluar el inhibidor propuesto para analizar su factibilidad económica.

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En este capítulo, se presentan los resultados que se obtienen al aplicar las metodologías, para el análisis de datos que explican el comportamiento del pH, así como los resultados y discusión de la evaluación técnica y económica del inhibidor propuesto, para la planta de destilación atmosférica. Se analizaron estadísticamente los datos y se graficaron, lo que permitió llegar a conclusiones y probar la hipótesis planteada, con las herramientas estadísticas que brinda Excel. Así como, se muestran los resultados del análisis del método gravimétrico, realizado a las muestras de la metalurgia del sistema de tope en el medio corrosivo dado, con y sin inhibidor y el análisis estadístico del mismo. En las conclusiones correspondientes, se indica cuál es el inhibidor más adecuado para estas condiciones operacionales y se hacen recomendaciones al respecto.

3.1 Análisis del comportamiento del pH en el sistema de tope de las torres de destilación atmosférica.

El crudo de alimentación actual en la refinería de Cienfuegos, presenta características básicas, por lo que la única forma de controlar el deterioro de equipos sensibles a estas condiciones, es inyectando en las corrientes que conforman el proceso, un inhibidor de corrosión neutro.

El inhibidor LIPESA 508-M, ofertado por la firma venezolana del mismo nombre, se le analiza su comportamiento para demostrar su ineficiencia y el VAPEN 220FI, ofertado por la firma costarricense VAPENSA, se le analiza el comportamiento para comprobar cuánto será capaz de proteger el sistema de tope de las torres de destilación atmosférica.

LIPESA 508-M es un inhibidor con características básicas que al actuar, además, de formar una película protectora, contribuye al aumento del pH; es un inhibidor del tipo mixto, porque además de la amina pelicular, también tiene implícito en su composición el neutralizante VAPEN 220PE, lo que le da el carácter básico al producto.

El desarrollo de este epígrafe tiene dos etapas: primero se presenta el comportamiento de este sistema con la aplicación del inhibidor LIPESA 508-M y después se analiza el comportamiento con el inhibidor VAPEN 220FI. Los resultados se muestran a continuación:

3.1.1 Comportamiento del sistema con la aplicación del inhibidor LIPESA 508-M.

Según el departamento técnico, en ocasiones, el crudo de alimentación presenta características ligeramente básicas, lo que favorece la corrosión en la metalurgia de base cobre, que forma el sistema de tope de las torres. En estas condiciones, es evidente que la adición del neutralizante VAPEN 220PE no resulta objetiva, pero además la aplicación e interacción entre el medio y el inhibidor básico, cuya efectividad la logra al actuar sobre el pH, lejos de favorecer, puede provocar mayor formación de corrosión para esa metalurgia.

Antes de comenzar el análisis se debe señalar que el pH promedio de las aguas sulfhídricas del sistema de tope debe oscilar en un rango entre 5.5 y 6.5 unidades, atendiendo a estas condiciones, normalmente en los sistemas de tope, cuando el pH es ácido, se aplica un neutralizante además del inhibidor de corrosión, con el objetivo de neutralizar esos valores de pH, por cuanto, se conoce que en medios neutros no ocurren reacciones de oxidación-reducción. Para estas condiciones de operación, según normas ramales, se establece un contenido de sales de hierro y cobre en las aguas sulfhídricas de tope menor de 5 mg/l.

A continuación, se muestran los resultados del comportamiento del pH en el sistema de tope de las torres de destilación atmosférica, analizados en el mes de noviembre del 2009, con la alimentación de un crudo con características básicas y el inhibidor anteriormente mencionado, LIPESA 508-M.

Como se ha enunciado con anterioridad, las condiciones operacionales de tope en la fábrica objeto de estudio en la actualidad, presentan una mezcla de crudos de alimentación con características sintéticas a partir de aminas, que proporcionan un pH promedio en las aguas sulfhídricas de tope de 7,8 unidades, lo que propicia que estos parámetros se comporten fuera de especificación. Estas condiciones motivaron el presente estudio.

- **Análisis del comportamiento en el sistema de tope de la torre T-101.**

Comportamiento del sistema de tope en el mes de noviembre del 2009, bajo las condiciones antes mencionadas.

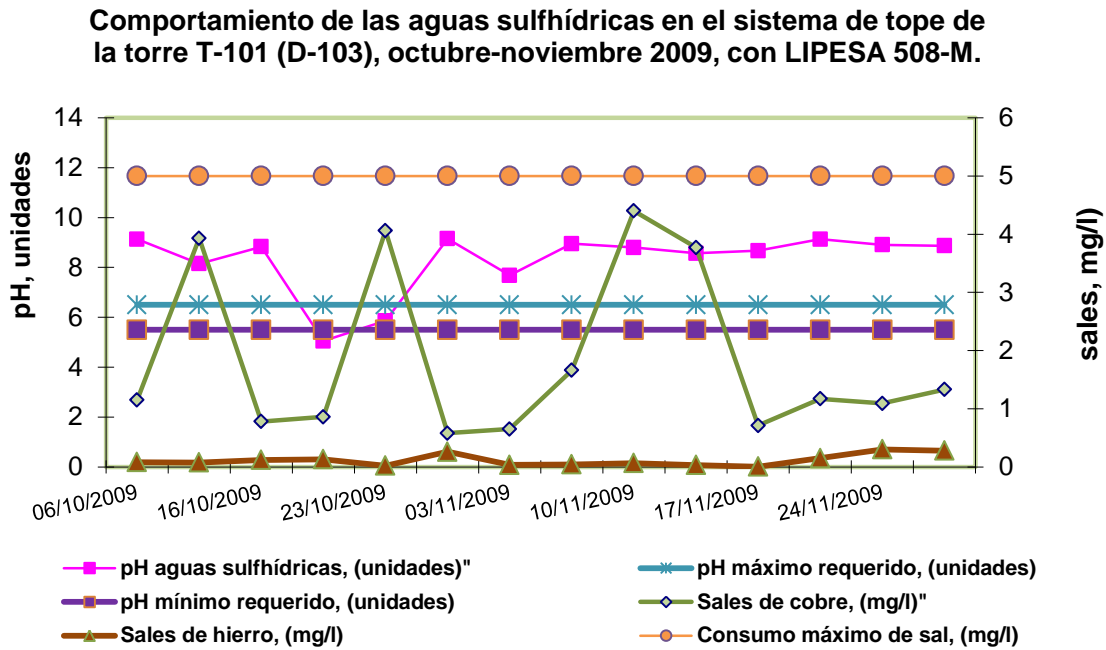


Fig. 3.1 Comportamiento del pH en las aguas sulfhídricas del sistema de tope con el inhibidor LIPESA 508-M, en noviembre del 2009.

El gráfico anterior, muestra la poca efectividad de este inhibidor para estas condiciones, lo cual provoca la desprotección de la metalurgia del sistema de tope de esta torre. Como se puede ver, el pH se comporta en un rango básico, pero con cierta inestabilidad, evidenciado en la gráfica, donde se observan comportamientos no correlacionados entre dichos valores de pH y el contenido de sales de cobre, lo que se evidencia más claramente entre los días comprendidos entre el 14 y el 18 de noviembre, cuando a pesar de haber un ligero decrecimiento en los valores de pH, aparecen valores picos de contenido de sales de cobre. Este comportamiento es típico de este sistema y aparece reflejado en la literatura consultada. Se puede observar que el pH se comporta muy por encima del valor máximo permisible que es 6.5 unidades. Respecto a las sales de hierro, se aprecia un comportamiento estable y con valores muy bajos por debajo de lo normado, 5 mg/l. Este comportamiento del hierro se explica, pues este metal en valores de pH entre neutro y alcalino tiende a autopasivarse.

Al analizar estos gráficos, a pesar de que las muestras para los análisis de las sales de hierro y cobre son menos frecuentes que los análisis de pH, se puede apreciar que en las fechas del mes de noviembre, los valores de pH fueron altos y con el primer análisis de sales de cobre, aparece el primer indicio de la corrosión del cobre. Sin embargo, el propio gráfico muestra que no ocurre lo mismo con el hierro. Esta observación concuerda

perfectamente con lo reportado en la literatura: porque a valores altos de pH, el cobre sufre una fuerte corrosión, mientras el hierro, a iguales valores, tiende a autopasivarse. La presencia de sales de cobre en las muestras de este mes, se puede explicar, porque por esos tubos de cobre circula gran volumen de producto a una velocidad de fluido, capaz de arrastrar las deposiciones de corrosión, de esta forma, el metal limpio siempre está expuesto al fenómeno de la corrosión.

- **Análisis del comportamiento en el sistema de tope de la torre T-102.**

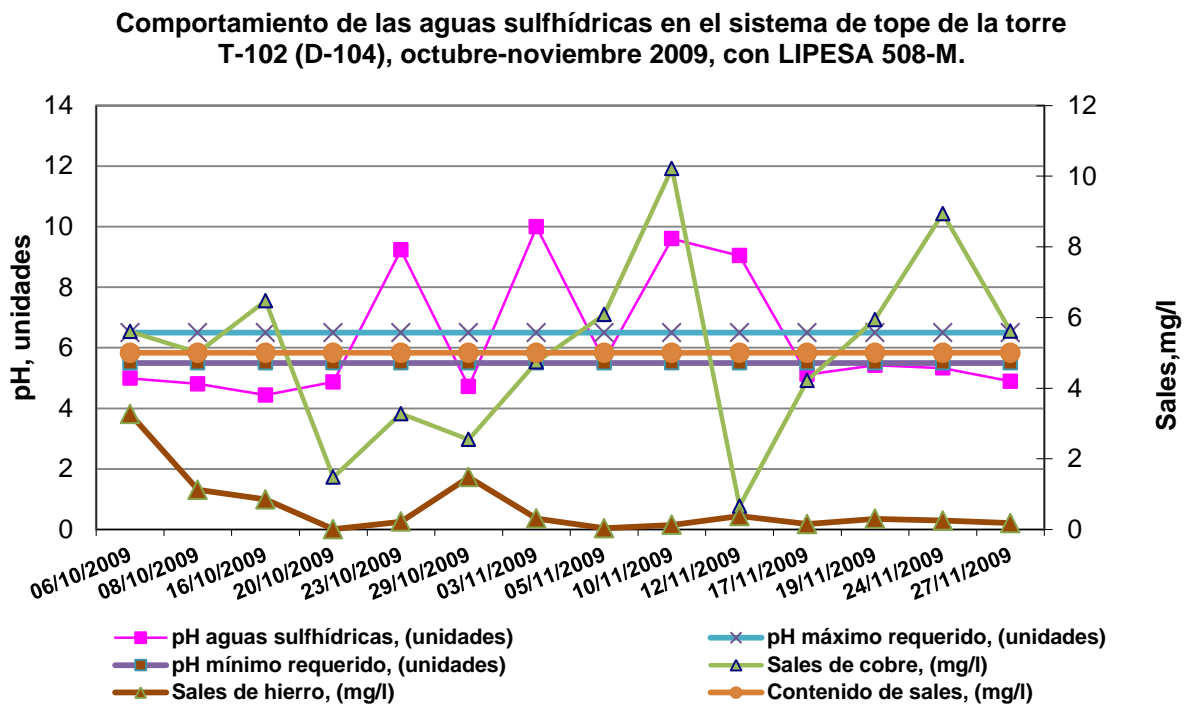


Fig. 3.2 Comportamiento del pH en las aguas sulfhídricas del sistema de tope con el inhibidor LIPESA 508-M, en noviembre del 2009.

Este gráfico muestra el comportamiento generalmente básico que presentan las aguas sulfhídricas en el sistema de tope, y la no correlación entre el pH y las sales, lo que motivó la suspensión de la adición del neutralizante en los meses de octubre y noviembre, donde la efectividad del inhibidor se hizo nula. Por esta razón al suspenderse dicho inhibidor y presentarse la inestabilidad del pH en el mes de noviembre, las consecuencias se agravaron.

De forma general, los resultados de los gráficos anteriores, muestran la presencia de sales de hierro y cobre, como evidencia de la afectación que sufren los componentes ferrosos del sistema de tope, así como, los componentes de base cobre.

No obstante, estos resultados aún no permitieron la mejor toma de decisiones, pues se desconocía la magnitud de la afectación provocada por el fenómeno de la corrosión. Por tal motivo, se hace necesario analizar el comportamiento de un nuevo inhibidor, para lo que ante esta situación la firma VAPENSA, presenta la propuesta del inhibidor VAPEN 220FI. Como prueba necesaria y concluyente, se realizó la evaluación técnica de ambos inhibidores por medio del método gravimétrico de pesada, que permitió conocer detalladamente las apreciaciones antes formuladas, con los resultados de pérdidas de peso. A continuación se presentan esos resultados.

3.2 Análisis complementario con el método gravimétrico.

Como análisis complementarios para comprobar la eficiencia del inhibidor propuesto y el impacto que la corrosión tiene sobre los diferentes metales del sistema de tope de las torres de destilación atmosférica, se llevó a cabo el método gravimétrico de pesada como fue descrito en el capítulo anterior. Los resultados del mismo se muestran a continuación.

Con el análisis de estos resultados se aprecia que los inhibidores evaluados no disminuyen de forma similar la velocidad de corrosión del acero en el medio corrosivo (nafta + agua sulfhídrica con $\text{pH} = 8.5$), esto se debe a que el inhibidor LIPESA 508-M es un inhibidor débil ($\eta = 48\%$ para el acero y 21% para el cobre) en comparación con el inhibidor VAPEN 220FI ($\eta = 99,4\%$ para el acero y $95,5\%$ para el cobre). Este fenómeno se puede entender porque el inhibidor LIPESA 508-M es básico y está diseñado para trabajar en medios ácidos, con valores de $\text{pH} \leq 6$ a los que neutraliza para que no ocurran procesos de oxidación- reducción y a su vez forma sobre el metal una capa fina protectora capaz de proteger al metal, quiere decir que su efectividad la logra actuando sobre el pH del medio corrosivo.

Por su parte el inhibidor VAPEN 220FI tiene un rango de acción más amplio, lo que le permite moverse en valores más amplios de pH , pero por el contrario no trabaja sobre el pH del medio corrosivo, sino que su efectividad la logra provocando la pasivación del metal por el poder de adsorción que presentan las aminas.

En los sistemas sin inhibidor se observó una formación abundante de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ coloidal de color pardo rojizo, para el caso del acero, mientras en el caso del cobre se observó una acumulación abundante de sales de cobre de color verde oscuro. En ambos casos las placas de acero y cobre, estaban totalmente cubiertas de óxido. Sin embargo, en los sistemas con inhibidor ambas placas tenían mejor apariencia y la formación de óxido casi nula.

No se observó correlación alguna entre el poder inhibitor de los productos y el valor del pH que generaban, por lo que al parecer sus propiedades protectoras dependen más de su adsorción y poder oxidante, que del valor de pH producido. Se conoce que el inhibidor LIPESA es básico y actúa sobre el pH del medio corrosivo, por lo que, en este caso al no poder variar el pH del mismo, entonces su efectividad disminuye.

En la tabla 3.1, se expone la influencia de los inhibidores estudiados sobre la velocidad de corrosión del acero SA516 y del cobre en nafta + agua sulfhídrica con pH= 8,5, a una temperatura de 50 °C y un tiempo de exposición 720 horas.

Tabla 3.1 Influencia de los inhibidores estudiados sobre la velocidad de corrosión en la metalurgia del sistema de tope.

Solución de tope: nafta+agua sulfhídrica pH= 8.5.	DP g/m²h	— DP g/m²h	— DE mm/año	γ	η %
Medio corrosivo sin inhibidor	0,0130 0,0145 0,0195	0,0157	0,0174	1	0
VAPEN 220FI Conc.= 25 ppm y SA516	Aumento Aumento 0,00033	0,0001	0,0001	157	99,4
LIPESA 508-M Conc.= 25 ppm y SA516	0,0080 0,0181 0,0111	0,0124	0,0138	12,27	48
VAPEN 220FI Conc.= 30 ppm y Cobre	0,0003 0,0003 0,0010	0,0005	0,00045	23	95,5
LIPESA 508-M Conc.= 30 ppm y Cobre	0,0080 0,0181 0,0111	0,0124	0,0138	1,27	21

La tabla anterior contiene los resultados de los cálculos realizados, según el diseño metodológico que se desarrolló en el capítulo II de este estudio, para el método gravimétrico. No obstante, se hace mención al algoritmo seguido en este epígrafe:

- La velocidad de corrosión D_p , se calculó según la ecuación:

$$D_p = (P_i - P_f) / s \cdot t = \Delta P / s \cdot t \quad (3.1)$$

Donde:

D_p = velocidad de corrosión, g/m² h

ΔP = pérdida de peso sufrida por la muestra, gramos.

P_i = peso inicial, gramos.

P_f = peso final, gramos.

s = área, m².

t = tiempo de exposición, horas.

- La velocidad de corrosión promedio $\overline{D_p}$, se calculó según la expresión :

$$\overline{D_p} = \sum D_p / \eta \quad (3.2)$$

Donde:

η = eficiencia del inhibidor, %.

- La pérdida de espesor promedio \overline{DE} , fue el resultado del cálculo a partir de la ecuación:

$$\overline{DE} = \frac{\overline{DP}}{\rho} \quad (3.3)$$

Donde:

DE = pérdida de espesor promedio, (mm/año).

D_p = pérdida de peso promedio, (g/m² h)

ρ : densidad del metal en g/cm³, que par el caso de estudio: acero SA 516 es 7.86 g/cm³.

- El coeficiente de protección del inhibidor, que indica cuantas veces se disminuye la velocidad de corrosión del metal como resultado de la acción de los inhibidores (ϕ) se calculó según la expresión:

$$\phi = D_{po} / D_{pi} \quad (3.4)$$

Donde:

(φ) = coeficiente de protección.

D_{po} = velocidad de disolución del metal en el medio corrosivo sin inhibidor, (g/m² h).

D_{pi} = velocidad de disolución del metal en el medio corrosivo con inhibidor, (g/m² h).

- La eficiencia η , que indica en qué por ciento se reduce la velocidad de corrosión del metal por la acción del inhibidor, se calcula por la siguiente expresión:

$$\eta = \frac{D_{po} - D_{pi}}{D_{po}} * 100 \quad (3.5)$$

Donde:

η = eficiencia del inhibidor, (%).

D_{po} = velocidad de disolución del metal en el medio corrosivo sin inhibidor, (g/m² h).

D_{pi} = velocidad de disolución del metal en el medio corrosivo con inhibidor, (g/m² h).

A continuación, se analizan los resultados obtenidos que recoge la tabla:

En el caso de la corrosión del acero, se observó una eficiencia magnífica por parte del VAPEN 220FI, lo que quiere decir que logró la pasivación del metal. Pero con el inhibidor LIPESA 508-M no se comportó de igual forma.

En el acero al carbono se observa que el VAPEN 220FI es más eficiente que el LIPESA 508-M en todos los medios, esto se debe a que por la composición del inhibidor, además de generar con su adsorción un potencial positivo de la doble capa puede crear también conglomerados, los cuales pueden inhibir por acción de barreras, fundamentalmente, en los valores de pH neutros y alcalinos donde el mecanismo está controlado por la difusión del oxígeno. A estas barreras se les conoce como capa fílmica anticorrosiva.

Los inhibidores utilizados son inhibidores de adsorción, porque la trayectoria que describen las curvas de eficiencia de inhibición vs concentración de inhibidor para ambos inhibidores es muy semejante a la isoterma de adsorción Langmuir. A medida que aumenta la concentración del inhibidor, disminuye la velocidad de corrosión y a la vez aumenta la eficiencia del mismo. Sin embargo, en los casos estudiados, en valores superiores a 25 ppm de concentración, se aprecia una disminución en la curva de eficiencia, esto se debe a que la superficie metálica ya está saturada de inhibidor, por tanto no resulta ni efectivo ni económico un aumento de la concentración del inhibidor por encima del valor demostrado en las tablas, pues no conlleva a un aumento de la eficiencia.

En el caso de la corrosión del cobre en la mezcla nafta + agua sulfhídrica con $\text{pH}=8,5$; se observó una buena efectividad del inhibidor VAPEN 220FI, no así con el LIPESA 508-M, ya que los materiales no ferrosos son más débiles ante el ataque de la corrosión en medios alcalinos, con valores de $\text{pH}\geq 8$, lo cual concuerda con lo reportado en la literatura.

Estos resultados se pueden observar en el siguiente gráfico, que representa la comparación entre ambos inhibidores.

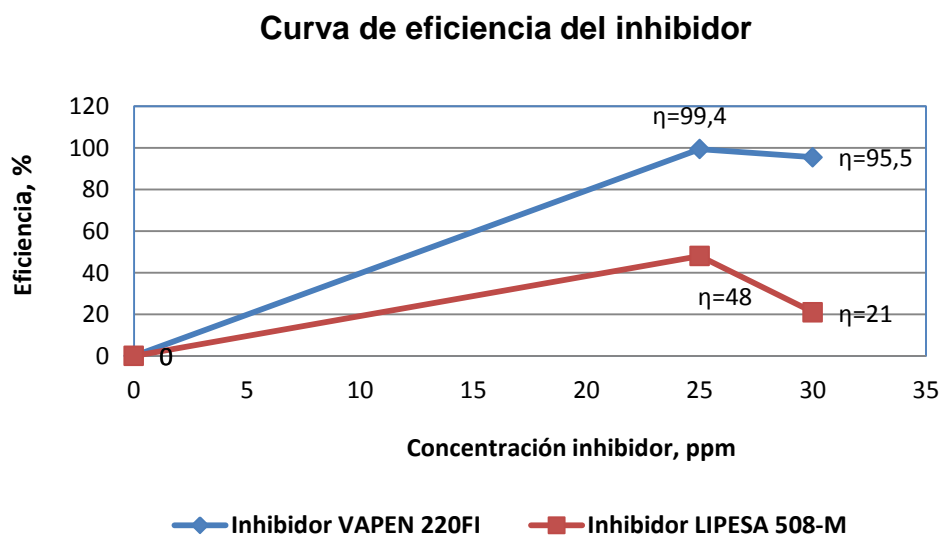


Fig. 3.3 Curva de eficiencia de los inhibidores LIPESA 508-M y VAPEN 220FI

Estas curvas representan la variación de la eficiencia de inhibición de cada uno de los inhibidores en función de la concentración del mismo. Las mismas evidencian lo antes explicado y corroboran que el inhibidor propuesto es efectivo y más eficiente que el LIPESA 508-M. según los resultados de la tabla anterior, se deduce que a medida que aumenta la concentración del inhibidor, la velocidad de corrosión disminuye.

3.2.1 Dependencia de la eficiencia vs concentración del inhibidor Vapen 220FI.

Una vez observado el comportamiento prospectivo de los inhibidores LIPESA 508-M y VAPEN 220FI frente a los 2 metales en los ensayos preliminares se decidió realizar un estudio más detallado del inhibidor VAPEN 220FI por ser el producto más representativo en su inhibición del acero, material frecuentemente usado en la fabricación de las torres y sistemas de tope. El objetivo de este ensayo además de demostrar la dependencia de la eficiencia del inhibidor contra la concentración del mismo, servirá para definir los rangos de concentración más adecuados para el uso posterior del inhibidor propuesto Vapen

220FI. Así se realizaron los ensayos gravimétricos que permitieron evaluar la influencia de la concentración de este inhibidor. El material ensayado fue el acero SA516 en nafta + agua sulfhídrica del tambor D-103 sin y con inhibidor a concentración de 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm, 25 ppm y 30 ppm.

Analizando los resultados de este ensayo se puede observar que la concentración del inhibidor es factor determinante en las propiedades inhibidoras de las diferentes sustancias, por cuanto a medida que aumenta la concentración del inhibidor, aumenta también la eficiencia del inhibidor.

En la siguiente tabla, se muestran los resultados explicados anteriormente.

Tabla 3.2 Dependencia de la concentración del inhibidor. Temperatura ambiente. Tiempo de exposición 720 horas.

Solución de tope: nafta+agua sulfhídrica pH=8.5	DP g/m ² h	DP g/m ² h	DE mm/año	Y	η %
Medio corrosivo sin inhibidor	0,0414 0,0186 0,0337 0,0370	0.0326	0.0361	1	0
VAPEN 220FI 5 ppm	0,0247 0,0448 0,0336 0,0339	0,0342	0,0379	0,9532	-4,9079
VAPEN 220FI 10 ppm	0,0343 0,0388 0,0359 0,0440	0,0380	0,0421	0,8578	-16,5644
VAPEN 220FI 15 ppm	0,0026 0,0017 0,0035 0,0032	0,0027	0,0029	12,0740	91,7177
VAPEN 220FI 25 ppm	0,0005 0,0022 0,0012 0,0012	0,0012	0,0013	27,1666	96,3190
VAPEN 220FI 30 ppm	0,0008 0,0017 0,0022 0,0018	0,0016	0,0017	20,3750	95,0920

Los resultados de la tabla anterior, se obtienen a partir de los cálculos que se realizan por las expresiones planteadas en el diseño metodológico para el método gravimétrico del capítulo II de este estudio, y que fueron mencionadas en el análisis que se realiza a la tabla 3.1 de este capítulo.

En la tabla anterior, se puede observar que a bajas concentraciones del inhibidor hay un ligero incremento de la velocidad de corrosión lo cual es típico de estas clases de productos, ya que a estas bajas concentraciones, ellos se oxidan sin lograr pasivación del metal, incluso se conoce que en esas bajas concentraciones provocan la corrosión por picaduras, lo cual es reflejado por la literatura consultada.

Por los resultados obtenidos, las concentraciones de 25 ppm y 30 ppm, se presentan como las más efectivas, lo cual se corresponde con el rango establecido y reportado por VAPENSA. Ver epígrafe 3.4.1.

En este ensayo además se hicieron observaciones visuales de las placas cuando estaban en los respectivos sistemas y se pudo apreciar que para el sistema sin inhibidor, así como para las dos primeras concentraciones del inhibidor se observaba la formación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ coloidal de color pardo rojizo, mientras que en presencia del inhibidor propuesto (VAPEN 220FI) a las otras concentraciones apenas tenía lugar la formación de este compuesto.

Con estos resultados ha quedado demostrado la efectividad del inhibidor de la corrosión VAPEN 220FI, para la protección anticorrosiva del sistema de tope de las torres de destilación atmosférica, para las condiciones actuales de operación. Lo que propició que se adquiriera este producto en gran escala para su generalización en el proceso de destilación atmosférica de esta refinería en las condiciones actuales de operación. Con estos resultados queda validada la hipótesis planteada en este estudio.

A continuación, se presentan los resultados con el inhibidor propuesto, VAPEN 220FI, en el período de enero a febrero de 2010.

Debido al comportamiento del LIPESA 508-M, se dejó de añadir inhibidor de corrosión en el sistema de tope, porque los crudos que se procesan presentan un pH básico y los inhibidores con los que cuenta la planta actúan en medio ácido, por tanto, no son efectivos para este tipo de corrosión. Por otra parte, las aminas actúan ante una elevación del pH, o sea que tampoco pueden ser aplicadas en estas condiciones, pero el sistema de esta forma está desprotegido. Tales impedimentos limitan la solución del fenómeno de corrosión, de ahí la razón de la hipótesis formulada, que relaciona la búsqueda de un inhibidor que actúe

en medios neutros o alcalinos, para disminuir los daños económicos que este fenómeno ocasiona, así que es fundamental analizar el comportamiento del inhibidor de corrosión VAPEN 220 FI en los sistemas de tope de las torres de destilación atmosférica. Por lo que fue necesario, sustituir el inhibidor de corrosión pelicular actual, por uno con características neutras o alcalinas, en este caso el VAPEN 220FI, pero que no actúe sobre el comportamiento del pH y se decidió proponer la nueva formulación inhibidora destinada a combatir este fenómeno tan destructivo para los equipos tecnológicos.

Para justificar tal afirmación, el autor de este estudio realizó un análisis minucioso del comportamiento del pH de las aguas sulfhídricas en los topes de las torres T-101 y T-102 y su incidencia sobre la corrosión de los metales que componen el sistema de enfriamiento de esos topes. Esta presentación constituye la segunda etapa del análisis.

A continuación, se muestra los resultados de laboratorio en forma de tablas y las gráficas a partir de cálculos estadísticos de Excel, con una valoración justificada de su comportamiento.

3.3 Análisis y representación gráfica del comportamiento del pH y las sales en los tambores D-103 y D-104, con el inhibidor propuesto VAPEN 220FI.

Se realizó un análisis estadístico del comportamiento del pH en el agua sulfhídrica durante los meses de enero a febrero del 2010. Este consistió, en analizar los resultados de los análisis de laboratorio del pH del sistema de topes de las torres T-101 y T-102 y prestar atención al comportamiento de las aguas sulfhídricas de los tambores de reflujo de los topes de las mismas, los D-103 y D-104. Se observó que el pH se mantiene generalmente básico, lo cual contribuye al arrastre de sales de hierro y cobre, provocado por la corrosión de la metalurgia de este sistema.

En los siguientes gráficos, se muestra el comportamiento del pH y el contenido de sales de hierro y cobre en las aguas sulfhídricas del sistema de tope de la torre desgasolinadora T-101. Ver anexo 3.1 para los datos correspondientes a los mismos.

En el gráfico 3.4, se compara el comportamiento del sistema de tope de la torre T-101 con y sin inhibidor:

- En la zona I, se puede ver la acción protectora del inhibidor propuesto hasta el 19 de enero, día en que se detuvo la dosificación porque se agotó el producto destinado para la prueba. Sin embargo, las sales de cobre a partir del 19 de enero,

suben rápidamente por encima de 5 mg/l, lo que muestra la desprotección de la torre debido a la ausencia de inhibidor y así lo reflejan los gráficos 3.4 y 3.5. Se observa también el carácter básico del pH de las aguas sulfhídricas del sistema de tope de la torre T-101, característica del crudo de alimentación. Sin embargo, se observa un decrecimiento considerable de la formación de sales de hierro y cobre, respecto al sistema analizado anteriormente con el inhibidor LIPESA 508-M. Esta observación demuestra la acción protectora del inhibidor independientemente del valor básico del medio, lo cual demuestra, que su mayor efecto protector lo logra por el poder de adsorción de las aminas, sin influir directamente en las variaciones del pH. En caso del hierro, se puede observar la pasividad que presenta el mismo ante el medio corrosivo, mientras en el caso del cobre, la reducción de la presencia de sales de este metal, está dado por la formación de una capa fílmica protectora sobre la superficie metálica. Este comportamiento es típico de este tipo de inhibidores, lo que concuerda con lo reportado en la literatura consultada. A continuación se analiza el comportamiento de las aguas sulfhídricas en el tope de la torre T-101 con el inhibidor propuesto, desde enero a febrero del 2010.

Comportamiento de las aguas sulfhídricas en el sistema de tope de la torre T-101 (D-103), enero-febrero 2010, con VAPEN 220FI.

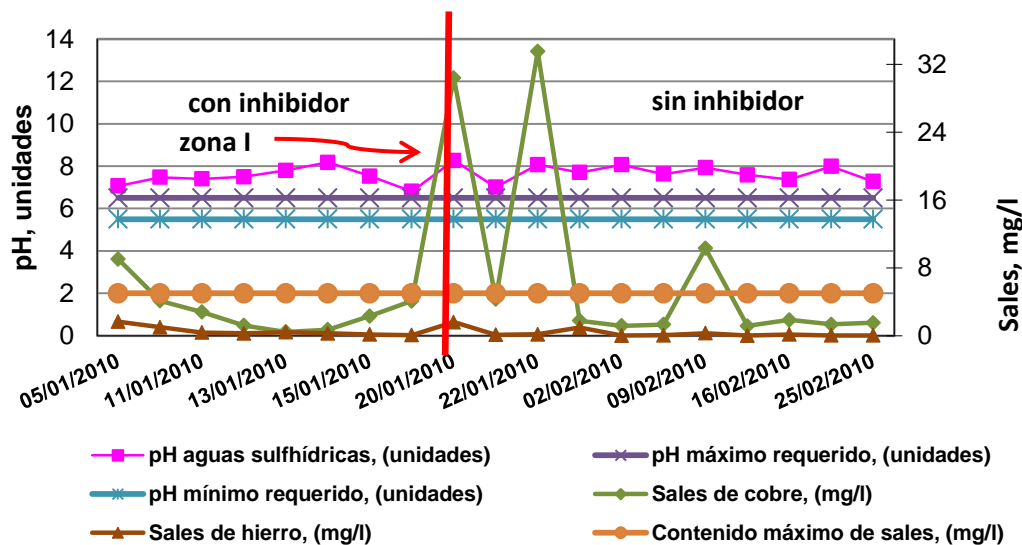


Figura 3.4 Comportamiento del pH, de las sales de hierro y cobre en el tambor de tope D-103.

Al analizar este comportamiento, se observa que a partir del primero de enero, los valores de pH bajaron considerablemente, para establecerse en el rango de pH neutro. Este comportamiento del cobre la literatura lo relaciona con el proceso de pasivación espontánea que sufre en un medio neutro de acidez.

Se debe destacar que en este período, bajo las mismas condiciones, el hierro se mantuvo sin alteración, o sea, pasivo. Generalmente la corrosión del hierro aparece en rango de pH bajos, que es cuando el medio corrosivo es ácido.

Los picos que se observan en el gráfico, se corresponden con los desprendimientos de las deposiciones de sales de cobre formados con anterioridad y que son desprendidos por el propio inhibidor para adherirse a las paredes de los tubos o superficie metálica, sobre cuales se adhiere para formar la película protectora.

A continuación se analiza el comportamiento de las aguas sulfhídricas en el tope de la torre T-102 con el inhibidor propuesto, desde enero a febrero del 2010.

Al analizar el gráfico 3.5, en este comportamiento, se observa que a partir del primero de enero, los valores de pH bajaron considerablemente, para establecerse en el rango de pH neutro. Este comportamiento del cobre la literatura lo relaciona con el proceso de pasivación espontánea que sufre en un medio neutro de acidez.

Se debe destacar que en este período, bajo las mismas condiciones, el hierro se mantuvo sin alteración, o sea, pasivo. Generalmente la corrosión del hierro aparece en rango de pH bajos, que es cuando el medio corrosivo es ácido.

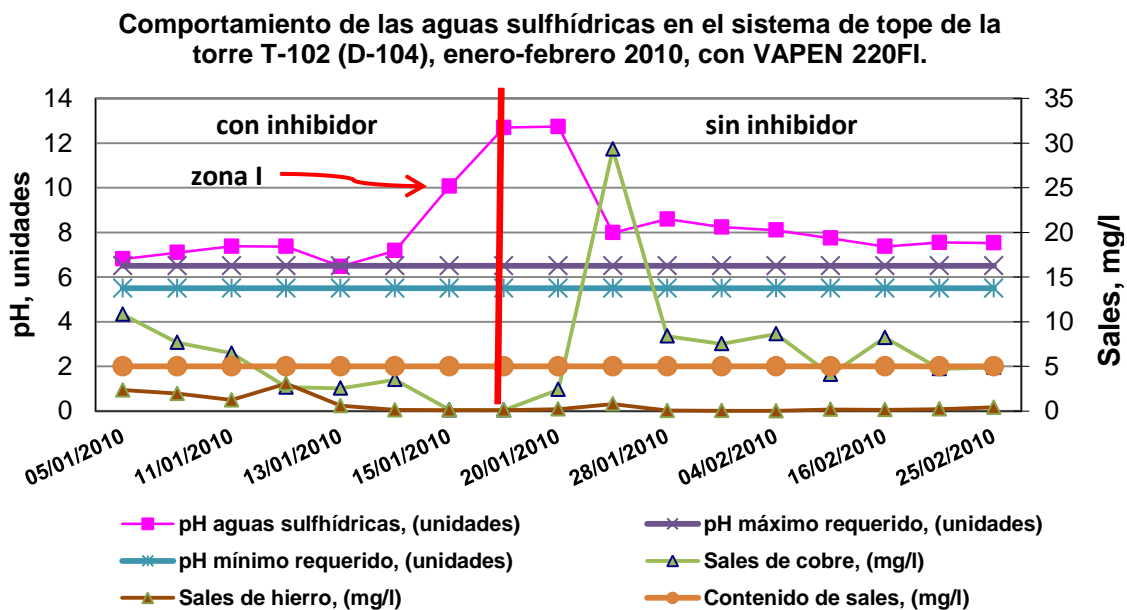


Figura 3.5 Comportamiento de las sales de hierro y cobre en el tambor de tope D-104.

De igual forma, como en el D-103, también se puede ver la acción protectora del inhibidor propuesto hasta el 19 de enero, día en que se detuvo la dosificación porque se agotó el producto destinado para la prueba. Sin embargo, las sales de cobre a partir del 19 de enero, suben rápidamente por encima de 5 mg/l, lo que muestra la desprotección de la torre debido a la ausencia de inhibidor y así lo reflejan los gráficos anteriores.

Ambas torres se ven desprotegida a partir del 20 de enero, este comportamiento observado en los gráficos 3.4 y 3.5, demuestran que el inhibidor propuesto tuvo buen efecto, que protege el sistema de tope y le da validez a la hipótesis planteada.

Se puede apreciar que la corrosión se comporta más intensa en el D-104 de la torre T-102, pero de igual forma la mayor afectación se centra en el cobre, a pesar de mantenerse dentro de los límites establecidos. Se debe señalar que en esta torre, la corrosión es superior a la corrosión de la T-101, debido a que en la T-102 se le añade vapor de alta, para facilitar el despojamiento de los ligeros. Pero este vapor afecta a la corrosión en la torre, por ser básico, con un pH entre 7,5 y 8,5 debido a la adición de aminas neutralizantes en las líneas de vapor aguas arriba del proceso, para proteger las líneas de vapor. Así, le aporta basicidad al sistema de tope, que se contrarresta con una adición mayor de inhibidor.

Es importante conocer que, la agresividad de la corrosión en el tope de la T-102 con respecto a la T-101, se debe mayormente a la cantidad de agua a separar, como se explica a continuación:

- La cantidad de agua a separar en el tambor D-103 de la T-101 es pequeña, está entre 0.1 y 0.3 % del inyectado. Ésta agua es la que trae el crudo y su separación en dicho tambor constituye un flujo de 2 m³/h.
- En la T-102, en el D-104 se separa un flujo de 6 m³/h, y como ya se explicó se incorpora al proceso mediante el vapor, que se añade para garantizar el despojamiento: el inyectado de vapor en el fondo incorpora un flujo entre 4.5 y 5 t/h y en los despojadores (striping), ese vapor incorpora alrededor de 300 kg/h de agua.

Debido a la basicidad que aporta el vapor, es que el sistema se hace menos o más corrosivo y se acciona diferente en cuanto a la cantidad de inhibidor que se añade en cada torre.

Durante el análisis gravimétrico, donde se determinó la eficiencia del inhibidor propuesto, se puso en evidencia la mayor protección hacia el hierro y no hacia el cobre, lo cual explica que bajo estas condiciones el medio es más agresivo para el cobre.

A continuación, se muestra el comportamiento de las aguas sulfhídricas con el inhibidor propuesto, luego de transcurrir 6 meses dosificándose al sistema de tope de las torres de destilación atmosférica:

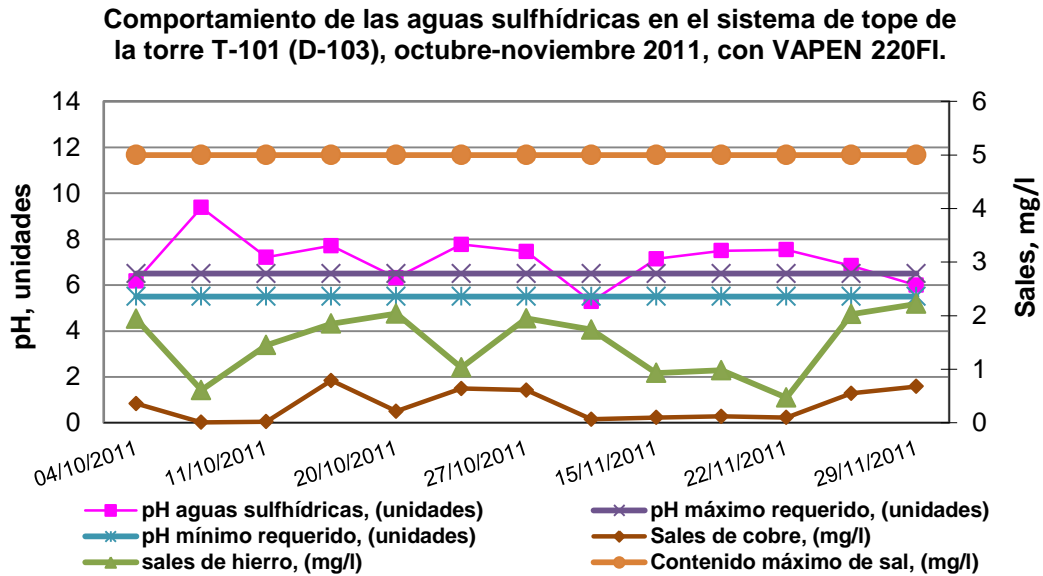


Figura 3.6 Comportamiento de las sales de hierro y cobre en el tambor de tope D-103, luego de estar 6 meses adicionándose el inhibidor VAPEN 220FI.

En la figura 3.6, se observan varios picos, que se corresponden con los desprendimientos de las deposiciones de sales de cobre y que son desprendidas por el propio inhibidor para adherirse a las paredes de los tubos o superficie metálica, sobre cuales se adhiere para formar la película protectora.

Se observa que el proceso en la T-101 está protegido, se demuestra la efectividad del inhibidor, donde el comportamiento de las sales de hierro y cobre en el sistema de tope da la torre T-101 están dentro del rango permisible, existe un comportamiento adecuado entre las sales y el pH.

Es bueno tener presente que en este estudio, el pH es una herramienta que brinda gran información y así lo ha demostrado en todos los análisis, pero no es una herramienta de acción, porque en él no se puede actuar, pero gracias a la información que él brinda se pueden controlar las sales.

De igual forma la torre T-102 representada en el gráfico 3.7, que muestra un sistema de tope protegido, se demuestra la efectividad del inhibidor, el comportamiento de las sales de hierro y cobre en el sistema de tope da la torre T-102 están dentro del rango permisible, existe un comportamiento adecuado entre las sales y el pH. Se observan varios picos, que se corresponden con los desprendimientos de las deposiciones de sales de cobre y que son desprendidas por el propio inhibidor para adherirse a las paredes de los tubos o superficie

metálica, sobre cuales se adhiere para formar la película protectora. Por lo tanto el inhibidor VAPEN 220FI, es efectivo.

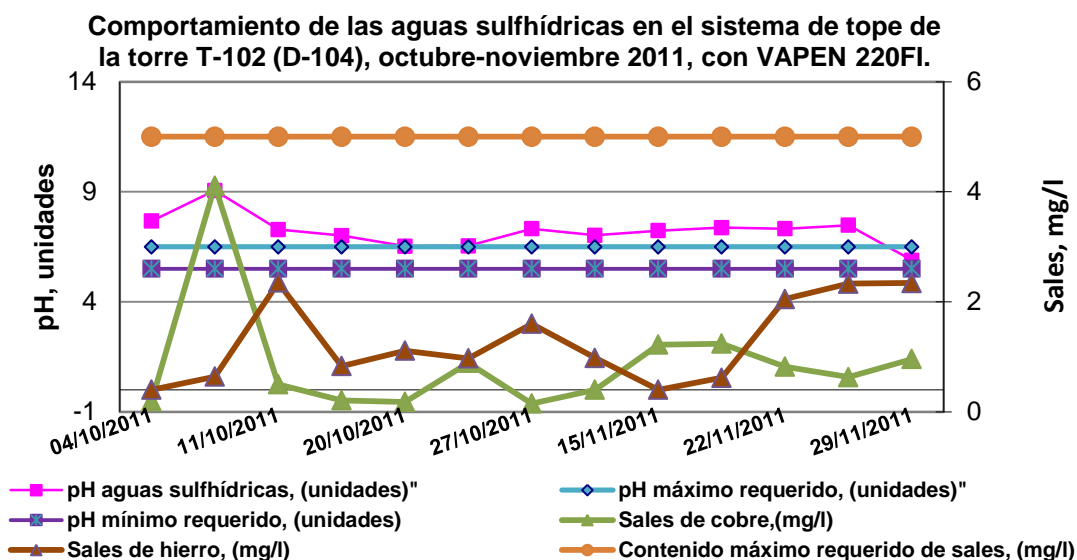


Figura 3.7 Comportamiento de las sales de hierro y cobre en el tambor de tope D-104, luego de estar 9 meses adicionándose el inhibidor VAPEN 220FI.

Los sistemas de tope modernos, son construidos con acero al carbono de diferentes características, por ejemplo: el SA 516 y el SA 179, precisamente para evitar los desgastes que bajo estas condiciones sufre el cobre. A estos aceros, además, se les bonifica con un sobreespesor de corrosión que oscila entre 3 y 6 milímetros. Mundialmente cada vez, escasean más los crudos ligeros con la aparición de crudos pesados, sintéticos con alto contenido de aminas y elevados contenidos de azufre y nafténicos, lo cual los hace más agresivos, de ahí la necesidad de acudir a los cambios en la metalurgia, para combatir el fenómeno de la corrosión. En el caso de las torres de destilación atmosférica, son protegidas adicionalmente por un *Clad* o casquillo de 6 % de molibdeno, ubicado entre el plato N°1 y el N° 50, o sea, en toda la zona de tope de las torres, pero aguas abajo del proceso esta protección no existe y es ahí donde ocurren las mayores pérdidas.

3.4 Análisis técnico económico del inhibidor propuesto en este estudio.

Después del estudio realizado al inhibidor propuesto, se realiza un análisis técnico económico que evidencia las afectaciones económicas que este fenómeno ocasionó, en el sistema de tope de las torres de destilación atmosférica, a pesar de que en el sistema se estaba aplicando el inhibidor LIPESA 508-M.

Como resultados de la desviación del pH e implicación económica en la operación actual, se pudo observar que el inhibidor dejaba desprotegido el sistema de tope, debido a su baja eficiencia. Esto trajo como consecuencia el siguiente análisis:

- Cuando la planta operaba **en condiciones básicas**, dado por el pH básico del crudo: las aleaciones con base cobre, entre las que se encuentra el latón, con el cual están contruidos los tubos de los enfriadores, reaccionan con este medio y se oxidan con gran facilidad, lo que conlleva a la sustitución capital de los mazos que lo conforman. Si se tiene en cuenta, el costo de reparación de los enfriadores A-102, se tiene que estos presentan un valor desagregado, que se presenta en la siguiente tabla:

Tabla Nº 3.3 Costo de reparación de los enfriadores por aire A-102.

Actividades ejecutadas	Costo (CUC)
Reparar difusor	3500
Trabajos para recuperar placas en taller	188.54
Reentubar enfriador	9094.12
Limpieza de tubos	216.95
Cambio de juntas	41.14
Prueba Hidráulica	751.05
Total	13791,8

Esto suma un costo de \$ 13791,8 CUC, por cada enfriador reparado de un total de 21 mazos de tubo.

- Cuando la planta operaba **en condiciones ácidas**, dado por el pH ácido del crudo: entonces serían, las partes construidas con materiales ferrosos las que sufrirían un mayor impacto, en este caso, la condensación de la fracción ligera de tope de cada columna, que es a su vez, donde se concentran los mayores niveles de acidez, y esto tiene lugar en el colector de los enfriadores por aire, donde la nafta y el agua sulfhídrica fluyen separadas por encima y por debajo respectivamente, esta última

erosiona la parte inferior del colector, y provoca una disminución apreciable de su espesor y posible ruptura, lo cual obliga a su sustitución.

El remplazo de esta estructura se realiza en no menos de tres días con una parada total de la unidad destiladora principal. La planta de destilación atmosférica genera una producción bruta diaria aproximada equivalente a \$ 5000000 CUC, por lo que una parada de esa índole significa dejar de producir un equivalente superior a 15 millones CUC. Con este análisis se puede observar, que el sistema de tope de destilación atmosférica con el empleo del inhibidor LIPESA 508-M, presenta considerables pérdidas, lo que demuestra la baja eficiencia del inhibidor utilizado bajo estas condiciones de operación.

Como se aprecia en los resultados de la torre T-102 los valores de pH, y sales de cobre fueron aumentando gradualmente, sobrepasando el valor normado de sales de 5 mg/l y de pH de 7.8 unidades, debido a que este sistema se encontraba desprotegido.

Sin embargo, a pesar de las dificultades presentadas la adición del inhibidor VAPEN 220FI a la torre T-101, se puede apreciar en las tablas del anexo 3.1 y en los gráficos analizados anteriormente, que a partir del comienzo de la inyección de dicho inhibidor la concentración de las sales de cobre disminuyó muy por debajo del valor normado a pesar de la inestabilidad del valor de pH de las aguas sulfhídricas.

3.4.1 Recomendación por la firma VAPENSA, para la preparación del inhibidor propuesto.

La preparación y la dosificación del inhibidor VAPEN 220 FI, se recomienda según el esquema que existe para ello en la planta de reactivos químicos del proceso de refinación. La firma recomienda dosificar 0.5 l/h del inhibidor VAPEN 220 FI, por cada m³/h de salida de tope de la torre, el consumo de este inhibidor será 400 litros por cada 5 días. La adición fue calculada por la dirección de tecnología quienes realizaron el cálculo según el flujo del tope de cada torre.

Tabla3.4 Recomendación de la firma costarricense VAPENSA para adicionar el inhibidor VAPEN 220 FI.

Torre	Flujo Tope (m ³ /h)	Flujo inhibidor 5 % (l/h)	Adición según la corriente de tope, (ppm de la corriente de tope)
T-101	75.8	37.9	15
T-102	98	49	60

3.5 Impacto medioambiental

Los residuales petrolizados clasifican entre los contaminantes más agresivos al medio ambiente, ya que en bajas concentraciones son capaces de contaminar un gran volumen de agua ya sea en lagos, ríos o costas. Una agravante a esta situación la constituyen los niveles de acidez presentes en los efluentes de residuos provenientes de la refinería.

El agua sulfhídrica resultante del proceso de destilación atmosférica y drenada desde los tambores de reflujo D-103 y D-104 presenta un comportamiento variable del pH. Aunque los niveles de acidez de los residuales que se vierten en la refinería se encuentran dentro de los valores aceptados por las normas (7 a 9).

CONCLUSIONES

1. Al refinar la mezcla MESA-MEREY, el pH en el tope de las torres T-101 y T-102 del proceso de destilación atmosférica, se comporta generalmente básico y el inhibidor de corrosión LIPESA 508-M, por sus características básicas, influye directamente sobre el valor del pH, por lo que no es efectivo.
2. El inhibidor de corrosión VAPEN 220 FI, no tiene una influencia directa sobre el valor del pH, su acción de pasivación la logra, por el poder de adsorción de las aminas.
3. Los métodos de análisis aplicados reportaron, que con las características de la mezcla del crudo actual, el inhibidor VAPEN 220FI, es el adecuado para combatir la corrosión de los sistemas de tope de las torres de destilación atmosférica de la refinería “Camilo Cienfuegos”. Esta conclusión da respuesta a la hipótesis planteada en el presente estudio.
4. El análisis del comportamiento del pH de las sales de hierro y cobre en los condensados de los topes de la torres, fue de gran utilidad y aportó criterios sólidos para proponer el inhibidor adecuado para esos sistemas. Lo que demuestra que es una herramienta correcta para un control sistemático del comportamiento de dicho sistema.
5. En el estudio ha quedado demostrado que la concentración del inhibidor es un factor determinante en las propiedades inhibidoras de estas sustancias, por cuanto a medida que aumenta la concentración, aumenta la eficiencia del inhibidor. Sin embargo, no deben usarse más allá de lo establecido, ya que esto conlleva a una pérdida económica, sin que se logren mejores resultados, pues el metal se sobresatura de inhibidor

RECOMENDACIONES

1. Se recomienda aplicar el inhibidor de corrosión denominado VAPEN 220 FI, con el fin de minimizar la corrosión en el sistema de tope de las torres de destilación atmosférica de la fábrica objeto de estudio.
2. Se recomienda realizar un análisis similar a éste, a nuevos inhibidores de corrosión, a fin de enfrentar otras condiciones operacionales adversas, con la alimentación de crudos diferentes.
3. Se recomienda establecer un sistema de monitoreo y control, que permita determinar en tiempo las posibles debilidades en la protección de estos sistemas. Esto conllevará a la mejor toma de decisiones y en el momento más apropiado. Lo cual se traduce en ahorros económicos sustanciales.
4. Se recomienda optimizar la dosificación del VAPEN 220FI en cada torre y proponer consumir ese óptimo para no derrochar producto.

BIBLIOGRAFÍA

1. Álamo, H. *Manual de puesta en marcha y entrega de plantas químicas y petroleras*. Universidad Alfonso X : s.n., 2000.
2. Aquino, Luis y Colectivo de Autores. *Curso de refinación*. Venezuela : INTEVEP.PDVSA, 2003.
3. Backer, M., Jacobsen, L., Ramírez, D.N. *Contabilidad de costos. Un enfoque administrativo para la toma de decisiones, Segunda Edición*. 1998.
4. Barberii, Efraín E. *El Pozo Ilustrado*. Caracas : Editorial del Centro Internacional de Educación y Desarrollo (FONCIED), 1998.
5. Berbín, E. *Evaluación del proceso corrosivo en oleoducto de campos caracoles*. Barcelona, Venezuela : Trabajo de Grado, Universidad de Oriente, 2004.
6. Bishop., B. P. *"Corrosion Management in Gas Processing Facilities Seminar Bahrain"*. 2007.
7. Branán, C.R. *Soluciones prácticas para el Ingeniero Químico, Primera edición en español*. México : Mc Graw-Hill Interamericanas Editores, S.A, 2000.
8. Cashin, J.A y Polimeni, R.S. *Contabilidad de costos. Primera edición*. 1993.
9. Cerezal M. J, y Fiallo R. J. *Los métodos científicos en las investigaciones pedagógicas*. Ciudad de La Habana : s.n., 2002.
10. Colectivo de autores. *Introducción a la corrosión y protección de los metales*. Cuba : Ed. ENPES, MES, 1987.
11. —. *Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión*. España : CENIM, 1984.
12. Colectivo de Autores. 2003. *Curso para CUPET*. Venezuela : Instituto Superior de la Energía (ISE), 2003.
13. Corrales, J. *Plantas de producción de petróleo. Ingeniería Química, pág. 79-82, diciembre*. 2000.
14. Cortazar, O., Triana, C., Carro, D. *Fundamentos de Destilación*. 2000.
15. Dawe, R.A. *Modern Petroleum Chemistry*. Nueva York .2000. : John Wiley & Sons, 2000.
16. de Armas R. N y Colectivo de autores. *Los resultados científicos como aportes de la investigación educativa*. La Habana : Centro de Ciencias e Investigaciones Pedagógicas. Universidad Pedagógica "Félix Varela", 2005.

17. Delgado, J., Arrabal, L. y Aguirre, M. Á. *Desarrollo de un combustible diesel adaptado a los nuevos motores. Ingeniería Química.* 2005.
18. Fernández J. *Corrosión de los Metales y sus Aleaciones.* Barcelona, Venezuela : Universidad de Oriente, Barcelona, Venezuela. (1998), 1998.
19. Fernández, G. *Programa de monitoreo y reporte de las variables operacionales que influyen en la corrosión de líneas y equipos de las unidades de Destilación Atmosférica y al Vacío, ...* Caracas, Venezuela : Universidad Simón Bolívar, 2004.
20. García, E.M. *El Mercado Mundial de Crudo. Ingeniería Química No. 408. Diciembre .* 2003.
21. Gary, J.H y Handwerk, G. E. *Petroleum Refining, Technology and Economics.* s.l. : Third Edition, 1994. Gar94.
22. González, A. J.A. *Base material de Destilación. Curso para Operadores de plantas. Centro politécnico del petróleo.* s.l. : Cupet-cpp., 2007.
23. —. *Base material. Introducción a la industria Petrolera para operadores de plantas.* Cupet-cpp : Centro politécnico del petróleo, 2000.
24. Gonzalez, M. L.-B. L. S. *Corrosion Mitigation Strategies for Amine Gas Treating Plants.* 2007.
25. González, R. *Procesamiento de crudos de alto TAN. Herramientas para control de corrosión.* Argentina : ESSO P.A.S.R.L., 2004.
26. Hernández, Prieto A. *Módulo procesos de refino. Refino, gas y marketing. .* s.l. : CUPET-ccp, 2003.
27. *Inhibidores de Corrosión. Querétaro, Qro. México.* Milacron Mexicana Sales, S.A. de C.V. México : División CIMCOOL®, 2009.
28. *La industria del refino en España.* España : s.n., 2004., Vols. julio-agosto.2004.
29. Levenspiel, O. *Chemical Reaction Engineering.* La Habana. : Ed., 1966.
30. Lipesa, Mercadeo. *Tecnología básica sobre la corrosión en las refinerías y plantas petroquímicas.* México : Información técnica., 2009. Iso 9002.
31. Lluch, Urpí José. *Curso para CUPET de Tecnología y margen de refino.* s.l. : Instituto Superior de la Energía (ISE), 2000.
32. —. *Tecnología y margen de refino.* 2003.
33. Lobelles, S. G. O. *Evaluación de derivados furánicos como inhibidores de corrosión.* UCLV : MES, 1985.

34. Marcilla, D., Rivera, E., Aquino, L. y Gómez, W. *Economía de Refinación. CUPET.* s.l. : Marcilla, D., Rivera, E., Aquino, L. y Gómez, W. Economía de Refinación. 2001., 2001.
35. Marrero A, R. *Tema II: Fundamentos de la corrosión y protección de metales.* La Habana : MES. CUJAE, 2006.
36. *Modern Petroleum Chemistry.* Dawe, R.A. Nueva York : John Wiley & Sons, 2000.
37. Muñecas, Vidal M. Á. *Caracterización y tratamiento del crudo de petróleo.* s.l. : Ingeniería Química, pág.87-93, 2005.
38. Murray Turoff and Harold A. Linstone. *The Delphi Method: Techniques and Applications.* s.l. : Olaf Helmer: ISBN 0-201-04294-0, 2002.
39. Ramos, Carpio M.A. *Refino de Petróleo, Gas Natural y Petroquímica.* Madrid : Fundación Fomento Innovación Industrial, 1997.
40. Refining processes. Refining processes, Hydrocarbon processing. *www.hydrocarbonprocessing.com.* [En línea] 15 de Septiembre 2004 de 2004.
41. Reglamento Tecnológico Sección 100. *Reglamento Tecnológico Sección 100. Colectivo de Autores Refinería "Camilo cienfuegos".* Cienfuegos : s.n., 1985.
42. Rojas, C. *Evaluación de la influencia de las variables de operación de corrosión de la unidad hidrotrotadora de diesel (DHT) en la refinería Puerto la Cruz.* Barcelona, Venezuela : Trabajo de Grado, Universidad de Oriente, 2005.
43. Sampieri, H. R y Colectivo de Autores. *Metodología de la investigación.* México D. F : ISBN 970-10-1899, 1998.
44. Tomashov, D.N. *Teoría de la corrosión y protección de los metales.* La Habana : Ediciones Revolucionarias, 1972.
45. Ulrich, G. D. *Procesos de Ingeniería Química.* s.l. : Ed., 1986.
46. Varadi, T. y France. E. *New Kerosene Mercaptan Oxidation Process.* s.l. : Hydrocarbon Technology International, 1999.
47. Viciado, D. C. *Acerca de los métodos y técnicas de la investigación científica.* La Habana : MES, 1996.

ANEXOS

Anexo N° 1 Resultados de análisis de laboratorio de las aguas sulfhídricas del sistema de tope, con el empleo del inhibidor VAPENSA 220FI.

Anexo 3.1.1 Comportamiento de las aguas sulfhídricas en el sistema de tope de la torre T-101 (D-103), octubre-noviembre 2009, con LIPESA 508-M.

Tope de T-101 (D-103), 2009			
Fecha	pH	Sales Cu	Sales de Fe
06/10/2009	9,13	1,15	0,082
08/10/2009	8,15	3,93	0,076
16/10/2009	8,83	0,78	0,12
20/10/2009	5,05	0,86	0,13
23/10/2009	5,86	4,06	0,02
29/10/2009	9,15	0,58	0,26
03/11/2009	7,68	0,65	0,034
05/11/2009	8,95	1,66	0,044
10/11/2009	8,8	4,4	0,066
12/11/2009	8,57	3,77	0,032
17/11/2009	8,67	0,71	0,004
19/11/2009	9,13	1,17	0,15
24/11/2009	8,91	1,09	0,3
27/11/2009	8,87	1,33	0,28

Anexo 3.1.2 Comportamiento de las aguas sulfhídricas en el sistema de tope de la torre T-102 (D-104), octubre-noviembre 2009, con LIPESA 508-M.

Tope de T-102 (D-104), 2009			
Fecha	pH	Sales Cu	Sales de Fe
06/10/2009	4.99	5.6	3.27
08/10/2009	4.81	5.01	1.12
16/10/2009	4.44	6.47	0.85
20/10/2009	4.87	1.48	0.0093
23/10/2009	9.23	3.28	0.22
29/10/2009	4.72	2.55	1.48
03/11/2009	9.99	4.74	0.31
05/11/2009	5.58	6.08	0.036
10/11/2009	9.6	10.22	0.13
12/11/2009	9.04	0.66	0.38
17/11/2009	5.12	4.22	0.15
19/11/2009	5.42	5.94	0.3
24/11/2009	5.33	8.94	0.25
27/11/2009	4.89	5.61	0.18

Anexo 3.1.3 Comportamiento de las aguas sulfhídricas en el sistema de tope de la torre T-101 (D-103), enero-febrero 2010, con VAPEN 220FI.

Tope de T-102 (D-103), 2010			
Fecha	pH	Sales Cu	Sales de Fe
05/01/2010	7,07	9,03	1,66
07/01/2010	7,48	4,11	1
11/01/2010	7,4	2,78	0,37
12/01/2010	7,5	1,2	0,27
13/01/2010	7,8	0,44	0,4
14/01/2010	8,18	0,72	0,27
15/01/2010	7,53	2,31	0,15
19/01/2010	6,81	4,09	0,07
20/01/2010	8,27	30,42	1,6
21/01/2010	7,01	4,32	0,1
22/01/2010	8,07	33,54	0,17
28/01/2010	7,705	1,77	0,96
02/02/2010	8,065	1,16	0,01
04/02/2010	7,63	1,32	0,046
09/02/2010	7,93	10,31	0,3
11/02/2010	7,59	1,14	0,01
16/02/2010	7,37	1,86	0,15
23/02/2010	7,99	1,34	0,04
25/02/2010	7,28	1,53	0,036

Anexo 3.1.4 Comportamiento de las aguas sulfhídricas en el sistema de tope de la torre T-102 (D-104), enero-febrero 2010, con VAPEN 220FI.

Tope de T-102 (D-104), 2010			
Fecha	pH	Sales Cu	Sales de Fe
05/01/2010	6,81	10,82	2,35
07/01/2010	7,1	7,66	1,95
11/01/2010	7,38	6,46	1,23
12/01/2010	7,37	2,67	3,08
13/01/2010	6,47	2,54	0,58
14/01/2010	7,18	3,5	0,11
15/01/2010	10,07	0,11	
19/01/2010	12,7	0,098	
20/01/2010	12,74	22,4	0,2
22/01/2010	7,985	29,33	0,78
28/01/2010	8,595	8,39	0,048
02/02/2010	8,235	7,53	0,02
04/02/2010	8,1	8,64	0,018
11/02/2010	7,74	4,08	0,18

Continuación...

16/02/2010	7,37	8,23	0,14
23/02/2010	7,55	4,73	0,2
25/02/2010	7,53	4,87	0,41

Anexo 3.1.5 Comportamiento de las aguas sulfhídricas en el sistema de tope de la torre T-101 (D-103), noviembre-diciembre 2011, con VAPEN 220FI.

Tope de T-101 (D-103), 2011			
Fecha	pH	Sales Cu	Sales de Fe
04/10/2011	6,18	0,36	1,94
06/10/2011	9,38	5,01	0,61
11/10/2011	7,21	0,022	1,45
13/10/2011	7,71	0,79	1,85
20/10/2011	6,32	0,215	3,04
25/10/2011	7,77	0,64	1,03
27/10/2011	7,46	0,61	1,95
10/11/2011	5,28	0,066	5,74
15/11/2011	7,14	0,1	0,93
17/11/2011	7,50	0,12	0,98
22/11/2011	7,54	0,1	0,47
24/11/2011	6,84	0,55	2,03
29/11/2011	5,99	0,68	2,22

Anexo 3.1.6 Comportamiento de las aguas sulfhídricas en el sistema de tope de la torre T-102 (D-104), noviembre-diciembre 2011, con VAPEN 220FI.

Tope de T-102 (D-104), 2011			
Fecha	pH	Sales Cu	Sales de Fe
04/10/2011	7,67	0,19	0,4
06/10/2011	9,06	4,11	0,64
11/10/2011	7,28	0,5	2,35
13/10/2011	7,01	0,21	0,83
20/10/2011	6,53	0,18	1,11
25/10/2011	6,54	0,89	0,97
27/10/2011	7,32	0,15	1,6
10/11/2011	7,02	0,4	0,98
15/11/2011	7,23	1,22	0,4
17/11/2011	7,37	1,24	0,62
22/11/2011	7,32	0,82	2,05
24/11/2011	7,48	0,63	2,33
29/11/2011	5,89	0,96	2,34

Anexo N° 2. Carta tecnológica planta de destilación atmosférica.

Tabla N° 2.1 Torre desgasolinadora (T-101):

T Inyectado	P tope	T tope	T fondo	Flujo chorro caliente	Temp sal F-101/T-101
°C	kgf/cm ²	°C	°C	m ³ /h	°C
220-240	3-4.5	144	250-265	130-150	350-360

Tabla N° 2.2 Torre Atmosférica (T-102).

Temp. Inyectado	Temp. plato 6	Presión tope	Temp. tope	Temp. plato 45	Temp. plato 34	Temp. plato 22	Temp. plato 12	Temp. fondo	Vapor Despoj.
°C	°C	kgf/cm ²	°C	°C	°C	°C	°C	°C	t/h
345-355	340-350	0.7-1	108-113	148-156	220-225	275-285	328-335	330-350	4.1

Tabla N° 2.3 Torre Estabilizadora (T-104).

T Inyectado	P tope	T tope	T fondo
°C	kgf/cm ²	°C	°C
162	6	80	175

Anexo Nº 3. Características del Equipamiento del sistema de tope torre de destilación atmosférica (T-101 y T-102) de la fábrica objeto de estudio..

- **Torres**

Material de construcción: acero al carbono (SA516, según ASME)

Diámetro: 3400/4000/3400 mm.

Altura: 55100 mm.

Requisitos de operación:

- ✓ Temperatura (Tope): 113 °C
(Fondo): 350 °C
(Entrada del crudo): 360 °C
- ✓ Presión (Tope): 0.8 kgf/cm²
(Fondo): 1.4-1.7 kgf/cm²

Posee 57 platos, el inyector pasa por el plato 6.

- **Colector de reflujo de T-01-101**

Material: aceros al carbono (SA516, según ASME)

Capacidad: 63 m³

Diámetro: 3000 mm

Largo: 9300 mm

P. Max: 0,8 MP/8 kgf/cm² excesiva

T° C: 80 ° C

- **Bomba (P-107)**

Fracción 120-180

Capacidad: 37 m³/h

Diferencial de presión: 13.2 atm

Potencia: 30kw, 60 Hz, 440V, 3530 rpm.

- **Bomba (P-108)**

Fracción 180-230

Capacidad: 46.3 m³/h

Diferencial de presión: 15.1 atm

Potencia: 40 kW, 60Hz, 440 V, 3540 rpm.

- **Intercambiador de calor (1,2 E-103)**

III Reflujo circulante

Material (cuerpo): acero al carbono (tubo):AC20.

Superficie: $214 \times 2 = 428 \text{ m}^2$

Diámetro: 800 mm

Longitud de tubos: 6000 mm

Longitud: 7571 mm

Temperatura (tubos): 76-116 °C

(cuerpo): 252-100 °C.

Presión (tubos): 28.6 kgf/cm²

(cuerpo): 15.1 kgf/cm²

- **Intercambiador de calor (1,2 E-105)**

Petróleo desalado – fracción 270-350

Material del cuerpo: : acero al carbono

Superficie: $119 \times 2 = 238 \text{ m}^2$

Diámetro: 600 mm

Longitud de tubos: 6000 mm

Longitud: 6900 mm

Temperatura (tubos): 110-134 °C

(cuerpo): 296-130 °C

Presión (tubos): 18 kgf/cm²

(cuerpo): 6 kgf/cm²

- **Enfriador de aire (A-111)**

Del I II reflujo circulante.

Material: acero al carbono

Superficie: 2500 m²

I RC 2da sección 70°C-14.5 kgf/cm²

II RC 1era sección 80°C-13.5 kgf/cm²

- **Enriador de aire (A-107)**

Material: acero al carbono

Superficie: 2500 m²

Temperatura: 60 °C

Presión: 18.0 kgf/cm²

- **Acumulador (D-104)**

Del reflujo de la torre T-102

Material: acero al carbono y hormigón gunitado.

Volumen: 80 m³

Diámetro: 3000 mm

Longitud: 11620 mm

Temperatura: 86 °C

Presión: 0.5 kgf/cm²

- **Torre despojadora (T-103)**

Material: aceros al carbono

Diámetro: 1000/1000/1000 mm

Altura: 38700 mm

Temperatura de la I sección: 150 °C

II sección: 210 °C

III sección: 260 °C

Presión: 6 kgf/cm²

Posee 17 platos.

- **Tambor de agua salada**

Capacidad: 16 m³

Diámetro: 2000 mm

Largo: 5300 mm

P. Max: 1,8 MP/18 kgf/cm² excesiva

- **Colector de reflujo de T-01-102**

Material: aceros al carbono

Capacidad: 80 m³

Diámetro: 3000 mm

Largo: 11620 mm

P. Max: 0,6 MP/6 kgf/cm² excesiva

T° C: 86 ° C

Anexo N° 4. Diagrama de Flujo de la Sección -100:Destilación Atmosférica.

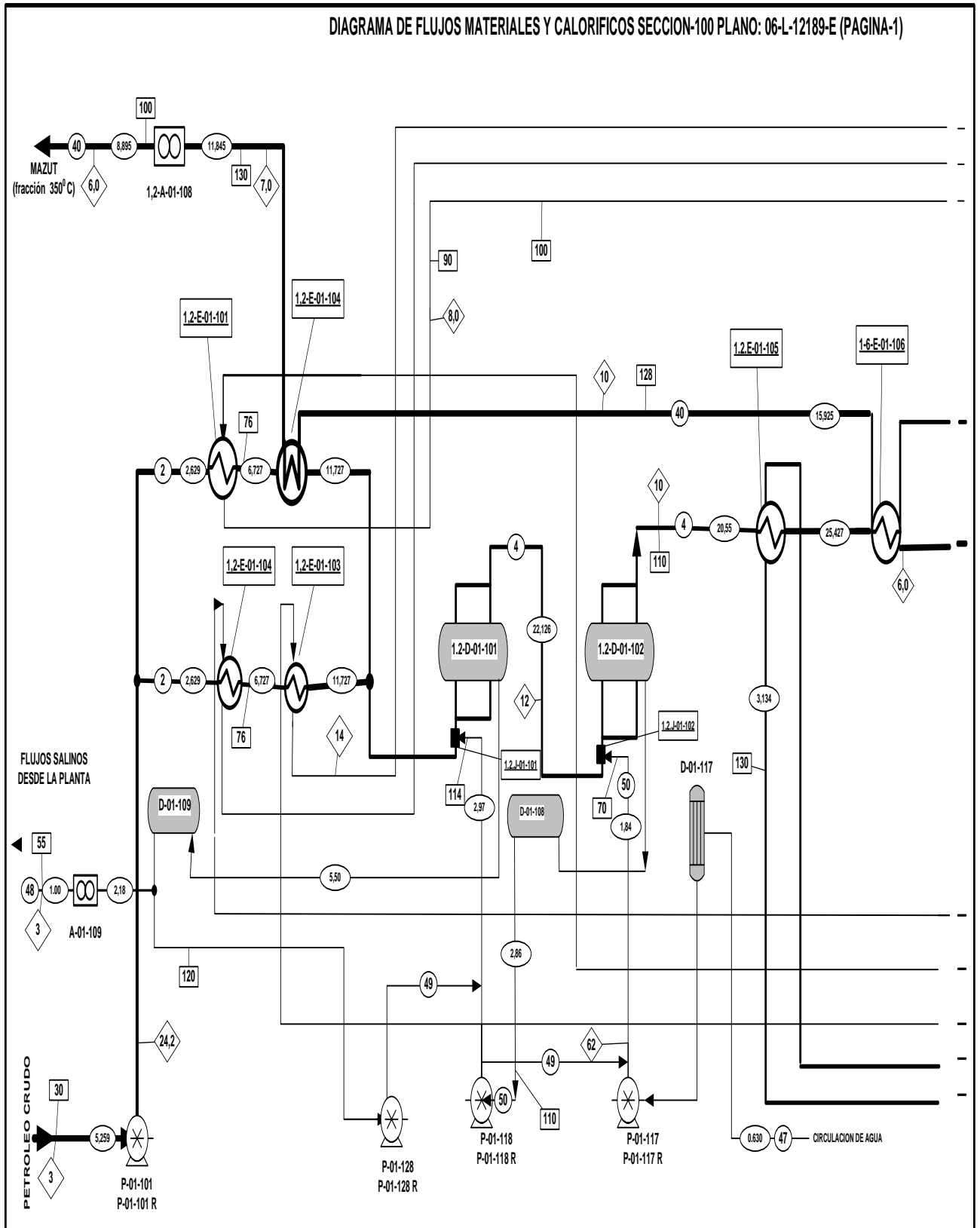


DIAGRAMA DE FLUJOS MATERIALES Y CALORIFICOS SECCION-100 PLANO: 06-L-12189-E (PAGINA-2)

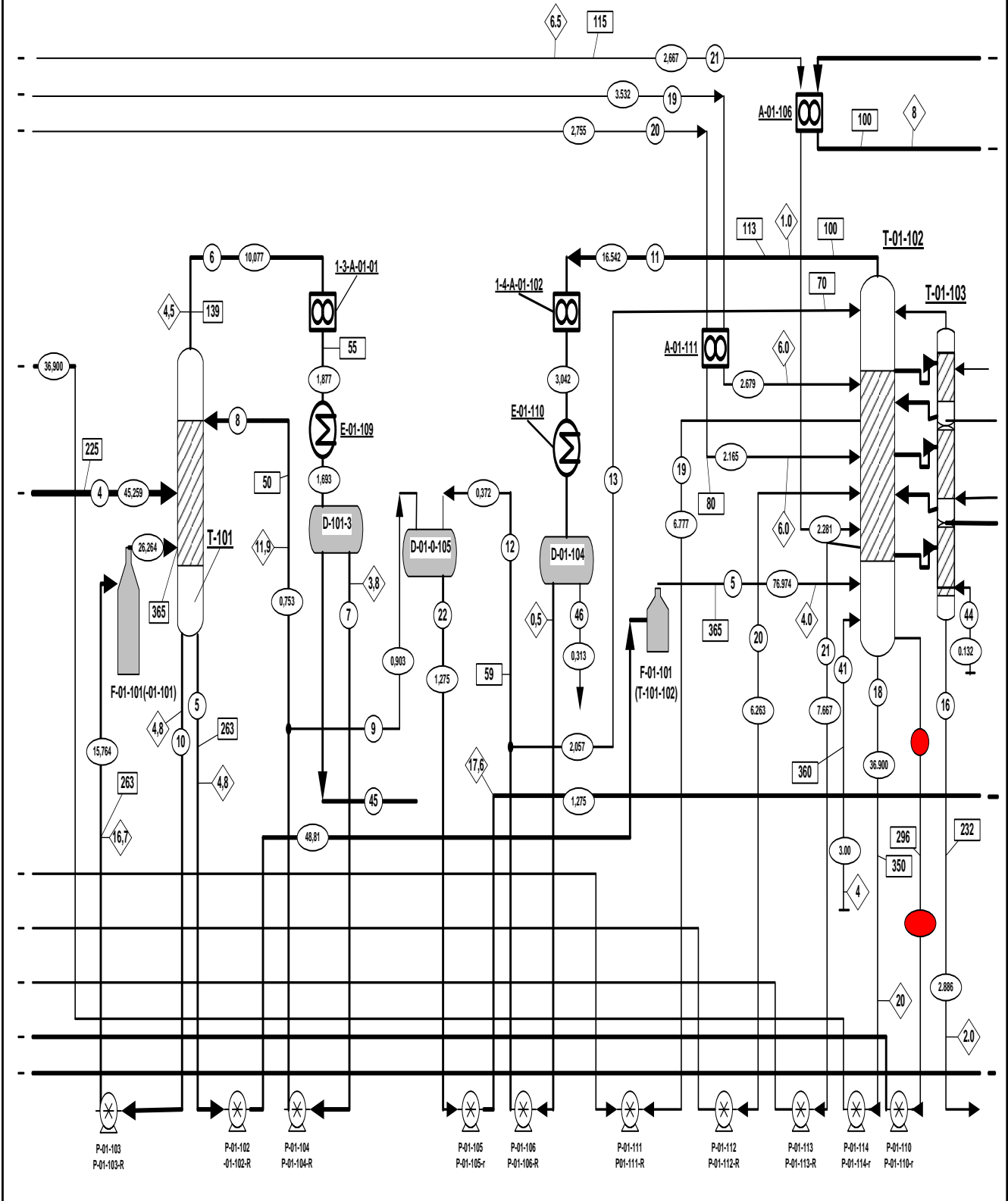
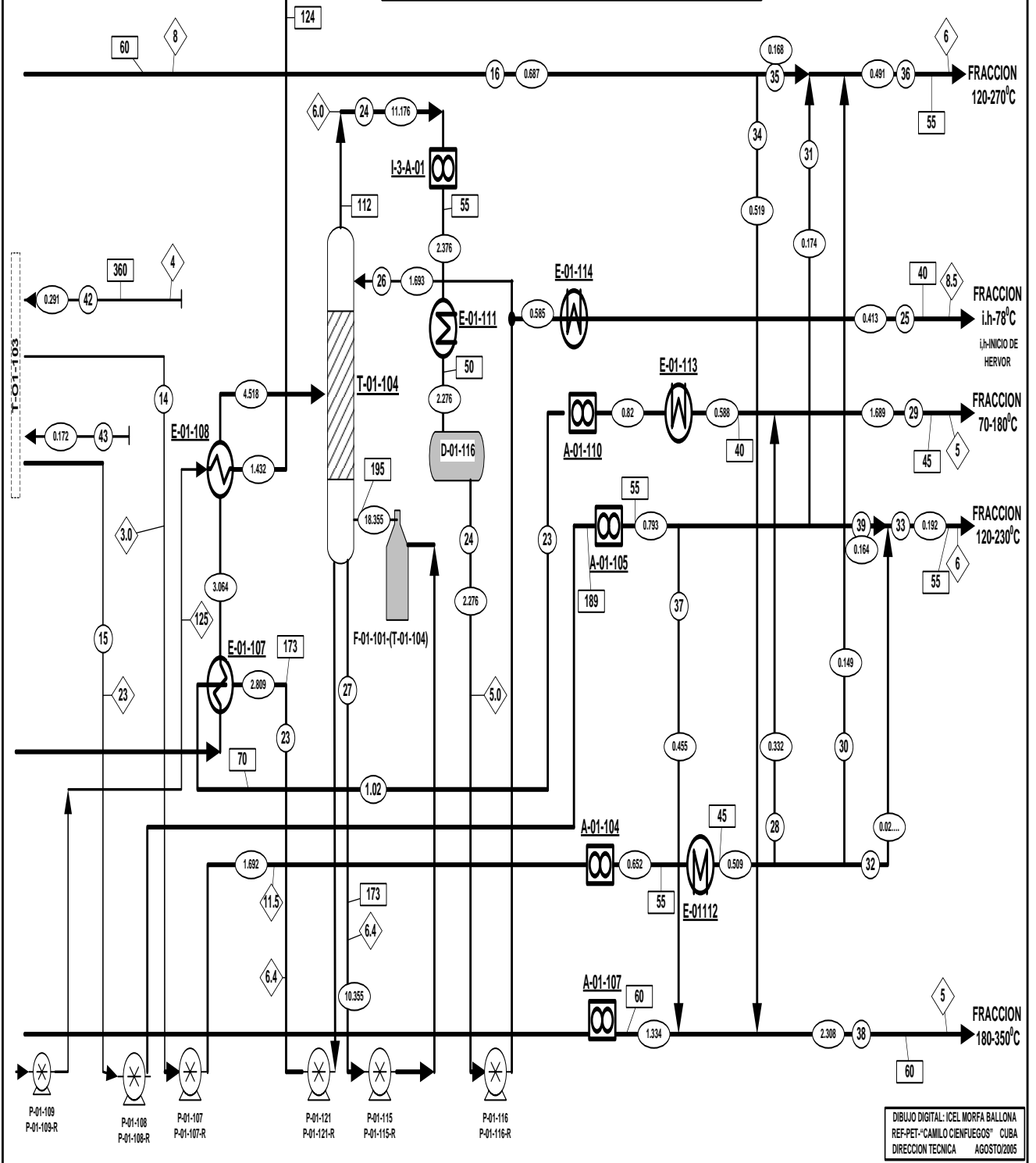


DIAGRAMA DE FLUJOS MATERIALES Y CALORIFICOS SECCION-100 PLANO: 06-L-12189-E (PAGINA-3)

SIMBOLOGIA

○	NUMEROS DE PRODUCTOS	□	TEMPERATURA °C	Flujos materiales y caloríficos corresponden a 1% contenido de gas en petróleo teniendo en cuenta pérdidas
○	FLUJOS CALORIFICOS Gcal/hr.	◇	PRESION kgf/cm ²	



DIBUJO DIGITAL: ICEL MORFA BALLONA
 REF-PET-CAMILO CIENFUEGOS* CUBA
 DIRECCION TECNICA AGOSTO/2005

Anexo Nº 5 Reactivos químicos utilizados en el proceso.

Con el fin, de proteger los aparatos del sistema de tope contra la corrosión se emplea el inyector de la solución de álcali y el neutralizante al petróleo, después de la desalación eléctrica y del inhibidor de corrosión a la línea de reflujo y a la línea de tope de las columnas de la Planta.

1. Para la desalación del petróleo se usa el desemulsionante.
2. La preparación de las soluciones se hace periódicamente.

- **Agente Desemulsionante VAPEN DEMUL 45.**

La función de un desemulsificante es facilitar el rompimiento de la emulsión crudo-agua en el desalador, aumentando el rendimiento del equipo en la eliminación de las sales y el agua (deshidratado). El producto se inyecta en la succión de las bombas de carga.

Dosificación: Se añaden 200 litros de desemulsionante al tambor D-121 y el 80 % de agua de la capacidad del tambor. Recircular esta mezcla durante 1.5-2.0 horas.

Al usar **VAPEN DEMUL 45** se obtienen los siguientes beneficios:

- 1- Mejora la calidad del combustible al separar el agua y las sales.
- 2- Disminuye la espuma y la adsorción de aire en los procesos de transporte y proceso de petróleo.

- **Inhibidor de corrosión VAPEN 220 FI.**

Se utiliza como inhibidor de corrosión fílmico VAPEN 220 FI, cuya formulación incluye octodecilamina, el cual crea una película protectora que evita el contacto directo del agente oxidante con la superficie metálica.

Dosificación: 25 PPM del flujo destilado de las torres.

- **Solución de álcali NaOH, al 15 %.**

El álcali viene a la Planta como solución al 15 % de álcali de la Facilidades de reactivos químicos al tambor D-01-118. La dilución del álcali se prepara hasta un 1 % de concentración mezclándolo con agua tratada. La solución al 1 % preparada es enviada por la bomba al D-01-119 de donde interrumidamente por la bomba dosificadora P-01-124 (P-01-124R) es enviada al petróleo desalado.

En el tambor D-01-118 se prevé la preparación de la solución al 2 % de álcali que se usa durante la regeneración del catalizador de la sección 200.

Dosificación: Para preparar el bache se trabaja con un 75 % de agua tratada y un 5 % de NaOH en el tambor D-118. Recircular esta solución durante 1.5 a 2.0 horas.

- **Neutralizante VAPEN 220 PE.**

En la Refinería se utiliza como neutralizante VAPEN 220PE, producto formulado a base de ciclohexilamina, diseñado para usarse en los procesos de destilación del crudo de petróleo, este producto puede usarse para proteger las columnas de fraccionamiento. La dilución hasta 2 % de concentración se efectúa por agua tratada. Esta solución de neutralizante es suministrada ininterrumpidamente por la bomba dosificadora P-01-126 (P-01-126R) al petróleo desalado.

Dosificación: Añadir 200 litros de inhibidor de corrosión al tambor D-123 y el 80 % de la capacidad del tambor de la fracción de hidrocarburo. Recircular esta mezcla durante 1.5-2.0 horas.

Aditivo para el fuel de insumo VAPEN FUEL SUPERPLUS Fe.

Producto diseñado para disminuir impacto corrosivo e incrustante del vanadio. Además evita la formación de ácido sulfúrico. Mejora la combustión disminuyendo las emisiones al medio.

Este aditivo se adiciona directo sin preparación de bache.

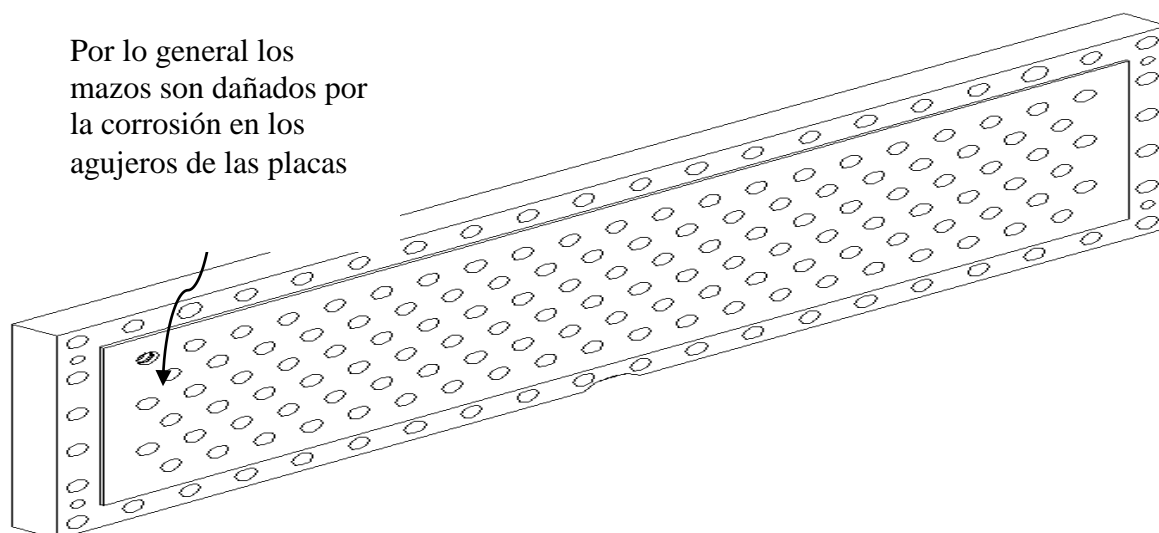
Anexo N° 6 Representación del grado de corrosión dado por el inhibidor de corrosión LIPESA 508-M, en el tope de las torres de la fábrica objeto de estudio.

Fig.6.1 Imagen que muestra el grado de corrosión los agujeros de las placas de los mazos de los enfriadores de tope con el inhibidor Lipesa.508.



Fig.6.2 Imagen del diseño de los soportes o agujeros de las placas de los mazos de los enfriadores dañados, para fabricarlos en la fábrica objeto de estudio.

Debido al desgaste corrosivo que presentan los agujeros de las placas, los tubos deben ser mandrilados con las placas y ya no admiten más cambios de tubos, también el deterioro de los laterales o panderos, el taller se ve en la necesidad de construir los mazos completos.



Anexo N° 7 Características del inhibidor de corrosión VAPEN 220FI.

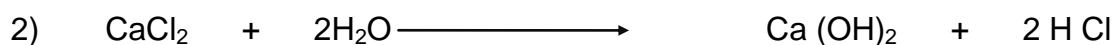
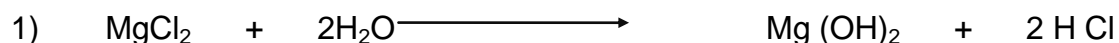
Código de producto:	PT- 3144
Nombre del producto	VAPEN 220FI
Nombre químico	Aminas neutralizantes
Fórmula	mezcla
PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS	
Olor y apariencia	Líquido transparente incoloro con olor a amina
Densidad a 25 °C (g/mL)	0.97 – 1.01
Solubilidad en agua y otros disolventes	Soluble en agua.
Punto de congelación	0 °C
Punto de ebullición	~100 °C descompone
pH	12.0 ± 0.5
Estado de agregación a 25 °C y 1 atm	Líquido
INGREDIENTES	
PROPORCION MATERIAL	
Ciclohexilamina 108-91-8	Bajo
Monoetanolamina 141-43-5	Muy Bajo
Agua 7732-18-5	Muy Alto
muy alto≥90%, alto=50%-90%, medio=50%-20%, bajo=20%-5%, muy bajo≤5%	
IDENTIFICACION DE RIESGOS	
Ingestión	Tóxico por ingestión
Inhalación: De los vapores	puede causar irritación, náuseas y vómitos
Contacto con la piel	Puede causar dermatitis y quemaduras
Contacto con los ojos	Irritación o quemaduras

Anexo N° 7.1 Otras características del inhibidor propuesto, (VAPEN 220FI u Octadecilamina 220FI).

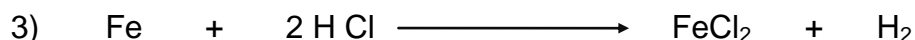
El VAPEN 220FI es un producto inhibidor de corrosión formulado en base de aminas fílmicas, diseñado para usarse en los procesos de destilación del crudo, con el objetivo de proteger los topes de las columnas de fraccionamiento.

Se conoce que los contaminantes que presenta el petróleo son producto de la naturaleza propia de los crudos, debido a su origen y formación y del trasiego que se les da a estos hasta llegar a la planta de refinación. Entre los contaminantes más críticos aparecen los cloruros de calcio y magnesio, estos se hidrolizan al contacto con el agua presente en el crudo, para formar cloruro de hidrógeno, que es un agente extremadamente corrosivo que ataca los componentes metálicos de la torre y los equipos de condensación y enfriamiento.

El cloruro de hidrógeno se forma a partir de las reacciones siguientes:



El ácido clorhídrico formado ataca el metal, produciendo la corrosión del hierro según la siguiente reacción:



El VAPEN 220FI aísla de la corrosión formando películas aislantes de aminas.

Propiedades Físicas y Químicas.

- Apariencia: Líquido opalescente.
- Porcentaje de aminas fílmica: 10
- Densidad a 25 °C: 0.85 ± 0.02 g/ml
- Punto de Ebullición: 349 °C
- Punto de Fusión: 50-60 °C
- Punto de flasheo: 148 °C
- Solubilidad: Prácticamente insoluble en agua
- Símbolos de peligrosidad y riesgos que lo representa:



XI (irritante)

Frases riesgo: R-38 Irrita la piel.

R-41 Riesgo de lesiones oculares graves.

R-50 Muy tóxico para los organismos acuáticos.

Frases riesgo: S26; S28B; S37/39

S-26 En caso de contacto con los ojos, lávense inmediata y abundantemente con agua y acúdase a un médico.

S-28 En caso de contacto con la piel, lavar inmediatamente con abundante solución al 0,5 % de ácido acético en agua, seguido de una lavado con agua y jabón

S-37/39 Use guantes adecuados y protección para los ojos y la cara.

S-61 Evite su liberación al medio ambiente.

Forma de Uso.

Se puede agregar a la carga del crudo a una dosis que no exceda 25 ppm en el tope de la columna o en una combinación de ambos lugares.

Almacenamiento.

El producto debe ser guardado en un lugar fresco y ventilado. El recipiente debe permanecer perfectamente cerrado y libre de humedad, para garantizar su estabilidad.

Anexo N° 7.2 Hoja de datos de seguridad del VAPEN 220FI



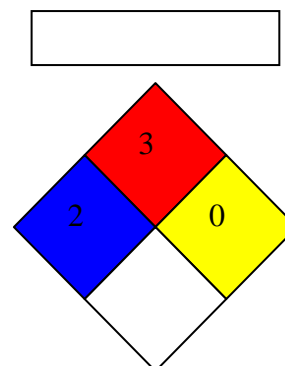
VAPENSA
VAPOR Y ENFRIAMIENTO, S.A.

Código: F04-PGCC-07
Versión: 3

HOJA DE DATOS DE SEGURIDAD

I. IDENTIFICACION DEL PRODUCTO E INFORMACION DEL FABRICANTE.

Vapor y Enfriamiento S.A.
Apdo. 964 – 1007 Centro Colón
Tel. (506) 2442 – 4900, Fax. (506) 2442-5475
vapensa@racsac.co.cr
www.vapensa.com
Centro Nacional de Intoxicaciones: (506) 2223-1028
Código de producto: N/D
Nombre del producto: VAPEN 220 FI
Nombre químico: Octadecilamina
Fórmula: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$



II. PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS.

Olor y apariencia: Líquido opalescente.
Gravedad específica (H₂O=1): 0.85 ± 0.02 a 20 °C/20 °C
Solubilidad en agua y otros disolventes: Insoluble en agua. Miscible con solventes orgánicos.
Punto de congelación: N/D
Punto de ebullición: N/D
pH: No aplica
Estado de agregación a 25 °C y 1 atm: Líquido.

III. INGREDIENTES.

PROPORCION	MATERIAL	CAS#
Bajo	Octadecilamina	124-30-1
Alto	Solventes orgánicos	Mezcla

IV. IDENTIFICACION DE RIESGOS Y EFECTOS DE EXPOSICION.

Efecto por:

Ingestión: Puede ser dañino si es ingerido.
Inhalación: Si es inhalado puede producir irritación del tracto respiratorio.
Contacto con la piel: Dañino si es absorbido por la piel. Puede causar irritación de la piel.
Contacto con los ojos: Puede causar irritación de los ojos.
Otros efectos:
Cancerígeno: No hay
Mutágeno: No hay
Teratógeno: No hay

V. PRIMEROS AUXILIOS.

Medidas Generales

Contacto ocular: Lave 15 minutos por lo menos con agua. Obtenga atención médica.

Contacto con la piel: Lavar con abundante agua y jabón.

Inhalación: Mueva la persona a un área ventilada, lleve al médico.

Ingestión: No induzca el vómito, dé a beber agua o leche. NO dar de tomar nada al paciente por la boca si está inconsciente. Buscar atención médica.

Antídoto recomendado: N/D

Información para el médico: N/D

VI. MEDIDAS CONTRA EL FUEGO.

Punto de inflamabilidad: Ligeramente superior a 25 °C (estimado)

Límite de inflamabilidad: Superior: No disponible. Inferior: No disponible.

Agentes extintores: Use espuma de alcohol, dióxido de carbono o polvo químico.

Equipo de protección para combatir el fuego: Usar equipo respiratorio de protección autoabastecido.

Productos peligrosos por combustión: Puede emitir gases tóxicos cuando se calienta o se descompone. Por combustión libera óxidos de carbono.

VII. PROCEDIMIENTOS PARA FUGAS Y DERRAMES.

Pasos para el combate de derrames: Neutralice por adición lenta de una disolución de ácido acético al 5 %. Luego recoja en un material poroso no inflamable (piedra pómez, dolomita, etc.). Guardar el material colectado en recipientes adecuados para su posterior deposición. No descargue en ríos o lagos.

Método para disponer de los residuos: Incinere o queme los residuos absorbidos en el material poroso.

Disposición de los recipientes vacíos: Devuélvalos al fabricante o inutilícelos y quémelos.

VIII. MANIPULACION Y ALMACENAMIENTO.

Temperatura de almacenamiento: Consérvese en un lugar fresco y ventilado, alejado de fuentes de ignición.

Condiciones de almacenamiento: Mantenga el recipiente cerrado y etiquetado.

Manipulación de recipientes: Use equipo de protección adecuado guantes, delantal, mascarilla contra vapores orgánicos, zapatos de seguridad, y anteojos.

Efectos de la exposición a la luz del sol, calor, atmósferas húmedas, etc.: N/D

IX. CONTROLES A LA EXPOSICION Y EQUIPO DE PROTECCION PERSONAL.

Condiciones de ventilación: Maneje en un área ventilada.

Equipo de protección respiratoria: Mascarilla para vapores orgánicos aprobada por NIOSH.

Equipo de protección ocular: Anteojos de seguridad, monogafas.

Equipo de protección dérmica: Guantes de nitrilo.

Datos de control a la exposición (ACGIH TLV (TWA-STEL); OSHA PEL (TWA-STEL): N/D

X. ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD.

Estabilidad: Estable.

Incompatibilidad: Incompatible con agentes oxidantes fuertes y ácidos.

Riesgo de polimerización: No hay.

Productos de la descomposición peligrosos: No hay.

XI. INFORMACION SOBRE TOXICOLOGIA.

Dosis letal Media Oral o Dérmica (DL₅₀): DL₅₀/oral/ratas= 4350 mg/kg (estimada)

Dosis letal Media por inhalación (CL₅₀): N/D

XII. INFORMACION DE LOS EFECTOS SOBRE LA ECOLOGIA.

La octadecilamina es muy tóxica para los organismos acuáticos.

Datos ecotoxicológicos de la octadecilamina:

LC₅₀ 96h en peces: 0.1-1 mg/L

EC₅₀, 48 h en pulga acuática: 0.1-1 mg/L

IC₅₀, 72h en algas: 0.1-1 mg/L

XIII. CONSIDERACIONES SOBRE LA DISPOSICION DEL PRODUCTO.

Eliminar cumpliendo las normativas locales

XIV. INFORMACION SOBRE EL TRANSPORTE.

Etiqueta de transporte: Líquido inflamable, n.e.o.m

Nº de identificación de la sustancia: UN 1993

IMDG/IMO: Cl. 3

Grupo de embalaje: III

XV. INFORMACION REGULATORIA.

Seguridad NFPA:

Salud: 2, Inflamabilidad: 3, Reactividad: 0

XVI. OTRA INFORMACION.

N/A: No aplica

N/D: No hay datos disponibles

Los datos indicados corresponden a nuestros conocimientos actuales y no representan una garantía de las propiedades. El receptor de nuestro producto deberá observar, bajo su responsabilidad, las reglamentaciones y normativas correspondientes.