

**EVALUACIÓN DE MATERIALES PARA EL PROCESAMIENTO DE UN CRUDO  
PESADO COLOMBIANO DE ALTA ACIDEZ.**

**ANNETH LISETH LÓPEZ BENÍTEZ  
ANGELA PATRICIA OLARTE CRUZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2014**

**EVALUACIÓN DE MATERIALES PARA EL PROCESAMIENTO DE UN CRUDO  
PESADO COLOMBIANO DE ALTA ACIDEZ.**

**ANNETH LISETH LÓPEZ BENÍTEZ  
ANGELA PATRICIA OLARTE CRUZ**

**Trabajo de grado para optar al título de  
Ingeniero Químico**

**Directores:  
PhD. DIONISIO LAVERDE CATAÑO.  
MSc. CARLOS A. MEJÍA MIRANDA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2014**

## DEDICATORIA

Primero que todo agradezco inmensamente a Dios por permitirme culminar una etapa más de mi vida, por darme la oportunidad de desarrollar y cumplir con mis propósitos.

A mi madre y hermana por ese inmenso apoyo que me han brindado durante mi vida, por el amor que me demuestran todos los días, el cual ha sido uno de los factores importantes para que luche por cumplir con mis metas y más adelante poderles brindar lo mejor.

A mi abuela, tíos y primas, especialmente a mi tía Neira que se ha convertido en mi segunda madre, a mi prima Mónica que es como una hermana más, quiero mostrarles mis agradecimientos por estar pendiente todos los días de mí y que a pesar de la distancia siempre me hacen sentir cerca de casa.

A Oscar, mis sinceros agradecimientos porque se ha convertido en un apoyo muy grande para mí durante mi formación como profesional, gracias mi vida por siempre estar presente en los buenos y malos momentos de mi vida.

A mis amigas Betty y Adri porque me han brindado una verdadera amistad, a mis amigos de universidad Pao, Jeimmy, Yaqui, Eli, Mao, Aurita y a todos mis amigos, muchas gracias por ese apoyo incondicional que me brindaron durante todo este tiempo. A mis compañeras de laboratorio que me brindaron su apoyo y amistad, un placer conocerlas niñas (Susi, Sofi, Kely y Lizeth), Dios las bendiga.

A Ángela Olarte, mi compañera de proyecto, por brindarme más que su acompañamiento una amistad, gracias por convertirse en un apoyo más en los buenos y malos momentos, gracias por luchar y trasnochar junto a mí para poder sacar adelante este trabajo, gracias a doña Patricia por ser una persona comprensiva, por invocarnos en cada una de sus oraciones. Grandes mujeres que recordaré siempre.

***Liseth López Benítez***

## DEDICATORIA

Este trabajo se lo dedico primero que todo a Dios, por darme la oportunidad de estudiar y de tener los recursos y las habilidades para cumplir con todos los retos que me he propuesto.

A mis padres y a mi hermana porque desde que los conozco, han trabajado sin descanso por darme todas las oportunidades posibles para que yo sea una mujer feliz y próspera. Gracias por el amor día tras día, por desvelarse conmigo las noches que tenía que estudiar, por perdonar mis ausencias y por enorgullecerse de cada uno de mis logros por pequeños que fueran.

A toda mi familia, especialmente a mis tíos que han sido como otros padres. Gracias porque siempre me han apoyado y se han sentido orgullosos de mí. Espero poder recompensarles todo el amor que me han brindado.

A Juan Carlos, que con su amor y compañía inspira mis días y me hace feliz. Me siento muy afortunada de compartir este gran logro contigo.

A Cindy, a Andrés Arévalo y a Julián Bustos, y a todos los amigos con los que la vida me ha bendecido, gracias por la amistad que me han brindado, siempre tendrán un pedacito de mi corazón donde quieran que estén.

Y finalmente, agradezco a la persona que me apoyó y trabajó conmigo sin descanso para alcanzar lo que hoy estamos logrando, a Liseth, que más que una compañera se convirtió en una gran amiga. Gracias por la paciencia en los días grises, y por la perseverancia en las noches de cansancio. Fue un placer conocer a una mujer tan capaz y trabajadora y tan increíblemente sencilla y buena persona como tú. Gracias por ayudarme a construir este pedacito de felicidad.

***Angela Olarte***

## AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la Escuela de Ingeniería Química por ser nuestro segundo hogar durante tantos años. Por brindarnos un espacio para crecer intelectualmente, para conocer a quienes hoy son nuestros mejores amigos, y por darnos la oportunidad de inspirarnos al lado de brillantes profesores que sembraron en nuestra mente la semilla del saber para que hoy fuéramos lo que somos, profesionales íntegras, responsables social y ambientalmente, y personas ávidas de conocimiento.

Al profesor Dionisio Laverde, por su profesionalismo y responsabilidad en dirección de nuestra escuela, y por habernos dado la oportunidad de realizar este proyecto bajo su dirección.

Al Ingeniero Carlos Mejía, por habernos dado la confianza y la libertad de proponer y experimentar, pero siempre con su consejo oportuno y lleno de conocimiento. Gracias por compartir su pericia con nosotras, valoramos mucho toda la humildad, paciencia y dedicación que nos brindó durante el desarrollo de este proyecto.

A los profesores Darío Yesid Peña y Custodio Vásquez, por abrírnos las puertas en el Grupo de Investigaciones en Corrosión GIC. Fue un honor para nosotras contar con personas tan profesionales y amables como ustedes.

A nuestros compañeros estudiantes de pregrado, maestría y doctorado, pertenecientes al Semillero de Investigación en Corrosión GIC, porque su apoyo constante hizo que este proyecto fuera, no solo más fácil, sino también más divertido.

Así mismo, agradecemos al personal de otros laboratorios que siempre estuvieron dispuestos a prestarnos su ayuda, como es el caso del Laboratorio de Microscopía de nuestra Universidad, a quien agradecemos el buen trato de su personal altamente calificado y el servicio prestado para la adquisición de datos.

## CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN .....	16
1. MARCO TEÓRICO .....	18
1.1. EL CRUDO.....	18
1.1.1. Clasificación.....	18
1.1.2. Crudos pesados .....	19
1.2. ÁCIDOS NAFTÉNICOS .....	19
1.2.1. Corrosión por ácidos nafténicos .....	20
1.2.2. Factores críticos .....	21
1.2.3. Morfología .....	22
1.3. SULFIDACIÓN .....	23
1.3.1. Factores críticos .....	23
1.3.2. Morfología .....	24
1.4. INTERACCIÓN ENTRE LA CORROSIÓN NAFTÉNICA Y LA SULFIDACIÓN 24	
1.5. UNIDADES Y EQUIPOS AFECTADOS .....	25
1.6. METALURGIA .....	25
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	25
2.1. MATERIALES Y REACTIVOS .....	27
2.1.1. Materiales .....	27
2.1.2. Reactivos.....	28
2.2. ENSAYOS DE CORROSION.....	28

2.3. TÉCNICAS DE ANÁLISIS SUPERFICIAL .....	30
2.3.1. Análisis de superficie por SEM/EDS.....	30
2.3.2. Espectrometría de emisión óptica – EEO.....	30
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS .....	30
3.1. VELOCIDAD DE CORROSIÓN .....	30
3.2. ANÁLISIS DE SUPERFICIE POR LA TÉCNICA SEM/EDS .....	34
3.3. ESTUDIO DEL EFECTO DE LOS FACTORES.....	37
4. CONCLUSIONES .....	40
5. RECOMENDACIONES .....	42
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	43
BIBLIOGRAFÍA.....	46
ANEXOS.....	49

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Clasificación de crudos según los grados API .....	19
Tabla 2. Clasificación de la corrosión basada en la sinergia entre la Corrosión por Ácidos Nafténicos (NAC) y la Corrosión Sulfídica (SC).....	24
Tabla 3. Composición química de los metales evaluados .....	27
Tabla 4. Dimensiones de los cupones de acero .....	27
Tabla 5. Caracterización crudo Teca .....	28
Tabla 6. Soluciones y condiciones de limpieza de los cupones .....	28
Tabla 7. Velocidad de corrosión a 300 °C de temperatura .....	31
Tabla 8. Velocidad de corrosión a 350 °C de temperatura .....	31
Tabla 9. Costo por kg de los aceros de estudio.....	34
Tabla 10. Matriz de diseño .....	37
Tabla 11. Resumen de la estimación de los efectos .....	38

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Estructura general de los ácidos nafténicos .....	20
Figura 2. Aspecto de la corrosión en tuberías bajo régimen turbulento .....	22
Figura 3. Aspecto de la corrosión por condensación en torres .....	22
Figura 4. Diagrama de bloques de la metodología experimental .....	26
Figura 5. Velocidad de Corrosión Total por pérdida de masa de los aceros 316L y 444, en presencia del crudo de alta acidez Teca, a temperaturas de: (a) 300 °C y (b) 350 °C .....	31
Figura 6. Velocidad de Corrosión Nafténica de los aceros 316L y 444, en presencia del crudo de alta acidez Teca, a temperaturas de: (a) 300 °C .....	32
Figura 7. Velocidad de Corrosión Sulfídica de los aceros 316L y 444, en presencia del crudo de alta acidez Teca, a temperaturas de: (a) 300 °C y (b) 350 °C .....	32
Figura 8. Relación entre las velocidades de corrosión Sulfídica y Nafténica de los aceros 316L y 444, en presencia del crudo de alta acidez Teca, a temperaturas de: (a) 300 °C y (b) 350 °C.....	32
Figura 9. Morfología de la capa superficial del Cupón Acero Inoxidable 316L a 350 °C y 24 horas. (a) SEM 2000x, (b) SEM 10000x, (c) EDS de zonas claras, (d) EDS del detalle oscuro .....	35
Figura 10. Morfología de la capa superficial del Cupón Acero Inoxidable 444 a 350 °C y 24 horas. (a) SEM 2000x, (b) SEM 10000x, (c) EDS de partículas claras, (d) EDS de la zona oscura .....	36
Figura 11. Probabilidad normal de los efectos para el estudio de la velocidad de corrosión de los aceros .....	38
Figura 12. Gráfica de la interacción Temperatura (A) - Tiempo de exposición (B)	39

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
Anexo A. Regiones críticas de corrosión en las Unidades de Destilación .....	49
Anexo B. Análisis Químico del acero AISI 316L por la técnica de Espectrometría de Emisión Óptica .....	50
Anexo C. Datos de pérdida de material y velocidad de corrosión .....	51
Anexo D. Estudio del efecto de los factores .....	53

## RESUMEN

**TÍTULO:** EVALUACIÓN DE MATERIALES PARA EL PROCESAMIENTO DE UN CRUDO PESADO COLOMBIANO DE ALTA ACIDEZ.\*

**AUTORES:** Anneth Liseth López Benítez, Angela Patricia Olarte Cruz\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Corrosión sulfídica, ácidos nafténicos, corrosión, unidades de destilación, crudos pesados.

Los crudos pesados o no convencionales han sido de gran interés y estudio en las últimas décadas, por considerarse una solución para la creciente demanda energética del mundo y el agotamiento de las reservas de crudo ligero. Uno de los desafíos más grandes con el tratamiento de estos crudos es asegurar la integridad mecánica en los procesos, ya que existe la presencia de ácidos nafténicos y compuestos de azufre que son potencialmente corrosivos en condiciones de temperaturas elevadas como las que se manejan en los hornos, líneas de transferencia y unidades de destilación de las refinerías. Una de las alternativas para prevenir este problema, es la adecuada selección de materiales resistentes a ambientes altamente corrosivos. Es por esta razón que surgió este estudio, en el que se evaluaron dos tipos de aceros: los aceros inoxidable AISI 316L y AISI 444, en presencia de un crudo colombiano de alta acidez de características: API 12.3, %S 1.51 y TAN 6.84. Los ensayos se llevaron a cabo en una autoclave batch, a temperaturas de 300 °C y 350 °C y tiempos de exposición al crudo de 12, 24, 36 y 48 horas.

En esta investigación se propuso una metodología para identificar el aporte de la corrosión por ácidos nafténicos y la corrosión por compuestos de azufre. A partir de esto, se pudo evidenciar que la corrosión por compuestos de azufre fue predominante, generando una capa de FeS sobre la superficie del material la cual atenuó ligeramente el ataque de los ácidos nafténicos.

Así mismo, los resultados indicaron que el acero AISI 444 posee mejores características de resistencia a la corrosión que el AISI 316L, para el procesamiento de este crudo pesado de alta acidez, por lo cual puede ser considerado como alternativa en la selección de materiales relacionados con el diseño, construcción y modernización de las unidades de destilación.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Fisicoquímica, Escuela de Ingeniería Química, Director. Ph.D Dionisio Laverde Cataño, Codirector. MSc Carlos A. Mejía Miranda.

## ABSTRACT

**TITLE:** EVALUATION OF MATERIALS TO PROCESSING A COLOMBIAN HIGH ACIDITY HEAVY CRUDE OIL \*

**AUTHORS:** Anneth Liseth López Benítez, Angela Patricia Olarte Cruz\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Sulfidic corrosion, naphthenic acids, corrosion, distillation units, heavy crude oil.

In the last decades, heavy crude oil or unconventional oil have been of great interest and study because they are considered to be a solution for the growing energy demand in the world as well as the depletion of world light crude reserves. One of the greatest challenges to the treatment of these crudes is to ensure the mechanical integrity in the process, as there is the presence of naphthenic acids and sulfur compounds which are potentially corrosive at high temperature conditions such as those handled in furnaces, transfer lines and refineries distillation units. One alternative to prevent this problem, it is the proper selection of materials resistant to highly corrosive environments. Because of these, this study arose, in which two types of steels was tested: AISI 316L and AISI 444, in the presence of Colombian high acidity heavy crude oil which features: API 12.3, % S 1.51 and TAN 6.84. These tests were carried out in an autoclave batch at temperatures of 300 ° C and 350 ° C under exposure times of 12, 24, 36 and 48 hours.

In this research a method was proposed to identify the contribution of corrosion by naphthenic acids and corrosion by sulfur compounds. As a result, it was evident that the corrosion by sulfur compounds was predominant, forming a FeS layer on the surface of the material that slightly attenuated the attack of naphthenic acids.

Likewise, the results indicated that the steel AISI 444 has good characteristics of resistance to corrosion when processing high acidity heavy crude oil. In the same way, it may be considered as an alternative in the selection of materials related to design, construction and modernization of distillation units.

---

\* Reserch Work

\*\* Faculty of Physical Chemistry Engineering, School of Chemical Engineering. Directress. Ph.D Dionisio Laverde Cataño. Codirectress. MSc Carlos A. Mejía Miranda

## INTRODUCCIÓN

El petróleo trae consigo una gran cantidad de elementos que determinan su cuerpo, fluidez, suciedad y rentabilidad. . Algunos de los materiales impactantes son los ácidos, los cuales pueden causar o no, efectos negativos dependiendo de la cantidad y composición de los mismos. Los ácidos nafténicos son ácidos de origen orgánico y tipo carboxílico, que se derivan del petróleo durante el proceso de refinación y son reconocidos por generar altos niveles de corrosión en la metalurgia cuando están sometidos a altas temperaturas. Los efectos de encontrar un petróleo con alto contenido de ácidos son la pérdida de valor en el mercado, suciedad, corrosión y riesgo para la infraestructura. Sin embargo, ante la creciente disminución en las reservas de petróleo y la necesidad de habilitar la mayor cantidad del valioso material para el uso en las diferentes industrias, se ha multiplicado y profundizado el estudio del control y mejoramiento de los crudos con alta presencia de estos ácidos.

Existe una metodología que facilita la medición y sirve como base para el análisis de los impactos y generación de las acciones de mitigación de los daños. Esta metodología consiste en el conteo del Número Total de Ácidos TAN, según la cual se indica que la acidez aceptable en un crudo no debe superar el 0.5%. En Colombia se han encontrado hidrocarburos de elevada acidez como es el caso del crudo Teca, procedente del Magdalena medio colombiano, que se caracteriza por ser un crudo pesado con API 12.3, % de azufre 1.51 y TAN 6.84. Los crudos con estas condiciones de acidez han marcado tendencias en el mercado haciéndose llamar “crudos de oportunidad” ya que su precio se castiga por la composición demostrada y riesgo que representan, sin embargo, esto también es como su nombre lo indica, la ocasión para cerrar negocios de volumen y generar rentabilidad debido a la negociación en bloque.

Hoy en día se presentan distintas alternativas para controlar o hacer más favorables las condiciones del crudo con altos niveles de ácidos corrosivos, que son, la mezcla o blending, la neutralización de los ácidos y la selección de la

metalurgia con el fin de blindar la infraestructura para mejorar su resistencia a los efectos corrosivos del medio.

El objeto de este trabajo es evaluar dos aceros inoxidables de la serie 300 y 400. Se estudia el impacto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión de los diferentes aceros, así como la sinergia que se genera entre la corrosión sulfídica y la corrosión por ácidos nafténicos. La metodología utilizada consiste en exponer en una autoclave los dos tipos de aceros, al crudo pesado, evaluando la velocidad de corrosión a las temperaturas típicas de operación de las unidades de destilación, hornos y líneas de transferencia de las refinerías, que constituyen las áreas más afectadas por los procesos corrosivos, en este caso 300°C y 350°C.

Los resultados de este análisis se pueden ver limitados por la diversa cantidad de variables que intervienen en los procesos de corrosión y no se tuvieron en cuenta en la investigación, como la velocidad, turbulencia, estado de vaporización y accesorios en las tuberías. Así mismo, debido a la variedad ostensible de crudos colombianos, se recomendaría hacer un estudio comparativo en cuanto los niveles de acidez de varios de estos crudos, para poder así determinar una metalurgia apta en todo el rango desde crudos ácidos hasta pesados del país.

De acuerdo a esta investigación, se destaca que para condiciones de altas temperaturas el acero AISI 444 genera una velocidad de corrosión inferior en comparación con el acero AISI 316L, que es también ampliamente estudiado y recomendado. Esta baja en la tasa de corrosión implica, a nivel industrial, que la infraestructura conserve su integridad y ofrezca una extensión de vida útil considerable, ofreciendo a los inversionistas petroleros un mayor grado de retorno por la disminución en pérdidas de producto, materiales y gastos asociados a la corrección o refuerzo de las condiciones de infraestructura, mediante planes preventivos y el aprovechamiento de la mayor cantidad posible de material extraído.

## 1. MARCO TEÓRICO

### 1.1. EL CRUDO

El crudo es una sustancia oscura bituminosa conformada por una mezcla compleja de hidrocarburos y pequeñas cantidades de compuestos de nitrógeno, azufre y oxígeno, y metales como hierro, níquel, cromo, vanadio y cobalto. La proporción de los diferentes compuestos varía de acuerdo a la formación geológica y al origen de la naturaleza de la materia orgánica de la cual proviene. Es ésta proporción la responsable de determinar las propiedades físicas y químicas propias de cada crudo. El crudo se origina a partir de la materia orgánica que ha sido transformada durante millones de años, a causa de altas presiones y temperaturas, acumuladas dentro de cuencas sedimentarias a lo largo del continente y en plataformas continentales. Su gran valor comercial se alcanza después de ser refinado, ya que a partir de la destilación se pueden obtener productos como la gasolina, el diesel, el GLP, entre otros, los cuales actualmente constituyen la principal fuente de energía del mundo [1, 2].

#### 1.1.1. Clasificación

La industria del petróleo clasifica el crudo de acuerdo a su gravedad API<sup>1</sup>. Este parámetro indica qué tan liviano o pesado es el crudo en comparación con el agua que tiene 10 grados API. Los crudos con mayor API que el agua son menos densos, por lo cual son considerados de mejor calidad porque producen mayores proporciones de destilados medios. La gravedad API se calcula de acuerdo a la norma ASTM D-287. En la Tabla 1 se observa la clasificación de los crudos de acuerdo a esta escala.

---

<sup>1</sup> Siglas del *American Petroleum Institute*

Tabla 1. Clasificación de crudos según los grados API

Tipo de crudo	Gravedad API	Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	
Liviano	>31,1	<870	<b>Crudo convencional</b>
Medio	22,3 – 31,1	920 - 870	
Pesado	10 - 22,3	1000 - 920	<b>Crudo no convencional</b>
Extra pesado	<10	>1000	

### 1.1.2. Crudos pesados

Entre las características fisicoquímicas principales de los crudos pesados y extra pesados, están su alta densidad y viscosidad, y el elevado contenido de azufre, ácidos y otros compuestos que hacen a estos crudos potencialmente corrosivos y peligrosos para las estructuras de procesamiento y transporte. Las concentraciones de estos contaminantes influyen en el precio en el mercado internacional del crudo. Crudos con altas concentraciones de compuestos corrosivos son “castigados” cotizándose en el mercado con precios más baratos, debido a los costos asociados al control de la corrosión que debe asumir el refinador del crudo. Es por esto que la industria petrolera ha enfocado su atención en buscar mecanismos que mitiguen y prevengan el efecto corrosivo de estos crudos pesados durante el proceso de refinación. Algunas alternativas son el “blending”<sup>1</sup>, la inyección de inhibidores de corrosión, la extracción o neutralización de ácidos nafténicos y las adaptaciones metalúrgicas en los equipos de procesamiento [3].

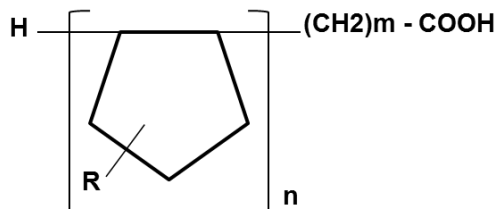
### 1.2. ÁCIDOS NAFTÉNICOS

El término ácidos nafténicos es usado para referirse a todos los ácidos carboxílicos presentes en una muestra de crudo. Su estructura molecular está

<sup>1</sup> Blending: disminución de la acidez mezclando petróleos de alto y bajo índice de acidez.

constituida por uno o más anillos alifáticos o naftenos unidos a un grupo alquilo con terminación en grupo ácido carboxílico como se muestra en la Figura 1 [3, 4].

Figura 1. Estructura general de los ácidos nafténicos

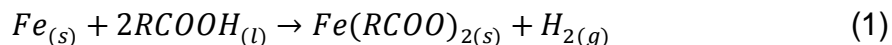


Donde:  $n$  = número de anillos  $m \geq 1$   $R$  = radicales alifáticos

Los ácidos nafténicos se encuentran disueltos en el petróleo en composiciones y cantidades variadas. Durante el proceso de refino tienden a concentrarse en los cortes más pesados debido a su relativamente alto peso molecular (200 a 700 g/mol), ocasionando un fenómeno conocido como *Corrosión por Ácidos Nafténicos (NAC)* [3, 5].

### 1.2.1. Corrosión por ácidos nafténicos

La corrosión por ácidos nafténicos (NAC) está asociada a unidades de proceso que soportan altas temperaturas. La reacción entre el acero y el ácido nafténico genera como producto naftenato de hierro e hidrógeno gaseoso de acuerdo a la ecuación (1). El naftenato de hierro es altamente soluble, razón por la cual no forma capa protectora sobre el metal dejando expuesto el material a un deterioro progresivo [4].



El criterio tradicional usado para medir la concentración de ácidos contenidos en un crudo es el Total Acid Number (TAN), que representa la cantidad de miligramos de hidróxido de potasio (KOH) requeridos para neutralizar los ácidos presentes en un gramo de muestra de hidrocarburo. El TAN es ampliamente utilizado en la industria y se asume como regla empírica que el crudo presenta característica

potencialmente corrosiva cuando el TAN es igual o superior a 0,5 mg KOH/g en el crudo sin procesar y 1,5 mg KOH/g en los cortes [6, 7].

### 1.2.2. Factores críticos

- **Efecto de la temperatura:** La NAC inicia a temperatura de 216 °C, se intensifica cerca de los 260 a 288 °C, y disminuye entre 370 y 400 °C. Por debajo de la temperatura de inicio se puede decir que la cinética de la reacción de corrosión es muy baja, por lo tanto la NAC se considera despreciable, por otra parte, a temperaturas cercanas a 400 °C la corrosión se reduce debido a la descomposición de los ácidos y a la formación de coque [3, 8, 9].
- **Efecto de la vaporización-Condensación:** Con base en las observaciones de campo se ha podido determinar que los picos más altos de NAC se alcanzan en condiciones de flujo bifásico, especialmente en las líneas de salida de los hornos y líneas de transferencia cuando hay cambio de fase como condensación o vaporización [3, 10, 11].
- **Efecto de la velocidad:** Las altas velocidades y la turbulencia en el fluido pueden ocasionar la remoción de las capas protectoras creadas por otros agentes corrosivos sobre el acero, dejando expuesto el material a la aparición de corrosión localizada por causa de los ácidos nafténicos. Los lugares típicos de altas velocidades son las salidas de los hornos, las líneas de transferencia y en los cambios geométricos acentuados como en los accesorios de tuberías [3, 10].

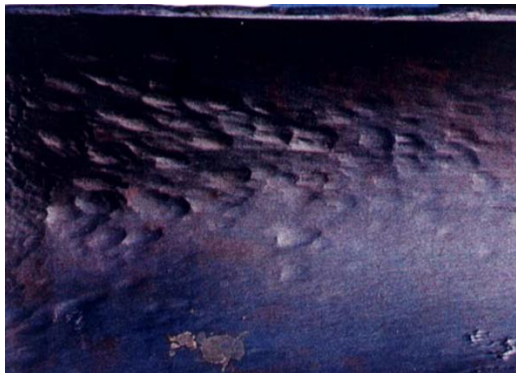
Otros factores críticos importantes son el contenido de azufre en el crudo y la composición química del material en contacto, los cuales serán descritos en las secciones 1.4 y 1.6, respectivamente.

### 1.2.3. Morfología

La apariencia de la corrosión nafténica es limpia, sin productos de corrosión y con depresiones de bordes bien definidos. Puede variar de acuerdo a la velocidad del fluido, la agresividad del medio y el metal atacado.

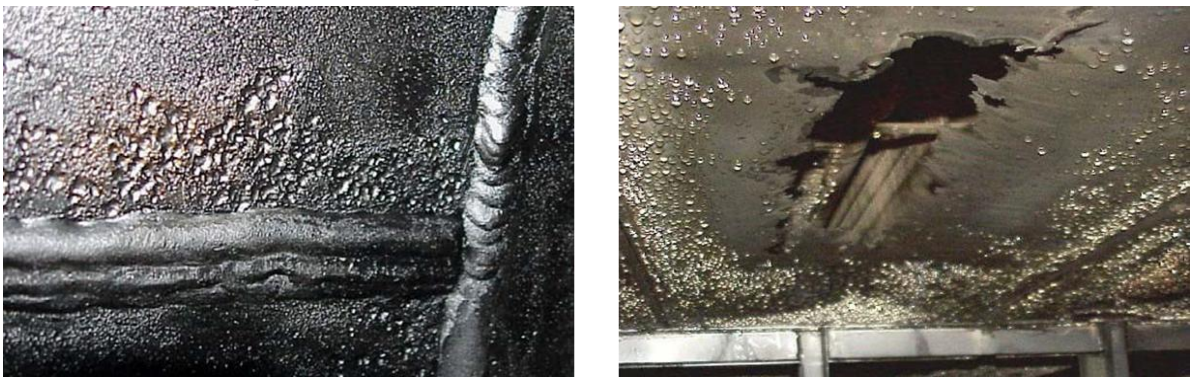
En la Figura 2 se puede ver el aspecto de la corrosión en una tubería bajo régimen turbulento [3].

Figura 2. Aspecto de la corrosión en tuberías bajo régimen turbulento<sup>1</sup>



En el caso de las paredes de las torres, donde la velocidad es baja, la corrosión es causada por la condensación de los ácidos, presentándose picado de forma agrupada o separada, como se observa en la Figura 3 [3].

Figura 3. Aspecto de la corrosión por condensación en torres<sup>2</sup>

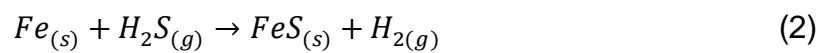


<sup>1</sup> ZAPELINI, A. Interação entre Ácidos Naftênicos e Compostos Sulfurados Contidos nos Petróleos, citado por: BERNARDES, Renato. Comportamento de aços inoxidáveis comerciais e inonel na resistência à corrosão naftênica de petróleos nacionais. Rio de Janeiro, 2005, p. 29.

<sup>2</sup> Ibid., p. 30.

### 1.3. SULFIDACIÓN

La presencia de compuestos de azufre en el petróleo<sup>1</sup>, genera otro tipo de corrosión en alta temperatura llamado Sulfidación (SC). Ésta se manifiesta paralelamente a la NAC, a temperaturas superiores de 260°C, alcanzando una tasa de corrosión máxima alrededor de los 370°C. El ácido sulfhídrico (principal responsable de la sulfidación) reacciona con el acero de acuerdo a la ecuación (2), generando una capa de sulfuro protectora sobre el material [11, 12, 13].



#### 1.3.1. Factores críticos

La sulfidación está determinada por factores como la temperatura, la concentración de compuestos de azufre, las características de la película de sulfuro, la velocidad de flujo y la composición química del acero.

A medida que es calentado el petróleo, los compuestos de azufre se descomponen generando H<sub>2</sub>S y mercaptanos, los cuales constituyen los compuestos más agresivos. Sin embargo, la cantidad generada de estos compuestos es diferente para cada crudo, incluso si son sometidos al mismo calentamiento y están calificados con el mismo contenido de azufre total.

Por otra parte, el contenido de cromo en los materiales los hace más resistentes a la sulfidación, ya que permite la formación de cristales del tipo Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> o FeCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> que son más densos y protectores que las películas de FeS, pasivando el material y volviéndolo más resistente a la corrosión generada por el medio [3, 11].

---

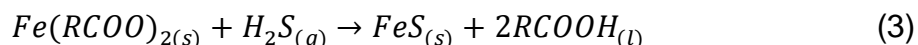
<sup>1</sup> Ácido sulfhídrico, mercaptanos, sulfuros, disulfuros, tiosulfuros y compuestos cíclicos.

### 1.3.2. Morfología

La sulfidación presenta una apariencia de corrosión uniforme sobre toda la superficie expuesta, excepto en las áreas sometidas a altas velocidades donde el fluido arrastra la capa protectora, presentándose corrosión por erosión [3].

## 1.4. INTERACCIÓN ENTRE LA CORROSIÓN NAFTÉNICA Y LA SULFIDACIÓN

Como ya hemos visto, los compuestos de azufre y los ácidos nafténicos coexisten en el petróleo y su actividad corrosiva se da en condiciones similares, es por esto que resulta muy importante estudiar la sinergia entre estos dos fenómenos. Una vez que los ácidos nafténicos reaccionan con el hierro formando naftenato de hierro (ecuación 1), este a su vez puede reaccionar con el ácido sulfhídrico dando como resultado la regeneración del ácido nafténico y la precipitación de más sulfuro de hierro sobre el material, conforme a la ecuación (3). Aunque esta reacción ha sido propuesta para describir la interacción del naftenato de hierro y el  $H_2S$ , no se han realizado estudios para evaluar la cinética de la reacción.



La capa formada por el sulfuro de hierro, producto de la ecuación (2) y (3), genera sobre el material una película protectora que puede, hasta cierto punto, inhibir la corrosión por ácidos nafténicos [12, 13]. De la interacción entre la Sulfidación y la NAC, se puede clasificar la corrosión en tres tipos:

Tabla 2. Clasificación de la corrosión basada en la sinergia entre la Corrosión por Ácidos Nafténicos (NAC) y la Corrosión Sulfídica (SC)

<b>Tipo I</b>	Predomina la NAC debido a que los compuestos de azufre tienen poco o ningún efecto sobre el material.
<b>Tipo II</b>	Se presenta NAC en puntos donde la capa pasivante de óxido tiene defectos
<b>Tipo III</b>	La NAC es inhibida por la capa de óxido pasivante producto de la SC

## **1.5. UNIDADES Y EQUIPOS AFECTADOS**

La destilación constituye la operación fundamental en el refinado del petróleo ya que por este mecanismo se logra separar los diversos componentes del crudo. Debido a que reúnen condiciones de operación como altas temperaturas, zonas de condensación y vaporización, y altas velocidades o turbulencias, estas zonas son las más propensas a sufrir corrosión. Las principales áreas afectadas son: las tuberías de líneas de transferencia, las líneas de gasóleo pesado, los tubos de calentamiento de los hornos, las zonas de vaporización de las torres atmosférica y de vacío, los impulsores de las bombas y las conexiones soldables donde se producen cambios bruscos en la dirección o restricciones del fluido [14, 15, 16]. En el Anexo A se puede apreciar las áreas en las unidades de destilación que presentan ataques corrosivos críticos.

## **1.6. METALURGIA**

Se ha comprobado que los aceros al carbono e inoxidables convencionales son inadecuados para resistir el ataque por ácidos nafténicos. Con base en esto, varios estudios han demostrado que la presencia de molibdeno en el acero aumenta la resistencia a la NAC y por esta razón son recomendables aceros aleados con contenidos de Mo mayores a 2,5%, como los aceros inoxidables AISI 316, 316 L, 317, 317L [3, 5, 8].

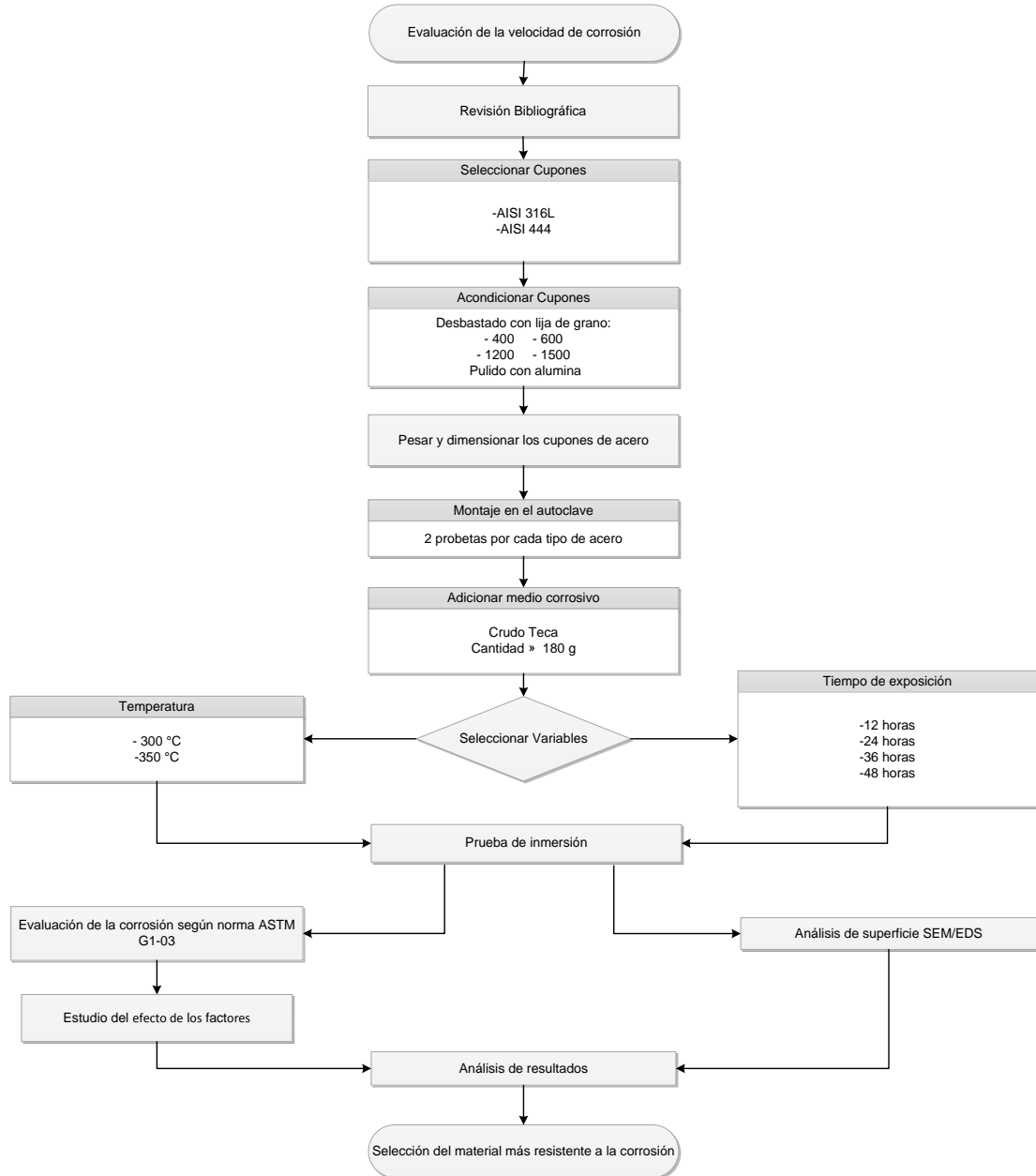
## **2. DESARROLLO EXPERIMENTAL**

Un esquema general de la metodología propuesta para el desarrollo de esta investigación se presenta en la Figura 4.

Las variables que se consideraron para llevar a cabo esta investigación son la temperatura y el tiempo de exposición. La temperatura se evaluó en 300 °C y 350

°C debido a que este es el rango que se maneja en las unidades de destilación. Por su parte, el tiempo de exposición se fijó en 12, 24, 36 y 48 horas, puesto que de acuerdo a la bibliografía consultada, este es el lapso de tiempo más activo de la velocidad de corrosión para ensayos de laboratorio, después de las 48 horas la tasa de corrosión se estabiliza.

**Figura 4. Diagrama de bloques de la metodología experimental**



## 2.1. MATERIALES Y REACTIVOS

### 2.1.1. Materiales

Se dispuso de dos aceros diferentes para realizar este estudio, con el fin de determinar la resistencia a la corrosión por ácidos nafténicos y la corrosión sulfídica, causada por un crudo de alta acidez en condición de alta temperatura. Los metales usados fueron: acero inoxidable austenítico AISI 316L y acero inoxidable ferrítico AISI 444. A cada uno de estos aceros se les realizó un análisis químico por medio de la técnica de espectrometría de emisión óptica para determinar su composición química de acuerdo a las especificaciones de la norma ASTM E415-08 [17]. En la Tabla 3 se presentan los resultados de algunos de los componentes químicos de los materiales evaluados (Véase Anexo B).

Tabla 3. Composición química de los metales evaluados

Material	% C	%Ni	% Cr	% Mo	% Si	% Mn	% S	% Cu	% Fe
<b>AISI 316L</b>	0.025	9.981	17.05	1.953	0.456	1.461	<0.150	0.107	68.12
<b>AISI 444</b>	0.003	0.24	18.19	1.83	0.53	0.19	0.008	0.023	78

Los cupones de acero, reactivos, materiales y equipos fueron suministrados por el Laboratorio del Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC) de la UIS. Las dimensiones de los cupones se describen en la Tabla 4.

Tabla 4. Dimensiones de los cupones de acero

Dimensiones	AISI 316L	AISI 444
<b>Largo [mm]</b>	40	28
<b>Ancho [mm]</b>	18	12
<b>Espesor [mm]</b>	2.3	1.2
<b>Diámetro del corte interno [mm]</b>	8.1	8
<b>Área de contacto promedio [cm<sup>2</sup>]</b>	17.964	7,584

En los ensayos de corrosión se utilizó un crudo pesado colombiano con altas concentraciones de ácidos nafténicos y compuestos de azufre. Las principales propiedades de este crudo se describen en la Tabla 5.

**Tabla 5. Caracterización crudo Teca**

<b>Clasificación</b>	<b>% Azufre</b>	<b>TAN (mg KOH/g)</b>	<b>Gravedad API</b>
Pesado	1.51	6,84	12,3

De acuerdo a la revisión bibliográfica, los valores de TAN y porcentaje de azufre clasifican este crudo como altamente corrosivo. Estas características reducen el precio de los hidrocarburos en el mercado internacional.

### 2.1.2. Reactivos

La eliminación de los productos de corrosión depositados en los cupones se realizó con dos métodos diferentes, de acuerdo al tipo de material. En la Tabla 6 se describen las condiciones y reactivos utilizados en cada caso.

**Tabla 6. Soluciones y condiciones de limpieza de los cupones**

<b>Tipo de acero</b>	<b>Solución decapante</b>	<b>Condiciones de decapado</b>
<b>AISI 316L</b>	75 ml de HNO <sub>3</sub> , 15 ml HF y 410 ml de agua destilada [18]	Tiempo: 5 minutos
		Temperatura: 60 °C
<b>AISI 444</b>	60 ml de HNO <sub>3</sub> , 20 ml de HF y 420 ml de agua destilada [19]	Tiempo: 5 minutos
		Temperatura: 25 °C

## 2.2. ENSAYOS DE CORROSION

Los ensayos de corrosión se realizaron en una autoclave construida en Hastelloy C276. Se utilizaron dos cupones rectangulares de cada material. Una vez terminado el ensayo de corrosión las probetas fueron limpiadas con acetona en ultrasonido y posteriormente se llevó a cabo la limpieza superficial de los productos de corrosión, norma ASTM G1-03 [20]. Se determinó la velocidad de

corrosión a partir de la pérdida total de material y se expresó en milésimas de pulgada por año, mpy. A partir de la información del análisis de los cupones antes y después del tratamiento superficial se determinó la corrosión general y se estableció una aproximación de la contribución de la corrosión nafténica y de la sulfidación a la corrosión total del material.

- **Corrosión total:** La corrosión total se determinó a partir de la siguiente expresión:

$$CORR_{TOTAL} = \frac{K \times \Delta w}{A \times T \times D} \quad (4)$$

Donde  $K$  es una constante de proporcionalidad entre las unidades ( $3.45 \times 10^6$  para expresar la corrosión en mpy),  $\Delta w$  es la diferencia entre la masa del cupón antes del ensayo y después del tratamiento superficial expresada en gramos,  $T$  es el tiempo de reacción en horas,  $D$  es la densidad del material del acero en  $\text{g/cm}^3$  y  $A$  es el área superficial del cupón en  $\text{cm}^2$ .

- **Corrosión por sulfidación:** Se determinó a partir de la siguiente expresión:

$$CORR_{CS} = \frac{K \times \Delta w_i}{A \times T \times D} \quad (5)$$

Asumiendo que la capa formada sobre la superficie del material corresponde a  $\text{FeS}$ , la masa de metal perdida será el 63% de la diferencia del peso del cupón antes y después del tratamiento químico de la superficie,  $\Delta w_i$ . Este 63% corresponde a la composición de hierro en la molécula de  $\text{FeS}$ .

- **Corrosión por ácidos nafténicos:** Asumiendo que la diferencia entre  $\Delta w$  y  $\Delta w_i$  es la masa asociada a la corrosión por ácidos nafténicos,  $CORR_{AN}$ , es posible calcular  $CORR_{AN}$  a partir de la siguiente expresión:

$$CORR_{AN} = CORR_{TOTAL} - CORR_{CS} \quad (6)$$

## **2.3. TÉCNICAS DE ANÁLISIS SUPERFICIAL**

### **2.3.1. Análisis de superficie por SEM/EDS**

El microscopio electrónico de barrido SEM es un instrumento que permite observar y caracterizar la superficie de un material sólido, utilizando un haz de electrones. Está equipado con un detector de energía dispersiva EDS, que permite coleccionar los Rayos X generados por la superficie de una muestra para identificar su composición química, cuantificarla y plasmar en una imagen la distribución de la misma. En esta investigación, el análisis SEM/EDS se realizó a la capa de productos de corrosión depositada sobre las probetas de aceros AISI 316L y AISI 444, después de exponerlas al crudo durante 24 horas a una temperatura de 350 °C.

### **2.3.2. Espectrometría de emisión óptica – EEO**

Esta técnica permite conocer los elementos y porcentajes que hacen parte de una muestra sólida, los cuales son detectados mediante sus longitudes de onda al ser interferidos por una chispa sobre el material. Haciendo uso del espectrómetro de emisión óptica, se llevó a cabo el análisis de los aceros AISI 316L y AISI 444, con el propósito de conocer su composición química y así compararla con la literatura y tener la certeza de que los aceros utilizados corresponden a los de interés en el desarrollo de la investigación.

## **3. RESULTADOS Y ANÁLISIS**

### **3.1. VELOCIDAD DE CORROSIÓN**

Los resultados obtenidos se presentan a continuación en la Tabla 7 y la Tabla 8. Los datos para el cálculo de estos resultados se encuentran en el Anexo C.

Tabla 7. Velocidad de corrosión a 300 °C de temperatura

Temperatura 300 °C				
Tiempo de exposición (h)	Materiales	Velocidad de corrosión (mpy)		
		Total	Nafténica	Sulfídica
12	316L	13,0194	4,8481	8,1713
	444	6,4714	2,2803	4,1910
24	316L	7,8668	2,9294	4,9374
	444	4,3440	1,5307	2,8133
36	316L	5,5419	2,0574	3,4845
	444	1,9000	0,6059	1,2941
48	316L	4,4516	1,6413	2,8103
	444	1,0814	0,3709	0,7105

Tabla 8. Velocidad de corrosión a 350 °C de temperatura

Temperatura 350 °C				
Tiempo de exposición (h)	Materiales	Velocidad de corrosión (mpy)		
		Total	Nafténica	Sulfídica
12	316L	32,2386	11,9708	20,2677
	444	15,7356	6,0634	9,6722
24	316L	13,9106	5,0171	8,8935
	444	9,5202	3,1745	6,3457
36	316L	10,5493	3,7997	6,7496
	444	6,8511	2,7020	4,1490
48	316L	7,1701	1,9131	5,2570
	444	5,2827	1,0848	4,1979

A partir de estos datos se construyeron las siguientes figuras con el fin de comparar el comportamiento de los dos materiales.

Figura 5. Velocidad de Corrosión Total por pérdida de masa de los aceros 316L y 444, en presencia del crudo de alta acidez Teca, a temperaturas de: (a) 300 °C y (b) 350 °C

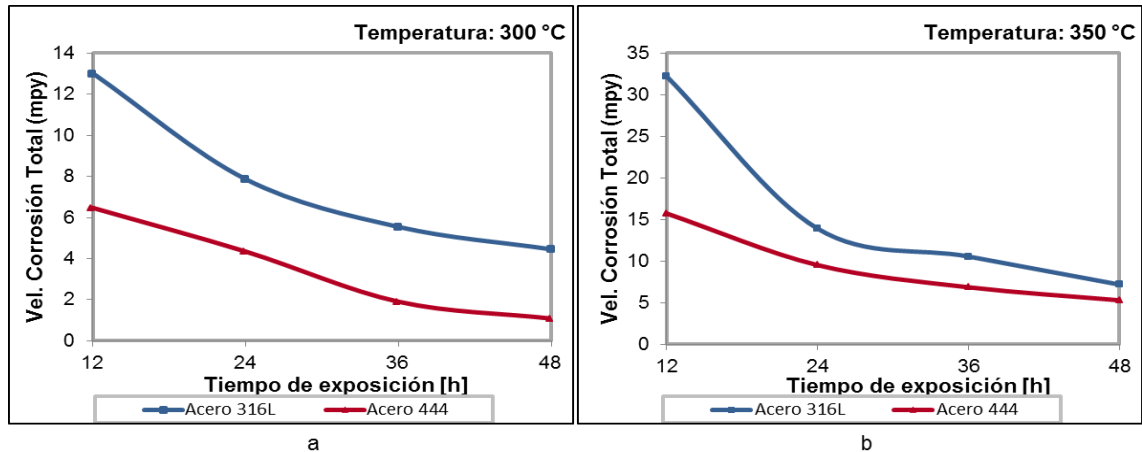


Figura 6. Velocidad de Corrosión Nafténica de los aceros 316L y 444, en presencia del crudo de alta acidez Teca, a temperaturas de: (a) 300 °C

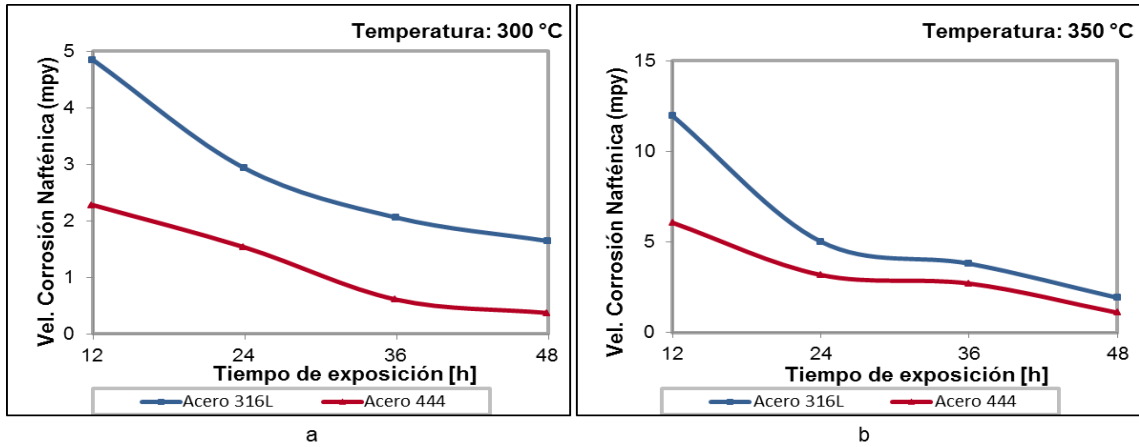


Figura 7. Velocidad de Corrosión Sulfídica de los aceros 316L y 444, en presencia del crudo de alta acidez Teca, a temperaturas de: (a) 300 °C y (b) 350 °C

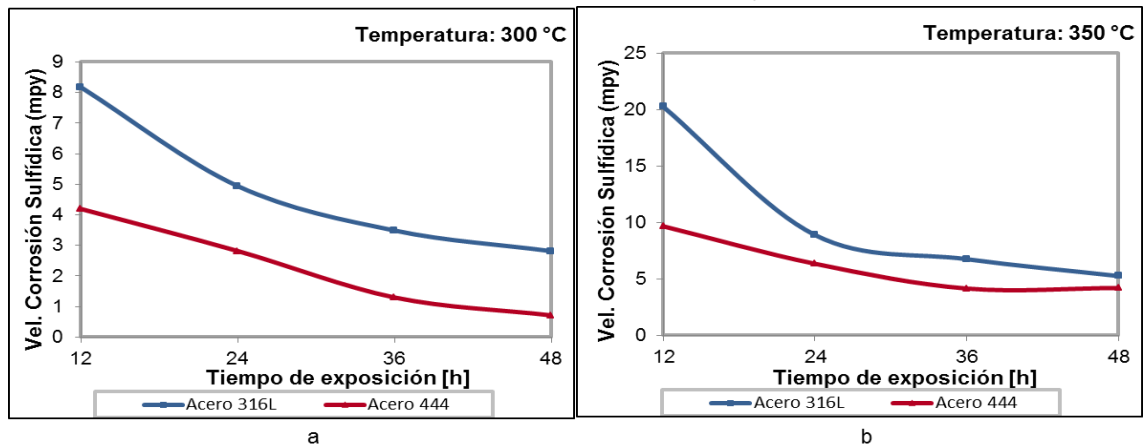
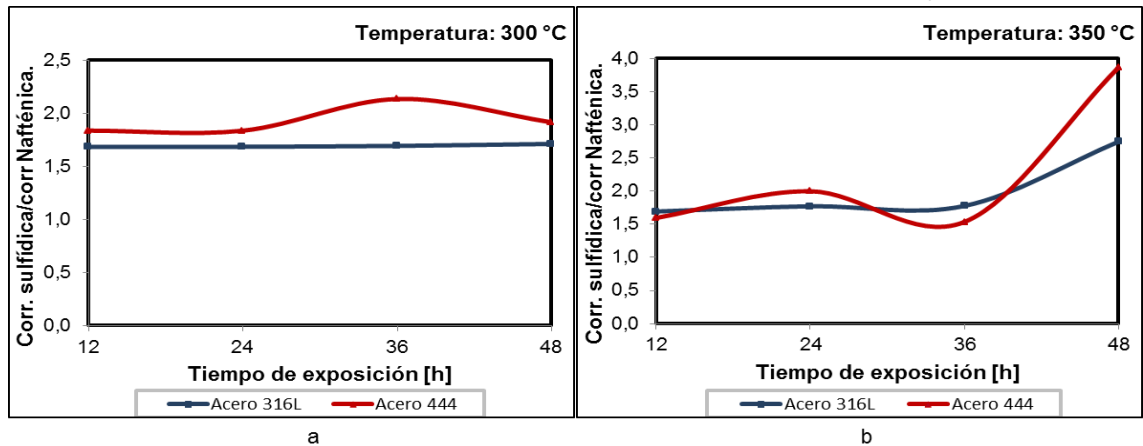


Figura 8. Relación entre las velocidades de corrosión Sulfídica y Nafténica de los aceros 316L y 444, en presencia del crudo de alta acidez Teca, a temperaturas de: (a) 300 °C y (b) 350 °C



Con base en los gráficos obtenidos se llegó a las siguientes conclusiones:

- Los aceros AISI 444 y AISI 316L mostraron en la tasa de corrosión total un comportamiento con inclinación decreciente paulatina en el tiempo. Esto se debe a dos razones: La primera, es el agotamiento de los agentes corrosivos en el medio debido a las reacciones que se generan entre los ácidos y el acero; y la segunda, es la formación de la capa de sulfuro de hierro sobre el material que actúa pasivando el acero y atenuando la acción corrosiva de los ácidos nafténicos.
- De acuerdo a la Tabla 2 citada en esta investigación, la cual hace referencia a la sinergia entre la corrosión por ácidos nafténicos y la corrosión sulfídica, los aceros AISI 444 y AISI 316L se clasifican en el Tipo II. Puesto que aunque de acuerdo a la Figura 8, la corrosión sulfídica predomina en todos los ensayos realizados, aún se evidencia corrosión por ácidos nafténicos en los aceros, debido a que la capa pasivante de sulfuro de hierro presenta defectos. Este hecho se evidenciará más claramente en el análisis de SEM/EDS de la sección 3.3.
- En los ensayos a 350 °C se observó un incremento severo en la velocidad de corrosión en comparación con los ensayos a temperatura de 300 °C. Este efecto se da independientemente del acero o del tiempo de exposición a la que someta la prueba.
- En el caso específico del crudo colombiano de alta acidez evaluado, el acero AISI 444, en todos los casos, presentó la tasa de corrosión más baja en comparación con el acero 316L. Por esta razón y considerando que el precio de este acero en el mercado colombiano es menor que los aceros de la serie 300 y algunos de la serie 400, el acero AISI 444 se puede considerar como una buena alternativa de material resistente tanto a la corrosión nafténica como a la corrosión sulfídica en las unidades de procesamiento de crudos. En Tabla 9 se presenta el costo por kilogramo de los dos aceros usados en este estudio, cotizados en la *Compañía General de Aceros* de Colombia.

Tabla 9. Costo por kg de los aceros de estudio

Tipo de material	Costo por kilogramo
AISI 316L	\$ 13.000,00
AISI 444	\$ 10.800,00

### 3.2. ANÁLISIS DE SUPERFICIE POR LA TÉCNICA SEM/EDS

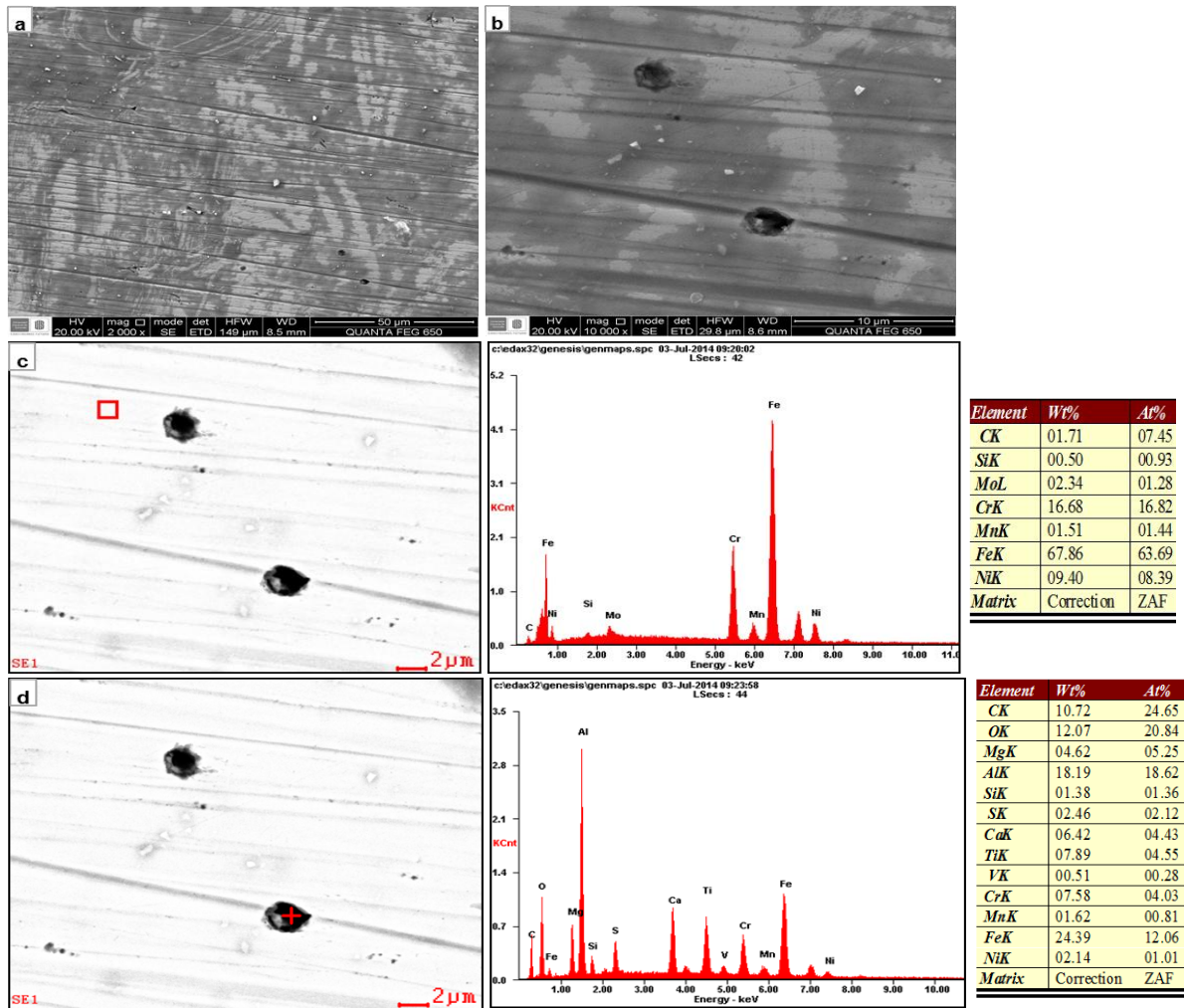
A continuación se presentan los resultados obtenidos del análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Energía dispersiva de rayos X (EDS) de la superficie de las probetas.

#### - **Cupón de Acero Inoxidable AISI 316L**

A partir de la Figura 9 (a) se puede decir que la capa formada sobre la superficie del material no es homogénea ni compacta. En la figura (b) se aumentó la resolución hasta 10000x para ver en detalle dos puntos oscuros con el fin de verificar si es picado a causa de la interacción con los ácidos nafténicos del crudo. En la figura (c) se comprueba que las zonas claras están conformadas por hierro, cromo, níquel, molibdeno, carbono, manganeso y silicio, los cuales hacen parte constituyente del metal aleado AISI 316L. En la figura (d) se evalúa en detalle los orificios oscuros. Aquí se evidencia un alto porcentaje de aluminio, de lo cual es posible inferir que dichos orificios no corresponden a picado a causa de la corrosión con el crudo, sino que son defectos del material desde antes de realizar la prueba y debido al pulido con alúmina se produjo la acumulación de aluminio en ellos. Así mismo, se reportan altos porcentajes de metales como magnesio, calcio y titanio en una composición superior a la obtenida en el análisis EEO realizado al acero, por tanto se puede asumir que en los orificios se generó una acumulación de crudo durante el ensayo.

Por los resultados obtenidos no se puede asegurar que haya formación de capa sobre el material. Sin embargo, de acuerdo a estudios de investigación consultados en los cuales se ha detectado la presencia de capa de FeS sobre el acero AISI 316L [3, 19], y con base en los resultados obtenidos de las pruebas gravimétricas, podríamos pensar que en estas probetas se estaba iniciando el proceso de formación de capa sobre el material, pero posiblemente el tiempo de exposición no fue suficiente para formar una capa más estable y homogénea.

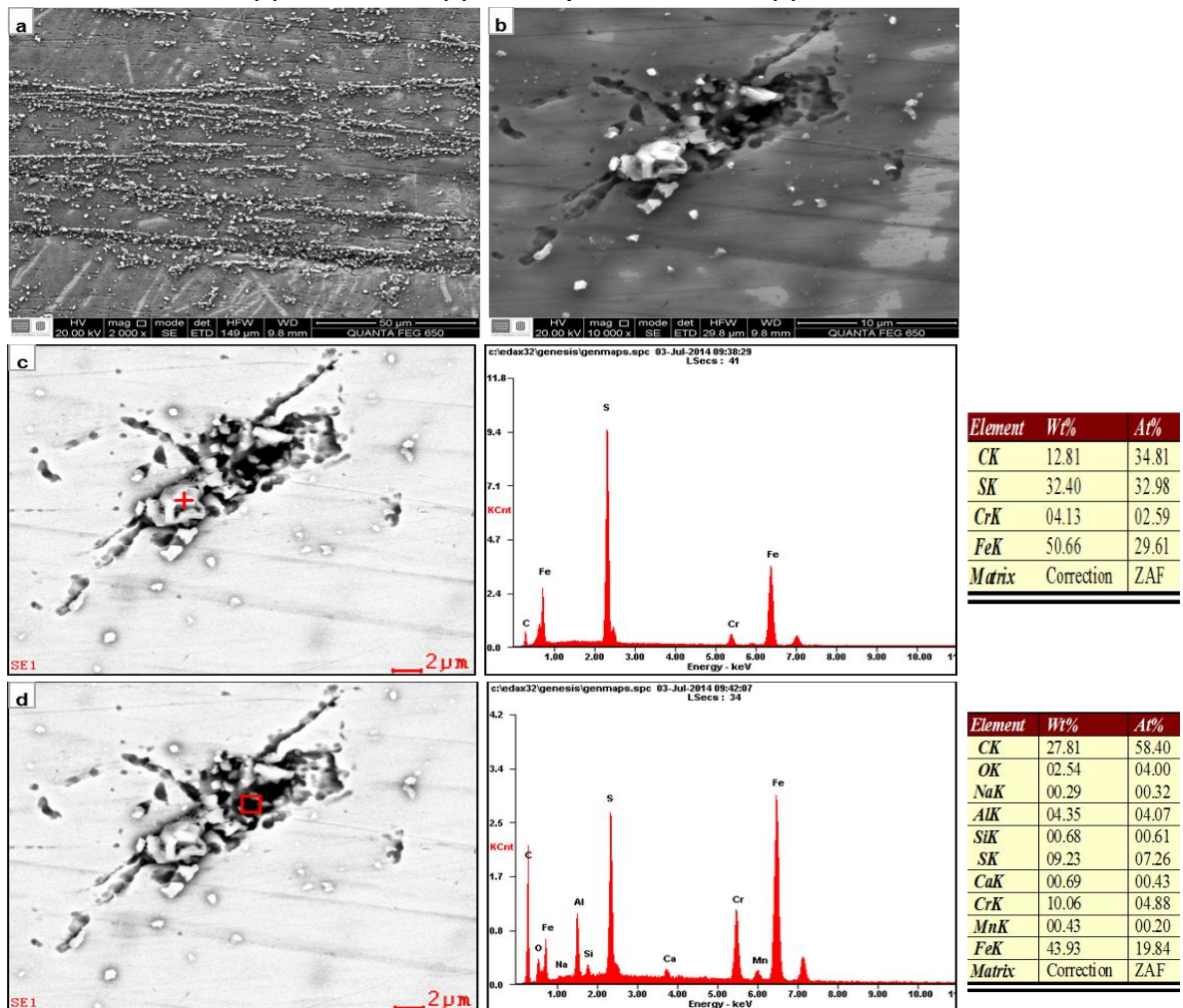
Figura 9. Morfología de la capa superficial del Cupón Acero Inoxidable 316L a 350 °C y 24 horas. (a) SEM 2000x, (b) SEM 10000x, (c) EDS de zonas claras, (d) EDS del detalle oscuro



- **Cupón de Acero Inoxidable AISI 444:**

El cupón de acero inoxidable AISI 444 presenta una morfología heterogénea con una gran formación de partículas orientadas de acuerdo a las líneas de lijado. Los EDS mostrados en las Figura 10 (c) y (d), reflejan una composición basada en carbono, hierro, azufre y cromo, las cuales, en relación a la bibliografía consultada [3], se podrían asumir que están presentes formando moléculas de FeS y cristales del tipo  $Cr_2S_3$  quien otorga estabilidad y densidad a la capa pasivante.

**Figura 10.** Morfología de la capa superficial del Cupón Acero Inoxidable 444 a 350 °C y 24 horas. (a) SEM 2000x, (b) SEM 10000x, (c) EDS de partículas claras, (d) EDS de la zona oscura



A partir de las micrografías de SEM de la superficie de los cupones de los aceros expuestos a los ensayos de corrosión, se observa que la capa del acero AISI 444 es más compacta, por lo cual el ataque de los ácidos nafténicos se inhibe por el bloqueo que genera la capa sobre el material. Este hecho coincide con los resultados obtenidos en la sección 3.1 donde se evidenció que el acero AISI 444 presentó menor velocidad de corrosión que el acero AISI 316L.

### 3.3. ESTUDIO DEL EFECTO DE LOS FACTORES

El estudio del efecto de los factores sobre la velocidad de corrosión se realizó con un diseño factorial  $2^3$ . Los tres factores corresponden a la temperatura, el tiempo de exposición y el tipo de acero, cada uno con dos niveles. En la Tabla 10 y en la Tabla 11 se observan los datos relevantes en este estudio (Ver Anexo D)

Tabla 10. Matriz de diseño

Corrida	Factores codificados			Velocidad de corrosión	Niveles del factor		
	A	B	C	Total (mpy)		Bajo (-)	Alto (+)
1	-1	-1	-1	(1) = 7,8668	A (Temperatura, °C)	300	350
2	+1	-1	-1	a = 13,9106	B (Tiempo de exposición, h)	24	48
3	-1	+1	-1	b = 4,4516			
4	+1	+1	-1	ab = 7,1701	C (Tipo de metal)	316L	444
5	-1	-1	+1	c = 4,344			
6	+1	-1	+1	ac = 9,5202			
7	-1	+1	+1	bc = 1,0814			
8	+1	+1	+1	abc = 5,2827			

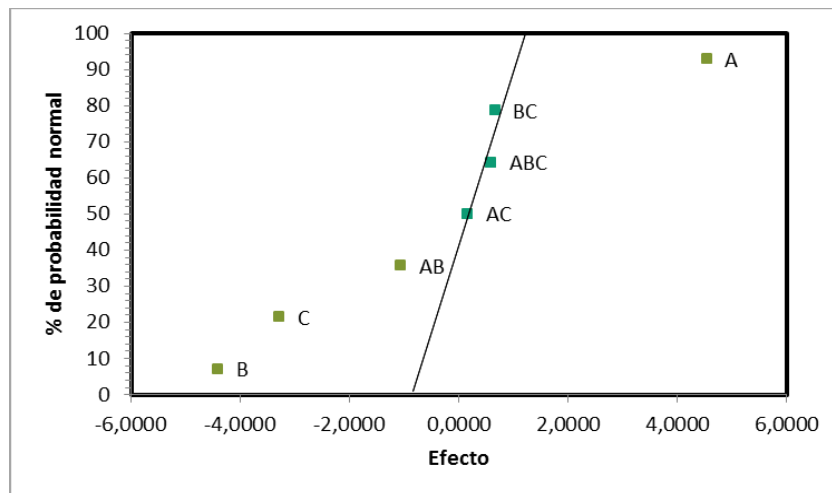
Tabla 11. Resumen de la estimación de los efectos

Factor	Estimación del efecto	Sumas de cuadrados	Contribución porcentual
A	4,5350	41,1315	38,9090
B	-4,4140	38,9659	36,8604
C	-3,2927	21,6837	20,5121
AB	-1,0751	2,3115	2,1866
AC	0,1538	0,0473	0,0448
BC	0,6639	0,8815	0,8339
ABC	0,5876	0,6905	0,6532

En la Tabla 11 se indica la contribución porcentual como una guía aproximada de la importancia relativa de cada término del modelo, en este caso los efectos principales predominan aportando alrededor del 96% de la variabilidad total, mientras la interacción AB explica menos del 2.2%.

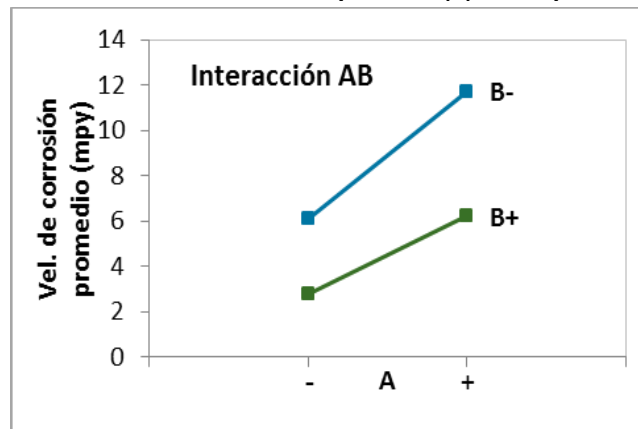
Como ayuda para interpretar los resultados, se construyó la Figura 11 donde se muestra la gráfica de probabilidad normal de la estimación de los efectos. Todos los efectos que quedan sobre la línea se consideran insignificantes, mientras que los efectos grandes están apartados de esta. En consecuencia, de acuerdo a la gráfica, se confirma que los efectos importantes corresponden a los tres factores principales A, B y C, y la interacción AB.

Figura 11. Probabilidad normal de los efectos para el estudio de la velocidad de corrosión de los aceros



El efecto A es positivo, mientras que los efectos B y C son negativos, esto significa que correr el factor A en su nivel más alto (350°C) y el B y el C en sus niveles más bajos (24 h y 316L, respectivamente), maximizará las velocidades de corrosión. En cuanto a la interacción AB, en la Figura 12 se observan dos rectas de pendiente positiva. El análisis indica que a temperaturas altas (A+) se obtiene mayor tasa de corrosión que a temperaturas bajas (A-), independientemente del tiempo de exposición, por lo que se concluye que hay ausencia de interacción entre los factores A y B en los niveles evaluados.

Figura 12. Gráfica de la interacción Temperatura (A) - Tiempo de exposición (B)



Por lo tanto, de acuerdo a este estudio del efecto de los factores, si se busca mantener al mínimo la velocidad de corrosión se debe correr el factor A en su nivel menor y los factores B y C en el nivel mayor, es decir, la temperatura de 300 °C, el tiempo de exposición de 48 horas y el tipo de material AISI 444.

#### 4. CONCLUSIONES

- La corrosión por compuestos de azufre crea una capa protectora sobre el material que puede inhibir en cierta medida la corrosión nafténica. Sin embargo, aún se evidencia corrosión por ácidos nafténicos en los aceros, debido a que la capa pasivante de sulfuro de hierro presenta defectos como se observó en el análisis de SEM. La metodología implementada en esta investigación demostró que la corrosión sulfídica predominó, intensificándose con el aumento del tiempo de exposición, de forma tal que la capa se vuelve más estable disminuyendo así el ataque de los ácidos nafténicos.
- En el proceso de corrosión por ácidos nafténicos y compuestos de azufre están involucradas una gran cantidad de factores que determinan la agresividad de la corrosión, sin embargo, como se pudo determinar en el estudio del efecto de los factores, la variable de mayor influencia es la temperatura puesto que sin distinción en tiempo de exposición, velocidad del flujo, o metalurgia utilizada, el aumento de la temperatura ocasiona un aumento importante en la velocidad de corrosión. A pesar de esto, en algunos equipos como las unidades de destilación y hornos, son imprescindibles el uso de altas temperaturas para llevar a cabo procesos de refino del petróleo, es por esto que se hace indispensable estudiar diferentes clases de aceros con el fin de minimizar el efecto corrosivo a causa de las condiciones de trabajo.
- En este estudio se observa que la velocidad de corrosión por compuestos de azufre es superior a la corrosión nafténica para las temperaturas evaluadas. Esta información puede ser utilizada por los refinadores para optimizar sus estrategias para el control de la corrosión, teniendo en cuenta que los inhibidores son específicos para cada uno de estas especies corrosivas.

- Los resultados indican que el acero AISI 444 posee mejores características de resistencia a la corrosión para el procesamiento de este crudo pesado de alta acidez, ya que siempre presentó una velocidad de corrosión inferior a la del acero AISI 316L. Los resultados de esta investigación podrían proporcionar a la industria del petróleo información para posterior toma de decisiones, generando otras alternativas en la selección de materiales, relacionadas con el diseño, construcción y/o modernización de unidades de destilación.

## 5. RECOMENDACIONES

La utilización del acero AISI 444, como una alternativa para el procesamiento de crudos, depende no solamente de las características de resistencia a la corrosión. Otros factores, como el tiempo de uso programado de las líneas de procesamiento, la variación en la concentración de contaminantes en las mezclas a largo plazo y los costos de construcción deben ser consideradas. Por lo cual si se desea obtener mayor información sobre el comportamiento de este material en medios corrosivos propios de la refinación del crudo, es necesario llevar a cabo un estudio más exhaustivo evaluando este acero en presencia de diferentes gamas de acidez, aumentando el tiempo de exposición y teniendo en cuenta otros factores como la velocidad del flujo, la turbulencia, los cambios geométricos y el efecto del cambio de fase del crudo sobre el material.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PARRA IGLESIAS, Enrique. Naturaleza y utilidad del petróleo y del gas natural. En: Petróleo y gas natural: industria, mercado y precios. Madrid: Ediciones Akal, 2003, p. 31-47.
2. ORTUÑO ARZATE, Salvador. El Mundo del Petróleo: Origen, usos y escenarios. México: FCE – Fondo de Cultura Económica, 2010, p. 211.
3. BERNARDES, Renato. Comportamento de aços inoxidáveis comerciais e inconel na resistência à corrosão naftênica de petróleos nacionais: uma análise fenomenológica. Rio de Janeiro, 2005, 138 p. Tesis (Magíster en Ciencias). Universidade Federal de Rio de Janeiro. Instituto Alberto Luis Coimbra de Posgrado e Investigación en Ingeniera. Programa de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales
4. VAZ DE CAMPOS, María. Estudo dos ácidos naftênicos do gasóleo pesado derivado do petróleo Marlim. Porto Alegre, 2005, 158 p. Tesis (Doutor em Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.
5. TRONCOSO, Enrique, Procesamiento de crudos de elevada acidez nafténica en Refinería Luján de Cuyo. En : PETROTECNIA : 2do Congreso Latinoamericano de Refinación 2009. Vol. 09, No. 6 (dic. 2009); p. 42 – 55
6. BOTA, Gheorghe M., et al. Institute for Corrosion and Multiphase Technology-ExxonMobil Research and Engineering. Naphthenic acid corrosión of mild Steel in the presence of sulfide scales formed in crude oil fractions at high temperatura. NACE International: Conference & Expo. Paper 10353. 2010.
7. TEBBAL, Saadedine. SET Laboratorios Inc. Critical review of naphthenic acid corrosión. NACE International. Paper 99380. Texas, 1999.
8. ZETLMEISL, Michael J. Petrolite Corporation. Naphthenic acid corrosion and its control. NACE International: Annual Conference and Exposition. Paper 96218. 1996.

9. PABÓN, Carlos; PEÑA, Darío; MEJÍA, Carlos y QUIROGA, Haydee. Determinación de la corrosividad por ácido nafténico en un acero ASTM A-106 Grado B, bajo condiciones de fluido dinámico. En: Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales: X Congreso Iberoamericano de Metalurgia y Materiales IBEROMET. ISSN: 0255-6952, Vol. 29 (jul. 2009); p. 675 – 681.
10. BOTA, Gheorghe M., et al. Institute for Corrosion and Multiphase Technology-ExxonMobil Research and Engineering. Naphthenic acid corrosión of mild Steel in the presence of sulfide scales formed in crude oil fractions at high temperatura. NACE International: Conference & Expo. Paper 10353. 2010.
11. CHAMBERS, Brian D., et al. Honeywell Corrosion Solutions. An Experimental Method for Evaluation of Crude Corrosivity - Naphthenic acid and Sulfidic Corrosion of Oil Fractions. NACE International: Conference & Expo. C2012-0001564. 2012.
12. QU, D. R. et al. High temperatura naphthenic acid corrosión and sulphidic corrosión of Q235 and 5Cr1/2Mo steels in synthetic refining media. En : Elsevier: Corrosion Science. Vol. 48, (2006); p. 1960-1985.
13. GALLO, Glen y EDMONDSON, Jim. Shell Oil Products US. The Effect of Molybdenum on Stainless Steels and Naphthenic Acid Corrosion Resistance. NACE International: Conference & Expo. Paper 08555. 2008.
14. MEJÍA MIRANDA, Carlos. Deposición Electroforética sobre el acero 316L de películas de A/MgO (A: K o Cs) para su utilización en la remoción de ácidos nafténicos de crudos pesados Colombianos. Bucaramanga, 2009, 91 p. Tesis (Magíster en Ingeniería de Materiales). Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Maestría en Ingeniería de Materiales.
15. GUTIÉRREZ, Víctor et al. PDVSA PETROPIAR S.A. Naphthenic Acid Corrosion on a Extra-Heavy Crude Oil Upgrader Medium Vacuum Gasoil Side cut piping. NACE International: Conference & Expo. Paper 2185. 2013.
16. TEBBAL, Saadedine. SET Laboratories Inc. Critical review of Naphtenic Acid Corrosión. NACE International. Paper 99380. Texas, 1999.

17. ASTM Standard E415-99a "Standard Test Method for Optical Emission Vacuum Spectrometric Analysis of Carbon and Low-Alloy Steel", ASTM International, West Conshohocken, PA, 1999, DOI: 10.1520/E0415-08, [www.astm.org](http://www.astm.org).
18. AMERICAN IRON AND STEEL INSTITUTE. Cleaning and descaling stainless steels. En: A designers' handbook series. No. 9001 (ago. 1988); p. 6-10.
19. DUARTE POVEDA, Gloria Isabel, et al. Sulfidation and Naphthenic Acid Corrosion of UNS S31603, UNS S31703 and UNS S44400 Series Stainless Steels in Crude Processing. NACE International. Paper NACE C2013-0002517. 2013.
20. ASTM Standard G1-03, "Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens", ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011, DOI: 10.1520/G0001-03R11, [www.astm.org](http://www.astm.org)

## BIBLIOGRAFÍA

AMERICAN IRON AND STEEL INSTITUTE. Cleaning and descaling stainless steels. En: A designers' handbook series. No. 9001 (ago. 1988); p. 6-10.

ASTM Standard E415-99a "Standard Test Method for Optical Emission Vacuum Spectrometric Analysis of Carbon and Low-Alloy Steel", ASTM International, West Conshohocken, PA, 1999, DOI: 10.1520/E0415-08, [www.astm.org](http://www.astm.org).

ASTM Standard G1-03, "Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens", ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011, DOI: 10.1520/G0001-03R11, [www.astm.org](http://www.astm.org)

BERNARDES, Renato. Comportamento de aços inoxidáveis comerciais e inconel na resistência à corrosão naftênica de petróleos nacionais: uma análise fenomenológica. Rio de Janeiro, 2005, 138 p. Tesis (Magíster en Ciencias). Universidade Federal de Rio de Janeiro. Instituto Alberto Luis Coimbra de Posgrado e Investigación en Ingeniera. Programa de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales

BOTA, Gheorghe M., et al. Institute for Corrosion and Multiphase Technology-ExxonMobil Research and Engineering. Naphthenic acid corrosión of mild Steel in the presence of sulfide scales formed in crude oil fractions at high temperatura. NACE Internationa: Conference & Expo. Paper 10353. 2010.

CHAMBERS, Brian D., et al. Honeywell Corrosion Solutions. An Experimental Method for Evaluation of Crude Corrosivity - Naphthenic acid and Sulfidic Corrosion of Oil Fractions. NACE International: Conference & Expo. C2012-0001564. 2012.

DUARTE POVEDA, Gloria Isabel, et al. Sulfidation and Naphthenic Acid Corrosion of UNS S31603, UNS S31703 and UNS S44400 Series Stainless Steels in Crude.

GALLO, Glen y EDMONDSON, Jim. Shell Oil Products US. The Effect of Molybdenum on Stainless Steels and Naphthenic Acid Corrosion Resistance. NACE International: Conference & Expo. Paper 08555. 2008.

GUTIÉRREZ, Víctor et al. PDVSA PETROPIAR S.A. Naphthenic Acid Corrosion on a Extra-Heavy Crude Oil Upgrader Medium Vacuum Gasoil Side cut piping. NACE International: Conference & Expo. Paper 2185. 2013.

MEJÍA MIRANDA, Carlos. Deposición Electroforética sobre el acero 316L de películas de A/MgO (A: K o Cs) para su utilización en la remoción de ácidos nafténicos de crudos pesados Colombianos. Bucaramanga, 2009, 91 p. Tesis (Magíster en Ingeniería de Materiales). Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Maestría en Ingeniería de Materiales.

ORTUÑO ARZATE, Salvador. El Mundo del Petróleo: Origen, usos y escenarios. México: FCE – Fondo de Cultura Económica, 2010, p. 211.

PABÓN, Carlos; PEÑA, Darío; MEJÍA, Carlos y QUIROGA, Haydee. Determinación de la corrosividad por ácido nafténico en un acero ASTM A-106 Grado B, bajo condiciones de fluido dinámico. En: Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales: X Congreso Iberoamericano de Metalurgia y Materiales IBEROMET. ISSN: 0255-6952, Vol. 29 (jul. 2009); p. 675 – 681.

PARRA IGLESIAS, Enrique. Naturaleza y utilidad del petróleo y del gas natural. En: Petróleo y gas natural: industria, mercado y precios. Madrid: Ediciones Akal, 2003, p. 31-47.

QU, D. R. et al. High temperatura naphthenic acid corrosión and sulphidic corrosión of Q235 and 5Cr1/2Mo steels in synthetic refining media. En: Elsevier: Corrosion Science. Vol. 48, (2006); p. 1960-1985.

TEBBAL, Saadedine. SET Laboratories Inc. Critical review of Naphtenic Acid Corrosión. NACE International. Paper 99380. Texas, 1999.

TRONCOSO, Enrique, Procesamiento de crudos de elevada acidez nafténica en Refinería Luján de Cuyo. En: PETROTECNIA: 2do Congreso Latinoamericano de Refinación 2009. Vol. 09, No. 6 (dic. 2009); p. 42 – 55.

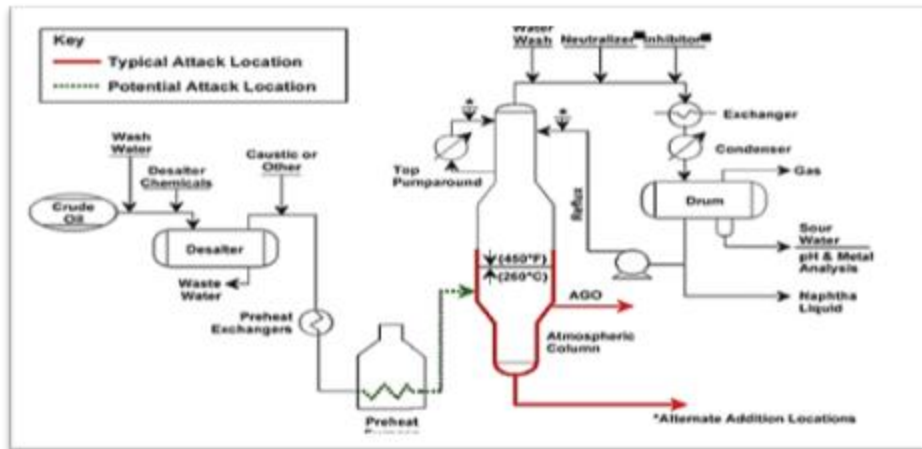
VAZ DE CAMPOS, María. Estudo dos ácidos naftênicos do gasóleo pesado derivado do petróleo Marlim. Porto Alegre, 2005, 158 p. Tesis (Doutor em Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.

ZETLMEISL, Michael J. Petrolite Corporation. Naphthenic acid corrosion and its control. NACE International: Annual Conference and Exposition. Paper 96218. 1996.

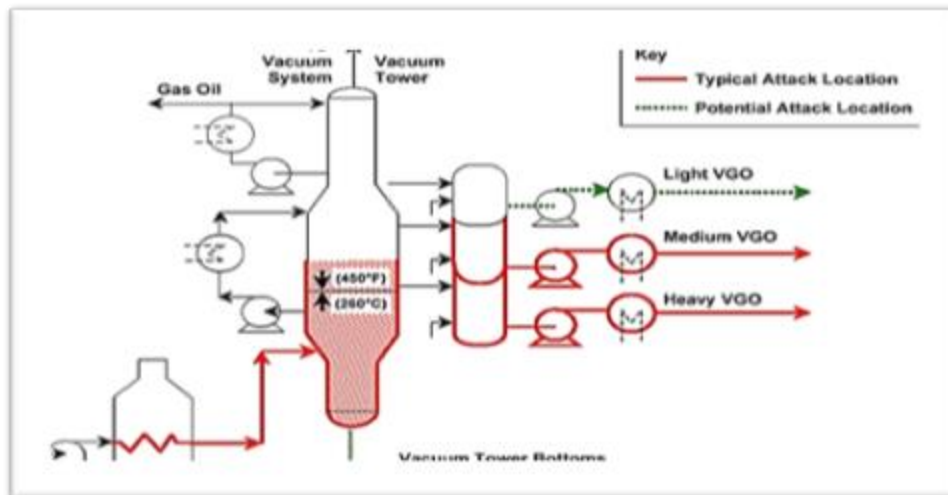
## ANEXOS

### Anexo A. Regiones críticas de corrosión en las Unidades de Destilación

#### Regiones críticas de la sección atmosférica



#### Regiones críticas de la sección al vacío



Fuente: Comportamento de aços inoxidáveis comerciais e inconel na resistência à corrosão náftênica de petróleos nacionais: uma análise fenomenológica.

**Anexo B. Análisis Químico del acero AISI 316L por la técnica de  
Espectrometría de Emisión Óptica**

11/8/2013 5:19:25 PM

**RESULTADOS DE ANALISIS**

Sample Identification										
SampleNo	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Al
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1.	0.025	0.464	1.456	0.021	<0.150	16.93	1.945	10.38	0.117	0.031
2.	0.025	0.455	1.466	0.021	<0.150	17.05	1.938	9.949	0.108	0.022
3.	0.024	0.458	1.462	0.022	<0.150	17.12	1.956	9.873	0.105	0.018
4.	0.024	0.448	1.461	0.021	<0.150	17.08	1.971	9.723	0.099	0.013
Ø	<b>0.025</b>	<b>0.456</b>	<b>1.461</b>	<b>0.021</b>	<b>&lt;0.150</b>	<b>17.05</b>	<b>1.953</b>	<b>9.981</b>	<b>0.107</b>	<b>0.021</b>
σ	0.00082	0.0067	0.0041	0.00058		0.082	0.014	0.282	0.0075	0.0076
ν	3.280	1.469	0.281	2.762		0.481	0.717	2.825	7.009	36.19

	As	B	Bi	Ca	Co	Mg	N	Nb	Pb	Sb
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1.	0.0085	0.0021	0.081	<0.0	0.056	0.026	0.045	0.013	0.026	<0.010
2.	0.0085	0.0027	0.082	<0.0	0.055	0.025	0.045	0.013	0.020	<0.010
3.	0.0081	0.0030	0.080	<0.0	0.054	0.024	0.045	0.011	0.022	<0.010
4.	0.0084	0.0033	0.079	<0.0	0.054	0.024	0.045	0.013	0.017	<0.010
Ø	<b>0.0084</b>	<b>0.0028</b>	<b>0.081</b>	<b>0.0</b>	<b>0.055</b>	<b>0.025</b>	<b>0.045</b>	<b>0.012</b>	<b>0.021</b>	<b>&lt;0.010</b>
σ	0.00019	0.00051	0.0014		0.0010	0.00100		0.0012	0.0038	
ν	2.262	18.21	1.728		1.818	4.000		10.00	18.10	

	Sn	Ta	Ti	V	W	Zn	Zr	Se	Fe
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1.	<0.0050	0.235	0.033	0.110	0.021	0.019	0.0087	0.023	67.79
2.	0.0052	0.228	0.033	0.109	<0.010	0.018	0.0087	0.022	68.15
3.	0.0051	0.218	0.033	0.110	<0.010	0.018	0.0087	0.025	68.15
4.	0.0051	0.208	0.033	0.110	<0.010	0.018	0.0085	0.022	68.37
Ø	<b>0.0051</b>	<b>0.222</b>	<b>0.033</b>	<b>0.110</b>	<b>0.013</b>	<b>0.018</b>	<b>0.0086</b>	<b>0.023</b>	<b>68.12</b>
σ	0.00008	0.012		0.00058	0.0055	0.00058	0.00012	0.0014	0.240
ν	1.569	5.405		0.527	42.31	3.222	1.395	6.087	0.352

## Anexo C. Datos de pérdida de material y velocidad de corrosión

### AISI 316L: Datos de pérdida de material y velocidad de corrosión

Prueba No.	Tiempo (h)	Temp. (°C)	Peso Probetas Iniciales		Peso Probetas antes del decapado		Peso probetas decapadas	
			Probeta 1 (g)	Probeta 2 (g)	Probeta 1 (g)	Probeta 2 (g)	Probeta 1 (g)	Probeta 2 (g)
1	12	300	15,5976	15,6743	15,6089	15,6859	15,5862	15,6627
2	24	300	15,5297	15,5963	15,5171	15,5838	15,5296	15,5961
3	36	300	15,6678	15,7428	15,6529	15,7281	15,6677	15,7426
4	48	300	15,6298	15,4138	15,6133	15,3983	15,6296	15,4138
5	12	350	15,3679	15,6178	15,3393	15,5884	15,3676	15,6175
6	24	350	15,7771	15,6311	15,7509	15,6053	15,7769	15,6310
7	36	350	15,5782	15,4371	15,5493	15,4095	15,5778	15,4367
8	48	350	14,9720	15,8725	14,9461	15,8491	14,9745	15,8763

Probetas iniciales (-) probetas decapadas		probetas antes del decapado (-) probetas decapadas		Peso capa de azufre		Área 1 (cm <sup>2</sup> )	Área 2 (cm <sup>2</sup> )	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Kfactor
Pérdida de peso 1 (g)	Pérdida de peso 2 (g)	Pérdida de peso 1 (g)	Pérdida de peso 2 (g)	capa de azufre probeta 1 (g)	capa de azufre probeta 2 (g)				
0,0114	0,0116	0,0113	0,0116	0,00712	0,00729	18,0537	17,8738	7,98	3,45E+06
0,0126	0,0125	0,0125	0,0123	0,00796	0,00781	17,5020	16,8596	7,98	3,45E+06
0,0149	0,0147	0,0148	0,0145	0,00940	0,00919	18,0664	17,2072	7,98	3,45E+06
0,0165	0,0155	0,0163	0,0155	0,01035	0,00985	18,3878	18,1212	7,98	3,45E+06
0,0286	0,0294	0,0283	0,0291	0,01798	0,01849	18,1247	18,4148	7,98	3,45E+06
0,0262	0,0258	0,0260	0,0257	0,01652	0,01633	18,2632	18,5010	7,98	3,45E+06
0,0289	0,0276	0,0285	0,0272	0,01813	0,01728	18,3836	18,2996	7,98	3,45E+06
0,0259	0,0234	0,0284	0,0272	0,01804	0,01728	17,6480	17,7136	7,98	3,45E+06

## Anexo C. Datos de pérdida de material y velocidad de corrosión

### AISI 444: Datos de pérdida de material y velocidad de corrosión

Prueba No.	Tiempo (h)	Temp. (°C)	Peso Probetas Iniciales		Peso Probetas antes del decapado		Peso probetas decapadas	
			Probeta 1 (g)	Probeta 2 (g)	Probeta 1 (g)	Probeta 2 (g)	Probeta 1 (g)	Probeta 2 (g)
1	12	300	3.3456	3.4519	3.3457	3.4519	3.3433	3.4495
2	24	300	3,5430	3,7170	3,5398	3,7140	3,5431	3,7170
3	36	300	3,4648	3,5864	3,4625	3,5845	3,4645	3,5870
4	48	300	3,4144	3,4528	3,4128	3,4512	3,4145	3,4529
5	12	350	3,1553	3,1300	3,1501	3,1239	3,1550	3,1299
6	24	350	3,4213	3,6925	3,4140	3,6853	3,4222	3,6923
7	36	350	3,3250	3,2561	3,3179	3,2485	3,3249	3,2554
8	48	350	3,3337	3,1169	3,3263	3,1097	3,3355	3,1187

Probetas iniciales (-) probetas decapadas		Probetas antes del decapado (-) probetas decapadas		Peso capa de azufre		Área 1 (cm <sup>2</sup> )	Área 2 (cm <sup>2</sup> )	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Kfactor
Pérdida de peso 1 (g)	Pérdida de peso 2 (g)	Pérdida de peso 1 (g)	Pérdida de peso 2 (g)	capa de azufre probeta 1 (g)	capa de azufre probeta 2 (g)				
0.0023	0.0024	0.0024	0.0024	0.0015	0.0015	7.6271	7.5420	7.8	3,45E+06
0,0032	0,0030	0,0033	0,0030	0,00212	0,00189	7,8846	7,8141	7,8	3,45E+06
0,0023	0,0020	0,0020	0,0025	0,00130	0,00160	7,4854	7,6519	7,8	3,45E+06
0,0016	0,0016	0,0017	0,0017	0,00106	0,00108	7,9691	7,7330	7,8	3,45E+06
0,0051	0,0060	0,0048	0,0059	0,00308	0,00378	7,4229	7,3312	7,8	3,45E+06
0,0073	0,0072	0,0082	0,0070	0,00523	0,00444	7,6905	7,6326	7,8	3,45E+06
0,0071	0,0076	0,0070	0,0069	0,00448	0,00442	7,5213	7,5063	7,8	3,45E+06
0,0074	0,0072	0,0092	0,0090	0,00589	0,00572	7,4157	7,1250	7,8	3,45E+06

## Anexo D. Estudio del efecto de los factores

### Estudio del efecto de los factores: ecuaciones

Ecuaciones usadas para el cálculo del efecto de los factores y las sumas de los cuadrados:

\*Donde  $n$  representa el número de réplicas y es igual a 1 dado que en este experimento no se realizaron.

\* Los datos de las etiquetas: (1),  $a$ ,  $b$ ,  $ab$ ,  $c$ ,  $ac$ ,  $bc$ ,  $abc$ , se encuentran enlistados en la Tabla 10

$$\begin{aligned}
 A &= \frac{1}{4n} [a - (1) + ab - b + ac - c + abc - bc] & SS &= \frac{(a - (1) + ab - b + ac - c + abc - bc)^2}{8n} \\
 B &= \frac{1}{4n} [b + ab + bc + abc - (1) - a - c - ac] & SS &= \frac{(b + ab + bc + abc - (1) - a - c - ac)^2}{8n} \\
 C &= \frac{1}{4n} [c + ac + bc + abc - (1) - a - b - ab] & SS &= \frac{(c + ac + bc + abc - (1) - a - b - ab)^2}{8n} \\
 AB &= \frac{1}{4n} [ab - a - b + (1) + abc - bc - ac - c] & SS &= \frac{(ab - a - b + (1) + abc - bc - ac - c)^2}{8n} \\
 AC &= \frac{1}{4n} [(1) - a + b - ab - c + ac - bc + abc] & SS &= \frac{((1) - a + b - ab - c + ac - bc + abc)^2}{8n} \\
 BC &= \frac{1}{4n} [(1) + a - b - ab - c - ac + bc + abc] & SS &= \frac{((1) + a - b - ab - c - ac + bc + abc)^2}{8n} \\
 ABC &= \frac{1}{4n} [abc - bc - ac + c - ab + b + a - (1)] & SS &= \frac{(abc - bc - ac + c - ab + b + a - (1))^2}{8n}
 \end{aligned}$$