

**EVALUACIÓN DEL EFECTO CORROSIVO DE CRUDOS PESADOS
SOBRE LOS ACEROS 5Cr-1/2Mo, AISI 316Ti Y MONEL 400, UTILIZADOS
EN UNIDADES DE DESTILACIÓN.**

Ing. RAÚL ALFREDO GONZÁLEZ DURAN

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
POSTGRADO EN INGENIERÍA METALÚRGICA
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2007**

**EVALUACIÓN DEL EFECTO CORROSIVO DE CRUDOS PESADOS
SOBRE LOS ACEROS 5Cr-1/2Mo, AISI 316Ti Y MONEL 400, UTILIZADOS
EN UNIDADES DE DESTILACIÓN**

Ing. RAÚL ALFREDO GONZÁLEZ DURAN

**Trabajo de investigación, para optar al título de magíster en ingenierías
Área: Metalúrgica**

Director:

PhD. Darío Yesid Peña B.

Codirector:

PhD. Aníbal Serna

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
POSTGRADO EN INGENIERÍA METALÚRGICA
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2007

DEDICATORIA

Dedico este importante triunfo a:

Mi madre, mis hermanos, mi novia y mis amigos por el apoyo ofrecido en los momentos difíciles.

A Dios por todo lo que me ha dado.

AGRADECIMIENTOS

A los Ingenieros José Aníbal Serna Gil y Darío Yesid Peña, por el gran apoyo, por sus valiosos aportes suministrados durante el desarrollo de esta investigación.

A los Ingenieros José Martín Lizcano, Rafael Gómez Bayona, por el apoyo técnico brindado para que se pudiese desarrollar este proyecto de investigación, además por la amistad ofrecida.

A todo el equipo de trabajo del laboratorio de Materiales.

Al Ing. Ricardo Martínez, por su apoyo, amistad y confianza ofrecida.

A todos mis familiares y amigos.

A todas aquellas personas que de una u otra forma participaron y colaboraron para el desarrollo de esta muy importante investigación. Gracias.

CONTENIDO

	Pág
INTRODUCCIÓN	1
1. OBJETIVOS	3
1.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
2. MARCO TEÓRICO	4
2.1. TIPOS DE CRUDO Y SU COMPOSICIÓN	4
2.1.1. Impurezas en un crudo	4
2.1.2. Impurezas solubles	7
2.1.3. Impurezas insolubles	7
2.2. CRUDOS PESADOS Y PROCESOS DE DESTILACIÓN	7
2.2.1. Generalidades	7
2.3. PROCESOS DE DESTILACIÓN ATMOSFÉRICA Y AL VACÍO	9
2.3.1. Fundamentos del Proceso	9
2.4. EFECTO CORROSIVO DE LOS CRUDOS SOBRE LOS EQUIPOS DE REFINACIÓN	14
2.4.1. Procesos de degradación involucrados en la destilación de crudos pesados	16
2.5. CARACTERÍSTICAS Y EFECTO CORROSIVO DE LOS ÁCIDOS NAFTÉNICOS Y COMPONENTES DE AZUFRE SOBRE LOS EQUIPOS DE REFINACIÓN	20

2.5.1. Ácidos nafténicos	20
2.5.2. Distribución de los ácidos nafténicos en plantas de crudos	21
2.5.3. Variables que afectan la corrosión por ácidos nafténicos	22
2.5.4. Mecanismo de corrosión nafténica	27
2.6. COMPUESTOS DE AZUFRE	29
2.6.1. Efectos de la sulfidación	30
2.6.2. Mecanismo de sulfidación	31
2.6.3. Ácido sulfhídrico	33
2.6.4. Cinética de la sulfidación	35
2.6.4.1. Cinética de la corrosión del hierro en presencia de H ₂ S	35
2.6.4.2. Crecimiento de la capa de sulfuro.	35
3. METODOLOGÍA UTILIZADA EN EL DESARROLLO DE ESTA INVESTIGACIÓN	43
3.1. RECOPIACIÓN Y SELECCIÓN DE LAS FUENTES BIBLIOGRÁFICAS	44
3.2. DETERMINACIÓN DE LAS VARIABLES DE MAYOR IMPORTANCIA	44
3.3. REVISIÓN DE MÉTODOS DE ANÁLISIS QUÍMICOS, SELECCIÓN, ADQUISICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS	44
3.3.1. Caracterización de los materiales utilizados en la investigación	45
3.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS CRUDOS UTILISADOS EN LA INVESTIGACIÓN	46
3.5. SELECCIÓN Y ADECUACIÓN DE EQUIPOS A UTILIZAR EN LA INVESTIGACIÓN	46
3.6. PRUEBAS PRELIMINARES Y FINALES	47

3.6.1. Implementación y montaje de ensayos gravimétricos	47
3.6.2. Pruebas de laboratorio	48
3.7. CÁLCULO DE LA PÉRDIDA DE MASA Y VELOCIDAD DE CORROSIÓN	56
3.7.1. La corrosión localizada	56
3.7.2. Procedimiento para el análisis superficial	57
3.8. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES	58
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS OBTENIDOS	59
4.1. CARACTERISTICAS GENERALES DE LAS PRUEBAS REALIZADAS EN ATMOSFERA DE CRUDO PESADO	59
4.2. ANÁLISIS MORFOLÓGICO DE CAPA	59
4.3. MATRIZ DE LOS EXPERIMENTOS DESARROLLADOS EN ESTA INVESTIGACIÓN	60
4.4. DATOS OBTENIDOS DE LA PÉRDIDA DE MASA.	61
4.5. COMPORTAMIENTO DE LOS MATERIALES EVALUADOS EXPUESTOS A UNA ATMÓSFERA DE CRUDO PESADO, A LAS DIFERENTES TEMPERATURAS DE ENSAYO	62
4.5.1. Comportamiento del Acero 5Cr-1/2Mo	63
4.5.2. Comportamiento del Monel 400	65
4.5.3. Comportamiento del acero inoxidable 316Ti	67
4.6. COMPORTAMIENTO DE LOS TRES MATERIALES EVALUADOS EXPUESTOS A UNA ATMÓSFERA DE CRUDO PESADO, A LAS DIFERENTES TEMPERATURAS	72
4.7. ANÁLISIS ESTADÍSTICO PARA LOS MATERIALES EVALUADOS.	72
4.7.1. Análisis estadístico para el acero 5Cr1/2Mo	72
4.7.2. Análisis estadístico para el M400	74

4.7.3. Análisis estadístico para el 316Ti	74
4.8. Analisis superficial de los cupones evaluados de acero inoxidable 316Ti, 5Cr-1/2Mo y Monel 400	78
4.8.1. Análisis superficial de los cupones de acero inoxidable 316Ti, 5Cr-1/2Mo y Monel 400, sometidos a crudo Jazmín (crudo A) a 200°C, observados por medio de inspección visual y mediante microscopio estereográfico	78
4.8.2. Análisis superficial de los cupones de acero inoxidable 316Ti, 5Cr-1/2Mo y Monel 400, sometidos a crudo Jazmín (crudo A) a 250°C, observados por medio de inspección visual y en microscopio estereográfico	78
4.8.3. Análisis superficial de los cupones de acero inoxidable 316Ti, 5Cr-1/2Mo y Monel 400, sometidos a crudo Jazmín (crudo A) a 300°C, observados por medio de inspección visual y mediante microscopio estereográfico	78
4.8.4. Análisis superficial de los cupones de acero inoxidable 316Ti, 5Cr-1/2Mo y Monel 400, sometidos a crudo castilla (crudo B) a 200°C, observados por medio de inspección visual y mediante microscopio estereográfico	79
4.8.5. Análisis superficial de los cupones de acero inoxidable 316Ti, 5Cr-1/2Mo y Monel 400, sometidos a crudo castilla (crudo B) a 250°C, observados por medio de inspección visual y mediante microscopio estereográfico	80
4.8.6. Análisis superficial de los cupones de acero inoxidable 316Ti, 5Cr-1/2Mo y Monel 400, sometidos a crudo castilla (crudo B) a 300°C, observados por medio de inspección visual y mediante microscopio estereográfico	80
4.9. ANÁLISIS SUPERFICIAL POR MEDIO DE SEM-EDX, DE LOS CUPONES EVALUADOS DE ACERO INOXIDABLE 316TI, 5CR-1/2MO Y MONEL 400	82
4.9.1. Análisis superficial de los cupones de acero inoxidable ferrítico 5Cr-1/2Mo sometidos a una atmósfera de crudo A y B, a 200°C, por medio de SEM y EDX	82

4.9.2. Análisis superficial de los cupones de acero inoxidable ferrítico 5Cr-1/2Mo sometidos a una atmósfera de crudo A y B, a 250°C, por medio de SEM y EDX	82
4.9.3 Análisis superficial de los cupones de acero inoxidable ferrítico 5Cr-1/2Mo sometidos a una atmósfera de crudo A y B, a 300°C, por medio de SEM y EDX	82
4.9.4. Análisis superficial de los cupones de Monel 400, sometidos a una atmósfera de crudo A y B, a 200°C, por medio de SEM y EDX	84
4.9.5. Análisis superficial de los cupones de Monel 400, sometidos a una atmósfera de crudo A y B, a 250°C, por medio de SEM y EDX	85
4.9.6. Análisis superficial de los cupones de Monel 400, sometidos a una atmósfera de crudo A y B, a 300°C, por medio de SEM y EDX	87
4.9.7. Análisis superficial de los cupones de acero 316Ti, sometidos a una atmósfera de crudo A y B, a 200°C, por medio de Microscopia electrónica de Barrido SEM y EDX	89
4.9.8. Análisis superficial de los cupones de acero 316Ti, sometidos a una atmósfera de crudo A y B, a 250°C, por medio de SEM y EDX	89
4.9.9. Análisis superficial de los cupones de acero 316Ti, sometidos a una atmósfera de crudo A y B, a 300°C, por medio de SEM y EDX	91
5. CONCLUSIONES	97
RECOMENDACIONES	100
6. BIBLIOGRAFÍA	101

LISTADO DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Análisis Elemental de un crudo colombiano.	8
Tabla 2. TAN de la mezcla de crudos propuesta para las pruebas.	46
Tabla 3. Niveles de las variables que se utilizaron para la realización de las pruebas preliminares y finales sobre los aceros, 5Cr 1/2Mo, AISI 316Ti y Monel 400.	47
Tabla 4. Assay crudo Jazmín (Crudo A).	50
Tabla 5. Assay crudo Castilla (Crudo B).	51
Tabla 6. Matriz de pruebas utilizada en este trabajo experimental.	60
Tabla 7. Datos obtenidos de pérdida de peso después de los ensayos realizados con crudo natural.	62
Tabla 8. Comportamiento del Acero 5Cr1/2Mo al variar la temperatura, frente a los dos crudos evaluados.	63
Tabla 9. Comportamiento del Monel 400 al variar la temperatura, frente a los dos crudos evaluados.	66
Tabla 10. Comportamiento del acero inoxidable 316Ti al variar la temperatura, frente a los dos crudos evaluados.	67
Tabla 11. Comportamiento de los 3 materiales evaluados respecto a la temperatura y la velocidad de corrosión.	69

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Unidad de destilación atmosférica.	10
Figura 2. Esquema de la destilación primaria y sus cortes.	11
Figura 3. Exterior y corte longitudinal de una torre de destilación atmosférica.	12
Figura 4. Horno de proceso de la GCB.	12
Figura 5a. Degradación de equipos de refinería por corrosión a alta temperatura.	14
Figura 5b. Esquema general de probables mecanismos de daño en unidades de destilación de crudo.	15
Figura 6. Incremento de la corrosión por sulfidación entre 300 y 400 °C.	19
Figura 7. Corrosión por Ácidos Nafténicos en torres de destilación.	23
Figura 8. Tipos de corrosión Nafténica – Sulfídica e interacción.	24
Figura 9. Esquema de un posible mecanismo de corrosión por ácidos nafténicos.	29
Figura 10. Curvas de McConomy.	30
Figura 11a. Esquema de un posible Mecanismo de sulfidación.	33
Figura 11b. Micrografía de la pirita.	33
Figura 12. Mecanismo de formación de la capa de sulfuro sobre el metal.	38
Figura 13. Detalle de fallas por a presencia de azufres en unidades de crudo. a) Línea de fondos de una torre de destilación	

atmosférica, b) Línea de proceso de una torre de destilación al vacío.	41
Figura 14. Diagrama de la metodología utilizada en esta investigación.	43
Figura 15. Plano de los cupones para fabricados para los ensayos gravimétricos	45
Figura 16. Equipos de ensayo, autoclave dinámico y sistema de refrigeración.	48
Figura 17. Establecimiento de condiciones operacionales en autoclave dinámico.	52
Figura 18. Montaje de cupones para la prueba de gravimetría.	53
Figura 19a. Comportamiento del Acero 5Cr1/2Mo al variar la temperatura, frente a los dos crudos evaluados.	64
Figura 19b. Comportamiento del Acero 5Cr1/2Mo, ajuste de curva.	64
Figura 20. Comportamiento del Monel 400 al variar la temperatura frente a los dos crudos evaluados.	66
Figura 21. Comportamiento del Acero 316Ti al variar la temperatura frente a los dos crudos evaluados.	68
Figura 22. Comportamiento a la corrosión de los 3 materiales evaluados cuando se incrementa la temperatura para cada uno de los dos crudos evaluados, crudos A y B.	70
Figura 23. Comportamiento de los 3 materiales evaluados cuando se incrementa la temperatura para cada uno de los dos crudos evaluados, crudos A y B.	71
Figura 24. Comportamiento de los 3 materiales evaluados cuando se incrementa la temperatura para cada uno de los dos crudos evaluados, crudos A y B.	71
Figura 25a. Análisis estadístico de las variables evaluadas y su efecto para el 5Cr.	73
Figura 25b. Análisis estadístico de las variables evaluadas y su efecto para el 5Cr.	73

Figura 25c. Análisis estadístico de las variables evaluadas y su efecto para el 5Cr.	73
Figura 26a. Análisis estadístico de las variables evaluadas y su efecto para el M400.	75
Figura 26b. Análisis estadístico de las variables evaluadas y su efecto para el M400.	75
Figura 26c. Análisis estadístico de las variables evaluadas y su efecto para el M400.	75
Figura 27a. Análisis estadístico de las variables evaluadas y su efecto para el M400.	76
Figura 27b. Análisis estadístico de las variables evaluadas y su efecto para el M400.	76
Figura 27c. Análisis estadístico de las variables evaluadas y su efecto para el M400.	76
Figura 28. Cupones evaluados de acero inoxidable 316Ti, 5Cr-1/2Mo y Monel 400, sometidos a una atmósfera de crudo de Jazmín (crudo A) a 250°C, observados mediante inspección visual.	79
Figura 29. Cupones de de acero inoxidable 316Ti, 5Cr-1/2Mo y Monel 400, sometidos a una atmósfera de crudo de castilla (crudo B) a 250°C, observados mediante inspección visual y en microscopio estereográfico a 75x.	81
Figura 30. Análisis morfológico por SEM-EDX de la capa formada sobre el 5Cr 1/2Mo expuesto al crudo B a 300°C.	83
Figura 31a. Análisis EDX de la capa formada sobre el 5Cr 1/2Mo expuesto al crudo B a 300°C.	84
Figura 31b. Análisis EDX de la capa formada sobre el 5Cr 1/2Mo expuesto al crudo B a 300°C.	84
Figura 32a. Corte transversal de la capa formada sobre el M400 evaluado en Crudo B a 250°C a 100X y 500X.	85
Figura 32b (continuación). Análisis morfológico por SEM de la capa formada sobre el M400 expuesto al crudo B a 250°C.	86

Figura 32c. Análisis químico por EDX de la capa formada sobre el M400 expuesto al crudo B a 250°C.	86
Figura 33a. Análisis morfológico por SEM-EDX de la capa formada sobre el Monel 400 expuesto al crudo B a 300°C.	87
Figura 33b. Análisis morfológico por EDX de la capa formada sobre el Monel 400 expuesto al crudo B a 300°C.	89
Figura 33c. Análisis químico por DRX de la capa formada sobre el Monel 400 expuesto al crudo B a 300°C.	89
Figura 34a. Análisis morfológico por SEM-EDX de la capa formada sobre el acero 316 Ti expuesto al crudo B a 250°C.	90
Figura 34b. Análisis químico por EDX de la capa formada sobre el acero 316Ti expuesto al crudo B a 250°C.	91
Figura 35a. Análisis morfológico por SEM-EDX de la capa formada sobre el 316Ti expuesto al crudo B a 300°C.	92
Figura 35b. Análisis morfológico por SEM-EDX de la capa formada sobre el 316Ti expuesto al crudo B a 300°C.	93
Figura 35c. Análisis morfológico por SEM-EDX de la capa formada sobre el 316Ti expuesto al crudo B a 300°C.	93
Figura 36. Mecanismo de corrosión por ácido nafténico y sulfidación	96

RESUMEN

TITULO:

EVALUACIÓN DEL EFECTO CORROSIVO DE LOS CRUDOS PESADOS SOBRE LOS ACEROS 5Cr-1/2Mo, 316TI Y MONEL 400, UTILIZADOS EN LAS UNIDADES DE DESTILACION.*

AUTOR:

GONZALEZ DURAN, Raúl.

PALABRAS CLAVES:

Crudo pesado, efecto corrosivo, TAN (Numero de acidez total).

DESCRIPCIÓN

Los crudos pesados contienen un alto porcentaje de ácidos orgánicos, azufre y otros elementos, que a altas temperaturas y altas velocidades de flujo pueden resultar corrosivos en hornos, torres y líneas de transferencia de unidades de destilación.

En este trabajo se evaluó el efecto corrosivo de dos crudos pesados con diferente TAN (número de acidez total), a tres temperaturas, manteniendo una velocidad de agitación y presión constante. Las pruebas se desarrollaron en un autoclave dinámico adecuado para alta temperatura, utilizando las técnicas de análisis gravimétrico para evaluar la velocidad de corrosión.

La dependencia de la corrosión con el tiempo de duración de la prueba, numero de acidez total (TAN) y contenido de compuestos de sulfuro, fueron evaluados. Los especimenes después de ser expuestos al crudo pesado fueron caracterizados por SEM/EDX, y DRX. Encontrándose que la capa formada contenía compuestos de sulfuros a temperaturas entre 250 y 300°C.

El conocimiento generado a través de este estudio debe ser constatado con un estudio realizado en campo y los datos obtenidos de los análisis, pueden ser utilizados para determinar la corrosividad de los crudos pesados en las unidades de destilación. Esto con la finalidad de prevenir un deterioro acelerado de los materiales utilizados en las plantas que procesan crudos pesados en las refinerías Colombianas.

* Trabajo de investigación

** Escuela de Ingeniería Metalúrgica, Maestría en Ingeniería Metalúrgica, PhD Darío Yesid Peña.

ABSTRACT

TITLE:

EVALUATION OF CORROSIVE EFFECT OF HEAVY CUDES ON STEEL 5Cr-1/2Mo, 316Ti
And MONEL 400, USED IN DISTILLATION UNITS .*

AUTHOR

RAÚL ALFREDO GONZALEZ DURAN

KEY WORDS:

Corrosive effect, heavy Crude, TAN (number of total acidity).

DESCRIPTION

Heavy crude contain a high percentage of organic acids, sulfur and other elements, that to high temperatures and high speeds of flow can be corrosive, in furnaces, towers and lines of transference of units of distillation.

In this work was evaluated the corrosive effect of three heavy crudes with different TAN (total acid number), to tree different temperatures, maintaining a speed and pressure of constant agitation. The tests were developed in a suitable dynamic sterilizer for high temperature, using the techniques of gravimetric analysis for to evaluate speed of corrosion.

Corrosion dependencies on the test duration, temperature, total acid number (TAN) and content of sulphur compound were assessed. Specimens after heavy crude tests were characterized by SEM/EDX, and XRD. It is found that in film containing sulphur compounds at temperature about 250 °C and 300°C.

The knowledge generated through this study must be seen in a survey conducted in the field and the data obtained from the analysis can be used to determine the corrosivity of heavy crude distillation units. This with the aim of preventing an accelerated deterioration of the materials used in plants that processing heavy crude in refineries of Colombian.

* **Work of research**

** **School of Metallurgical Engineering, MSC in Metallurgical Engineering, PhD Darío Yesid Peña.**

INTRODUCCIÓN

Debido a los grandes avances que se han venido desarrollando a nivel mundial en cuanto a técnicas de recobro, transporte y refinación de crudo pesado y la tendencia al aumento en los precios del petróleo, se a empezado ha explorar, y a extraer en gran cantidad el crudo pesado, volviéndose un negocio llamativo a nivel mundial para las empresas relacionadas con el petróleo.

Es importante tener en cuenta que en el país el crudo pesado puede ser una alternativa viable para el futuro, ya que las reservas de Castilla, Jazmín, Rubiales y otras zonas del país, son sustanciales; debido a todo esto, es importante que se busquen alternativas para su extracción, transporte y refinación; teniendo en cuenta que antes hay que determinar los efectos corrosivos que tendría el procesar crudos pesados, ya que los equipos de refinación pueden ser afectados gravemente, debido a las grandes concentraciones de azufre, vanadio, asfáltenos, ácidos, cloruros y a su alta viscosidad. Estos problemas son más críticos en los fondos de la torre de destilación atmosférica, torre de destilación al vacío, hornos y líneas de transferencia de las unidades de destilación.

Los crudos pesados contienen un alto porcentaje de elementos que pueden resultar corrosivos para los equipos de destilación, disminuyendo la eficiencia térmica de éstos y por ende, generando pérdidas de energía, además de taponamientos por acumulación de residuos, y lo mas grave el daño del equipo, lo que lo sometería a una parada no programada o la pérdida total del equipo.

La parte más crítica de las torres de destilación atmosférica es la cima y los platos superiores, que son propensos al ataque por HCl y ácidos nafténicos; La parte inferior de las torres de destilación atmosférica, al vacío, hornos y líneas de transferencia, que son propensas al ataque por ácido nafténico y H₂S.

Es importante tener en cuenta que los crudos pesados poseen una gran cantidad de elementos contaminantes como el azufre, ácidos, vanadio, etc. que pueden reaccionar con el vapor de agua, aditivos, neutralizantes, que se le adicionan al crudo en los procesos de destilación, formando agentes corrosivos, además la incrustación de estos elementos, provocando que la transferencia de calor, capacidad de fraccionamiento del crudo y su transporte disminuyan, al grado de requerir frecuentes limpiezas en el equipo o en ocasiones cambiarlos en su totalidad.

Adicionalmente, las refinerías presentan limitantes en los volúmenes de crudo pesado que ellas pueden procesar debido a las grandes cantidades de productos de fondo y constituyentes que se generan con un alto contenido de azufre, nitrógeno, metales y ácidos generando un grave problema de corrosión. Por tal motivo es importante conocer los efectos que podría tener el procesamiento de las cargas de crudos pesados en las refinerías Colombianas, y así poder contrarrestar los posibles efectos catastróficos en dichas plantas.

1. OBJETIVOS

1.1 GENERALES

- Evaluar el efecto corrosivo de crudos pesados con diferente TAN, sobre los aceros 5Cr – 1/2Mo, 316Ti y MONEL 400, en un rango de temperatura 200-300°C, mediante técnicas gravimétricas a nivel de laboratorio.

1.2 ESPECÍFICOS

- Determinar la velocidad de corrosión por crudos pesados en fase líquida sobre los aceros 5Cr – 1/2Mo, 316Ti y MONEL 400, en condiciones fluidinámicas, por métodos gravimétricos.
- Evaluar el efecto de la temperatura, velocidad de flujo y composición de crudos pesados (TAN) y su interacción sobre la velocidad de corrosión de los materiales evaluados.
- Evaluar y caracterizar, las películas formadas sobre la superficie de las aleaciones en estudio, fisicoquímicamente, haciendo una correlación entre éstas y la velocidad de corrosión, mediante un análisis estadístico y morfológico.

2. MARCO TEÓRICO

El crudo es una mezcla compleja de compuestos químicos orgánicos llamados hidrocarburos, que puede contener algunas impurezas de azufre combinado (normalmente menos del 5%), oxígeno, nitrógeno y metales pesados. Los hidrocarburos son compuestos constituidos principalmente por carbono e hidrógeno que forman diversas estructuras moleculares. Estas estructuras están clasificadas en series, donde cada serie representa un tipo de compuesto específico.

2.1 TIPOS DE CRUDO Y SU COMPOSICIÓN.

La diversidad de las mezclas de hidrocarburos y la variación de los elementos combinados en las trazas determinan la apariencia, consistencia y tipo de crudo. La industria del petróleo emplea el concepto de “base” de un crudo para diferenciar la calidad y los productos potenciales de los crudos. Este concepto categoriza el residuo que queda después de una destilación atmosférica en tres grupos principales: base parafínico (wax bearing), base asfáltico (wax free) y base nafténico; a partir de estos tres grupos principales se deriva una variedad de crudos intermedios.

2.1.1. Impurezas en un crudo. Las impurezas en un crudo pueden ser solubles o insolubles:

Impurezas solubles: azufre y sus compuestos, ácidos orgánicos, cloruros orgánicos, oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono, metales pesados (vanadio, níquel, etc.) asfáltenos, resinas y parafinas¹.

¹ Ramírez José. Fenómenos de Corrosión en plantas de crudo”, volumen I ECOPETROL-ICP, Piedecuesta, Diciembre de 1997.

Impurezas insolubles: salmuera (agua y sales inorgánicas), sedimentos (arena, arcillas, etc.), sólidos filtrables (sulfuros metálicos y óxidos).

Estas impurezas en su mayoría son agentes corrosivos que ocasionan problemas en los equipos de refinación del crudo.

2.1.3 Impurezas solubles

Compuestos de azufre. Los compuestos de azufre típicamente encontrados en un crudo son mercaptanos, H_2S , azufre elemental, entre otros. Los crudos pueden tener contenidos de azufre total que varían en el rango de 0 al 6% en peso. Es usual denominar crudos dulces a aquellos cuyo contenido de azufre se encuentra en el rango de 0,5 - 1,0%, crudos con mayor contenido de azufre se describen como agrios o ácidos².

Los compuestos de azufre se pueden descomponer térmicamente y formar H_2S y mercaptanos durante el procesamiento en la unidad de crudos. En suficientes cantidades (mayores al 2%) los compuestos de azufre son corrosivos en el acero al carbono y en los aceros de baja aleación a temperaturas desde 230°C (450°F) hasta 455°C (850°F) y a veces a temperaturas mayores. El crudo también se denomina agrio cuando contiene más de 0,0014m³ (0,05 ft³) de H_2S disuelto por cada 100 galones de crudo.

Ácidos orgánicos. Otros constituyentes corrosivos son los ácidos nafténicos que es un término genérico para una gama de los ácidos mono y polycarboxílicos cíclicos alifáticos encontrados en petróleo crudo, que pueden provocar corrosión severa a temperaturas mayores de 230°C (450°F). Su

² Ramírez José. Fenómenos de Corrosión en plantas de crudo, volumen I ECOPETROL-ICP, Piedecuesta, Diciembre de 1997.

contenido está representado dentro el número de neutralización o de acidez total, TAN (total acid number). Este número representa la acidez total de un crudo, incluyendo los ácidos orgánicos.

Cloruros orgánicos. Algunos crudos contienen pequeñas cantidades de cloruros orgánicos (5-50 ppm) que a elevadas temperaturas pueden formar algo de HCl. El mayor inconveniente que generan estos cloruros es la contaminación de los productos derivados del petróleo. Estas impurezas no pueden ser removidas fácilmente por desalado.

Oxígeno y agentes oxidantes. Las fuentes de oxígeno son el agua aireada que se inyecta en el desalado del crudo y contactos prolongados del crudo con el aire que se introduce por las grietas o huecos en las bombas de reflujo.

El oxígeno y otros compuestos como el cloruro férrico y el cloruro cúprico, actúan como agentes oxidantes. El oxígeno libre no es fuente de corrosión en una unidad de crudo, porque reacciona con el H₂S para formar azufre elemental. La presencia de azufre libre en la cima de la unidad de crudo puede confirmar el ingreso de oxígeno al sistema.

Dióxido de carbono. El CO₂ proviene de los procesos de recuperación secundaria, a los cuales se les inyecta este gas para la recuperación del crudo. El CO₂ no tiene efectos altamente corrosivos en las unidades de crudo. Es posible que se disuelva en el agua para formar ácido carbónico el cual puede bajar ligeramente el pH. Este gas puede formarse en pequeñas cantidades por descomposición térmica de algunos ácidos nafténicos.

Otras impurezas. El nitrógeno, los metales pesados, los asfáltenos y las resinas afectan la pureza de los productos de refinación. El nitrógeno puede

reaccionar para formar cianuro, el cual es ligeramente corrosivo. Algunos tipos de crudo producen pequeñas cantidades de SO_3 cuando son calentados. Este compuesto es muy higroscópico y forma ácido sulfúrico, el cual acelera notablemente la corrosión. Los metales pesados pueden reaccionar con sales fundidas y afectar gravemente los equipos de destilación.

2.1.3. Impurezas insolubles

Salmuera. Proviene de las formaciones geológicas donde está depositado el crudo como una emulsión.

Sedimentos. Provenientes de la formación o del proceso de producción o perforación. Están compuestos generalmente por arena, arcillas, lodos de perforación, etc. Se separan por centrifugación.

Sólidos filtrables. Algunas partículas son tan pequeñas que no se separan por centrifugación, sino solamente por filtración. Estas partículas que no son solubles ni en aceite ni en agua, y sus superficies son mojadas por aceite y no por agua, se sitúan en la interfaz de las gotas de salmuera y actúan como un agente estabilizante de la emulsión.

2.2. CRUDOS PESADOS Y PROCESOS DE DESTILACIÓN.

2.2.1. Generalidades. Los crudos pesados son la fuente de hidrocarburos que están llamados a jugar el papel más importante en el suministro mundial de petróleo, a medida que las reservas de crudo liviano se van extinguiendo. Las reservas de crudo pesado se encuentran tanto en yacimientos convencionales, similares a los de crudo liviano, como en arenas bituminosas. En Colombia, las reservas probadas de crudo pesado, a

diciembre de 1999, eran del orden de 134 millones de barriles. Estas reservas se encuentran localizadas preferencialmente en las cuencas de Llanos Orientales, Valle Medio del Magdalena y Putumayo. Sin embargo, el aceite "in situ" estimado podría alcanzar la cifra de 5.000 millones de barriles.

El crudo pesado es una mezcla de hidrocarburos con características muy particulares como su alta viscosidad y su baja gravedad API. Su apariencia puede ser líquida o semisólida y presentan alto contenido de Azufre, Vanadio, Níquel y Molibdeno, entre otros. La gravedad API de este tipo de crudos puede variar entre 8° y 20°; en las arenas bituminosas la gravedad API es menor de 10. En cuanto a la viscosidad esta varía entre 100 y 10,000 Cp a temperatura de yacimiento. La composición de algunos crudos y sus emulsiones se observa en la tabla 1.

Tabla 1. Análisis Elemental de un crudo colombiano.

PRUEBA	METODO	UNIDAD	RESULTADO
Gravedad a 15.6°C (60°F)	Calculada	API	12.8
Densidad a 15.0°C	D-5002	Kg/m ³	980
Azufre	D-4294	% m	2.358
Carbón Conradson	D-4530	% m	14.963
Número de neutralización	D-664	mg KOH/g	0.0107
Presión de Vapor	D-323	Psi	2.42
Punto de Fluidez	D-97	°C	6
Constante grav/visc., VGC	D-2501		0.918
Insolubles n-C7	UOP-614	% m	13.22
Factor de Caracterización K	UOP-375		11.42
Viscosidad @ 40°C (104°F)	D-445	cSt	2044.46
Viscosidad @ 50°C (122°F)	D-445	cSt	909.18
Cenizas	D-482	% m	0.081
Agua y Sedimento	D-96	% vol	0.05
Sal	ARUBA	lb/1000Bls	0.06
CONTENIDO DE METALES			
Vanadio	UOP-800	mg/Kg	370
Níquel		mg/Kg	94
Sodio		mg/Kg	9.4
Hierro		mg/Kg	2.0
Cobre		mg/Kg	<0.004
Magnesio		mg/Kg	0.08
Calcio		mg/Kg	0.28
Punto de Inflamación	D-56	°C	-8
Ceras	UOP-46 Mod.	%m	2.4

Fuente: ICP-ECOPETROL

2.3. PROCESOS DE DESTILACIÓN ATMOSFÉRICA Y AL VACÍO

El objetivo de los procesos de destilación es extraer los hidrocarburos presentes naturalmente en el crudo por destilación, sin afectar la estructura molecular de los componentes. En las unidades de Topping, el objeto es obtener combustibles terminados y cortes de hidrocarburos que serán procesados en otras unidades, para convertirlos en combustibles más valiosos. En las unidades de vacío, solo se produce cortes intermedios que son carga de unidades de conversión, las cuales son transformadas en productos de mayor valor y de fácil comercialización.

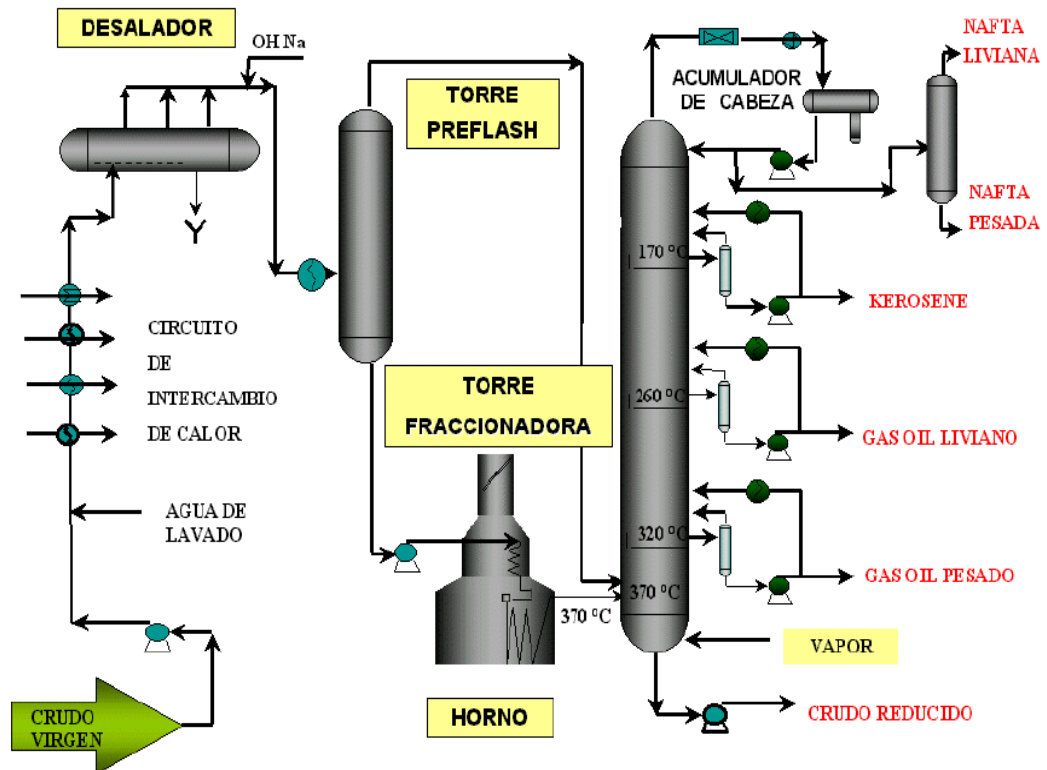
2.3.1. Fundamentos del Proceso. La destilación o fraccionamiento, del crudo es una operación que permite separar cortes o combustibles de una mezcla compleja de hidrocarburos, como lo es el petróleo. El principio físico en el que se basa el proceso es la diferencia de volatilidad de los componentes, por tal motivo en las columnas fraccionadoras se adecuan las condiciones termodinámicas para obtener o "condensar" los combustibles perfectamente especificados.

El fraccionamiento del crudo se completa en dos etapas, en primer lugar se procesa en unidades de destilación atmosférica o Topping, como se observa en la figura 1, donde la presión de trabajo es típicamente 1 Kg/cm². Los combustibles obtenidos por este fraccionamiento son enviados a tanques de despacho o como carga de otras unidades que completan su refinado. Gran parte del crudo procesado en los Topping no se vaporiza, ya que para lograrlo sería necesario elevar la temperatura de trabajo por sobre el umbral de descomposición térmica³. Por tal motivo este residuo atmosférico,

³ Ramírez José. "Fenómenos de Corrosión en plantas de crudo", volumen I ECOPETROL-ICP, Piedecuesta, Diciembre de 1997.

denominado crudo reducido, se bombea a la unidad de Vacío, donde se baja la presión a 20 mmHg, lo que permite destilarlo a mayores temperaturas sin descomponer la estructura molecular.

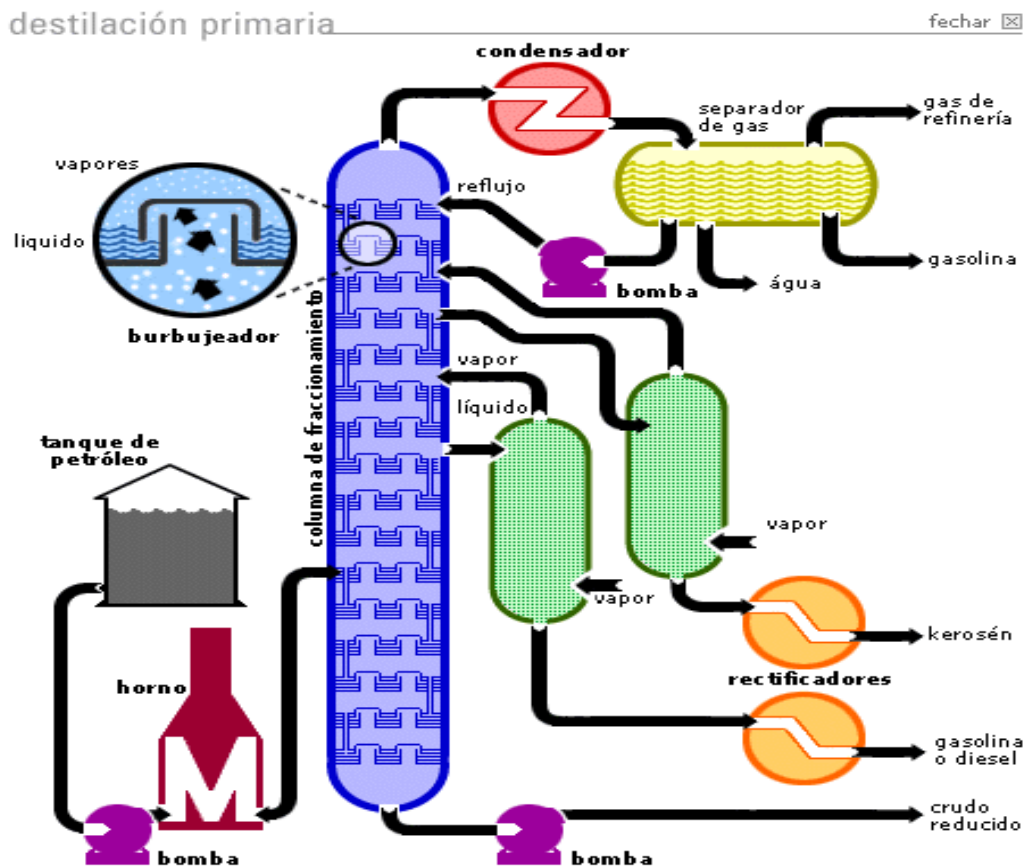
Figura 1. Unidad de destilación atmosférica.



Fuente: procesos de destilación atmosférica de crudos.

Para que se produzca la "separación o fraccionamiento" de los cortes, se debe alcanzar el equilibrio entre las fases líquido-vapor, ya que de esta manera los componentes más livianos o de menor peso molecular se concentran en la fase vapor y por el contrario, los de mayor peso molecular predominan en la fase líquida, en definitiva se aprovecha las diferencias de volatilidad de los hidrocarburos, como se observa en la figura 2.

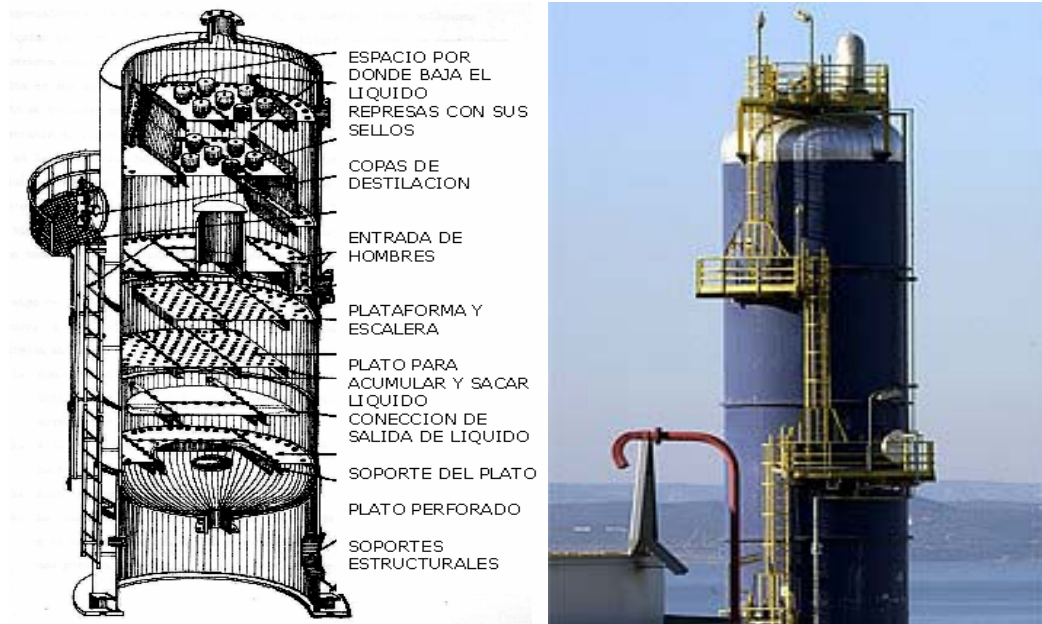
Figura 2. Esquema de la destilación primaria y sus cortes.



Fuente: procesos de destilación atmosférica de crudos.

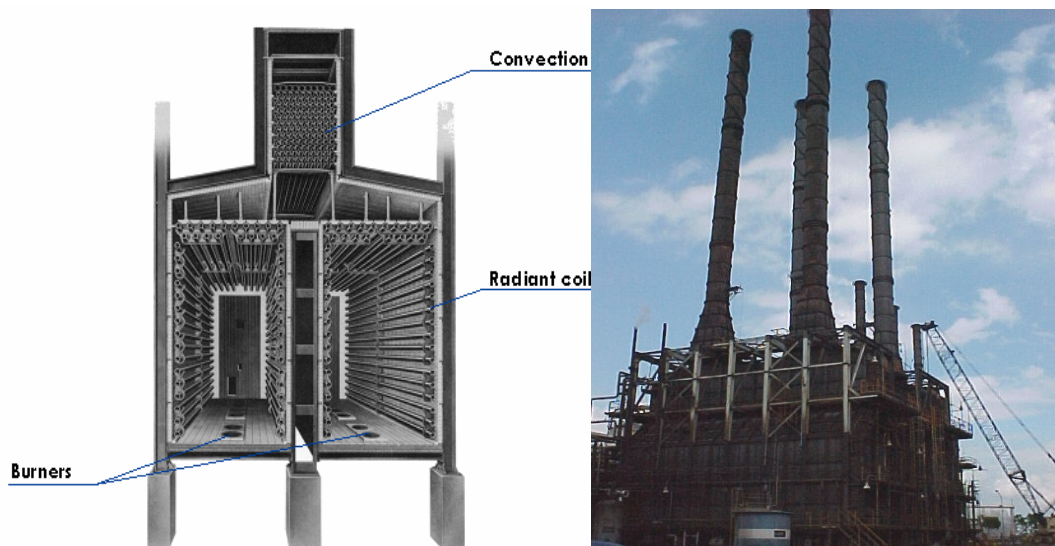
El equilibrio líquido-vapor, depende principalmente de los parámetros termodinámicos, presión y temperatura del sistema. Las unidades se diseñan para que se produzcan estos equilibrios en forma controlada y durante el tiempo necesario para obtener los combustibles especificados. Básicamente el proceso consiste en vaporizar los hidrocarburos del crudo y luego condensarlos en cortes definidos, modificando fundamentalmente la temperatura, a lo largo de la columna fraccionadora. La vaporización o fase vapor se produce en el horno y zona de carga de la columna fraccionadora, como se observa en la figura 3.

Figura 3. Exterior y corte longitudinal de una torre de destilación atmosférica.



En el horno se transfiere la energía térmica necesaria para producir el cambio de fase, como se observa en la figura 4, y en la zona de carga se disminuye la presión del sistema, produciéndose el flash de la carga, obteniéndose la vaporización definitiva.

Figura 4. Horno de proceso de la GCB.



La fase líquida se logra con reflujos o reciclo de hidrocarburos retornados a la torre. Estos reflujos son corrientes líquidas de hidrocarburos que se enfrían por intercambio con crudo o fluidos refrigerantes. La función u objetivo principal de éstos, es eliminar o disipar en forma controlada la energía cedida a los hidrocarburos en el horno, de esta manera se enfría y condensa la carga vaporizada, en cortes o fracciones de hidrocarburos específicas, obteniéndose los combustibles correspondientes⁴.

2.4. EFECTO CORROSIVO DE LOS CRUDOS SOBRE LOS EQUIPOS DE REFINACIÓN

En general los crudos pesados cuando se van a refinar poseen un alto contenido de agua y otros elementos corrosivos, los que contribuyen al deterioro de equipos y tuberías en las refinerías, además de absorber calor en los equipos de calentamiento y columnas en el proceso de destilación, incrementando los costos en el combustible y en el mantenimiento.

Las sales solubles como cloruro de Sodio, Calcio y Magnesio pueden producir ácidos por pirolisis y reaccionar con el ácido sulfhídrico que normalmente se le encuentra en el crudo formando sustancias corrosivas, también la formación de elementos como el ácido nafténico y el H₂S, contribuyen con la corrosión en los equipos de refinación, siendo algunas partes de estos equipos más críticas que otras. En las operaciones de refinación, los metales pesados como el vanadio, níquel, rápidamente reducen la efectividad de los catalizadores e incrementan los requerimientos de hidrógeno para la conversión de crudos pesados en combustibles, incrementando significativamente la posibilidad de corrosión por hidrógeno y además los costos del proceso. Adicionalmente, las refinerías presentan

⁴ Ramírez José. "Fenómenos de Corrosión en plantas de crudo", volumen I ECOPETROL-ICP, Piedecuesta, Diciembre de 1997.

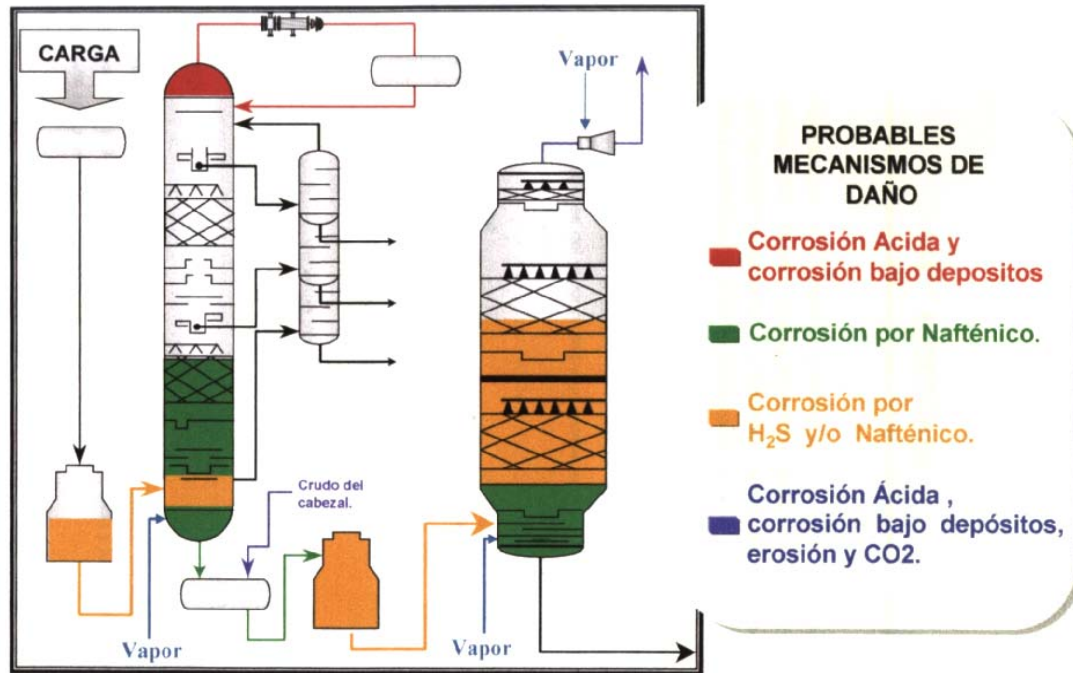
limitantes en los volúmenes de crudo pesado que ellas pueden procesar debido a las grandes cantidades de productos de fondo y constituyentes que se generan con un alto contenido de azufre, nitrógeno, metales y ácidos. La corrosividad por crudos a alta temperatura en las unidades de destilación es una preocupación importante en la industria de la refinación, debido a que la presencia de los compuestos de ácido nafténico y de sulfuro aumenta considerablemente la corrosión en las partes de alta temperatura de las unidades de la destilación, que se han convertido en una parte crítica de seguridad y de confiabilidad. La diferencia en condiciones de proceso, materiales de construcción y la mezcla procesada en cada refinería, y especialmente, la variación frecuente en la alimentación de crudos, aumenta el problema de correlacionar la corrosión de una unidad a cierto tipo de petróleo crudo. Además, una gran cantidad de parámetros interdependientes influyen el proceso de corrosión por crudos a alta temperatura, como se observa en la figura 5a y 5b.

Figura 5a. Degradación de equipos de refinería por corrosión a alta temperatura.



Fuente: API 571.

Figura 5b. Esquema general de probables mecanismos de daño en unidades de destilación de crudo.



Fuente: Quiroga, H. Corrosión en Unidades de Crudo-GCB, ICP, Piedecuesta, Abril del 2002.

2.4.1. Procesos de degradación involucrados en la destilación de crudos pesados. Dentro de la revisión de la bibliografía publicada en los últimos años y los resultados de las investigaciones llevadas a cabo sobre este tema, se puede concluir que los principales procesos que involucran los mecanismos de daño por corrosión acuosa en los procesos de destilación de crudos son:

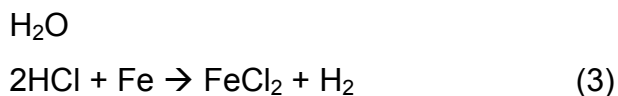
- Corrosión por HCl
- Corrosión por Ácido nafténico
- Sulfidación

Aunque estos procesos de deterioro son diferentes, pueden ocurrir simultáneamente, claro que dependerá del tipo de aleación, condiciones de temperatura, pH, concentración, y dependiendo de estos factores, puede que uno de los procesos sea más crítico que los otros. Además de los mecanismos anteriores, podrían presentarse daños por corrosión de cloruro de amonio y por erosión.

Corrosión por HCl. El ácido clorhídrico formado de la hidrólisis de los cloruros de calcio y de magnesio, es uno de las principales responsables de la corrosión severa en la tubería del horno y en las torres atmosféricas y de vacío donde las temperaturas del metal exceden 450° F. El ácido se forma en el precalentamiento del crudo y en los hornos atmosféricos, donde el cloruro de magnesio y calcio presentes en el crudo son hidrolizados formando cloruro de hidrógeno como sigue⁵:



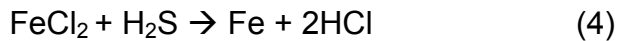
El mecanismo de corrosión en la cima de la torre, cuando está cerca al punto de rocío, el cual se produce a bajas condiciones de pH es:



A bajas temperaturas, ó a un pH elevado en presencia de H₂S, el mecanismo de corrosión es:

⁵ Ramírez José. "Fenómenos de Corrosión en plantas de crudo", volumen I ECOPELROL-ICP, Piedecuesta, Diciembre de 1997.

H₂O



Después, el cloruro de hidrógeno se disuelve en el agua cerca al punto de condensación inicial, el ácido ataca la superficie del metal, produciendo picado. Los productos de corrosión son sales de cloruros metálicos. Además, cuando el pH del agua en esta región es menor de 5.0, el HCl disuelve los sulfuros metálicos productos de la corrosión que están presentes. Estos productos de corrosión entonces son llevados al sitio donde se produce el ataque por corrosión.

Es importante entender que este es un sistema extremadamente dinámico, además que hay una tendencia a formar pequeñas cavidades en los sitios donde se produce la corrosión. Todas las reacciones de corrosión tienden a ocurrir simultáneamente en este sistema, por tal motivo se hace más agresivo el medio y es mayor la posibilidad de corrosión.

Corrosión Nafténica. La corrosión del nafténica es otra forma de corrosión a alta temperatura. Los parámetros principales del proceso corrosivo son:

- La acidez del crudo
- Tipo de ácido nafténico
- Tipo de sulfuro
- Temperatura
- Turbulencia y velocidad del flujo
- Grado de vaporización y existencia del flujo bifásico.

La composición química del material en función de los diversos parámetros implicados, y que no toda la corrosión de las unidades de crudo ocurre en los

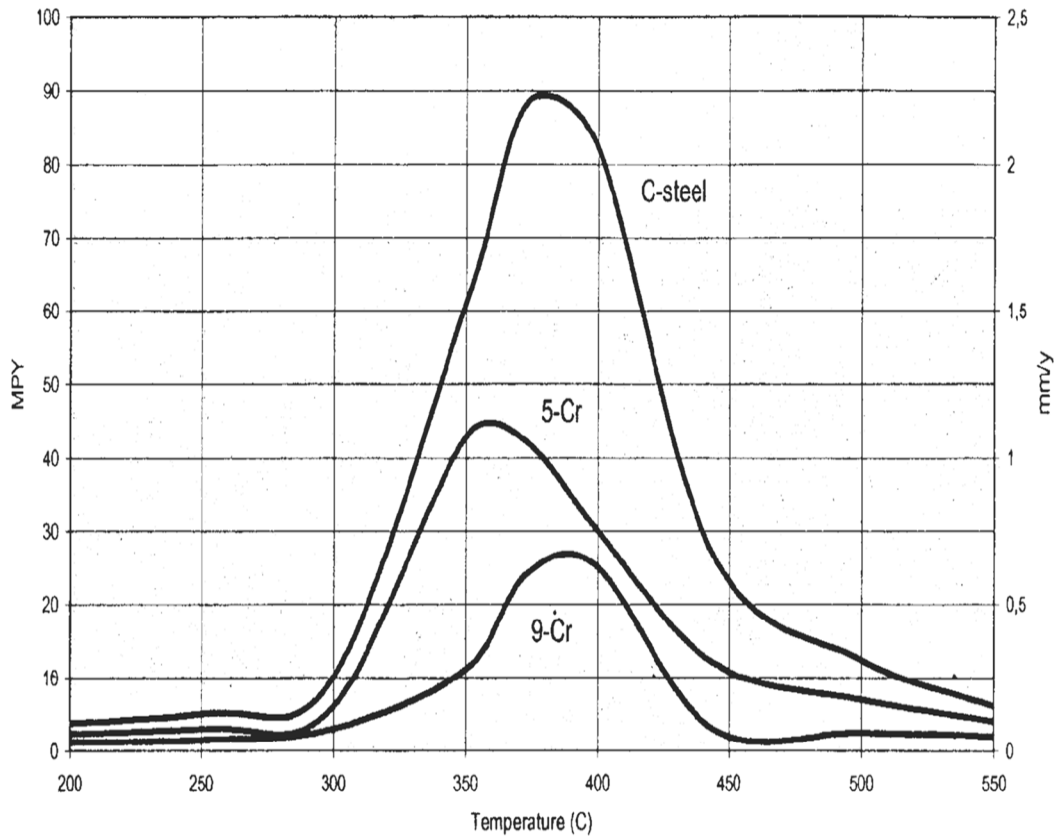
mismos lugares, hace difícil la detección y solución de estos problemas de corrosión.

Los parámetros que afectan la corrosión por ácido nafténico, como la química, el contenido, la distribución del punto de ebullición, y la temperatura de la descomposición de los compuestos del ácido nafténico y de sulfuro tienen un efecto directo en la corrosión a alta temperatura de la unidad de destilación. Las condiciones de proceso tales como velocidad, grado de la vaporización y de la temperatura, y composición de la aleación, son también factores importantes que afectan el proceso de la corrosión, teniendo en cuenta que la corrosión nafténica ocurre únicamente en presencia de la fase líquida.

Corrosión Sulfídica. La corrosión del acero al carbono y de otras aleaciones resultado de su reacción con los compuestos de sulfuro a altas temperaturas, se le denomina corrosión sulfídica o sulfidación. Los factores importantes que afectan la sulfidación son la composición de la aleación, temperatura y concentración de los compuestos de sulfuro corrosivos. La susceptibilidad de una aleación a la sulfidación es determinada por su capacidad de formar capas protectoras del sulfuro. La sulfidación de aleaciones de hierro comienza generalmente a las temperaturas en que el metal alcanza una temperatura de 450°F (220°C).

Generalmente la resistencia de las aleaciones de hierro-carbono es determinada por el contenido del cromo del material y la temperatura, el aumento del contenido del cromo aumenta perceptiblemente la resistencia a la sulfidación. La velocidad de corrosión en el rango de temperatura de 250 y 500°C aumenta parabólicamente, como se puede observar en la figura 6.

Figura 6. Incremento de la corrosión por sulfidación entre 300 y 400 °C.

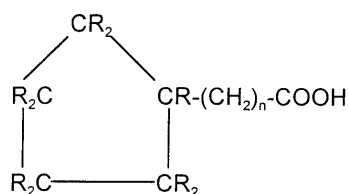


Fuente: Helle. H.P.E. "CORROSION CONTROL IN CRUDE UNITS". Netherlands. May. 2005.

2.5. CARACTERÍSTICAS Y EFECTO CORROSIVO DE LOS ÁCIDOS NAFTÉNICOS Y COMPUESTOS DE AZUFRE SOBRE LOS EQUIPOS DE REFINACIÓN.

2.5.1. Ácidos nafténicos. Los ácidos nafténicos son ácidos orgánicos de alto punto de ebullición, que constituyen un alto porcentaje en peso de los componentes ácidos de un crudo, los ácidos nafténicos se componen principalmente de ácidos carboxílicos con anillos cíclicos saturados, en los

cuales el grupo carboxilo (-COOH) se encuentra en una ramificación parafínica.



Donde R puede ser un átomo de hidrógeno o un radical alquídic y el valor de n típicamente es mayor que 12. Estos ácidos pueden tener dos o más anillos, que conforman los ácidos de alto peso molecular, los cuales pueden ser bicíclicos ($12 < n < 20$), tricíclicos ($n > 20$) y en algunos casos pueden llegar a ser policíclicos. Los ácidos de bajo peso molecular usualmente son derivados del ciclopentano con un valor de n igual a 1. Los ácidos nafténicos por descomposición térmica pueden formar los ácidos formico, acético, propiónico y butírico, también pueden formar fases gaseosas como el CO_2 . Un estudio identificó aproximadamente 1500 ácidos orgánicos en un crudo de California. El peso molecular de estos compuestos varía entre 200 y 700 gramos, ubicándose la mayoría dentro del rango de 300 a 400 gramos⁶.

Número de Neutralización TAN. El número de neutralización o número de acidez total, TAN (total acid number), es un índice o medida de la acidez total de un crudo o sus productos. Este número incluye, pero no necesariamente representa, el nivel de ácidos nafténicos presentes; las especies que están incluidas en la medición del TAN, son los mercaptanos, las sales hidrolizables y otros compuestos ácidos.

⁶ Ramírez José. "Fenómenos de Corrosión en plantas de crudo", volumen III ECOPETROL-ICP, Piedecuesta, Diciembre de 1997.

El TAN se define como el peso en miligramos de KOH necesarios para neutralizar un gramo de hidrocarburo. Actualmente existen dos métodos estandarizados para su determinación⁷:

a) ASTM D974. Es un procedimiento colorimétrico que determina el punto de neutralización por titulación con KOH hasta el cambio de color de un indicador [API 571].

b) ASTM D664. Es un procedimiento potenciométrico. El número de acidez total se determina por el punto de inflexión en la curva de neutralización [API 571].

2.5.2. Distribución de los ácidos nafténicos en una plantas de crudos.

La distribución de los ácidos nafténicos se representa por el TAN como una función del punto de ebullición verdadero (TBP, calculado a partir del estándar ASTM D86). La corrosión por ácidos nafténicos ocurre en fase líquida, por lo tanto, el TAN de esta fase determina donde y en que grado ocurre la corrosión.

El punto de ebullición de los ácidos nafténicos se encuentra en un amplio rango de temperaturas, pero la mayor concentración de los ácidos ocurre en el rango de punto de ebullición verdadero entre 371-426°C (700 y 800°F), que comúnmente se presenta en los gasóleos pesados. Las fracciones ligeras tienden a poseer un bajo nivel de acidez.

A medida que el crudo es calentado, las fracciones ligeras del crudo se evaporan y el TAN de la fase líquida cambia. Pruebas de destilación simple

⁷ Ramírez José. "Fenómenos de Corrosión en plantas de crudo", volumen III ECOPELROL-ICP, Piedecuesta, Diciembre de 1997.

de un crudo efectuadas por baches a presión atmosférica, confirmaron cuantitativamente que la vaporización preferencial y la condensación de los ácidos nafténicos, incrementa significativamente el TAN del condensado comparado con el del stock original⁸.

2.5.3. Variables que afectan la corrosión por ácidos nafténicos.

Variables químicas. La experiencia ha determinado que valores para el TAN, por encima de los cuales ocurre la corrosión por ácidos nafténicos son los siguientes:

- TAN = 0,5 mg KOH/gr hidrocarburo, en los crudos.
- TAN = 1,5 mg KOH/gr hidrocarburo, en los cortes de destilación.

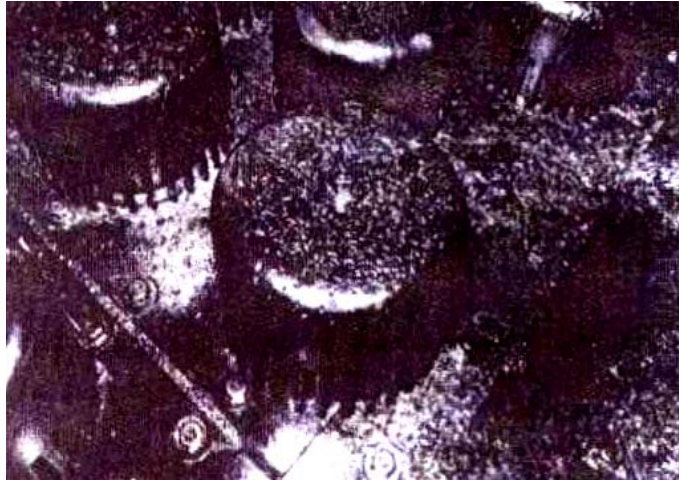
Todavía estos valores no son muy claros por que debajo de estos valores se presenta un descenso abrupto en la velocidad de corrosión, en la figura 7 se observa una foto de corrosión nafténica en unidades de destilación.

Figura 7. Corrosión por ácidos nafténicos en torres de destilación.



⁸ Ramírez José. "Fenómenos de Corrosión en plantas de crudo", volumen III ECOPETROL-ICP, Piedecuesta, Diciembre de 1997.

Figura 7 (continuación). Corrosión por ácidos nafténicos en torres de destilación.

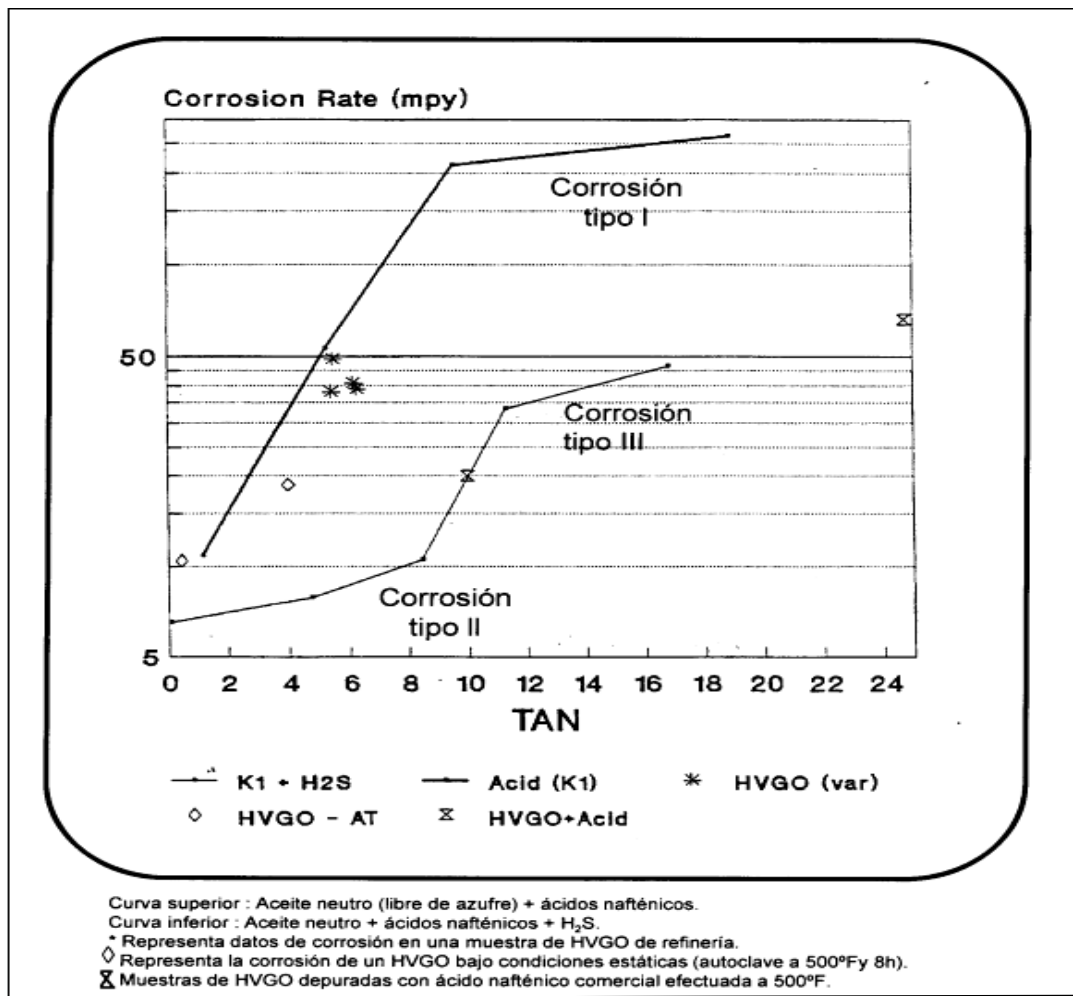


Fuente: API 571, Helle. H.P.E. "CORROSION CONTROL IN CRUDE UNITS". Netherlands. May. 2005.

Presión parcial del H₂S. El H₂S es el principal responsable de la formación de la película protectora de la cual depende la ocurrencia de cada uno de los tres tipos de corrosión nafténica presentes en la figura 8. Las presiones parciales de H₂S pueden inhibir la corrosión nafténica, incrementando la estabilidad de la película sulfuro. A bajas presiones, la superficie metálica está expuesta al ataque del medio corrosivo.

Si el H₂S suprime la corrosión por ácidos nafténicos, probablemente debe existir un valor de TAN por encima del cual el H₂S no afecte la corrosión. Cuando el porcentaje de azufre en el crudo varía del 2 al 3%, se formará una capa protectora que reduce la corrosión por ácidos nafténicos, si esta película no es removida. Según esto un crudo con alto contenido de ácidos nafténicos y bajo contenido de azufre es más corrosivo a alta temperatura que un crudo con el mismo contenido de ácidos nafténicos y alto porcentaje de azufre.

Figura 8. Tipos de corrosión Nafténica – Sulfídica e interacción entre ambas.



Fuente: M.A. Ramírez José. Fenómenos de Corrosión en plantas de crudo, volumen III y IV ECOPETROL-ICP, Piedecuesta, Diciembre de 1997.

Presión parcial del HCl. Un estudio llevado a cabo para establecer las causas de la corrosión producida por los destilados livianos en una refinería de la costa oeste de los Estados Unidos, que presentaba problemas de corrosión a temperaturas del orden de los 177°C (350°F), las cuales son más bajas del rango en el que ocurre la corrosión nafténica, y más altas que la

temperatura de condensación del agua, condujo a estimar la posibilidad de un efecto de los vapores de HCl.

Variables de proceso:

Temperatura. La temperatura a la cual ocurre la corrosión por ácidos nafténicos esta en el rango de 200 a 400°C (450 a 750°F). Los datos obtenidos hace algunos años, sugieren que la velocidad de corrosión aumenta con el aumento de la temperatura, alcanza un máximo a valores cercanos a los 340°C (700°F) y después decae. El descenso en la corrosividad después del máximo se debe a la evaporación de los ácidos nafténicos. Se debe tener un cuidado especial cuando se realizan pruebas de laboratorio con muestras de crudo de los fondos de la torre atmosférica, ya que las velocidades de corrosión a 260°C (500°F) pueden ser bajas, debido a que el crudo ya ha sido calentado por encima de la temperatura de descomposición de algunos compuestos de azufre y ácidos nafténicos. Por encima de 600°F la corrosión predominantemente es sulfidación y a 700°F la sulfidación es agravada por los ácidos nafténicos⁹.

Presión. Tiene solo un ligero efecto en la corrosión por ácidos nafténicos. Las variaciones en la presión afectan la vaporización de los ácidos y por lo tanto, indirectamente a la corrosión.

Velocidad y régimen de flujo. La corrosión por ácidos nafténicos es más severa en sitios donde la velocidad lineal del fluido es muy alta, o donde la turbulencia y el choque de la corriente de proceso son más pronunciados. Un efecto importante se encuentra en los tipos de corrosión II y III mostrados en la figura 8, porque esta variable es la responsable del desprendimiento de la

⁹ Ramírez José. "Fenómenos de Corrosión en plantas de crudo", volumen III ECOPETROL-ICP, Piedecuesta, Diciembre de 1997.

película y del arrastre de los productos sólidos de corrosión. La vaporización de los productos livianos en la línea de transferencia, provoca un incremento en la velocidad de corrosión, este efecto se agrava cuando la corriente contiene agua que en fase vapor ocupa un volumen considerable. El flujo resultante es bifásico y la fase líquida choca contra la superficie metálica, especialmente en las zonas donde hay cambio de dirección, ocasionando graves daños en los codos, tees, en los componentes de las bombas impulsoras y en general en todas aquellas zonas donde hay turbulencia e impacto. El choque de las gotas de líquido puede incluso romper la capa pasiva de los aceros inoxidable, ocasionando un severo ataque localizado en este tipo de material. A altas condiciones de velocidad de flujo, mayores a 30 *m/s*, la velocidad de corrosión del acero al carbono puede alcanzar valores extremos (100-10000 mpy); mientras que a bajas velocidades de flujo, menores a 15 *m/s*, las tasas de corrosión son del orden de 10-100 mpy. La experiencia en campo muestra que el acero al carbono puede resistir la corrosión por ácidos nafténicos a velocidades del fluido entre 6 y 9 m/s (25-30 ft/s) en ausencia de turbulencia.

De acuerdo con pruebas efectuadas con electrodo de cilindro rotatorio, los resultados obtenidos fueron graficados en función de la raíz de orden 7/10 de la velocidad (funcionalidad analítica para un cilindro rotatorio), mostrando una dependencia lineal. La interpretación, es que la reacción de corrosión ocurre bajo un control por difusión. En este caso, el factor limitante puede ser la difusión del ácido hacia la superficie, o lo contrario difusión del naftenato de hierro (producto de corrosión) desde la superficie¹⁰.

¹⁰ Ramírez José. "Fenómenos de Corrosión en plantas de crudo", volumen III y IV ECOPETROL-ICP, Piedecuesta, Diciembre de 1997.

La velocidad del fluido es responsable de la corrosión en los hornos y líneas de transferencia, especialmente en la salida de los hornos. Generalmente la velocidad de corrosión es menor de la esperada debido a la formación de una capa de coque en la superficie metálica, la cual actúa como recubrimiento. Sin embargo, en los sitios donde la turbulencia es muy extrema, esta capa puede ser removida produciéndose corrosión localizada.

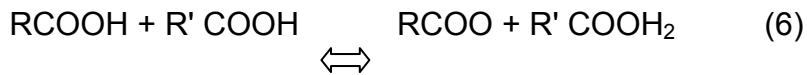
Estado físico del fluido (Relación líquido-vapor). En una planta de crudos, la corriente de proceso es generalmente bifásica, con contenidos hasta 40% de vapor en la línea de transferencia. La severidad de la corrosión por ácidos nafténicos es mayor cuanto mayor sea la cantidad de fase líquida. La acción de la vaporización aumenta la turbulencia especialmente cuando el crudo alimentado contiene hidrocarburos livianos, que por ser más volátiles, originan mayor volumen de vaporizado. En consecuencia la velocidad de corrosión será también mayor. Algo similar ocurre, si el crudo contiene agua o cuando se inyecta vapor de agua.

2.5.4. Mecanismo de corrosión nafténica. El mecanismo de corrosión nafténico aún no está definido. La reacción de corrosión del ácido nafténico con el hierro, se representa a menudo por la reacción neta¹¹:



Aunque el medio es aceite es esencialmente a-protico (Un solvente que no es un donante del enlace del hidrógeno), la reacción pasa a través de algunas etapas iónicas. Primero, protonación del ácido:

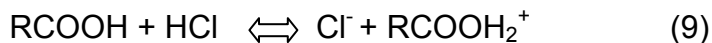
¹¹ H.E.E. Helle. Corrosion Control in Crude Units. May 2005, Netherland.



La reacción de la corrosión tiene una mitad-reacción catódica y anódica:



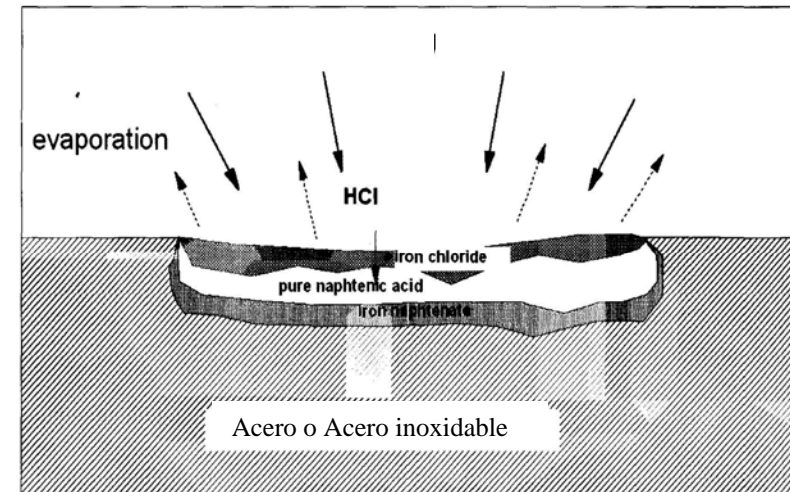
La mitad-reacción catódica controla la corrosión. Se ha demostrado que cuando los rastros de ácidos fuertes se introducen en el medio ácido, las velocidades de corrosión pueden aumentar dramáticamente. Zetlmeister agregó HCl o una sal del cloruro de una base débil, NH_4Cl , a las mezclas del ácido nafténico a 243°C y encontró que las velocidades de corrosión aumentan a partir de los 0.3-0.5 mm/y a valores entre 1.5-12 mm/y. En ausencia del ácido nafténico el HCl no causó ninguna corrosión en crudo parafínico¹². El HCl promueve al parecer la reacción de protonación y por lo tanto la reacción catódica:



Una posible representación del mecanismo de corrosión por ácidos nafténicos se puede observar en la figura 9. En esta grafica se observa como el metal es atacado inicialmente por el Cl^- , destruyendo la capa protectora formada sobre la superficie de un acero inoxidable, dejando desprotegido el metal y así este pueda reaccionar con el ácido nafténico, formando naftenato de hierro, que posteriormente será removido y nuevamente volverá a atacar el ácido nafténico .

¹²H.E.E. Helle. Corrosion Control in Crude Units. May 2005, Netherland.

Figura 9. Esquema de un posible mecanismo de corrosión por ácidos nafténicos.



Fuente: H.E.E. Helle. Corrosion Control in Crude Units. May 2005, Netherland.

2.6. COMPUESTOS DE AZUFRE

Con excepción del carbono y del hidrógeno, el azufre es el elemento más abundante del petróleo. Puede estar presente como sulfuro, sulfuro del hidrógeno, mercaptanos, sulfuros, y polisulfuros elementales. El contenido total del sulfuro se analiza generalmente con el método de ASTM D4294 usando radiografía de fluorescencia. Hay que tener en cuenta que los haluros y los metales pesados interfieren con este método.

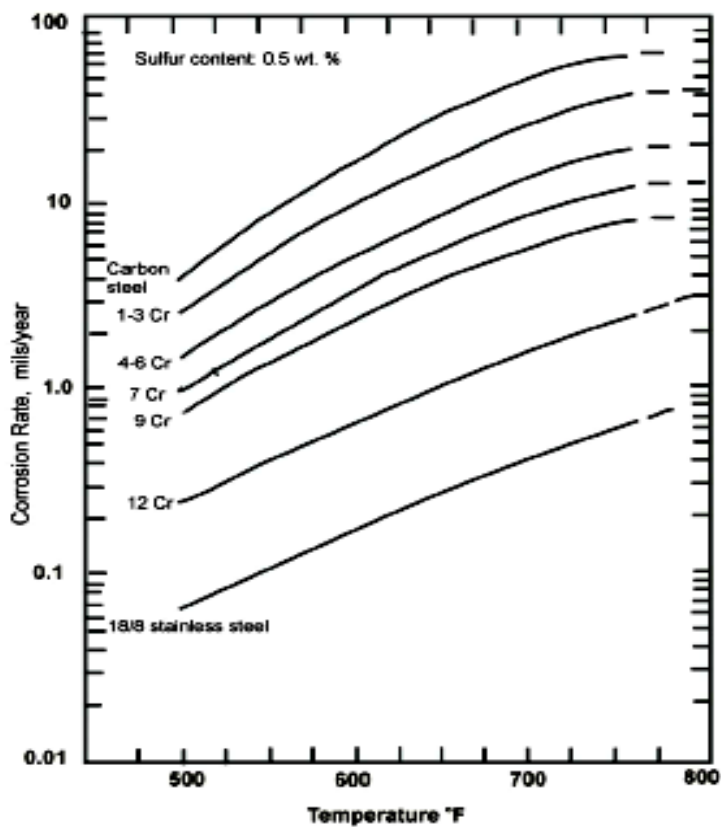
El azufre en un nivel superior a 0,2% puede ser corrosivo para los aceros al carbono y de baja aleación a temperaturas a partir de 230 °C (450 °F) y 455°C (850°F). Cuando el sulfuro es el único contaminante, las curvas de McConomy (figura 10), con la ayuda de factores de la corrección, se utilizan para predecir la corrosividad relativa de petróleos crudos y de sus varias

fracciones, así como el efecto de cambios operacionales en las velocidades de corrosión experimentadas en campo.

El contenido del sulfuro y un análisis más avanzado de los compuestos de sulfuro como H_2S , mercaptanos, sulfuros, polisulfuros, cuando se correlacionan los datos de campo, parece ayudar a predecir la corrosividad por crudos mucho mejor.

En la figura 10 se observan las curvas de McConomy, las cuales muestran la evolución del sulfuro de hidrógeno; también fueron utilizadas para predecir la corrosividad del crudo.

Figura 10. Curvas de McConomy.



Fuente: norma API 571.

El trabajo de Piehl también demostró que había una buena correlación de la corrosión con la evolución de H₂S. No existe un procedimiento estándar para la evolución del sulfuro del hidrógeno con la temperatura actualmente. La sulfidación se presenta generalmente en la parte inferior de las torres de destilación al vacío y atmosférica, donde la temperatura es más alta y se relaciona con la concentración de azufre.

2.6.1. Efectos de la sulfidación. La mayor severidad del daño por sulfidación se explica porque las capas formadas tienen mayor número de defectos (no estequiométricas), hay mayor relación de volumen (más exfoliación de la capa), se forman compuestos con menores puntos de fusión (eutécticos de níquel) y se presenta cinética lineal y paralineal (mayor velocidad de corrosión)¹³.

Los compuestos orgánicos de azufre (por ejemplo azufre elemental, ácido sulfhídrico, mercaptanos, sulfuros) por si solos no son tan corrosivos como el H₂S, sin embargo, puede descomponerse térmicamente para formar H₂S, el cual es el principal compuesto responsable de la sulfidación. La velocidad de corrosión es función del tipo de compuesto, mientras que el grado de evolución del H₂S es función de la temperatura de operación. En el caso de ataque por sulfidación en la superficie interna de los tubos, con tiempos largos de exposición, se incrementa el espesor de los depósitos de sulfuro de hierro sobre el material, y por su fragilidad, éstos eventualmente se descascaran y la superficie vuelve a estar expuesta al ambiente sulfidante. Este ciclo de crecimiento y descascaramiento se repite periódicamente y contribuye a un mayor ataque y deterioro de la superficie del tubo. Bajo ciertas condiciones, las capas de sulfuros sobre el material ofrecen alguna protección moderada como sucede con las películas de óxidos, pero en

¹³ Ramírez José. "Fenómenos de Corrosión en plantas de crudo", volumen IV ECOPETROL-ICP, Piedecuesta, Diciembre de 1997.

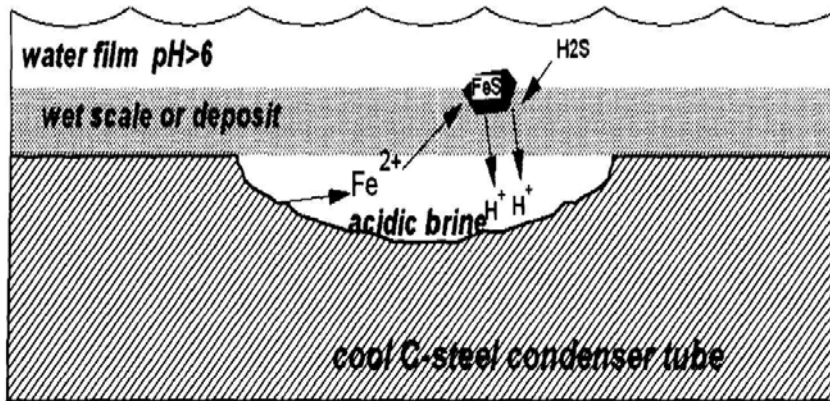
general estas películas son más quebradizas y sujetas a la exfoliación en comparación con los óxidos.

2.6.2. Mecanismo de sulfidación. El mecanismo de corrosión por sulfidación a alta temperatura aún no está bien definido, tal como lo confirma Bornstein en una publicación del estado del arte en 1996. En laboratorio se utilizan dos métodos para el estudio de la sulfidación: el método de inmersión, para estudios gravimétricos cíclicos ó isotérmicos. En éste las probetas metálicas se sumergen en un baño de sales fundidas o se le aplican películas de compuestos de azufre sobre la superficie; el segundo método es el de la Cámara de combustión “Burner Rig Test”, donde las probetas metálicas están expuestas a los gases de combustión con impurezas de compuestos de azufre. Con el primer método ocurren reacciones muy rápidas que dificultan el estudio cinético, y con el segundo, solo se consiguen condiciones muy similares al comportamiento en campo, con dificultad para simular y modelar. Entre los mecanismos probables más representativos se pueden mencionar los siguientes:

a) El mecanismo de corrosión por disociación del H_2S en la superficie metálica, propuesto por Ramanarayanan y Smith en 1990¹⁴, en este ocurre la reacción del H_2S con el Fe para formar FeS, después de haber perdido el metal la capa protectora. Como se observa en la figura 11.

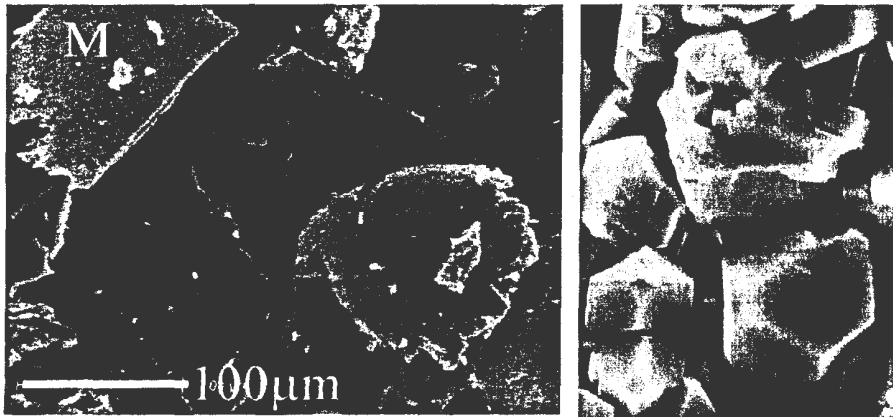
¹⁴ Ramírez José. “Fenómenos de Corrosión en plantas de crudo”, volumen IV ECOPETROL-ICP, Piedecuesta, Diciembre de 1997.

Figura 11a. Esquema de un posible Mecanismo de sulfidación.



Fuente: Helle. H.P.E. "CORROSION CONTROL IN CRUDE UNITS". Netherlands. May. 2005.

Figura 11b. Micrografía de la pirita.



Fuente: Helle. H.P.E. "CORROSION CONTROL IN CRUDE UNITS". Netherlands. May. 2005.

2.6.3. Ácido sulfhídrico. El ácido sulfhídrico proviene de dos fuentes:

- H_2S disuelto en el crudo.
- H_2S formado por descomposición térmica de algunos compuestos presentes en el crudo como mercaptanos (alquisulfuros de la forma R-SH),

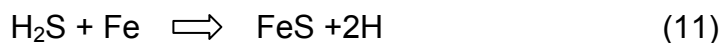
sulfuros R_1-S-R_2 y sulfuros cíclicos. El H_2S es un compuesto muy corrosivo bajo una variedad de condiciones de pH y temperatura, y su acción corrosiva toma lugar por diferentes mecanismos:

Combinación de H_2S con Fe o sus aleaciones para formar depósitos de FeS a temperaturas mayores de 204 a 260°C (400 a 500 °F). Esta forma de corrosión es conocida como sulfidización a alta temperatura y se encuentra en las partes bajas de las torres de crudo y en los hidrosulfurizadores entre otros equipos, donde estas condiciones prevalecen. Las variables que afectan la velocidad de corrosión son la composición del gas, temperatura y composición de la aleación.

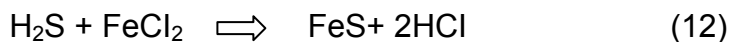
Corrosión por H_2S cuando se disuelve en agua la cual ocurre en la cima de las unidades de destilación de crudo donde la condensación del agua tiene lugar. La solubilidad del H_2S se incrementa al disminuir la temperatura y aumentar el pH.

Las diferentes reacciones presentes por H_2S en el proceso son:

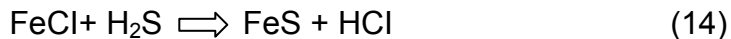
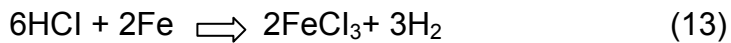
- Reacción con el metal



- Reacción con productos de corrosión



Otro mecanismo propuesto por NP. Lieberman afirma que predominan las siguientes reacciones cuando existe un exceso de ácido sulfhídrico en el sistema de cima de la torre atmosférica.



Observando las reacciones es posible notar que en presencia de H_2S , el HCl actúa como un catalizador para la formación del sulfuro de hierro, ya que es él, quien actúa con el hierro para la formación de la sal de cloruro de hierro soluble.¹⁵

2.6.4. Cinética de sulfidación. Existen dos tipos de reacciones cinéticas: lineal y parabólica, las cuales han sido observadas durante la sulfidación de metales bajo condiciones isotérmicas, que conducen a la formación de películas de sulfuros. Entre estos dos tipos de cinética, la relación parabólica entre ganancia de peso y tiempo de exposición es la que principalmente se ha observado. La ley de crecimiento lineal de la película está definida como:

$$A_m = K_L \cdot t \quad (15)$$

Donde:

K_L = constante de la velocidad lineal

A_m = Incremento en peso por unidad de área de la muestra.

t = tiempo de exposición.

La ley lineal de corrosión en éste caso está asociada con las interacciones de tipo superficial. Si se considera Un incremento en el peso por unidad de área

¹⁵ Fuente: Helle. H.P.E. "CORROSION CONTROL IN CRUDE UNITS". Netherlands. May. 2005.

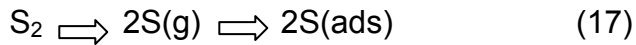
m, debido a la sulfidación, después de un tiempo de exposición t, entonces la relación parabólica se define como:

$$(z\backslash m)^2 = K_p \cdot t \quad (16)$$

Donde, K_p es la constante de velocidad de reacción parabólica. Ocasionalmente, la cinética puede ser mixta, parabólica en sus comienzos y luego lineal (cinética paralineal). Esta transición parece estar asociada con la difusión a través de una capa de espesor constante, delimitado por diversas imperfecciones mecánicas, o bien, relacionadas con aparición de una fase líquida. Otros parámetros que pueden ser usados para describir el proceso de sulfidación y la cinética, tienen que ver con el incremento del espesor de la película formada. Es importante que la película formada esté libre de poros y de superficies no-uniformes ya que este parámetro es usado solo para densidades uniformes conocidas. Esto es conveniente en estudios relacionados con la sulfidación, particularmente cuando se forman películas estables, debido a que se puede considerar la disminución en el espesor del metal como una función del tiempo, que puede ser relacionado con el espesor de película de una densidad conocida de metal y sulfuro. Igualmente hay un insuficiente conocimiento de datos de difusión en sulfuros, propiedades eléctricas de sulfuros y del número de transporte iónico. En el proceso global de corrosión se superponen una serie de etapas, donde la más lenta gobierna la cinética e impone el mecanismo de la reacción. La velocidad de corrosión por sulfidación estará limitada por uno de los procesos parciales esquematizados en la Figura 12, los cuales se describen a continuación¹⁶:

(a). Adsorción y disociación de las moléculas de azufre dentro de los átomos, en la interfaz sulfuro / azufre.

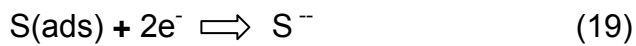
¹⁶ SERNA, J. A, "Aceros ferríticos" ICP, Piedecuesta, agosto de 1999.



(b). Ionización de los átomos de metal en iones y electrones de la interfaz metal/sulfuro.



Seguido por un flujo de electrones en dirección interfaz vapor/sulfuro/azufre, permitiendo la producción de iones de azufre.



(c). Difusión de cationes hacia el exterior, a través de la red sulfuro en dirección de la interfaz sulfuro / azufre; o alternativamente los aniones, hacia el interior, a través de la red en dirección de la interfaz metal /sulfuro.

Para ambos procesos se forman productos de corrosión, pero en diferentes interfaces.

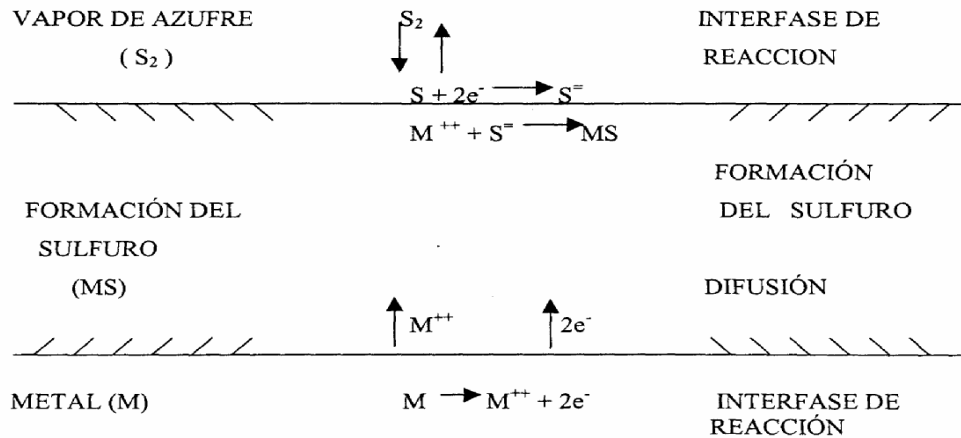


Pilling y Bedwort proponen que las capas son protectoras cuando el volumen del sulfuro producido es mayor que el volumen del metal consumido, si el crecimiento de la capa ocurre por una difusión al interior de la capa de aniones (Figura 12, caso b). Sin embargo, las capas formadas por mecanismos alternativos (Figura 12, caso a), también pueden ser protectoras.

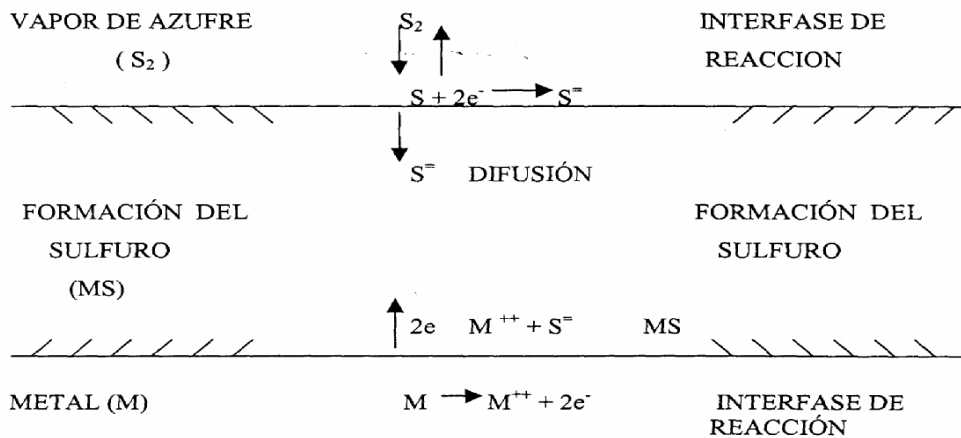
Esto puede afirmarse, hasta cuando se alcanza una cierta relación de volumen sulfuro/metal protector con potencial favorable, existe dentro de un sistema de reacción dado, ya que existen mayores esfuerzos que son

producidos dentro del sistema por virtud dicha relación de volumen, en donde la capa protectora se rompe mecánicamente, se genera porosidad y por lo tanto conduce a un aumento en la velocidad de reacción.

Figura 12. Mecanismo de formación de la capa de sulfuro sobre el metal.



(a) Difusión externa de cationes.



(b) Difusión interna de aniones.

Mecanismos de formación de capas de sulfuro sobre el metal.

Fuente: LAVERDE, D. SERNA, A. CARBURACION, OXIDACION Y SULFIDACION DE LAS ALEACIONES Fe-9Cr-1Mo EN AMBIENTES CON HIDROCARBUROS A ALTA TEMPERATURA.

2.6.4.1. Cinética de la corrosión del hierro en presencia de H₂S.

Ramanarayanan y Smith, propusieron el siguiente modelo que describe la velocidad de corrosión del hierro en este tipo de ambientes:

La velocidad de corrosión puede ser relacionada con la pérdida de espesor del metal de la siguiente forma:

$$Vel_{corr} = \frac{dy}{dt} = \frac{K_p}{y} + K_d \quad (21)$$

Donde “dy” es la pérdida de espesor del metal, K está relacionada con la difusividad del ión ferroso a través de la película. El primer término describe la pérdida de espesor debido al crecimiento controlado por la difusión en la película de sulfuro de hierro y el segundo término, K_d, denota la contribución adicional a la pérdida de espesor inducida por la disolución de la película. Separando los términos diferenciales a cada lado de la ecuación se obtiene:

$$\frac{ydy}{(K_p + K_d y)} = dt \quad (22)$$

Integrando la ecuación anterior y tomando como condiciones límites para hallar el valor de la constante de integración, que cuando t = 0, la pérdida de espesor es cero, se llega a la expresión final:

$$t = \frac{K_p}{K_d^2} \left[\frac{K_d}{K_p} y - \ln \left(1 + \frac{K_d}{K_p} y \right) \right] \quad (23)$$

Cuando el tiempo es suficientemente largo, se cumple que el término logarítmico se hace muy pequeño con respecto al término lineal,

$$\frac{K_d}{K_p} y \gg \ln\left(1 + \frac{K_d}{K_p} y\right) \quad (24)$$

Entonces la ecuación se puede simplificar y para tiempos largos sería válida la siguiente expresión,

$$y = K_d t \quad ; \quad \frac{dy}{dt} = K_d \quad (25)$$

Esta ecuación sugiere que para tiempos largos, la velocidad de corrosión está controlada por la disolución de la película de sulfuro. Ahora para tiempos muy pequeños, es decir cercanos a cero, el término lineal se puede despreciar y el logaritmo se puede expandir a una serie de Taylor; como el tiempo es muy pequeño, los términos de la serie con exponente mayor a 2 pueden ser despreciados, obteniéndose la siguiente expresión,

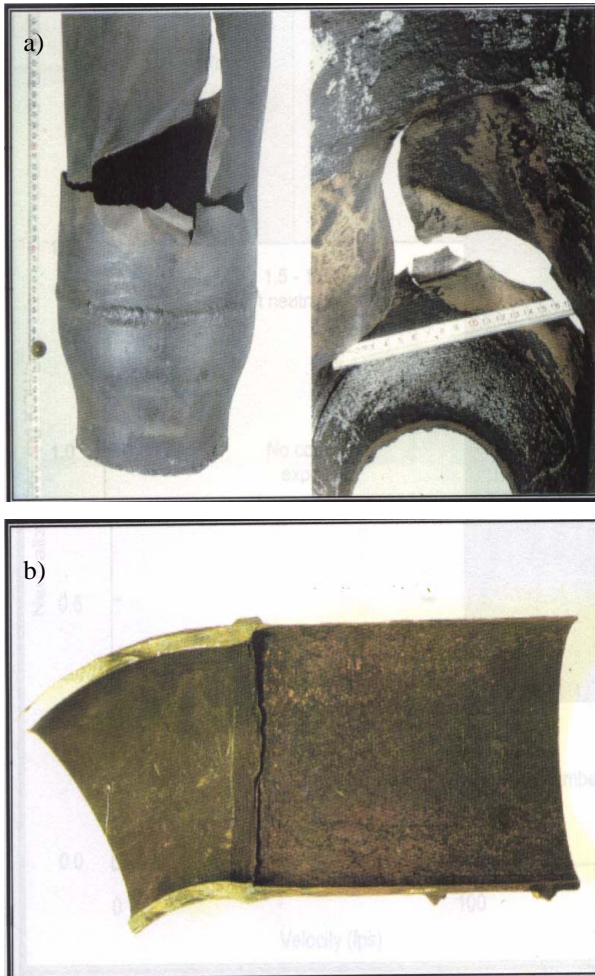
$$y = 2K_p t^{\frac{1}{2}} \quad \frac{dy}{dt} = \left(\frac{K_p}{2t}\right)^{\frac{1}{2}} + K_d \quad (26)$$

En la cual la velocidad de corrosión es controlada por el crecimiento de la película¹⁷. Esta ecuación no se aplica para condiciones estáticas, una vez que la concentración del Fe ha alcanzado niveles razonablemente altos. Cuando esto ocurre, se esperaría que la velocidad de corrosión llegara a ser insignificante y no se podría hacer la aproximación al estado estable.

¹⁷ Fuente: Helle. H.P.E. "CORROSION CONTROL IN CRUDE UNITS". Netherlands. May. 2005.

La corrosión por sulfidación en algunos casos puede ser crítica para algunos equipos de refinación, como se puede observar en la figura 13.

Figura 13. Detalle de fallas por a presencia de azufres en unidades de crudo.
a) Línea de fondos de una torre de destilación atmosférica, b) Línea de proceso de una torre de destilación al vacío.



Fuente: Quiroga, H. Corrosión en Unidades de Crudo-GCB, ICP, Piedecuesta, Abril del 2002.

2.6.4.2 Crecimiento de la capa de sulfuro. Una posible forma de crecimiento de la capa de sulfuro en aceros ferríticos es la siguiente:

- (a) En el comienzo, formación y crecimiento de una película de sulfuro presionada por el gas y libre de poros.
- (b) Formación de poros en la interfase metal/capa, particularmente en los límites de grano de la película de sulfuro.
- (c) Formación de una película interna porosa, en donde los elementos de aleación forman sulfuros de mayor estabilidad que el FeS, en particular el Cr y Mn.
- (d) Desprendimiento de la película externa de la capa con la formación de poros relativamente largos y cavidades entre la película interna y externa.
- (e) Formación de una nueva película de FeS en la parte superior de la película interna porosa, en el interior de la cavidad¹⁸.

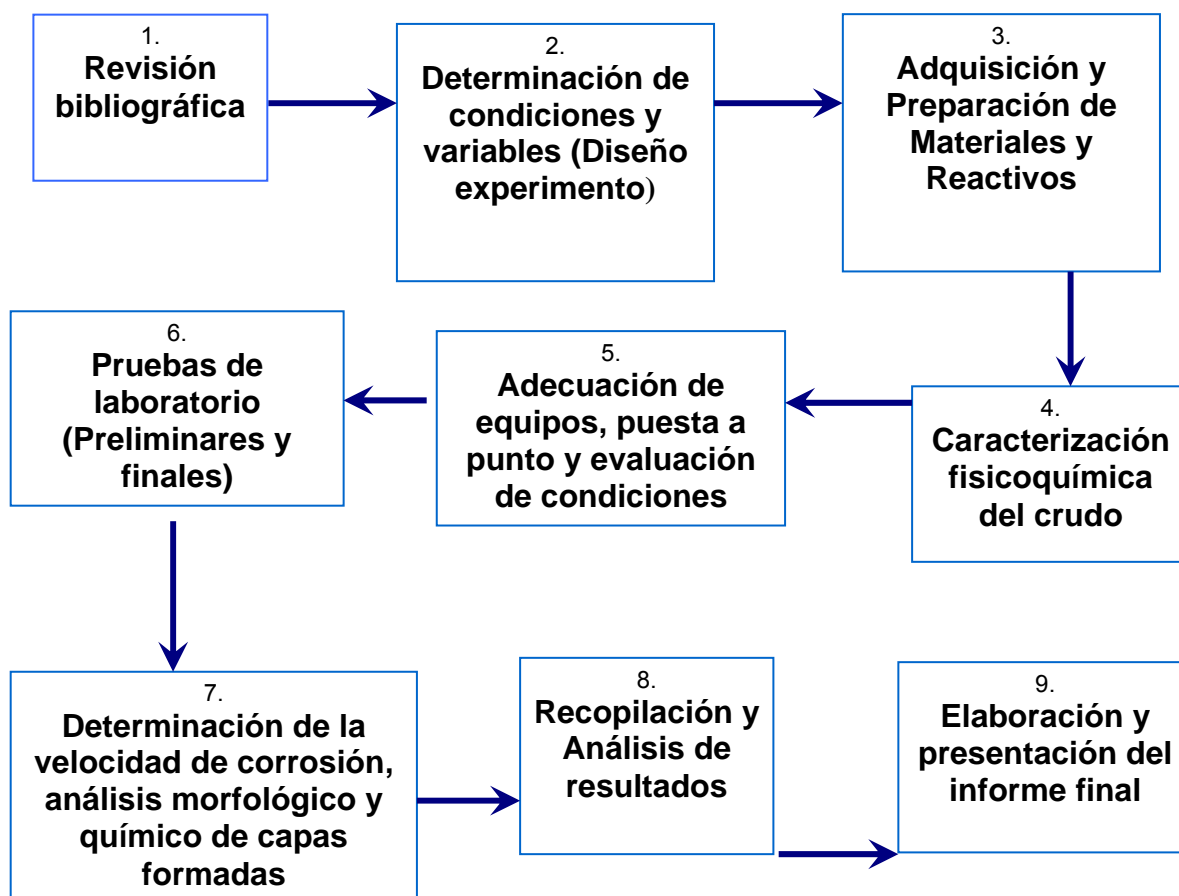
Para considerar la formación de una capa de sulfuros protectora sobre la superficie, es importante que la película formada esté libre de poros y de superficies no uniformes. Es conveniente en estudios relacionados con la sulfidación, particularmente cuando se forman películas, considerar la disminución en el espesor del metal como una función del tiempo, que puede ser relacionado con el espesor de película de una densidad conocida de metal y sulfuro. Los estudios relacionados con la formación de capas protectoras para aplicación industrial, deben ser estudios con tiempos extensos superiores a 10.000 horas, y con monitoreo permanente, para poder determinar si a las condiciones evaluadas una capa es protectora o no.

¹⁸ LAVERDE, D. SERNA, A. CARBURACION, OXIDACION Y SULFIDACION DE LAS ALEACIONES Fe-9Cr-1Mo EN AMBIENTES CON HIDROCARBUROS A ALTA TEMPERATURA.

3. METODOLOGÍA UTILIZADA EN EL DESARROLLO DE ESTA INVESTIGACIÓN

En el siguiente capítulo se presenta la metodología propuesta para desarrollar los objetivos trazados en la investigación. Está dividido en actividades específicas.

Figura 14. Diagrama de la metodología utilizada en esta investigación.



3.1. RECOPIACIÓN Y SELECCIÓN DE LAS FUENTES BIBLIOGRÁFICAS

Se identificó la bibliografía necesaria para el desarrollo de la investigación principalmente normas, libros, estándares de ciencias de los materiales, artículos en revistas especializadas, bases de datos, Internet y tesis de grados precedentes, relacionados con la corrosión de crudos pesados en refinerías.

3.2. DETERMINACIÓN DE LAS VARIABLES DE MAYOR IMPORTANCIA

En esta etapa se definieron las variables que afectan en mayor medida el proceso de corrosión y sulfidación, según la revisión bibliográfica se plantearon las siguientes:

- La temperatura.
- La composición de la mezcla de crudo TAN.
- Composición química del material.

3.3. REVISIÓN DE MÉTODOS DE ANÁLISIS QUÍMICOS, SELECCIÓN, ADQUISICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS

En esta etapa se seleccionaron los métodos de análisis químico, las técnicas experimentales gravimétricas, termogravimétricas, electroquímicas y las diferentes técnicas de caracterización necesarias para el desarrollo del proyecto. Además se adquirió el material necesario para el desarrollo experimental de la investigación.

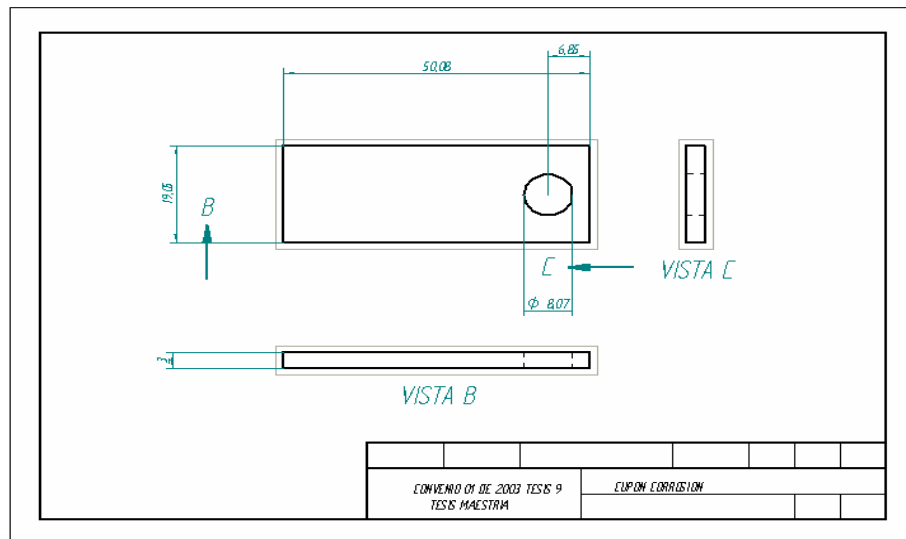
Selección y consecución de materiales y reactivos. Los materiales y reactivos fueron escogidos con base en la literatura estudiada y la experiencia previa,

éstos están relacionados con la preparación y ataque de las probetas, según esto los materiales y reactivos aconsejados son los siguientes:

- Etanol, Agua destilada, tolueno, acetona, gasolina, varsol.
- Reactivos de ataque: Ácido clorídrico, Ácido Nítrico, Ácido Inhibido.
- Cupones de: acero ferrítico 5Cr-1/2Mo, acero inoxidable austenítico AISI-SAE 316Ti, aleación Monel 400, respectivamente caracterizados.
- Crudos pesados, caracterizados previamente.

3.3. 1. Caracterización de los materiales. Los metales se caracterizaron por medio de análisis químico mediante espectrometría óptica y análisis metalográfico por microscopia, encontrándose que los aceros cumplían con las características para un acero inoxidable austenítico 316Ti, un acero ferrítico 5Cr-1/2Mo y aleación base níquel monel 400, los cuales fueron utilizados en el proyecto. La selección de estos materiales se debe a la utilización de los mismos en hornos, líneas y torres, en la zona de fondos de la GCB-ECOPETROL. Los cupones fueron fabricados con las siguientes dimensiones:

Figura 15. Plano de los cupones fabricados para los ensayos gravimétricos.



3.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS CRUDOS

En la caracterización de los crudos se determinó el TAN y la composición química que constituyen los crudos pesados, para poder simular el proceso lo mas real posible. Se analizaron los assays de los crudos utilizados en refinería y se escogieron los crudos más representativos en porcentaje de procesamiento, a los que se les realizó un análisis químico antes y después de las pruebas, tomando como parámetro principal el TAN como se observa en la tabla 2.

Tabla 2. TAN de la mezcla de crudos propuesta para las pruebas.

Crudo	TAN	
Crudos pesados con diferentes TAN	0.1	7.7

El crudo de castilla presenta un contenido de azufre de 2.3% y el crudo de Jazmín un contenido de azufre de 1.5%.

3.5. SELECCIÓN DE EQUIPOS A UTILIZAR EN LA INVESTIGACIÓN Y ADECUACIÓN

- Microscópio electrónico de barrido SEM-EDX
- Equipo de Difracción de rayos X
- Microscopio óptico y estereográfico
- Equipo intercambiador de calor para el autoclave
- Autoclave. El autoclave se adecuó para que soportara las altas temperaturas de trabajo, instalando válvulas, reemplazando partes de teflón con grafoild y demás adecuaciones de refrigeración y seguridad.

3.6. PRUEBAS PRELIMINARES Y FINALES

Se realizaron pruebas preliminares con agua y con crudo pesado, para fijar las condiciones de funcionamiento del autoclave y tiempo óptimo de la prueba. Las variables a tener en cuenta fueron:

- Temperatura
- Material de los cupones
- TAN

Estas pruebas se realizaron sobre cada uno de los materiales evaluados, por duplicado, como se muestra a continuación:

Tabla 3. Niveles de las variables que se utilizaron para la realización de las pruebas preliminares y finales sobre los aceros, 5Cr 1/2Mo, AISI 316Ti y Monel 400.

MATERIAL	TEMP °C	TAN (mgKOH/g Hidrocarburo)	PRES (psi)	VEL (rpm)
5Cr-1/2 Mo	200, 250, 300	0.1, 7.7	200	600
316 Ti	200, 250, 300	0.1, 7.7	200	600
M400	200, 250, 300	0.1, 7.7	200	600

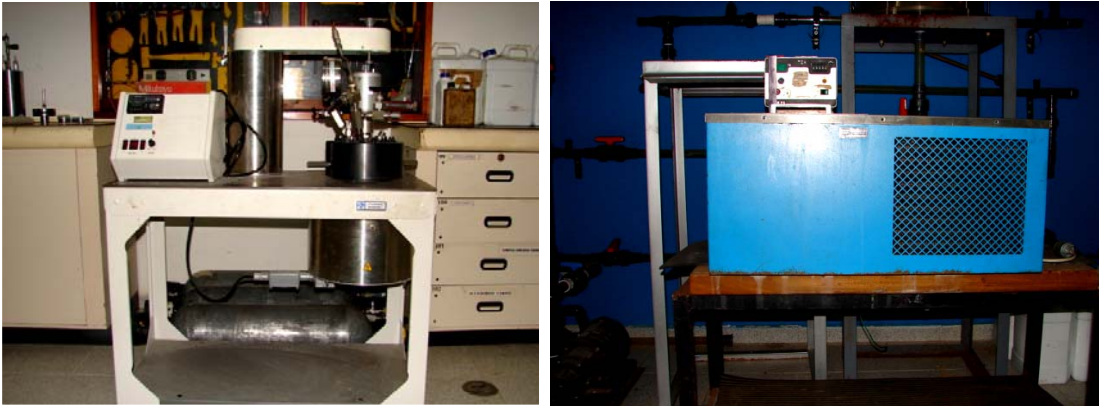
3.6.1. Implementación y montaje de ensayos gravimétricos.

Componentes del sistema

- Autoclave dinámico con sistema de monitoreo de temperatura y presión, controlador de velocidad de giro y temperatura.
- Sistema de refrigeración (CHILER) y refrigeración con bomba de agua.

- Condensador de gasolina con respectivas mangueras de alta presión.
- Tanques de N₂, y bomba para presurizar el gas inerte.

Figura 16. Equipos de ensayo, autoclave dinámico y sistema de enfriamiento.



3.6.2. Pruebas desarrolladas en laboratorio. Se desarrollaron las pruebas de corrosión a alta temperatura en autoclave dinámico con la siguiente metodología:

Puesta a punto del autoclave y sistema de refrigeración. El autoclave debe estar libre de fugas, probado a una presión superior a la de trabajo en 800 Psi. Se debe presurizar con N₂ u otro gas inerte y verificar con agua la presencia de fugas.

Medición de los cupones. Los cupones deberán estar previamente, limpiados con chorro de arena, medidos y pesados, estos cupones deben estar dentro de las condiciones fijadas por el investigador, estos valores deben ser registrados en un formato de pérdida de peso y área como se encuentra en la norma ASTM G1.

Preparación y limpieza del cupón. La selección de la técnica apropiada para la preparación inicial de la superficie del cupón antes de la exposición, así como su limpieza después de ser utilizado, es un tema de crítica importancia para obtener datos confiables y satisfactorios. Tanto la relevancia como la reproducibilidad de la medición de la pérdida de peso son muy sensibles a la aplicación de estas técnicas, y al cuidado con que ellos son ejecutados.

Los métodos de acabado superficial pueden variar para un amplio rango de aplicaciones. La limpieza hecha con arena, provee una excelente superficie para la evaluación y remueve cualquier contaminante que pudiera afectar los resultados de la prueba. Luego se debe lavar con agua y etanol y luego secarlos con aire caliente.

Esta práctica se encuentra reglamentada bajo la norma RP-0775 de la NACE, y ASTM G-1 & G-4, que detalla los procedimientos de acabado superficial y limpieza de los cupones para pérdida de peso.

Caracterización de los fluidos. Para la caracterización de las propiedades más importantes de los fluidos fueron utilizados los siguientes métodos de ensayo:

- API: ASTM D-4052
- TAN (mg KOH/g cru): ASTM D 664
- S (%): ASTM D 4294
- Densidad: ASTM D 4053
- Viscosidad: ASTM D 445

En las tablas 4 y 5 se muestra un resumen de los Assays de los crudos evaluados.

Tabla 4. Resumen Assay crudo Jazmín (Crudo A).

NORMA	NOMBRE	JAZMIN 04
	FECHA MUESTREO	Julio 9/04
	PUNTO MUESTREO	Salida Módulo Jazmín. Descarga de Bombeo.
ASTM D 5002	API °API	11,3
	SPG CRUDE g/ml	0,9909
ASTM D 4294	Azufre % w	1,5520
ASTM D 664	NUMERO NEUTRALIZ. mg KOH/g	7,770
ASTM D 97	Punto de Fluidez	18
ASTM D 323	RVP psi	0,41
	T1 °C	80
ASTM D 445	Viscosidad a T1 cSt	306,02
	T2 °C	100
	Viscosidad a T2 cSt	98,66
Araba ASTM D 512	CONTENIDO DE SAL lb/1000Bls	3,04
ASTM D 5307	DESTILACIÓN SIMULADA % v	
	IBP - 60.0 NAFTA 1	0,0
	60.0 - 107.0 NAFTA 2	0,1
	107.0 - 152.0 NAFTA 3	0,1
	NOMBRE	JAZMIN 04
	152.0 - 199.0 NAFTA 4	0,1
	199.0 - 249.0 KERO	2,7
	249.0 - 315.0 ACPM LIVIANO	8,3
	315.0 - 371.0 ACPM PESADO	10,5
	371.0 + CRUDO REDUCIDO	42,0
	371.0 - 427.0 DEST LIVIANO	12,5
	427.0 - 482.0 DEST MEDIO	13,4
	482.0 - 565.0 DEST PESADO	16,1
	% RECUPERADO(Volumen)	64,1

Tabla 5. Resumen Assay crudo Castilla (Crudo B).

PRUEBA	METODO	UNIDAD	RESULTADO
Gravedad a 15.6°C (60°F)	Calculada	API	12.8
Densidad a 15.0°C	D-5002	Kg/m3	980
Azufre	D-4294	% m	2.358
Carbón Conradson	D-4530	% m	14.963
Número de neutralización	D-664	mg KOH/g	0.15
Presión de Vapor	D-323	Psi	2.42
Punto de Fluidez	D-97	°C	6
Constante grav/visc., VGC	D-2501		0.918
Insolubles n-C7	UOP-614	% m	13.22
Factor de Caracterización K	UOP-375		11.42
Viscosidad @ 40°C (104°F)	D-445	cSt	2044.46
Viscosidad @ 50°C (122°F)	D-445	cSt	909.18
Cenizas	D-482	% m	0.081
Agua y Sedimento	D-96	% vol	0.05
Sal	ARUBA	lb/1000Bls	0.06
CONTENIDO DE METALES	UOP-800		
Vanadio		mg/Kg	370
Niquel		mg/Kg	94
Sodio		mg/Kg	9.4
Hierro		mg/Kg	2.0
Cobre		mg/Kg	<0.004
Magnesio		mg/Kg	0.08
Calcio		mg/Kg	0.28
Punto de Inflamación	D-56	°C	-8
Ceras	UOP-46 Mod.	%m	2.4

Establecimiento de las condiciones para las pruebas de laboratorio con crudo pesado. Para la realización de los pruebas de laboratorio las condiciones operacionales a ser utilizadas son las siguientes:

- Presión del autoclave: 200 PSI.
- Temperatura de la prueba: 200-300°C en la fase líquida.
- Tiempo de la corrida: 90-98 horas. Este tiempo se seleccionó después de un análisis cinético de la velocidad de corrosión realizado a una misma

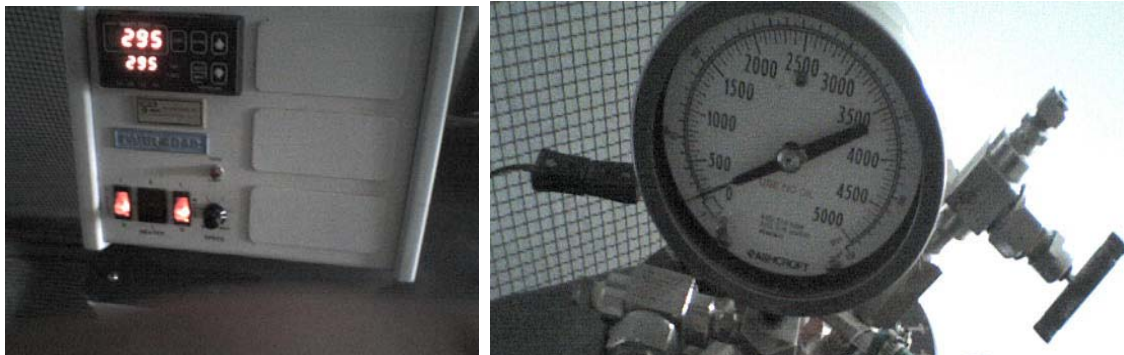
temperatura, encontrándose que la velocidad de corrosión fue más estable después de este tiempo. Esto se confirma con lo encontrado por D.R. Qu, Y.G. Zheng en su investigación y lo encontrado por otros investigadores.

- Rotación del autoclave: 600 RPM, esta velocidad de corrosión fue la máxima alcanzada por el autoclave dinámico.

Estas condiciones operacionales han sido definidas en función de los resultados conseguidos en los análisis de autoclave llevados a cabo por trabajos previos de otros investigadores.

Las condiciones fueron previamente establecidas para cada prueba y fueron fijadas en los controladores de los equipos con sus respectivas alarmas, como se observa en la figura 17.

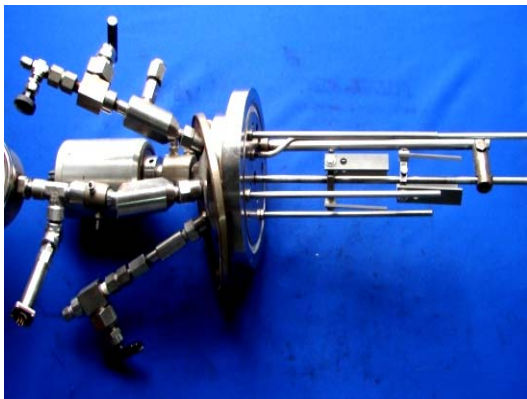
Figura 17. Establecimiento de condiciones operacionales en autoclave dinámico.



Procedimiento de análisis. Introducción de los cupones de prueba seleccionados previamente (2 por tipo de material).

Los cupones fueron ubicados enfrente y dispuestos de tal manera que los dos fueran afectados de igual manera, como se observa en la figura 18.

Figura 18. Montaje de cupones para la prueba de gravimetría.



La instalación de los cupones de prueba en los porta cupones debe ser de tal manera que queden totalmente sumergidos totalmente en la fase líquida. El crudo debe ser depositado antes de introducir los cupones en el autoclave en un volumen que no supere las $\frac{3}{4}$ partes del total del autoclave, este crudo previamente se le ha analizado sus propiedades físicas y químicas.

- Se debe sellar el autoclave con un torque de 35 lbs en los tornillos de sujeción, e instalar el sistema de enfriamiento.
- Desaireación con argón o N_2 a 800 psi y dejar por varias horas para comprobar que no haya fuga antes de comenzar de la prueba.
- Se debe fijar las condiciones de la prueba en el tablero de control del autoclave. (T; P; V).

- Se debe verificar que las condiciones no varíen durante la prueba, monitoreo de las condiciones hasta culminación de la misma.
- Al finalizar la prueba el autoclave se debe enfriar y luego se procede a desmontar.
- Retiro de los cupones de las pruebas de la pérdida de la masa (1 cupón de prueba por tipo de material) y retiro de cupones para el análisis superficial (1 cupón de prueba por tipo de material). Estos se deben colocar en cámaras desecadoras o muflas.
- Después de cada análisis, todo el sistema se debe limpiar con gasolina y jabón y siempre después de cada 3 análisis, se debe llevar una limpieza química con ácido Nítrico (HNO_3) en solución al 10% por 2 horas a una temperatura de 60°C . Tal limpieza tiene por objetivo prevenir la acumulación del sulfato en la pared del autoclave, que podría comprometer los resultados de las pruebas.

Procedimiento para el cálculo de la velocidad de corrosión:

Pérdida de masa: Inicialmente los cupones debieron ser sometidos a una limpieza con tolueno o acetona para quitar el crudo del cupón y posterior decapado, como el procedimiento indicado de la norma ASTM G1:

Acero inoxidable, Opción 1

- Solución de ácido nítrico en una relación de 1:10 (volumen por volumen) de agua destilada;

- Temperatura 60°C.
- Tiempo 20 minutos.
- Lavado final con jabón abrasivo y secado.

Acero inoxidable, Opción 2

- (100ml de ácido nítrico (HNO_3 , sp gr 1.84), 20 ml de ácido fluorhídrico (HF, sp gr 1.198 – 48 % y adicionar agua hasta 1000 ml).
- Tiempo 5 – 20 min a temperatura ambiente.

Monel 400

- 150 ml de de ácido clorhídrico (HCL, sp gr 1.19) ajustar con agua hasta loa 100ml.
- Tiempo de exposición 1 a 3 minutos a temperatura ambiente.

Es importante que el metal que sea expuesto al ácido no sea reactivo con este, o se perderá metal base lo que conllevaría a un error el la medición.

3.7. CÁLCULO DE LA PÉRDIDA DE MASA Y VELOCIDAD DE CORROSIÓN.

Para el cálculo de la pérdida de masa [se basa en la norma ASTM G1], y luego se obtiene la velocidad de corrosión con la ecuación siguiente:

$$TC \text{ (mm/año)} = (k \times W) / (A \times T \times D) \quad (1)$$

Donde: K = constante (87.600)

T = Tiempo de exposición (horas)

A = Área de cupón (cm²)

W = Pérdida de masa (g)

D = Densidad en CP (g/cm³)

La tabla a continuación indica las densidades (D) utilizadas en el cálculo de pérdida de masa, conforme a la ecuación, esta ecuación se puede adaptar para calcular la velocidad de corrosión en mpy.

MATERIAL	DENSIDAD (g/cm³)
Acero 5 Cr- 1/2Mo	7.86
Acero 316 Ti	7.98
Monel 400	8.8

3.7.1. Corrosión localizada. Todos los cupones de la prueba, que presenten corrosión localizada, deben tener una profundidad máxima de picado medidos en microscopio calibrado, y se debe utilizar un rugosímetro para medirla además del análisis en microscopio estereográfico.

La velocidad de corrosión localizada puede ser determinada por la ecuación siguiente.

- $TC \text{ (mm/año)} = (P_p \times K) / T$ (12) donde:
- P_p = profundidad máxima de Picado (milímetro)
- $K = (8760)$
- T constante - Tiempo de exposición (horas)

3.7.2. Procedimiento para el análisis superficial. Inicialmente se les debe hacer inspección visual a los cupones y posteriormente se analizan en el microscopio estereográfico, para posterior análisis superficial por medio de SEM-EDX, antes de cualquier análisis, los cupones de prueba deben ser cortados para que sean compatibles con el tamaño (20 x 10 milímetros) y (40 x 10 mm) de los compartimientos del análisis de SEM y DRX respectivamente, para análisis por SEM se debe montar en baquelita y para análisis por DRX se raspa la superficie y se muele a polvo fino.

Las superficies se deben limpiar con acetona o etanol y/o ultrasonido a temperatura ambiente durante 1 hora, después de colocadas en un baño de cloroformo o tolueno para quitar la capa de crudo. No se debe someter a ningún análisis abrasivo, pues es la forma para preservar la superficie que se analizada. Después de esta limpieza, los cupones de prueba deben ser instalados en los compartimientos del análisis. Según los procedimientos normales para la limpieza de los cupones para análisis superficial, se utiliza el ultrasonido y el uso del solvente orgánico, más allá del contacto con aire, ya que no poseen una interferencia mínima con los resultados de los análisis.

Para observar la formación de capa, se debe tomar una probeta longitudinal y otra transversal para el análisis.

Posteriormente se hacen las pruebas de SEM, EDX y DRX, para análisis cuantitativo y para el análisis superficial.

3.8. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

Se tomaron en detalle los resultados y se analizaron los diferentes aspectos relacionados con la corrosión, formulación de conclusiones y recomendaciones. Se analizó la información recopilada con el fin de formular las conclusiones de este trabajo de investigación.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS OBTENIDOS

Este capítulo corresponde al análisis de los resultados obtenidos y a la presentación de los mismos.

4.1. CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS PRUEBAS REALIZADAS EN ATMOSFERA DE CRUDO PESADO.

Este trabajo presenta un estudio de la influencia del crudo pesado nacional (crudo de Jazmín identificado como crudo A, Crudo de Castilla identificado como crudo B), en la corrosión de los aceros inoxidable 316Ti, 5Cr-1/2Mo y Monel 400, en condiciones simuladas de operación. Inicialmente el crudo fue caracterizado mediante un análisis fisicoquímico (densidad, punto de la fluidez, viscosidad, concentración del sulfuro, TAN) para determinar las características químicas del mismo y relacionarlas con el comportamiento a la corrosión; En un intento por entender su efecto con el tipo de crudo a varios niveles de temperatura (200, 250 y 300°C), a una presión y un tiempo de exposición determinados (este tiempo se obtuvo después de la evaluación de los cupones a varias horas de exposición y por los resultados de trabajos anteriores como los realizados por intercorr), sobre los diferentes materiales evaluados.

4.2. ANÁLISIS MORFOLÓGICO.

Análisis por inspección visual, microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis de energía dispersa (EDX) y difracción de rayos X (DRX), fueron utilizados después de los ensayos con crudo pesado para caracterizar los depósitos formados sobre las muestras metálicas. Análisis químicos (TAN, %S, ppm de Fe) y espectrográficos fueron realizados al crudo después de las pruebas con crudo pesado para determinar la

influencia de la temperatura sobre la composición del crudo después de los ensayos. Los resultado del análisis de composición química del crudo después de las pruebas demostró que el cambio en el TAN, %S y %Fe, del crudo no fue significativo. Los resultados mostraron que la temperatura del tratamiento, así como la composición del crudo, tuvo influencias destintasen el comportamiento a la corrosión sobre cada tipo de material.

4.3. MATRIZ DE LOS EXPERIMENTOS DESARROLLADOS EN ESTA INVESTIGACIÓN.

La matriz de los experimentos desarrollados muestra las variables y las constantes utilizadas durante las pruebas realizadas y su interacción. Las variables respuesta, indica la incidencia tuvo esta variable en los resultados.

Tabla 6. Matriz de pruebas utilizada en este trabajo experimental.

VARIABLES INDEPENDIENTES				CONSTANTES		
MATERIAL	TEMP °C	TAN		PRESIÓN (psi)	TIEMPO (Horas)	VELOCIDAD (rpm)
		CRUDO A	CRUDO B			
5Cr-1/2Mo	200	7.7	0.1	200	96	600
M400						
316Ti						
5Cr-1/2Mo	250	7.7	0.1	200	96	600
M400						
316Ti						
5Cr-1/2Mo	300	7.7	0.1	200	96	600
M400						
316Ti						

VARIABLES RESPUESTA: velocidad de corrosión, composición química y morfología de la capa.

4.4. DATOS OBTENIDOS DE LA PÉRDIDA DE MASA.

Los cupones evaluados, inicialmente se midieron con un calibrador, antes de la prueba, para obtener el área superficial, Las condiciones a las que fueron expuestos los cupones para cada crudo en las diferentes pruebas, fueron lo mas similar posible. Los cupones evaluados destinados para el análisis de pérdida de masa, se les sometió a un proceso de limpieza o decapado, con el fin de retirar cualquier producto de corrosión formado sobre la superficie, y así poder tener certeza del peso del metal base. Posterior a este decapado y pesaje del cupón, se analizó la superficie del cupón para determinar la existencia de corrosión general ó de picado. En la tabla 7, se observan los resultados obtenidos después de exponer los cupones de corrosión a los diferentes crudos. Se puede observar en esta tabla, que el material que sufrió mayor ganancia de masa, expresada en forma de pérdida de masa, fue el Monel 400, y el material que fue afectado en menor escala por la pérdida de masa, después de las pruebas fue el acero inoxidable 316Ti. La velocidad de corrosión se relacionó con la pérdida de masa, encontrándose las mayores velocidades de corrosión para el Monel 400 y las menores velocidades de corrosión para el 316Ti.

Tabla 7. Datos obtenidos de pérdida de peso, después de los ensayos realizados con crudo natural.

Metalurgia	Serie Cupón	Pérdida de peso (gramos)	Tiempo (horas)	Velocidad de Corrosión (mpy)
5Cr1/2Mo (Crudo A)	06	0,0134	96	3,40
5Cr1/2Mo (Crudo A)	08	0,0142	96	3,63
5Cr1/2Mo (Crudo A)	11	0,0219	96	5,57
5Cr1/2Mo (Crudo B)	13	0,0181	96	4,62

Metalurgia	Serie Cupón	Pérdida de peso (gramos)	Tiempo (horas)	Velocidad de Corrosión (mpy)
5Cr1/2Mo (Crudo B)	15	0,0134	96	3,37
5Cr1/2Mo (Crudo B)	20	0,0079	96	2,04
M400 (Crudo A)	8	0,0095	96	2,19
M400 (Crudo A)	10	0,0269	96	6,10
M400 (Crudo A)	14	0,1848	96	42,38
M400 (Crudo B)	17	0,3247	96	74,89
M400 (Crudo B)	19	0,0374	96	8,47
M400 (Crudo B)	23	0,0046	96	1,06
316Ti (Crudo A)	8	0,0024	96	0,60
316Ti (Crudo A)	10	0,003	96	0,75
316Ti (Crudo A)	14	0,0035	96	0,87
316Ti (Crudo B)	16	0,0032	96	0,81
316Ti (Crudo B)	19	0,003	96	0,74
316Ti (Crudo B)	23	0,0008	96	0,20

Crudos evaluados:

- **Crudo de Jazmín: Crudo A**
- **Crudo de Castilla: Crudo B**

4.5. COMPORTAMIENTO DE LOS MATERIALES EVALUADOS EXPUESTOS A UNA ATMÓSFERA DE CRUDO PESADO, A DIFERENTES TEMPERATURAS

Mediante un análisis de la velocidad de corrosión contra temperatura, realizado para cada uno de los materiales, se pudo determinar el efecto de la composición del crudo con la temperatura:

4.5.1. Comportamiento del Acero 5Cr-1/2Mo, expuestos a una atmósfera de crudo pesado. En la tabla 8 se pudo observar que en términos generales, la velocidad de corrosión obtenida para el 5Cr, evaluado en crudo A, se incrementó al aumentar la temperatura de exposición en una atmósfera de crudo pesado, observándose un mayor incremento a una temperatura de 300°C. Para el crudo B se pudo observar un incremento constante de la velocidad de corrosión al aumentar la temperatura de exposición en una atmósfera de crudo pesado. En la figura 19 se pudo observar el comportamiento del Acero 5Cr1/2Mo al variar la temperatura en los dos crudos evaluados. Se observó que la curva del crudo A entre 200 y 250°C se mantiene prácticamente horizontal, indicando que la variación de la velocidad de corrosión en ese rango es baja. En el rango entre 250 y 300°C la velocidad de corrosión se incrementó significativamente. Para el caso del crudo B se observó que entre 200 y 300°C, se presentó un incremento lineal de la velocidad de corrosión. Al comparar el crudo A con el B, se observó que las velocidades de corrosión del crudo A, a las 3 temperaturas analizadas es mayor que la del crudo B.

Tabla 8. Comportamiento del Acero 5Cr1/2Mo, con el incremento de la temperatura, expuesto a los dos crudos evaluados.

Metalurgia	Serie	VELOCIDAD DE CORROSIÓN (may)	Temperatura °C
5Cr1/2Mo (Crudo A)	06	3,40	200
5Cr1/2Mo (Crudo A)	08	3,63	250
5Cr1/2Mo (Crudo A)	11	5,57	300
5Cr1/2Mo (Crudo B)	20	2,04	200
5Cr1/2Mo (Crudo B)	15	3,37	250
5Cr1/2Mo (Crudo B)	13	4,62	300

Figura 19a. Comportamiento del Acero 5Cr1/2Mo, con el incremento de la temperatura, expuesto a los dos crudos evaluados.

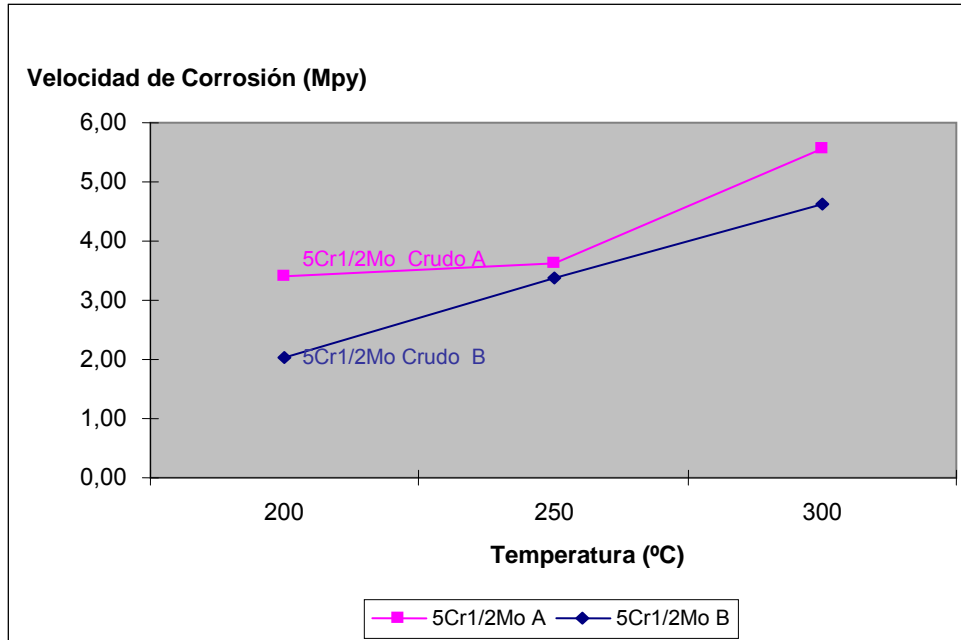
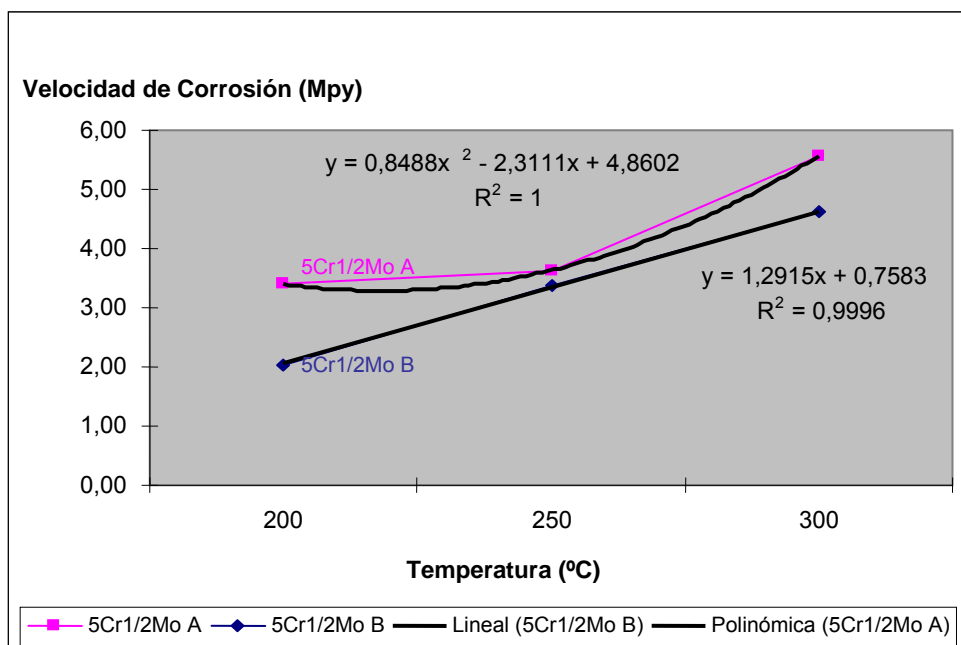


Figura 19b. Comportamiento del Acero 5Cr-1/2Mo, ajuste de curva.



4.5.2. Comportamiento del Monel 400. En la tabla 9 se pudo observar que la velocidad de corrosión del monel 400 para el crudo A, se incrementó, al aumentar la temperatura de exposición, siendo muy baja a 200°C y presentándose un mayor incremento a la temperatura de 300°C.

Para el crudo B se pudo observar un incremento de la velocidad de corrosión al aumentar la temperatura, volviéndose mayor después de los 250°C.

En la figura 20 se pudo observar el comportamiento del Monel 400, con la variación de la temperatura en los dos crudos evaluados; Se observó que la curva de velocidad de corrosión del crudo A entre 200 y 250°C, incrementó levemente, indicando que la variación de la velocidad de corrosión en ese rango fue baja. En el rango entre 250 y 300°C, se observó que la velocidad de corrosión es incremental.

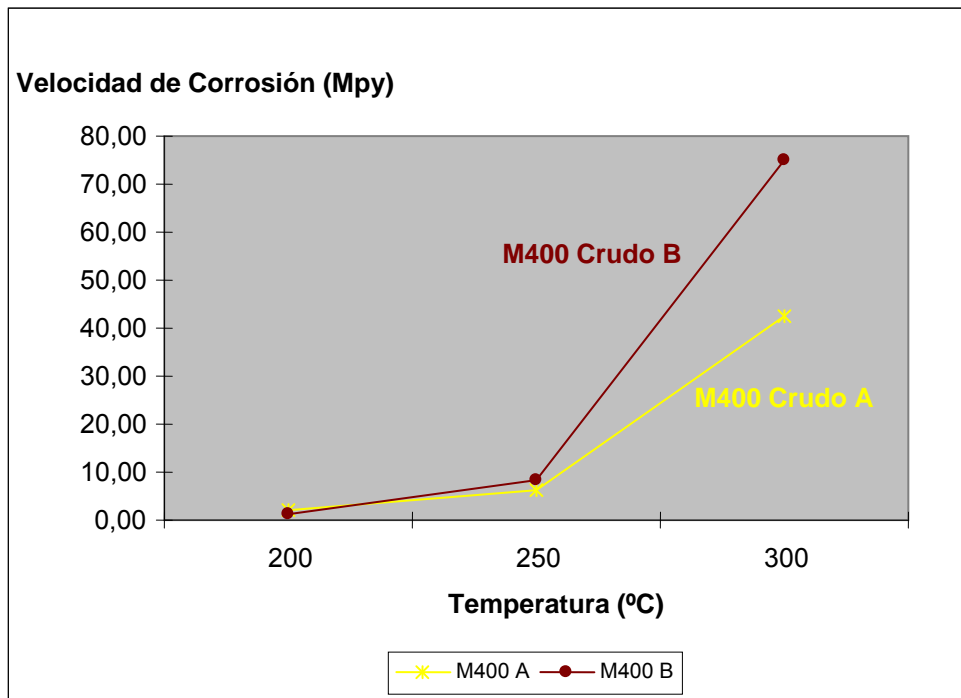
Para el caso del crudo B se pudo observar que entre 200 y 250°C se presentó un incremento muy bajo de la velocidad de corrosión. Entre 250 y 300°C se observa que el incremento en la velocidad de corrosión fue significativo.

Al comparar el crudo A con el B, se observó que la velocidad de corrosión del crudo B, a la temperatura de 200°C es levemente menor que la del crudo A, sin embargo a las temperaturas de 250 y 300°C la velocidad de corrosión fue mucho mas alta para el crudo B.

Tabla 9. Comportamiento del Monel 400 con la temperatura, expuesto a los dos crudos evaluados.

Metalurgia	Serie	VELOCIDAD DE CORROSIÓN (mpy)	Temperatura °C
M400 (Crudo A)	8	2,19	200
M400 (Crudo A)	10	6,10	250
M400 (Crudo A)	14	42,38	300
M400 (Crudo B)	23	1,06	200
M400 (Crudo B)	19	8,47	250
M400 (Crudo B)	17	74,89	300

Figura 20. Comportamiento del Monel 400 con el cambio de la temperatura, expuesto a los dos crudos evaluados.



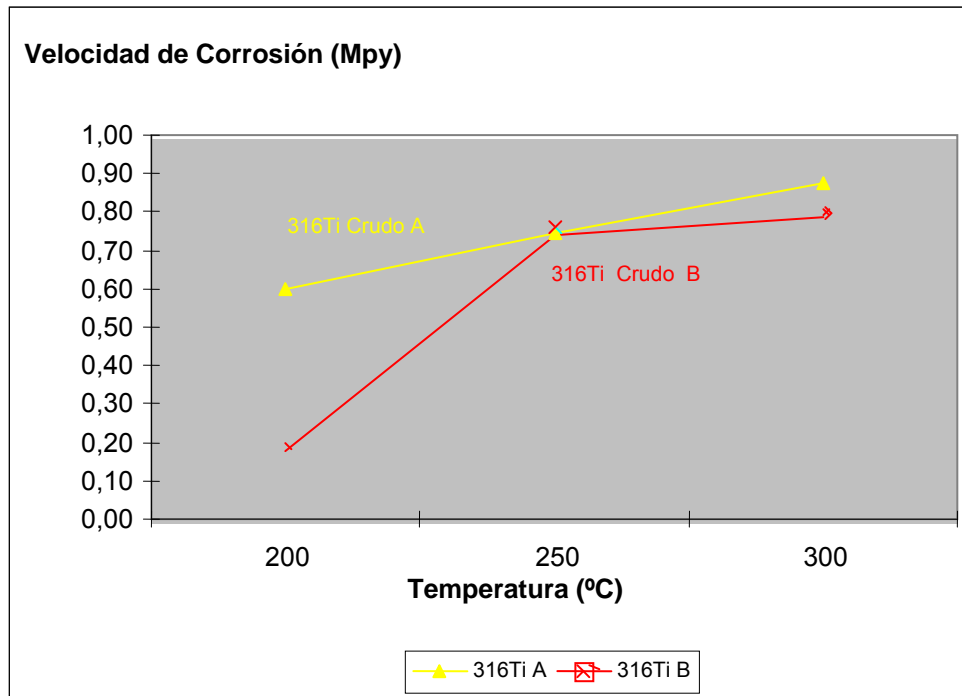
4.5.3. Comportamiento del acero inoxidable 316Ti. En la tabla 10 se pudo observar que la velocidad de corrosión del acero inoxidable 316Ti para el crudo A, se incrementó levemente, al aumentar la temperatura de exposición. Para el crudo B se puede observar un incremento leve de la velocidad de corrosión al aumentar la temperatura, este incremento fue muy bajo.

En la figura 19 se pudo observar el comportamiento del acero inoxidable 316Ti al variar la temperatura, con respecto a los dos crudos evaluados, se observa que la curva del crudo A entre 200 y 300°C describe un incremento lineal leve, indicando que la variación de la velocidad de corrosión en ese rango es bajo. Para el caso del crudo B se pudo observar que entre 200 y 300 °C, un leve incremento lineal de la velocidad de corrosión. Al comparar el crudo A con el crudo B, se observó que la velocidad de corrosión del crudo A, a las 3 temperaturas analizadas fue mayor que la velocidad de corrosión del crudo B.

Tabla 10. Comportamiento del acero inoxidable 316Ti con la temperatura, expuesto a los dos crudos evaluados.

Metalurgia	Serie	VELOCIDAD DE CORROSIÓN (mpy)	Temperatura °C
316Ti (Crudo A)	8	0,60	200
316Ti (Crudo A)	10	0,75	250
316Ti (Crudo A)	14	0,87	300
316Ti (Crudo B)	23	0,20	200
316Ti (Crudo B)	19	0,74	250
316Ti (Crudo B)	16	0,81	300

Figura 21. Comportamiento del Acero 316Ti con la temperatura expuesto a los dos crudos evaluados.



4.6. COMPORTAMIENTO DE LOS TRES MATERIALES EVALUADOS EXPUESTOS A UNA ATMÓSFERA DE CRUDO PESADO, CON RESPECTO A LAS DIFERENTES TEMPERATURAS DE ENSAYO.

En la tabla 11 se pudo observar las velocidades de corrosión de los tres materiales evaluados con respecto a las tres temperaturas ensayadas. En esta tabla se observó, que el material que presentó las mayores velocidades de corrosión por pérdida de masa fue el Monel 400, a las temperaturas de 250 y de 300°C. Adoptando el criterio utilizado en la GCB y bajo la norma NACE RP 775, para determinar la severidad de la velocidad corrosión, el monel 400 presentó velocidades de corrosión de leves a severas, indicando que este material fue mayormente afectado por los crudos pesados que los otros dos materiales. Además, se puede observar que el material que fue

afectado en menor medida por la velocidad de corrosión fue el acero inoxidable 316Ti, ubicándolo en el rango de levemente afectado por la corrosión.

En la figura 22 y 23, se pudo observar las graficas de velocidades de corrosión contra temperatura de los tres materiales evaluados, en esta se observó que el material con mayores velocidades de corrosión fue el monel 400.

Tabla 11. Comportamiento de los tres materiales evaluados respecto a la temperatura y la velocidad de corrosión.

Metalurgia	Serie	VEL CORROSIÓN (mpy)	Temperatura °C
5Cr1/2Mo (Crudo A)	06	3,40	200
5Cr1/2Mo (Crudo A)	08	3,63	250
5Cr1/2Mo (Crudo A)	11	5,57	300
5Cr1/2Mo (Crudo B)	20	2,04	200
5Cr1/2Mo (Crudo B)	15	3,37	250
5Cr1/2Mo (Crudo B)	13	4,62	300
M400 (Crudo A)	8	2,19	200
M400 (Crudo A)	10	6,10	250
M400 (Crudo A)	14	42,38	300
M400 (Crudo B)	23	1,06	200
M400 (Crudo B)	19	8,47	250
M400 (Crudo B)	17	74,89	300
316Ti (Crudo A)	8	0,60	200
316Ti (Crudo A)	10	0,75	250
316Ti (Crudo A)	14	0,87	300

Metalurgia	Serie	VEL CORROSIÓN (mpy)	Temperatura °C
316Ti (Crudo B)	23	0,20	200
316Ti (Crudo B)	19	0,74	250
316Ti (Crudo B)	16	0,81	300

Criterio de Velocidad de corrosión, según Nace RP775.

	Bajo	0-1.0 mpy
	Leve	1.0-4.9 mpy
	Moderada	5.0-10 mpy
	Severa	10< mpy

Figura 22. Comportamiento a la corrosión de los tres materiales, cuando se incrementa la temperatura, para cada uno de los dos crudos A y B.

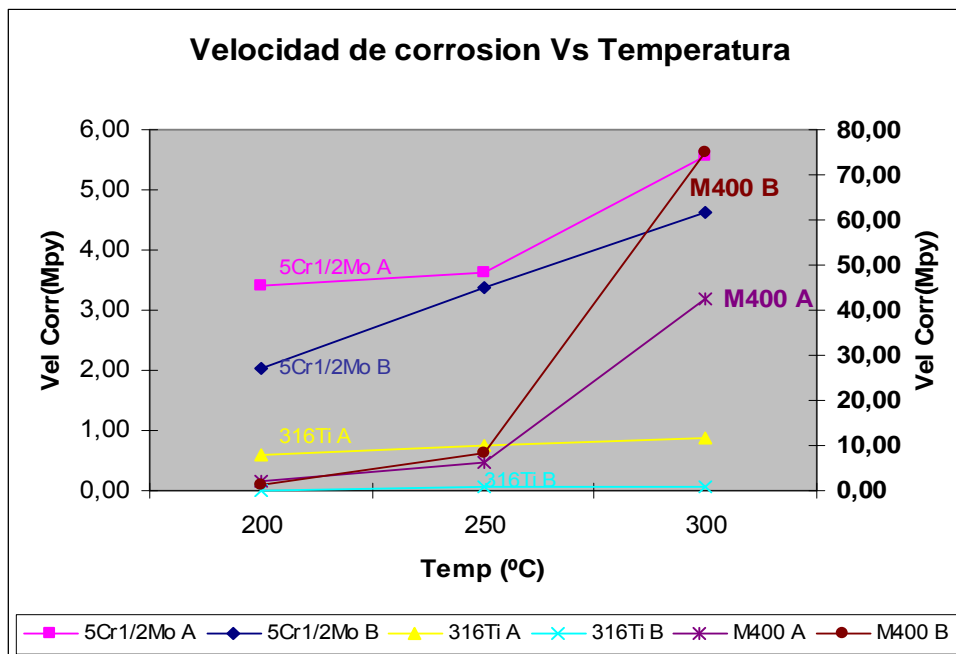
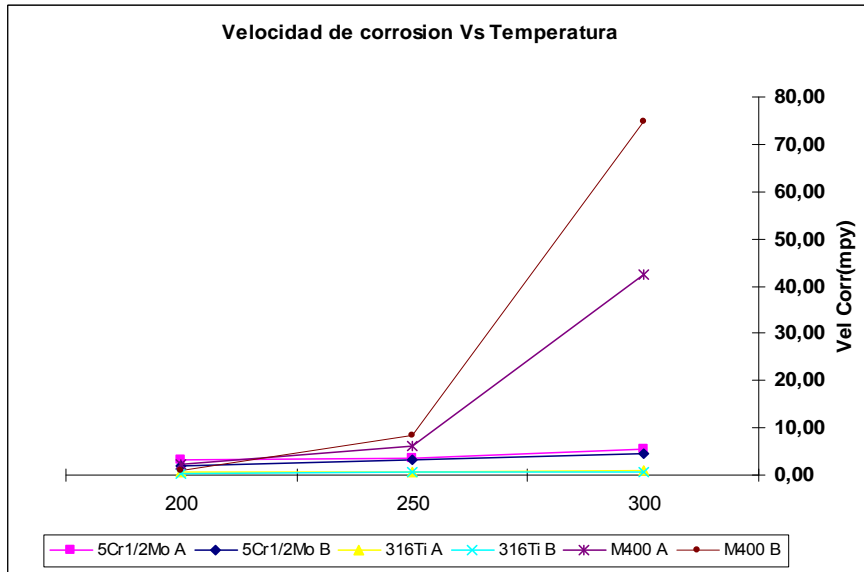
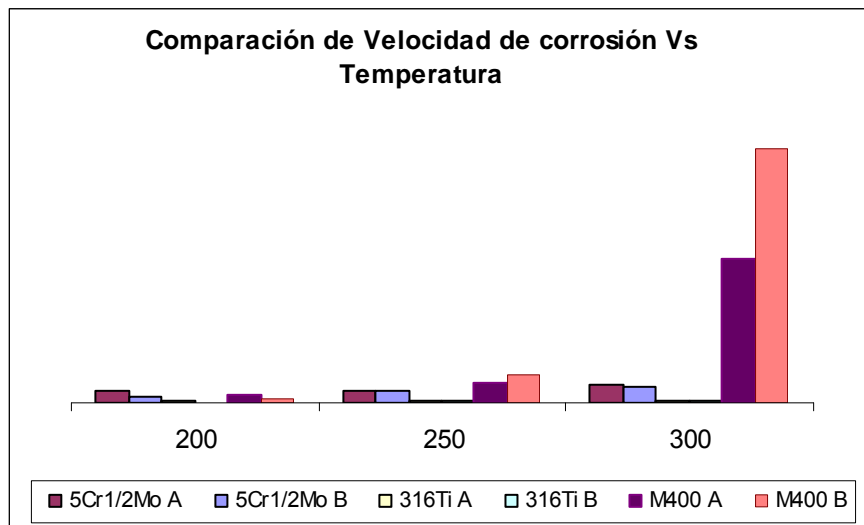


Figura 23. Comportamiento de los tres materiales, cuando se incrementa la temperatura, para cada uno de los dos crudos A y B.



En la figura 24 se pudo observar la grafica de histograma de las velocidades de corrosión contra temperatura de los tres materiales evaluados, este se pudo observar que el material mayormente afectado a 300°C fue el monel 400.

Figura 24. Comportamiento de los tres materiales, en forma de histograma, cuando se incrementa la temperatura, para cada uno de los dos crudos evaluados A y B.



4.7. ANÁLISIS ESTADÍSTICO PARA LOS MATERIALES EVALUADOS

Este análisis fue desarrollado para cada uno de los materiales evaluados, y se realizó mediante la herramienta statgraphics 5.1.

El problema de corrosión por crudo pesado, se presenta principalmente por el incremento de temperatura y velocidad de flujo, además, del tipo de material y composición crudo, por tal motivo se han considerado estas variables como las de mayor importancia.

4.7.1. Análisis estadístico para el acero 5Cr1/2Mo. El análisis estadístico muestra la interacción de las diferentes variables evaluadas y su efecto como se observa en la figura 25 a, b y c.

En este caso, los p-valores inferiores a 0,05, indican que son significativamente diferentes de cero al 95,0% de nivel de confianza. El estadístico R-cuadrado indica que el modelo así ajustado explica el 93,2835% de la variabilidad en Velocidad de corrosión. El estadístico R-cuadrado ajustado, el cual es más adecuado para la comparación de números diferentes de variables independientes, es 83,2087%. El error estándar de la estimación muestra la desviación normal de los residuos para ser 0,494174. El error absoluto de la media (MAE) de 0,198889 es el promedio del valor de los residuos. Esto nos indica que el valor de la temperatura para los tratamientos es altamente significativo. En la figura 25b se pudo observar que el crudo A (TAN de 7,7) presentó mayores velocidades de corrosión en el intervalo de temperatura analizado entre 200 y 300°C que el crudo B (TAN de 0.1).

La ecuación obtenida que se ajusta a la curva analizada es:

$$\text{Velocidad de corrosión} = -3,14405 + 0,0258815 \cdot \text{temperatura} + 0,249227 \cdot \text{TAN} - 0,000543046 \cdot \text{temperatura} \cdot \text{TAN}$$

Figura 25a. Análisis estadístico de las variables evaluadas y su efecto para el 5Cr.

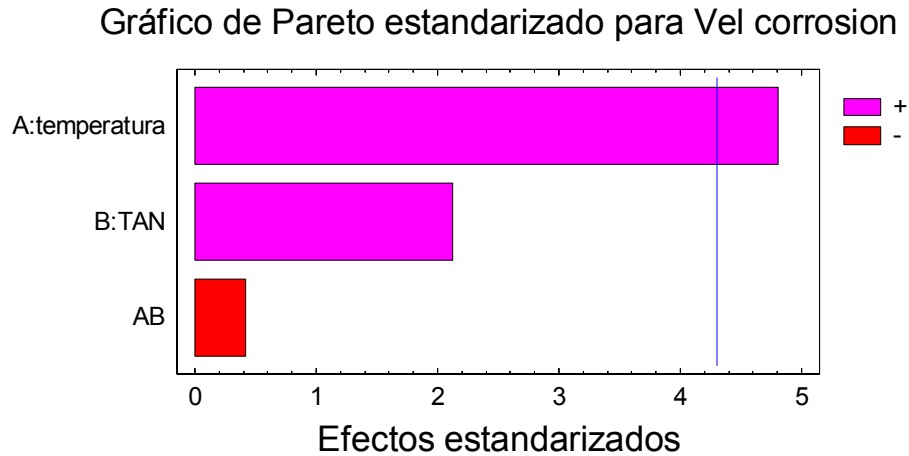


Figura 25b. Análisis estadístico de las variables evaluadas y su efecto para el 5Cr.

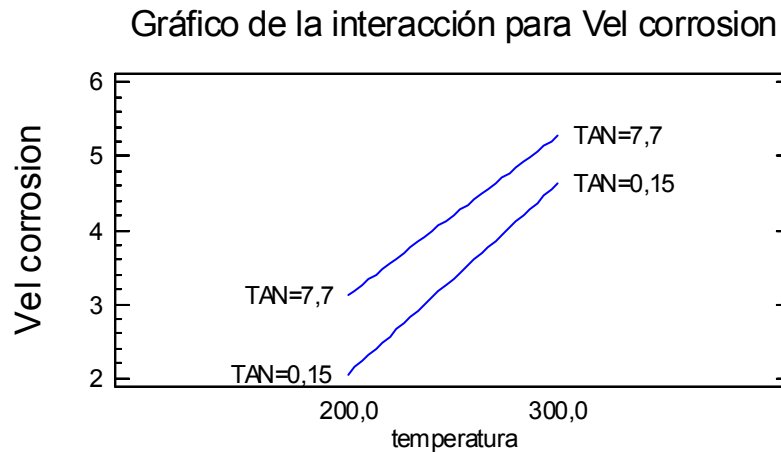
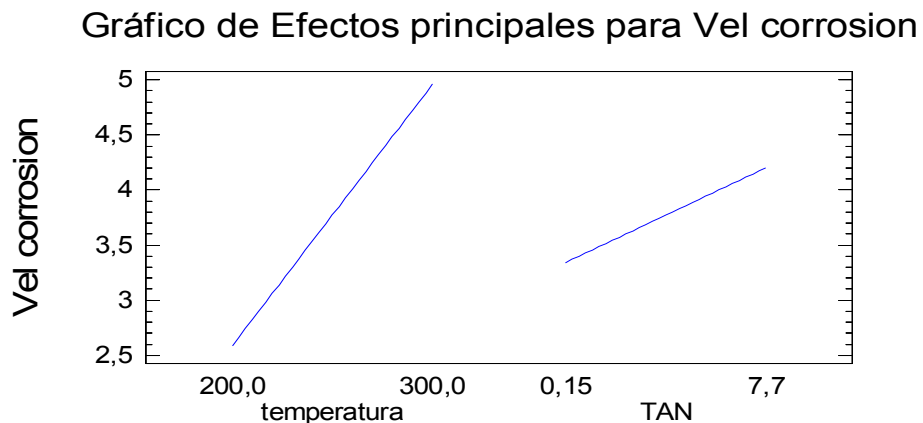


Figura 25c. Análisis estadístico de las variables evaluadas y su efecto para el 5Cr.



4.7.2. Análisis estadístico para el M400. En el análisis estadístico se pudo observar la interacción de las diferentes variables evaluadas y su efecto.

En este caso, 0 de los efectos tienen los p-valores inferiores a 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero al 95,0% de nivel de confianza.

El estadístico R-cuadrado indica que el modelo ajustado explica el 98,6827% de la variabilidad en Velocidad de corrosión. El estadístico R-cuadrado ajustado, el cual es más adecuado para la comparación de números diferentes de variables independientes, es 93,4134%. El error estándar de la estimación muestra la desviación normal de los residuos para ser 7,67587. El error absoluto de la media (MAE) de 2,95444 es el promedio del valor de los residuos.

El valor de la temperatura y del TAN nos indica que para los tratamientos realizados son altamente significativos. En la figura 26b y 26c se pudo observar que el crudo B (TAN de 0.1) presentó mayores velocidades de corrosión en el intervalo de temperatura analizado entre 200 y 300°C que el crudo A (TAN de 7.7).

La ecuación obtenida que se ajusta a la curva analizada es:

$$\text{Velocidad de corrosión} = 397,819 - 3,82203*\text{temperatura} + 9,63466*\text{TAN} + 0,009133*\text{temperatura}^2 - 0,0444901*\text{temperatura}*\text{TAN}$$

Figura 26a. Análisis estadístico de las variables evaluadas y su efecto para el M400.

Gráfico de Pareto estandarizado para Vel corrosion

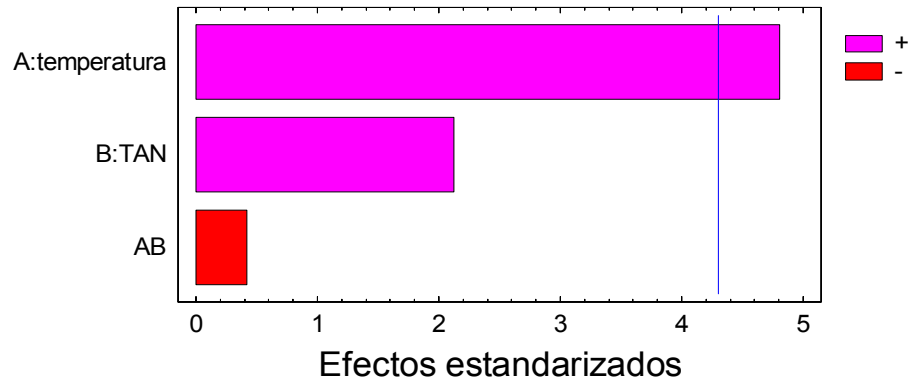


Figura 26b. Análisis estadístico de las variables evaluadas y su efecto para el M400.

Gráfico de Efectos principales para Velocidad de corrosion

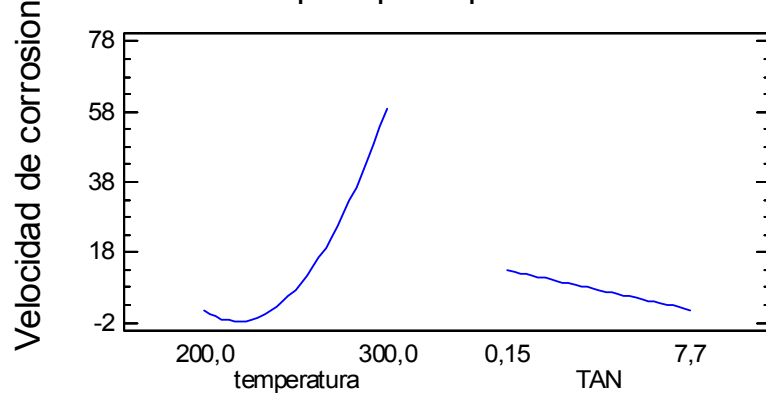
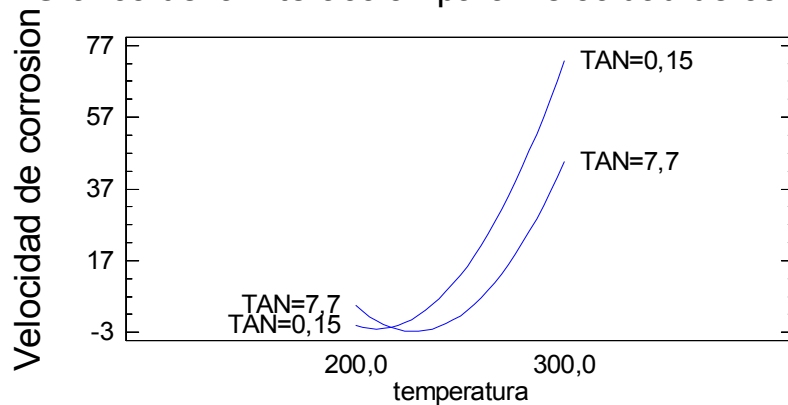


Figura 26c. Análisis estadístico de las variables evaluadas y su efecto para el M400.

Gráfico de la interacción para Velocidad de corrosion



4.7.3. Análisis estadístico para el acero 316Ti. En el análisis estadístico se pudo observar la interacción de las diferentes variables evaluadas y su efecto.

En este caso, 0 de los efectos tienen los p-valores inferiores a 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero al 95,0% de nivel de confianza.

El estadístico R-cuadrado indica que el modelo así ajustado explica el 93,5947% de la variabilidad en Velocidad de corrosión. El estadístico R-cuadrado ajustado, el cual es más adecuado para la comparación de números diferentes de variables independientes, es 67,9733%. El error estándar de la estimación muestra la desviación normal de los residuos para ser 0,138564. El error absoluto de la media (MAE) de 0,0533333 es el promedio del valor de los residuos.

El valor de la temperatura y del TAN nos indica que para los tratamientos realizados son altamente significativos. En la figura 26b y 26c se pudo observar que el crudo A (TAN de 7,7) presentó mayores velocidades de corrosión en el intervalo de temperatura analizado entre 200 y 300°C que el crudo B (TAN de 0.1), sin embargo a 300°C la tendencia es a disminuir la velocidad de corrosión para los dos crudos.

La ecuación obtenida que se ajusta a la curva analizada es:

$$\text{Velocidad de corrosión} = -4,23987 + 0,0331675*\text{temperatura} + 0,13245*\text{TAN} - 0,000054*\text{temperatura}^2 - 0,000450331*\text{temperatura}*\text{TAN}$$

Figura 27a. Análisis estadístico de las variables evaluadas y su efecto para el M400.

Gráfico de Pareto estandarizado para Vel corrosion

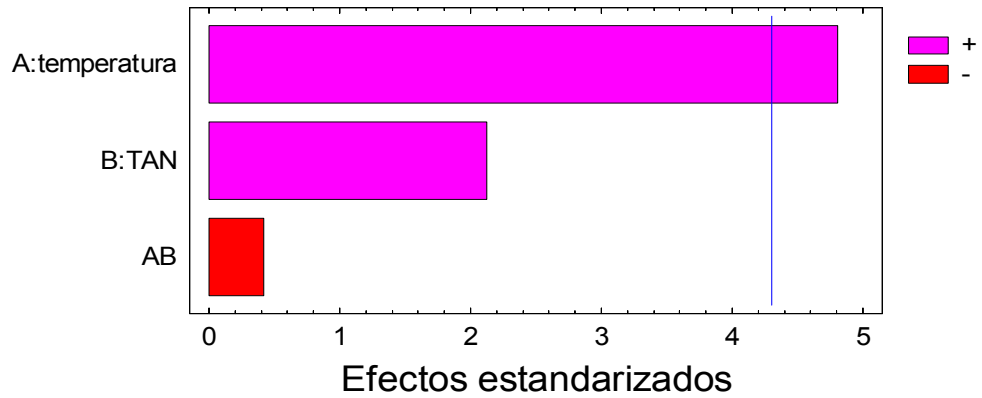


Figura 27b. Análisis estadístico de las variables evaluadas y su efecto para el M400.

Gráfico de Efectos principales para Velocidad de corrosion

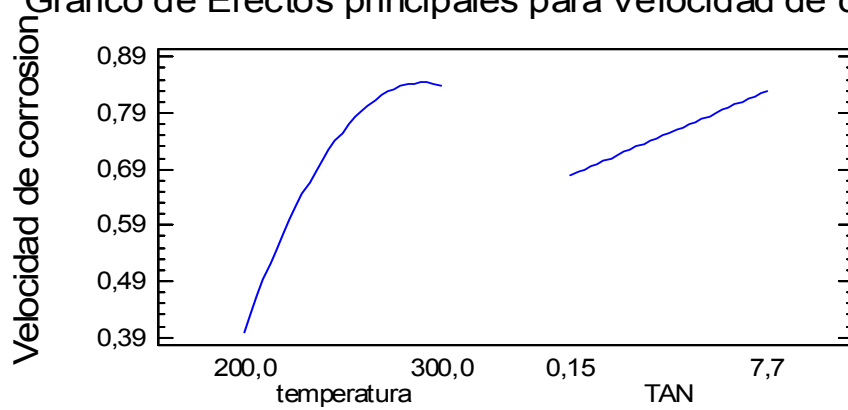
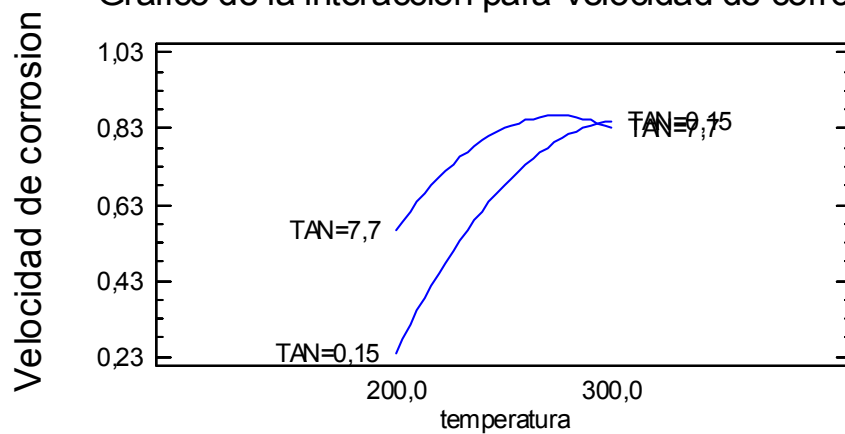


Figura 27c. Análisis estadístico de las variables evaluadas y su efecto para el M400.

Gráfico de la interacción para Velocidad de corrosion



4.8. ANALISIS SUPERFICIAL DE LOS CUPONES EVALUADOS DE ACERO INOXIDABLE 316TI, 5CR-1/2MO Y MONEL 400.

4.8.1. Análisis superficial de los cupones de acero inoxidable 316Ti, 5Cr-1/2Mo y Monel 400, expuestos al crudo Jazmín (crudo A) a 200°C, Los cupones expuestos a un crudo A con un valor de TAN de (6,7), mayor que el del crudo B (0,1) y con un porcentaje de azufre menor que el crudo B. Mediante inspección visual y un análisis en el microscopio estereográfico se pudo observar a 75X la superficie del cupón de M400, la cual mostró una ligera capa de color gris, para el caso de 5Cr se observó una ligera capa discontinua de color negro y en el caso del acero 316Ti no se observó una capa sobre la superficie del cupón.

4.8.2. Análisis superficial de los cupones de acero inoxidable 316Ti, 5Cr-1/2Mo y Monel 400, expuesto al crudo Jazmín (crudo A) a 250°C. Los cupones expuestos a un crudo A con un valor del TAN de (6,7), mayor que el del crudo B (0,1) y con un porcentaje de azufre menor que el crudo B. Estos cupones fueron observados mediante inspección visual y mediante un análisis superficial en el microscopio estereográfico se pudo observar a 75X.

Se observó en el cupón de M400, una superficie del cupón cubierta por una ligera capa de color gris, para el caso de 5Cr se apreció una ligera capa discontinua de color negro y en el caso del acero 316Ti no se observó capa sobre la superficie del cupón. Como se observa en la figura 28.

4.8.3. Análisis superficial de los cupones de acero inoxidable 316Ti, 5Cr-1/2Mo y Monel 400, expuestos a crudo Jazmín (crudo A) a 300°C. Los cupones expuestos a un crudo A con un valor del TAN de (6,7), mayor que el del crudo B (0,1) y con un porcentaje de azufre menor que el crudo B. Estos cupones fueron observados mediante inspección visual y análisis superficial

en el microscopio estereográfico a 75X. Se observó la superficie del cupón cubierta por una ligera capa de color gris, para el caso de 5Cr se apreció una ligera capa discontinua de color negro. En el cupón de acero 316Ti no se observó una capa continua sobre la superficie del cupón.

Figura 28. Cupones evaluados de acero inoxidable 316Ti, 5Cr-1/2Mo y Monel 400, expuestos al crudo de Jazmín (crudo A) a 250°C; Inspección visual.



4.8.4. Análisis superficial de los cupones de acero inoxidable 316Ti, 5Cr-1/2Mo y Monel 400, expuesto al crudo castilla (crudo B) a 200°C. Los cupones expuestos a un crudo B con un valor del TAN de (0,1), menor al A (6,7) y con un mayor porcentaje de azufre que el crudo A, se les realizó

inspección visual presentando una ligera capa de color negro. Mediante un análisis en el microscopio estereográfico, se pudo observar a 75X, la superficie del cupón cubierta por una ligera capa de color oscuro. En el cupón M400, se observó una discontinuidad en la superficie, para el caso de 5Cr se apreció que la capa ligera era discontinua, y en el caso del acero 316Ti, no se observó una capa lo suficientemente adherida y continua sobre la superficie del cupón.

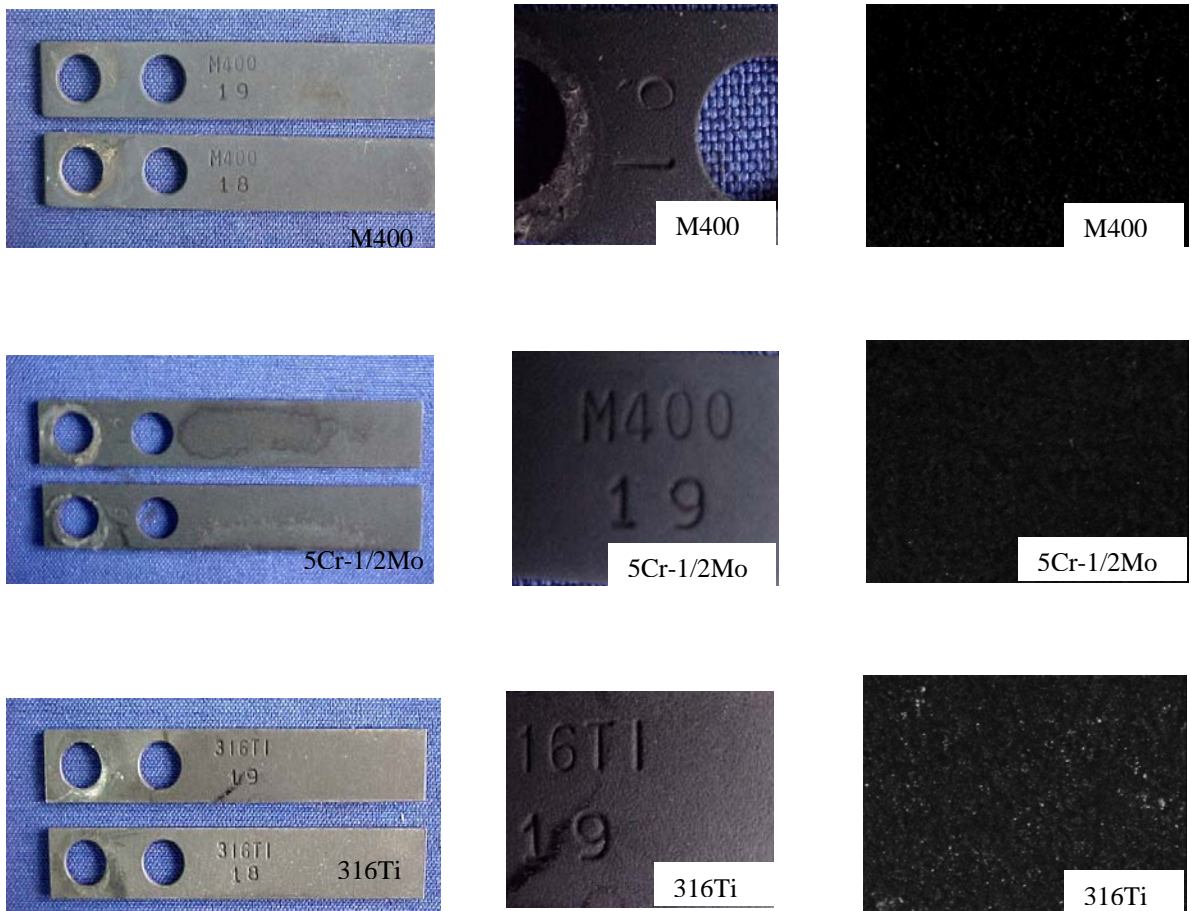
4.8.5. Análisis superficial de los cupones de acero inoxidable 316Ti, 5Cr-1/2Mo y Monel 400, expuesto al crudo castilla (crudo B) a 250°C. Los cupones expuestos a un crudo B con un valor del TAN de (0,1), menor al crudo A (6,7) y con un mayor porcentaje de azufre que el crudo A, se les realizó una inspección visual donde se observó una capa de color negro que contrastaba con la zona no afectada del cupón, zona que estaba protegida por la arandela que aislaba el cupón del formar par galvánico, esta zona no se incluye en el análisis. Mediante un análisis en el microscopio estereográfico a 75X, la superficie del cupón cubierta por la capa de color oscuro.

Para el cupón de M400, la capa formada se podía observar claramente, y a estos aumentos no se apreció discontinuidad, para el caso del 5Cr se apreció que la capa no poseía discontinuidad y en el caso del acero 316Ti, no se observó una capa lo suficientemente adherida y continua sobre la superficie del cupón. Como se observa en la figura 29.

4.8.6. Análisis superficial de los cupones de acero inoxidable 316Ti, 5Cr-1/2Mo y Monel 400, expuestos al crudo castilla (crudo B) a 300°C. Los cupones expuestos al crudo B con un valor del TAN de (0,1), menor al de A (6,7) y con un mayor porcentaje de azufre que el crudo A, se les realizó inspección visual donde se observó una ligera capa de color negro. Mediante

un análisis en el microscopio estereográfico a 75X, se observó que la superficie del cupón estaba cubierta por una ligera capa de color oscuro. Para el cupón de M400, se evidenció una capa visualmente continua, para el caso de 5Cr, se observó una capa continua. En el caso del acero 316Ti, se observó una capa visualmente continua sobre la superficie del cupón.

Figura 29. Cupones de de acero inoxidable 316Ti, 5Cr-1/2Mo y Monel 400, expuestos al crudo de castilla (crudo B) a 250°C. Análisis por inspección visual y microscopio estereográfico a 75X.



4.9. ANÁLISIS SUPERFICIAL DE LOS CUPONES EVALUADOS DE ACERO INOXIDABLE 316TI, 5CR-1/2MO Y MONEL 400 por medio de sem-edx

4.9.1 Análisis superficial de los cupones de acero inoxidable ferrítico 5Cr-1/2Mo expuestos a los crudos A y B, a 200°C. En las muestras del acero inoxidable ferrítico 5Cr-1/2Mo tratado en el ensayo a 200°C, para el crudo A, no se observaron capas de depósitos externos. Las muestras del acero inoxidable ferrítico 5Cr-1/2Mo que se trataron en el ensayo a 200°C, para el crudo B mostró una leve capa oscura en algunas áreas. El análisis por EDX no evidenció la presencia de azufre en el caso de la exposición a los crudos A y B.

4.9.2 Análisis superficial de los cupones de acero inoxidable ferrítico 5Cr-1/2Mo expuestos a los crudos A y B, a 250°C. En las muestras del acero inoxidable ferrítico 5Cr-1/2Mo tratado en el ensayo a 250°C, para el crudo A, no se observaron capas de depósitos externos. Las muestras del acero inoxidable ferrítico 5Cr-1/2Mo que se trataron en el ensayo a 250°C, para el crudo B, mostró una capa oscura en algunas áreas. En otras áreas, éstas mismas muestras tratadas en el ensayo a 250°C para el crudo B, evidenciaron la presencia de una capa no uniforme y con morfología acicular. El análisis por EDX evidencia la presencia de azufre en la superficie evaluada en atmósfera del crudo B.

4.9.3 Análisis superficial de los cupones de acero inoxidable ferrítico 5Cr-1/2Mo expuestos a los crudos A y B, a 300°C. En las muestras del acero inoxidable ferrítico 5Cr-1/2Mo tratado en el ensayo a 300°C, para el crudo A, se observó evidencia de una leve capa de depósitos externos, sin embargo en el SEM no mostró continuidad en toda la superficie y el análisis por EDX no mostró la presencia de azufre ni de oxígeno.

Las muestras del acero inoxidable ferrítico de 5Cr-1/2Mo que se trataron en el ensayo a 300°C, para el crudo B mostró una capa delgada de depósitos en algunas áreas. En otras áreas del cupon, estas mismas muestras tratadas en el ensayo a 300°C, comenzando a la temperatura ambiente, se produjo un proceso acentuado de sulfidación, con la presencia de una capa no uniforme y con morfología acicular, como se observa en la figura 30. El análisis por EDX evidencia la presencia de sulfuros y óxidos; como se observa en la figura 31a y 31b.

Figura 30. Análisis morfológico por SEM-EDX de la capa formada sobre el 5Cr -1/2Mo expuesto al crudo B, a 300°C.

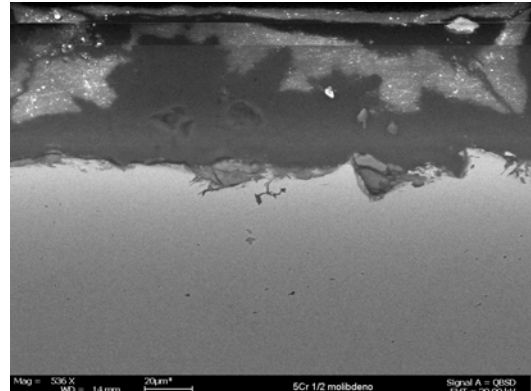
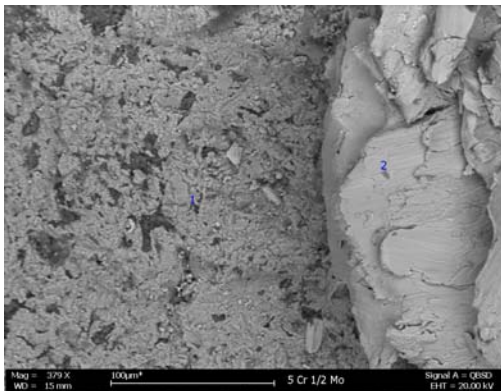
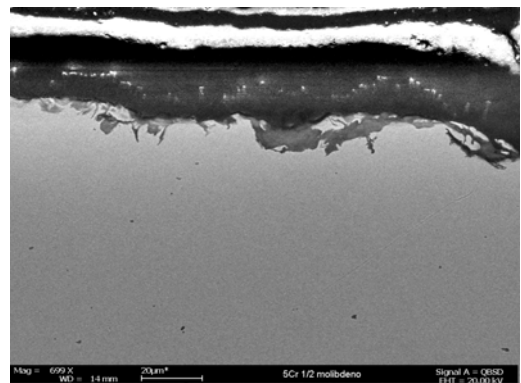
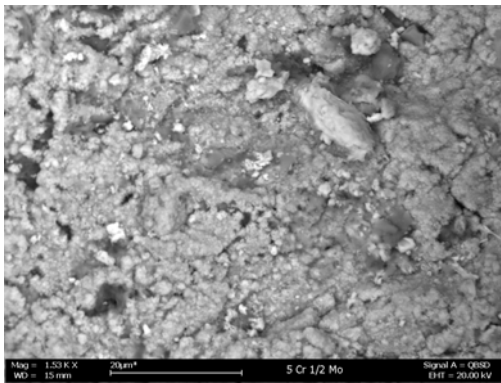


Figura 31a. Análisis EDX de la capa formada sobre el 5Cr 1/2Mo expuesto al crudo B, a 300°C.

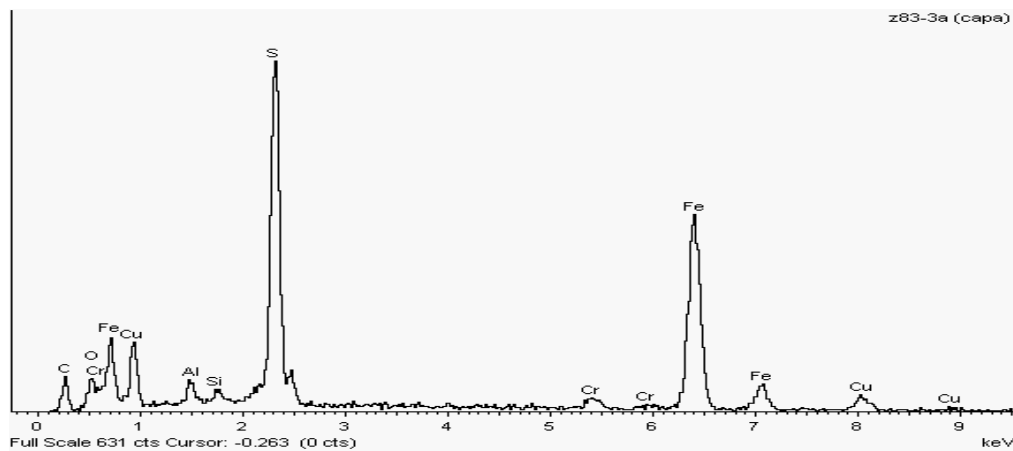


Figura 31b. Análisis EDX de la capa formada sobre el 5Cr 1/2Mo expuesto al crudo B a 300°C.

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corrn.		Sigma	
C K	9.66	0.2429	24.57	2.24	51.03
O K	6.65	0.5833	7.05	1.25	10.99
Al K	1.32	0.6119	1.33	0.22	1.23
Si K	0.73	0.7275	0.62	0.19	0.55
S K	29.47	0.8931	20.37	0.81	15.85
Cr K	2.14	0.9639	1.37	0.24	0.66

4.9.4. Análisis superficial de los cupones de Monel 400, expuestos a los crudos A y B, a 200°C. En las muestras de Monel 400 tratado en el ensayo a 200°C, para el crudo A no se observó capa de depósitos externos; en el análisis EDX, no se encontró azufre ni óxidos en su superficie.

Las muestras del Monel 400 que se trataron en el ensayo a 200 °C, para el crudo B, se observó una leve capa oscura en algunas áreas. El análisis por EDX no evidenció la presencia de azufre u otros óxidos en el caso del crudo B.

4.9.5. Análisis superficial de los cupones de Monel 400, expuestos a los crudos A y B, a 250°C. En las muestras del Monel 400 tratado en el ensayo a 250°C, para el crudo A no se observó depósitos externos y en el EDX , no se observó azufre ni óxidos en la superficie.

En las muestras del Monel 400 que se trataron en el ensayo a 250 °C, para el crudo B, se observó una capa oscura, evidenciando la presencia de una capa no uniforme y con morfología acicular. El análisis por EDX se observó la presencia de azufre, Níquel y cobre, evidenciando que la capa estaba compuesta por compuestos de azufre producto de la reacción del H₂S con el metal base, como se observó en la figura 32a, 32b y 32c.

Figura 32a. Corte transversal de la capa formada sobre el M400 evaluado en Crudo B, a 250°C a 100X y 500X.

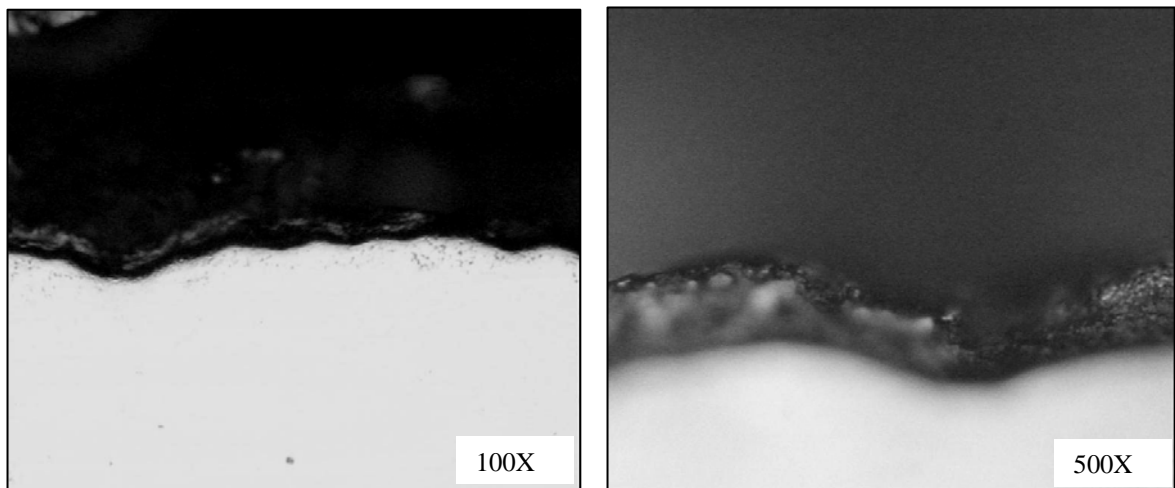


Figura 32b (continuación). Análisis morfológico por SEM de la capa formada sobre el M400 expuesto al crudo B, a 250°C y 2500X.

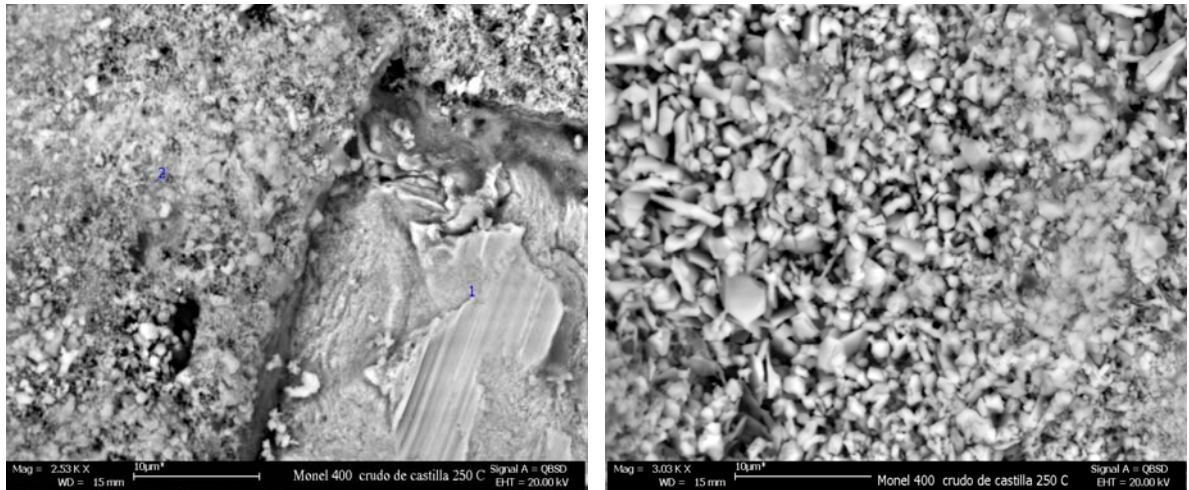
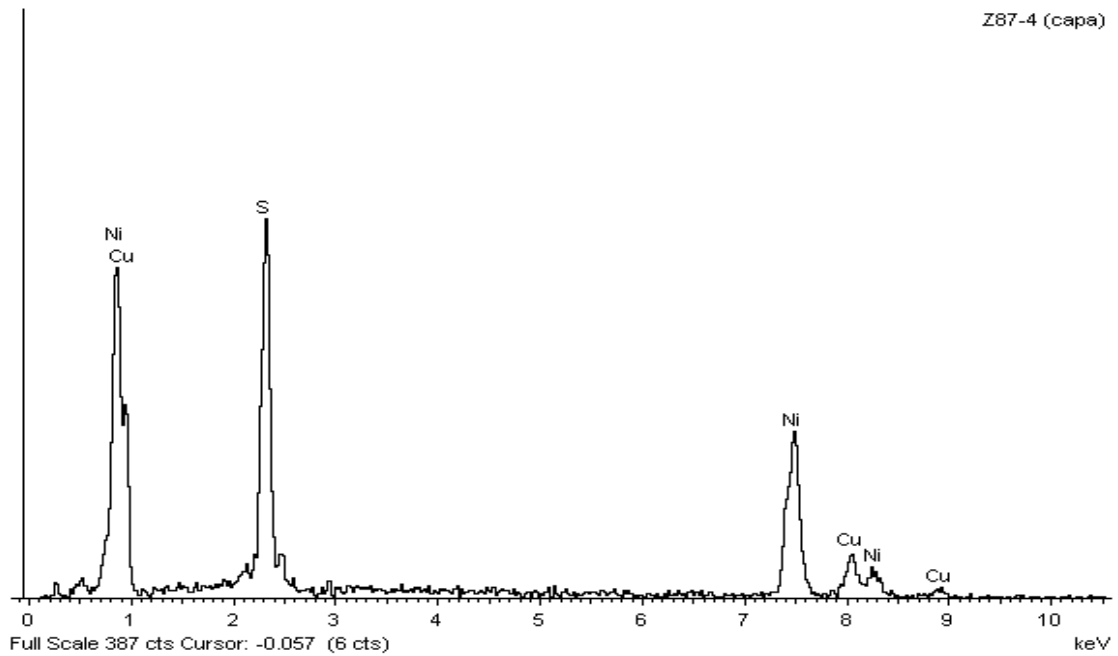


Figura 32c. Análisis químico por EDX de la capa formada sobre el M400 expuesto al crudo B, a 250°C.



Análisis químico por EDX de la capa formada sobre el M400 expuesto al crudo B a 250°C.

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corrn.		Sigma	
S K	24.05	0.7909	29.58	1.17	43.91
Ni K	53.39	0.9616	54.00	1.55	43.78
Cu K	15.53	0.9196	16.43	1.56	12.31
Totals	100.00				

4.9.6. Análisis superficial de los cupones de Monel 400, expuestos a los crudos A y B, a 300°C. En las muestras de Monel 400 tratado en el ensayo a 300°C, para el crudo A, no se observó evidencia de una capa de depósitos externos, y el análisis por EDX no mostró la presencia de azufre ni de oxígeno.

Las muestras de Monel 400 que se trataron en el ensayo a 300°C, para el crudo B mostraron una capa delgada de depósitos, evidenciado así un proceso acentuado de sulfidación, con la presencia de una capa uniforme y con morfología acicular, como se observó en la figura 33a, 33b.

Los cupones de Monel 400 expuestos a un crudo B con menor TAN y mayor porcentaje de azufre que el crudo A, presentaron una capa de color negro (1) que contrastaba con la zona del cupón sin capa (2), esta capa posee una morfología acicular, como se observa en la figura 33a.

En el análisis por DRX de la capa formada en el cupón expuesto al crudo B a una temperatura de 300°C, se evidencia la presencia de sulfuros, producto de la reacción de H₂S con el metal base, como se observa en la figura 33c.

Figura 33a. Análisis morfológico por SEM-EDX de la capa formada sobre el Monel 400 expuesto al crudo B, a 300°C.

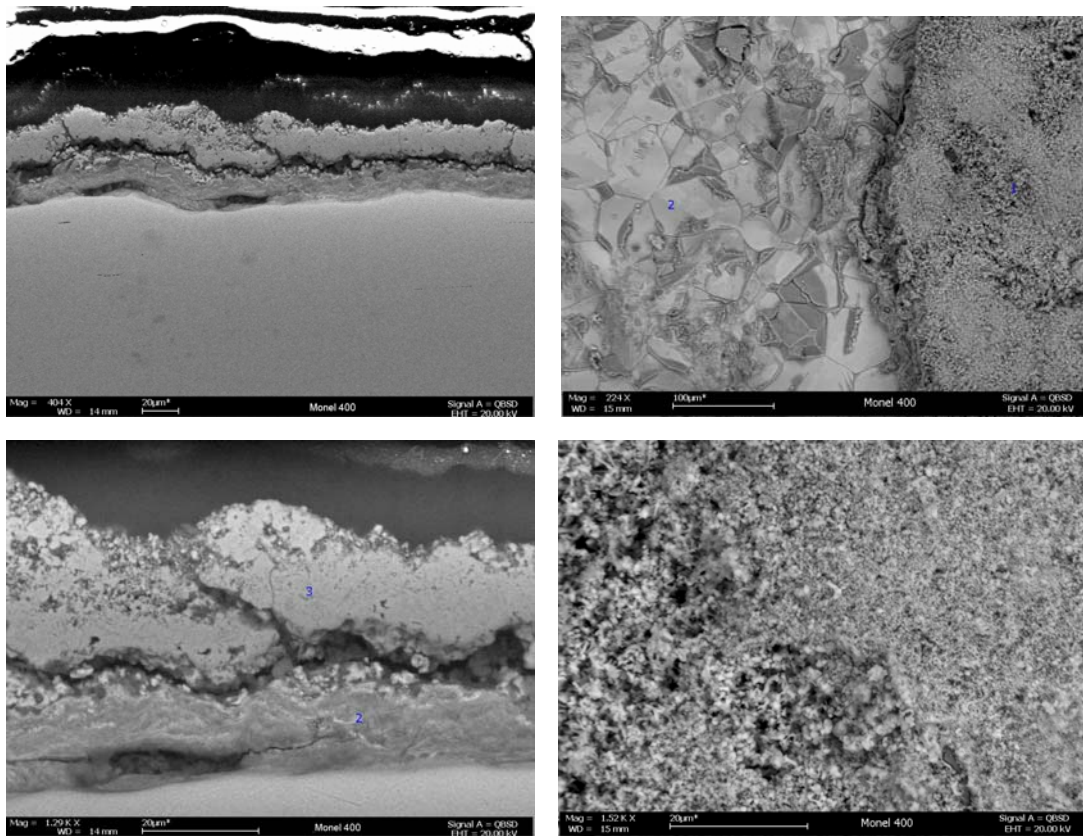
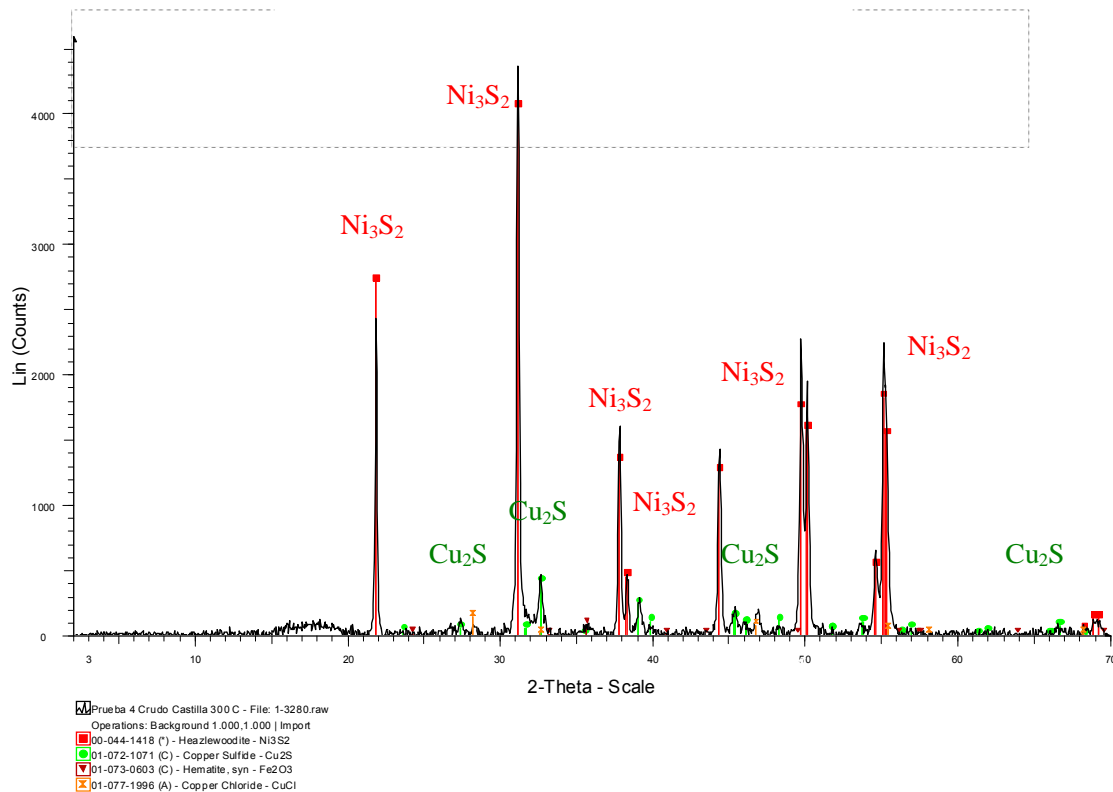


Figura 33b. Análisis morfológico por EDX de la capa formada sobre el Monel 400 expuesto al crudo B, a 300°C.

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corrn.		Sigma	
C K	2.65	0.2063	9.50	1.61	29.15
O K	1.66	0.6687	1.84	0.58	4.23

Cu K	20.73	0.9008	17.03	0.75	9.88
S K	22.84	0.7902	21.39	0.60	24.59
Fe K	2.20	1.0849	1.50	0.22	0.99
Ni K	61.12	0.9429	47.98	1.13	30.12

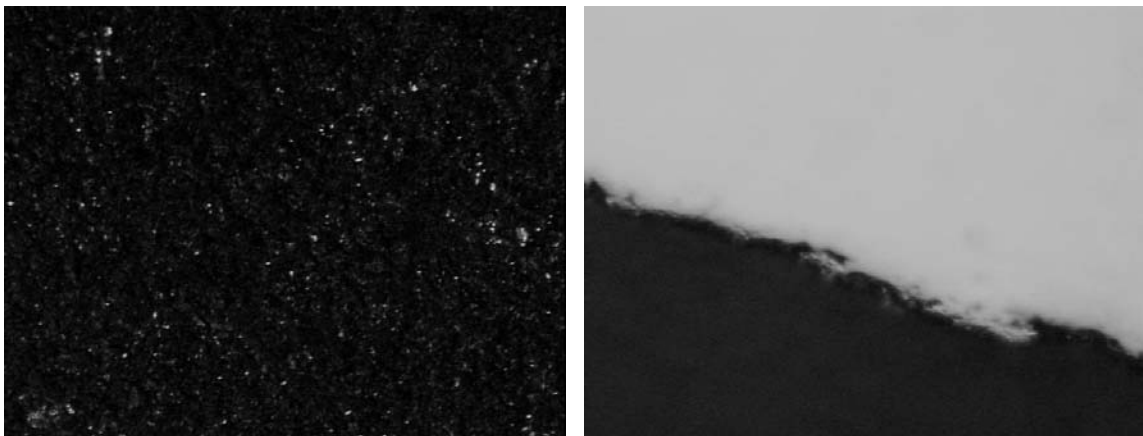
Figura 33c. Análisis químico por DRX de la capa formada sobre el Monel 400 expuesto al crudo B, a 300°C.



4.9.7. Análisis superficial de los cupones de acero 316Ti, expuestos a los crudos A y B, a 200°C. En las muestras del acero 316Ti tratado en el ensayo a 200°C, para el crudo A no se observó una capa de depósitos externos; en el análisis mediante EDX no se observó azufre, ni óxidos en la superficie analizada. Las muestras del acero 316Ti que se trataron en el ensayo a 200 °C, para el crudo B, mostraron una leve capa oscura en algunas áreas. El análisis por EDX no evidencia la presencia de azufre en el caso del crudo B.

4.9.8. Análisis superficial de los cupones de acero 316Ti, expuestos a los crudos A y B, a 250°C. En las muestras del acero 316Ti tratado en el ensayo a 250°C, para el crudo A no se observó depósitos externos en el EDX no se detectó azufre ni óxidos en la superficie. Las muestras del acero 316Ti que se trataron en el ensayo a 250 °C, para el crudo B, mostrarón una leve capa oscura y evidencian la presencia de una capa no uniforme. El análisis por EDX evidencia la presencia de trazas de azufre, como se observa en la figura 34a, 34b.

Figura 34a. Análisis morfológico por SEM-EDX de la capa formada sobre el acero 316 Ti expuesto al crudo B, a 250°C.



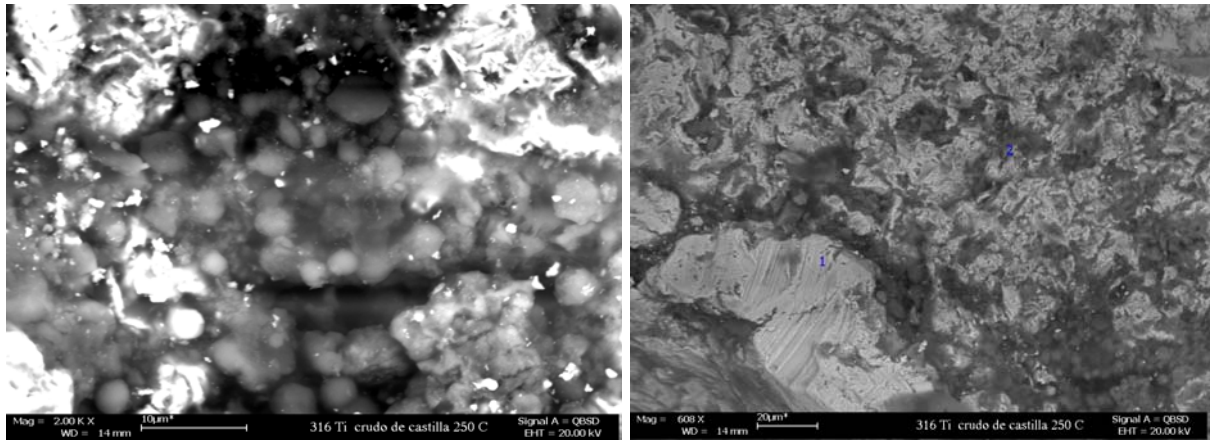
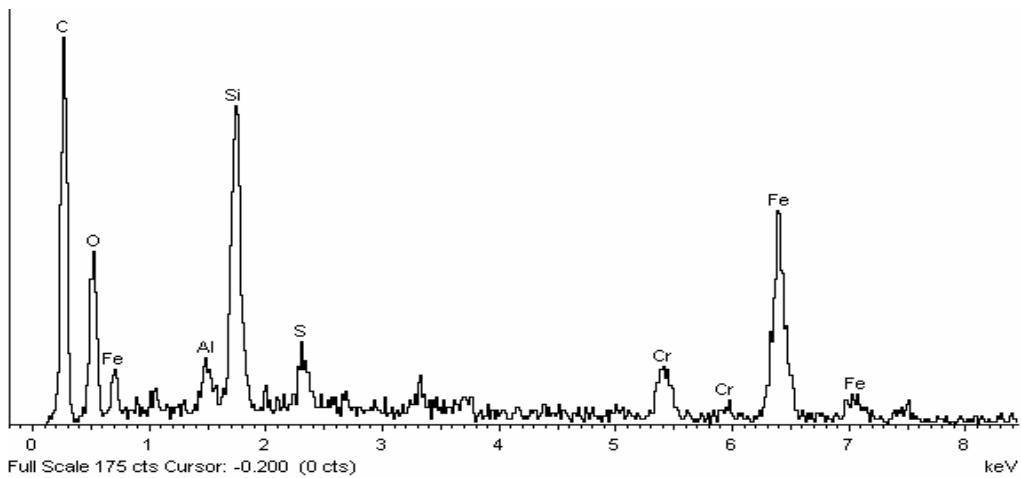


Figura 34b. Análisis químico por EDX de la capa formada sobre el acero 316Ti expuesto al crudo B a 250°C.



Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%	
C K	77.55	0.5714	49.89	2.06	66.76	
O K	30.46	0.4881	22.94	1.93	23.04	
Al K	1.78	0.7398	0.88	0.23	0.53	
Si K	14.24	0.8308	6.30	0.46	3.61	
S K	2.75	0.8806	1.15	0.25	0.58	
Fe K	35.03	0.8152	15.80	1.00	4.55	
Cr K	7.31	0.8865	3.03	0.46	0.94	

4.9.9. Análisis superficial de los cupones de acero 316Ti, expuestos a los crudos A y B, a 300°C. En las muestras de acero 316Ti tratado en el ensayo a 300°C, para el crudo A no se observó evidencia de capa de depósitos externos, el análisis por EDX tampoco evidenció la presencia de azufre ni de oxígeno. Las muestras de acero 316Ti que se trataron en el ensayo a 300°C, para el crudo B mostró una capa delgada no uniforme, como se observa en la figura 35a. El análisis por EDX muestra la presencia de azufre, carbono, oxígeno, y demás elementos, como se observa en la figura 35b y 35c.

Figura 35a. Análisis morfológico por SEM-EDX de la capa formada sobre el 316Ti expuesto al crudo B, a 300°C.

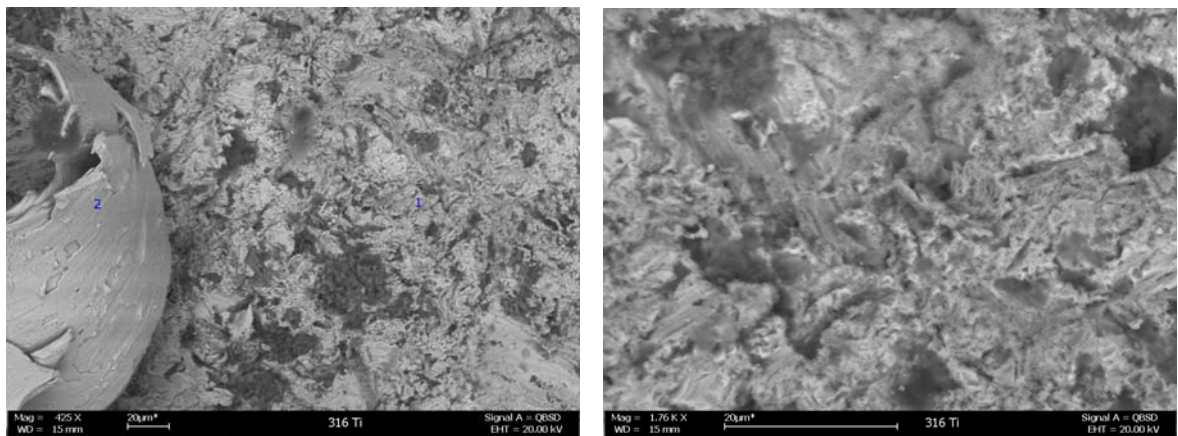


Figura 35b. Análisis morfológico por SEM-EDX de la capa formada sobre el 316Ti expuesto al crudo B, a 300°C.

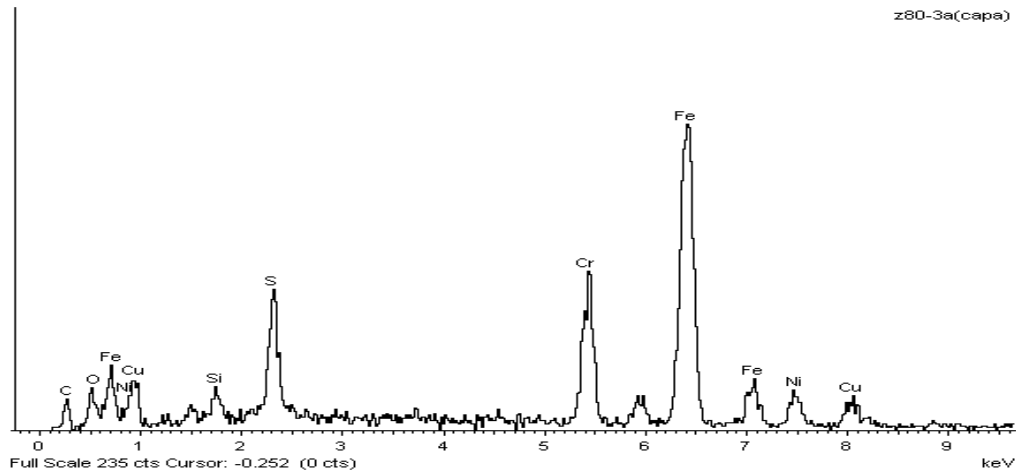


Figura 35c. Análisis morfológico por SEM-EDX de la capa formada sobre el 316Ti expuesto al crudo B, a 300°C.

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Cornn.		Sigma	
C K	6.34	0.3464	12.08	2.20	34.81
O K	6.71	0.9229	4.81	1.07	10.39
Si K	1.22	0.6246	1.29	0.33	1.59
S K	7.28	0.8299	5.80	0.51	6.26
Cr K	21.73	1.0356	13.86	0.79	9.22
Fe K	67.21	0.9316	47.66	1.72	29.52
Ni K	8.57	0.8395	5.30	0.41	2.14
Cu K	2.72	0.8091	1.75	0.36	0.65
Totals			100.00		

DISCUSIÓN

Los resultados observados en los capítulos anteriores, confirman lo descrito en la investigación realizada por Intercorr, en su análisis "predicting crude oil corrosivity", y por Renato Bernardez en su estudio comportamiento de aços inoxidáveis comerciais e inconel na resistência à corrosão naftênica de petróleos nacionais: uma análise fenomenológica'', análisis realizado a crudos pesados de diferentes zonas del mundo, y crudos sintéticos, donde se evaluó los efectos de la velocidad de flujo, interacción de los crudos, composición, temperatura y aleación; estos evaluaron diferentes materiales en atmósferas de crudos pesados con diferente TAN y % de azufre, y en ambientes simulados de ácido nafténico y H₂S, encontrando que los materiales evaluados sufrieron corrosión nafténica y sulfidación, en algunos casos inhibida por la formación de capas de sulfuros en la superficie. Los mecanismos encontrados se observan en la figura 36, en esta se observa que la sulfidación ocurre a temperaturas superiores de 315°C, en interfaz líquido –vapor, sin embargo en los estudios realizados por D.R. Qu. En su trabajo: High temperature naphthenic acid corrosion and sulphidic corrosion of Q235 and 5Cr1/2Mo steels in synthetic refining media. Se determina que hay formación de una capa pseudopasiva a menores temperaturas en un medio sintético que contenía dimetil-sulfuro, inhibiendo la acción de los ácidos nafténicos.


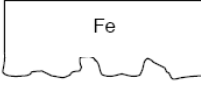
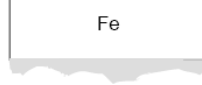
En este análisis se pudo determinar que el material que registró las menores velocidades de corrosión para los dos crudos pesados evaluados, fue el acero 316Ti; obteniéndose que la pérdida de peso estuvo en el rango de bajo para la condición de temperatura evaluado, lo cual se puede observar en los resultados de las pruebas en la tabla 11(basado en la norma NACE RP 775);

Indicando que este acero austenítico con 18% de Cr y enriquecido con titanio, forma una capa pseudo pasiva de cromo en su superficie, haciéndolo resistente a la corrosión por ácidos nafténicos y compuestos de azufre, a las condiciones evaluadas. El análisis superficial del crudo B, evidencia que los depósitos formados en la superficie del cupón contenían trazas de azufre, oxígeno, carbono, indicando una posible inhibición de la corrosión por los ácidos nafténicos y de la sulfidación, por la capa formada sobre la superficie del material. Este tipo de acero, le confiere su resistencia a la corrosión, a la capa de cromo formada en la superficie, la cual es resistente a condiciones de operación como las evaluadas, observándose que el acero inoxidable austenítico 316Ti, posee una alta resistencia a la corrosión por crudos pesados, a las condiciones evaluadas.

Los cupones evaluados de Monel 400 sometidos a un crudo B con menor TAN y mayor porcentaje de azufre que el crudo A, expuesto a las temperaturas de 250 y 300°C, presentó una capa de color oscuro, la cual fue analizada por medio de DRX y EDX evidenciando la presencia de compuestos de azufre, en forma de sulfuros de níquel y de cobre, adheridos a la superficie y con morfología acicular. Este material presentó los depósitos con mayor adherencia y mayor espesor de capa, las capas de sulfuros formadas sobre la superficie del metal, mediante observación al microscopio y por EDX mostraron ser continuas, y homogéneas. Después de limpieza química y análisis posterior de la superficie, se pudo observar que el tipo de corrosión es corrosión uniforme sin presencia de picado, esto se presenta en el rango de temperatura evaluado, para el crudo B, confirmando que la sulfidación fue el efecto predominante sobre la pérdida de masa del monel 400 y que el Cu y el Ni son elementos con tendencia a reaccionar con el azufre .

El 5Cr-1/2Mo es un acero ferrítico, con 5% de Cr, utilizado en unidades de destilación por su resistencia a la corrosión, este material posee buenas características en medios corrosivos, ya tiende a protegerse formando una capa pseudo pasiva de cromo en la superficie, que lo hace resistente a ciertos medios corrosivos, en este estudio para el crudo B, el análisis de la composición química realizada a la superficie de los cupones de 5Cr-1/2Mo, evaluados a 250 y 300°C, en atmósfera de crudo pesado, obtenida por la técnica de EDX, confirma la presencia de Azufre, Oxígeno, Hierro, carbono, además de otros componentes en los depósitos formados sobre la superficie del metal evaluado, indicando una posible interacción entre la corrosión nafténica y la sulfidación; en el análisis por SEM no se observa una capa estable y continua en la superficie del material; el análisis superficial después de limpieza química pudo evidenciar que el tipo de corrosión presente es corrosión uniforme, sin evidencias de picado o erosión, esto es debido a una inhibición por la capa pseudo pasiva de sulfuros formada sobre la superficie del metal.

Figura 36. Mecanismo de corrosión por ácido nafténico y sulfidación

	Fe	Fe	Fe
			
	$Fe + S = FeS$	$Fe \rightarrow 2RCOOH = Fe(RCOO)_2 + H_2$	$FeS \rightarrow 2RCOOH = Fe(RCOO)_2 + H_2$
Corrosión	Sulfidación	Acido nafténico	Combinación
Especie corrosiva	Azufre reactivo (TRS)	Ácido carboxílico (TAN)	TAN & TRS
Mecanismo	Formación repetida y remoción de capa de FeS	Ataque directo en hierro	Competencia entre FeS, crecimiento y disolución por ácido nafténico
Parámetros	Velocidad y turbulencia Temp.: > 315 °C Fase : Líquido/Vapor	Velocidad y turbulencia Temp.: > 210 °C Fase : Líquido	Velocidad y turbulencia Temp.: > 210 °C Fase : Líquido

5. CONCLUSIONES

- Como hecho relevante dentro de esta investigación se resalta que los dos crudos pesados colombianos A y B, evaluados a las condiciones establecidas para las pruebas realizadas en laboratorio en un ambiente simulado, resultaron ser corrosivos para los materiales evaluados. Se observó que la variable de mayor incidencia en la velocidad de corrosión es la temperatura, observándose un aumento en la velocidad de corrosión con el incremento de ésta, debido a la disminución de la viscosidad del crudo, permitiendo eso a su vez una mayor velocidad de difusión de las especies reactivas presentes en el fluido hacia la superficie de los materiales evaluados.
- Para el crudo B con concentración de azufre de 2,5% y TAN de 0.1, en un rango de temperaturas entre 250 y 300 °C, el fenómeno dominante como mecanismo de corrosión fue la sulfidación, hecho que se demuestra con los análisis de SEM, EDX y DRX; este fenómeno se incrementa con la temperatura, debido a un aumento de la energía cinética de las especies presentes en el crudo que difunden hacia la superficie del metal.
- El material que presentó las mayores velocidades de corrosión por pérdida de masa debida a la exposición a ambientes simulados por crudos pesados, fue el Monel 400. Según norma NACE RP 775, este material presentó velocidades de corrosión de bajas a severas, en un rango de temperatura 200 a 300°C; lo que indica que es altamente afectado por la exposición a los dos crudos pesados evaluados; esto se debe a una alta actividad de la capa superficial compuesta de óxidos de níquel y cobre, (la cual es formada sobre la superficie del material al ponerse en contacto con

el oxígeno del ambiente), al reaccionar con los compuestos de azufre contenidos en crudo.

- Para Monel 400 evaluado en atmósfera de crudo pesado B, con concentración de azufre de 2,5%, y TAN de 0.1, el fenómeno dominante fue la sulfidación. Este fenómeno se incrementa con la temperatura y es debido a la reacción de compuestos de azufre, con óxidos de níquel y de cobre provenientes de la aleación Monel 400. Esto se debe a que la capa de sulfuros de níquel y cobre formadas sobre la superficie del material en presencia de los crudos evaluados, es cristalina, y permite la difusión de iones a través de la interfase metal-capas.
- El análisis de composición química obtenida por la técnica EDX realizada a los depósitos formados sobre la superficie de los cupones de 5Cr-1/2Mo, evaluados a 250 y 300 °C, en atmósfera de crudo pesado A y B, confirma la presencia de azufre, oxígeno, hierro, carbono; mostrando una posible interacción entre la corrosión nafténica y la sulfidación, ya que estos elementos se encuentran presentes en los productos de corrosión de este tipo de corrosión y la capa formada presenta discontinuidades, evidenciando una remoción de la misma en algunas zonas, característica típica de la sulfidación acelerada por ácidos nafténicos.
- En este análisis se pudo determinar que el material que registró las menores velocidades de corrosión para los dos crudos pesados evaluados, fue el acero 316Ti; observándose que la pérdida de peso estuvo en el rango de bajo para la condición de temperatura evaluado, lo cual se puede observar en los resultados de las velocidades de corrosión (basado en la norma NACE RP 775); Indicando que este acero austenítico con 18% de Cr y enriquecido con titanio, forma en su superficie, una capa pseudo pasiva de

óxido de cromo, resistente a la corrosión por ácidos nafténicos y compuestos de azufre, a las condiciones evaluadas.

- Los resultados obtenidos de las pruebas realizadas a los materiales evaluados demuestran los beneficios del acero 316Ti y 5Cr-1/2Mo sobre el monel 400, se deben a la capa pseudo pasiva para el 316Ti y el 5Cr-1/2Mo es mas resistente al ataque por ácidos nafténicos y compuestos de azufre, que la del monel 400. esto se debe a la existencia de un sulfuro de cromo adicional sobre la capa pseudo pasiva del 316Ti y 5Cr-1/2Mo, en contraste con el sulfuro de níquel y el sulfuro de cobre formado sobre la superficie del monel 400.
- El tipo de corrosión observada en los cupones expuestos a los crudos A y B fue corrosión uniforme, ya que mediante análisis por microscopio a diferentes aumentos y por medio de SEM, se observó una pérdida de material homogénea y sin procesos erosivos o de picado para todos los cupones evaluados.
- Los resultados descritos en los anteriores capítulos de este trabajo, confirman lo descrito en la investigación realizada por Intercorr, en su análisis "predicting crude oil corrosivity", donde evalúan los efectos de la velocidad de flujo, interacción de los crudos sintéticos, composición, temperatura y aleación, encontrando en estos, la presencia de corrosión nafténica y sulfidación o la interacción entre ambos.
- Se verifico la validez de la hipótesis planteada en la presente investigación.

RECOMENDACIONES

- Los datos obtenidos en laboratorio se deben corroborar con los datos obtenidos en campo para correlacionarlos y comprobar que estos resultados corresponden a lo que sucede realmente en planta.
- Continuar desarrollando investigaciones en el campo de crudos pesados a las diferentes condiciones de operación en campo, en medios sintéticos y reales.
- Es sumamente importante continuar investigando el efecto de los crudos pesados colombianos sobre los diferentes materiales utilizados en refinería, ya que esta primera investigación desarrollada a nivel de laboratorio, para determinar la corrosividad de los crudos pesados, indica que el incremento de la temperatura y % de azufre, podría acelerar el efecto corrosivo de los crudos pesados, pudiendo tener efectos importantes sobre la integridad de los equipos, si no se buscan medidas preventivas necesarias; como podría ser la instalación de facilidades para el monitoreo de la corrosión, en las líneas de transferencia, salidas de los hornos y fondos de torres de las unidades de destilación de la GCB, además de un análisis de la integridad de los equipos y pruebas a nivel de laboratorio que confirmen los efectos de crudos con otras composiciones, ácidos nafténicos y compuestos de azufre, sobre los diferentes materiales y condiciones presentes en la GCB.

BIBLIOGRAFIA

BERTRAND, G. Chaix, J.M. Larpin J.P “Multilayered Corrosion Scales on Metals and Alloys : Experimental Study of the Sulfidation of FeCrAl Alloy and Interpretation as a far from Equilibrium Phenomenon”. Laboretories de recherches sur la activit des solides, facult des sciences Mirande, October 27,1981.

CRAIG, H.L “Naphthenic Acid Corrosion in The Refinery”, CORROSION/95, Paper #333, NACE, 1995.

CHIANG Y. L y Streicher M.A “Effect of Condenser Design on Stress Corrosion Cracking of Stainless Alloys in Boiling Chloride Solutions”, CORROSION/98, NACE, September,1998.

C. LAREDO, Georgina, Carla R. López, Regina E. Álvarez, José L. Cano. Naphthenic acids, total acid number and sulfur content profile characterization in Isthmus and Maya crude oils Instituto Mexicano del Petróleo, Programa de Tratamiento de Crudo Maya, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, Col. San Bartolo Atepehuacan, México, 3 March 2004.

D.R. Qu, Y.G. Zheng, H.M. Jing, Z.M. Yao, W. Ke. High temperature naphthenic acid corrosion and sulphidic corrosion of Q235 and 5Cr1/2Mo steels in synthetic refining media. China; 22 August 2005.

FILIATREULT, R “Common Problems in Refineries and Chemical Plants”, pp.1- 15, Congreso Bucaramanga, Colombia, 1995.

GREGORY, J. Yurek and Kazimierz Przybylski "Oxidation-Sulfidation of an Fe-25Cr-10Al Alloy in H₂-H₂O-I-I₂S Gas Mixtures" H. H. Uhlig Corrosion Laboratory, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA 02139 (U.S.A.) 1986.

HELLE. H.P.E. "CORROSION CONTROL IN CRUDE UNITS". Netherlands. May. 2005.

JOHN, R.C "New Understanding on Corrosion of Alloy in High Temperature Sulfidizing Gases". Shell Global Solutions (us) Houston, Texas A.L. Yung HumberSide Solutions Ltd. Toronto, Ontario Canada.

KANE, R.D y Cayard M.S "A Comprehensive Study on Naphthenic Acid Corrosion", CORROSION/2002, Paper # 02555, NACE, 2002.

KANE, R.D. Predicting crude Oil Corrosivity. Effects of Velocity, Interactions of Crude Oil composition, Temperature and Alloying. Intercorr, Houston Texas, October 6, 1998.

KUNG, S. C. Babcock y Wilcox "Prediction of Corrosion Rate for Alloys Exposed to Reducing/Sulfidizing Combustion Gases" Alliance Research Center 1562 Beeson Street Alliance, OH 4460, paper N°136, Corrosion, 1997.

LAREDO G. C, Lopez C. R, Alvarez R. E, Cano J. L.; "Naphthenic Acids, Total Acid Number and Sulfur Content Profile Characterization in Isthmus and Maya Crude oils", Mexico, March, 2004.

McADAM, G. And YOUNG, D.J "Mechanism of the Simultaneous Sulfidation and Oxidation Fe-Mn alloys" School of Chemical Engineering and Industrial

Chemistry. Aeronautical and maritime Research Laboratory, The University of New South Wales Sydney, Australia.

NISHIMURA R "Stress Corrosion Cracking of Type 430 Ferritic Stainless Steel in Chloride and Sulfate Solutions", CORROSION/92, NACE, November, 1992.

PEÑUELA E. Leomar and Hopkinson B "Naphthenic Acid Corrosion by Venezuelan Crudes", Paper # 502, NACE, 1997.

PIEHL, R.L. "Naphthenic Acid Corrosion in Crude Distillation Units", Materials Performance, pp.37,1988.

QUIROGA, H. Corrosión en Unidades de Crudo-GCB, ICP, Piedecuesta, Abril del 2002.

RAMÍREZ, José. "Fenómenos de Corrosión en plantas de crudo", volumen I, II, III y IV ECOPEtrol-ICP, Piedecuesta, Diciembre de 1997.

REYES, F. A, Reyes V. H, Saucedo D, E. Effect of the Mexican Crude Oil Mixture (Heavy/light) corrosivity in 9%Cr, 12%Cr- 8Mo, 18%Cr-8%Ni, Stainless Steels. Corporación Mexicana de Investigación en Materiales S.A. Mexico.

SERNA, J. A, "Aceros ferríticos " ICP, Piedecuesta, agosto de 1999.

TIMMINS, P.F "Predictive Corrosion and Failure Control in Process Operations", ASM International, pp. 29- 41, 71, 76, 99- 112, 127, 247, USA, 1996.

TRISTANCHO, J. Evaluación de la Corrosión en Caliente de Aleaciones, en un Electrolito de 80% V_2O_5 – 20% Na_2SO_4 entre 550°C Y 750°C por Medio de Métodos Electroquímicos, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga; 2004.

WONG-MORENO, D. and Martinez, L. "Understanding the corrosion behavior of 35NiCr alloy using X-ray Microanalysis", accepted to be published in Latin American Journal of Metallurgy and Materials, vol 21, no. 2.

WONG-MORENO, D. "High Temperature Corrosion Mechanisms by Combustion Products of Heavy High Sulphur Fuel Oils" An Extension of the Wilson Model", Proc. CORROSION'2002, Paper 02374, (Mexico, 2002)

WILSON, J.R. "Understanding and Preventing Fuel Ash Corrosion", Proc. CORROSION'76, Paper 12, (Houston, TX, NACE International, 1976).

YEPEZ O; "Influence of Different Sulfur compounds on Corrosion due to Naphthenic acid ", Department of Chemistry, Memorial University of Newfoundland, Prince Philip Drive, St John's, Nfld, Canada A1B 3X7, October 2003.