

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS DEL
ACERO ASTM A335 P9 EN AMBIENTES QUE SIMULAN LAS FRACCIONES
DE DESTILACIÓN DE CRUDOS PESADOS**

EDDY RUIDIAZ MUÑOZ
Ingeniero Químico



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA
2010**

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS DEL
ACERO ASTM A335 P9 EN AMBIENTES QUE SIMULAN LAS FRACCIONES
DE DESTILACIÓN DE CRUDOS PESADOS**

EDDY RUIDIAZ MUÑOZ

Ingeniero Químico

**Tesis de grado, como requisito para optar el título de Magister en
Ingeniería Química**

Director

Ph. D DIONISIO A. LAVERDE CATAÑO

Director - ICP

Ph. D HAYDÉE QUIROGA BECERRA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2010

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mis más sinceros agradecimientos al Grupo de Investigaciones en Corrosión, GIC y al Instituto Colombiano del Petróleo, ICP, por toda la colaboración, paciencia, seguimiento, orientación y construcción de esta investigación.

A mis directores Dr. Dionisio Laverde Cataño y Dra. Haydée Quiroga Becerra por su constante participación, orientación y absoluta confianza en el desarrollo de la actividad investigativa.

A los profesores, Dr. Darío Yesid Peña Ballesteros y M Sc. Custodio Vásquez por su apoyo, amistad e incondicionalidad en el trabajo de laboratorio y orientación dentro del convenio 006 UIS-ICP y Grupo de Investigaciones en Corrosión, GIC.

A la lealtad y admiración de los amigos de mil batallas: Ana Yibe, Juan pablo, Paola Chaparro, Carlos Mejía, Marcela Gelves, Laura Quiroz, Oscar Rey, Karina Anaya, Dalgy Aldana y muchos otros que de una u otra forma contribuyeron en la realización de esta tesis.

Al Ingeniero Orlando Acuña de Industrias Electromecánicas ACUÑA LDTA, por su constante participación, colaboración y elaboración del material de trabajo, junto a los aportes generados durante el curso de esta investigación.

DEDICATORIA

Esta dedicatoria está dirigida a las personas más importantes en mi vida, mis padres, Álvaro Ruidiaz Álvarez y Blanca Ruth Muñoz Céspedes (Q.E.P.D.) quienes han estado en cuerpo y espíritu en cada momento glorioso y difícil durante la realización de esta investigación.

A mis hermanos Jenny, Jizzeth, Alexander y sobrinos, Juan Manuel y Valeria por su confianza y apoyo en cada momento de mi vida, me llena saber que los tengo a mi lado.

Ana Yibe Barragán Cárdenas, quien ha sido constante e incondicional en cada momento de mi vida. Su amor, apoyo y compañía fueron la base de mi fortaleza durante todo este tiempo.

CONTENIDO

INTRODUCCION	1
1. MARCO TEÓRICO	5
1.1 ASPECTOS GENERALES DE LA CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS.....	5
1.1.1 Química de los ácidos nafténicos	5
1.1.2 Factores operacionales y composicionales que contribuyen en la corrosión por ácidos nafténicos.	6
1.1.2.1 Efectos producidos por la velocidad de flujo en sistemas expuestos a crudos con alto azufre y TAN.....	6
1.1.2.2 Variación de la velocidad de corrosión por efecto de la temperatura.....	7
1.1.2.3 Efecto de la aleación expuesta a crudos altamente corrosivos.....	8
1.1.2.4 Efecto del tiempo de exposición en la velocidad de corrosión	8
1.1.2.5 Número total de ácido (TAN).	9
1.1.3 Mecanismo de corrosión por ácidos nafténicos	10
1.2 ASPECTOS GENERALES DE LA CORROSIÓN POR COMPUESTOS DE AZUFRE	12
1.2.1 Estabilidad térmica y evolución de compuestos de azufre.....	13
1.3 FENÓMENO DE CORROSIÓN POR SULFIDACIÓN	14
1.3.1 Factores que afectan la sulfidación.....	14
1.3.2 Sinergia entre la sulfidación y corrosión por ácidos nafténicos.....	15
1.4 TÉCNICAS PARA LA EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN EN CRUDOS PESADOS	15
1.4.1 Pérdida de peso	16
1.4.1.1 Probetas planas	17
1.4.1.2 Probetas cilíndricas.....	17
2. OBJETIVOS DEL PROYECTO.....	18
2.1 OBJETIVO GENERAL	18

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
3. METODOLOGIA DE LA INVESTIGACIÓN.....	19
3.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	19
3.2 RECOLECCIÓN DE INFORMACIÓN TÉCNICA.....	20
3.3 ADECUACIÓN DE EQUIPOS.....	20
3.3.1 Equipo de destilación simple.....	20
3.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE DESTILACIÓN.....	21
3.4.1 Evolución de compuestos de azufre.	22
3.4.2 Evolución de ácidos nafténicos.....	22
3.4.3 Análisis de Barrido Diferencial.	22
3.5 PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS Y CARACTERIZACIÓN DEL ACERO ASTM A335 P9	24
3.6 REALIZACIÓN DE LAS PRUEBAS PRELIMINARES EN EL LABORATORIO.....	25
3.7 PRUEBAS DE ESTANDARIZACIÓN DE CILINDRO ROTATORIO.....	25
3.8 DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....	26
3.9 PRUEBAS DE CORROSIÓN A DIFERENTES VELOCIDADES DE ROTACIÓN.....	27
4. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	29
4.1 OBTENCIÓN DE LOS PARAMETROS HIDRODINÁMICOS DEL SISTEMA DEL CILINDRO ROTATORIO Y REGIMENES DESARROLLADOS	29
4.2 EVOLUCIÓN DE COMPUESTOS DE AZUFRE Y ÁCIDOS NAFTÉNICOS	33
4.2.1 Conversión de tioles a H ₂ S	35
4.2.2 Conversión de sulfuros y disulfuros a H ₂ S y tioles.....	36
4.2.2.1 Sulfuros (R-S-R)	36
4.2.2.2 Disulfuros (R-S-S-R)	36
4.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS FRACCIONES CORROSIVAS MEDIANTE ANÁLISIS DE BARRIDO DIFERENCIAL, DSC	38
4.3.1 Análisis de barrido diferencial de la nafta de los crudos A y B.....	39
4.3.2 Análisis de barrido diferencial del queroseno de los crudos A y B.....	41

4.3.3	Análisis de barrido diferencial del ACPM liviano de los crudos A y B	44
4.3.4	Análisis de barrido diferencial del ACPM pesado de los crudos A y B.....	46
4.4	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN LAS PRUEBAS DE CORROSIÓN DEL ACERO ASTM A335 P9 EN EL SISTEMA DEL CILINDRO ROTATORIO EXPUESTO A DESTILADOS DE LOS CRUDOS A Y B	48
4.4.1	Efecto de la variación de la velocidad de flujo sobre la velocidad de corrosión	48
4.4.2	Efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión para el acero ASTM A335 P9 expuesto a destilados provenientes de los crudos A y B	58
4.4.3	Variaciones de la velocidad de corrosión con respecto al régimen de flujo desarrollado en el sistema del cilindro rotatorio evaluado a dos temperaturas.....	61
4.4.4	Morfología de las probetas expuesta a destilados provenientes de los crudos A y B evaluados a dos temperaturas	64
5.	CORRELACIÓN MATEMÁTICA	69
6.	PROPUESTA DE MECANISMO SE CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS Y COMPUESTOS DE AZUFRE.....	71
	CONCLUSIONES	74
	RECOMENDACIONES.....	76
	BIBLIOGRAFIA.....	77
	ANEXOS.....	80

LISTAS DE TABLAS

Tabla 1. Esquema de destilados obtenidos en las destilaciones simuladas en laboratorio.....	21
Tabla 2. Diseño de experimentos a altas velocidades de flujo para evaluar la corrosión de los crudos A y B	26
Tabla 3. Diseño de experimentos a bajas velocidades de flujo para evaluar la corrosión de los crudos A y B	27
Tabla 4. Condiciones reproducidas en el autoclave usando el sistema de cilindro rotatorio a una temperatura de 250 °C	28
Tabla 5. Condiciones reproducidas en el autoclave usando el sistema de cilindro rotatorio a una temperatura de 300 °C	28
Tabla 6. Parámetros usados en la sistema del cilindro rotatorio.....	29
Tabla 7. Datos para el cálculo de la hidrodinámica del cilindro rotatorio a 250°C.....	30
Tabla 8. Datos para el cálculo de la hidrodinámica del cilindro rotatorio a 300°C.....	30
Tabla 9. Distribución de la energía de enlace para los compuestos que intervienen en la descomposición y evolución de compuestos de azufre	37

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Regiones críticas de daño en las unidades de destilación. [22]	2
Figura 2. Estructura más comunes en los ácidos nafténicos. [3]	5
Figura 3. Equipo de laboratorio para pruebas de corrosividad de materiales en ambientes controlados; ubicación, Sede UIS - Guatiguara.....	16
Figura 4. Equipo de destilación a nivel de laboratorio. Ubicado en el Instituto Colombiano del Petróleo.....	21
Figura 5. Equipo de barrido diferencial para el reconocimiento de los compuestos activos sobre la superficie	23
Figura 6. Diseño de la probeta cilíndrica a partir de un tramo de tubería.....	24
Figura 7. Distribución de régimen en el sistema de cilindro rotatorio	31
Figura 8. Variación de la velocidad de giro con el régimen de flujo	32
Figura 9. Variación de la velocidad de corrosión del acero AISI-SAE 1020 expuesto a crudo de A	33
Figura 10. Evolución de compuestos de azufre para el Crudo A y B	34
Figura 11. Distribución de ácidos nafténicos en las fracciones de destilación para los Crudos A y B	38
Figura 12. Térmograma de la fracción I del crudo A	40
Figura 13. Térmograma de la fracción I del crudo B	41
Figura 14. Térmograma de la fracción II del crudo de A	43
Figura 15. Térmograma de la fracción II del crudo de B	43
Figura 16. Térmograma de la fracción III del crudo de A	45
Figura 17. Térmograma de la fracción III del crudo de B	45
Figura 18. Térmograma de la fracción IV del crudo de A.....	47
Figura 19. Térmograma de la fracción IV del crudo de B.....	48
Figura 20. Cinética de corrosión para el acero 9Cr1Mo expuesto a destilados del crudo A, 3000rpm, TAN=1.631, %S=1.063 a 300°C, TAN=0.1, %S=0.257a 250°C.....	51

Figura 21. Cinética de corrosión para el acero 9Cr1Mo expuesto a destilados del crudo A, 1000rpm, TAN=1.631, %S=1.063 a 300°C, TAN=0.1, %S=0.257a 250°C.....	51
Figura 22. Cinética de corrosión para el acero 9Cr1Mo expuesto a destilados del crudo A, 500rpm, TAN=1.631, %S=1.063 a 300°C, TAN=0.1, %S=0.257a 250°C.....	52
Figura 23. Cinética de corrosión para el acero 9Cr1Mo expuesto a destilados del crudo A, 250rpm, TAN=1.631, %S=1.063 a 300°C, TAN=0.1, %S=0.257a 250°C.....	52
Figura 24. Cinética de corrosión para el acero 9Cr1Mo expuesto a destilados del crudo B, 3000rpm, TAN=6.699, %S=0.95 a 300°C, TAN=1.336, %S=0.517 a 250°C.....	55
Figura 25. Cinética de corrosión para el acero 9Cr1Mo expuesto a destilados del crudo B, 1000rpm, TAN=6.699, %S=0.95 a 300°C, TAN=1.336, %S=0.517 a 250°C.....	56
Figura 26. Cinética de corrosión para el acero 9Cr1Mo expuesto a destilados del crudo B, 500rpm, TAN=6.699, %S=0.95 a 300°C, TAN=1.336, %S=0.517 a 250°C.....	56
Figura 27. Cinética de corrosión para el acero 9Cr1Mo expuesto a destilado del crudo B, 250rpm, TAN=6.699, %S=0.95 a 300°C, TAN=1.336, %S=0.517 a 250°C.....	57
Figura 28. Variación de la velocidad de corrosión para el acero 9Cr1Mo expuesto a destilados del crudo A, TAN=0.1, %S=0.257a 250°C.....	58
Figura 29. Variación de la velocidad de corrosión para el acero 9Cr1Mo expuesto a destilados del crudo A, TAN=1.631, %S=1.063 a 300°C.....	59
Figura 30. Variación de la velocidad de corrosión para el acero 9Cr1Mo expuesto a destilados del crudo B, TAN=1.336, %S=0.517 a 250°C.....	60
Figura 31. Variación de la velocidad de corrosión para el acero 9Cr1Mo expuesto a destilados del crudo B, TAN=6.699, %S=0.95 a 300°C.....	61

Figura 32. Variación de la velocidad de corrosión con respecto a la velocidad de flujo simulada en el sistema del cilindro rotatorio para el acero 9Cr1Mo expuestos a destilados provenientes del crudo A, a 250°C	62
Figura 33. Variación de la velocidad de corrosión con respecto a la velocidad de flujo simulada en el sistema del cilindro rotatorio para el acero 9Cr1Mo expuestos a destilados provenientes del crudo A, a 300°C	62
Figura 34. Variación de la velocidad de corrosión con respecto a la velocidad de flujo simulada en el sistema del cilindro rotatorio para el acero 9Cr1Mo expuestos a destilados provenientes del crudo B, a 300°C	63
Figura 35. Variación de la velocidad de corrosión con respecto a la velocidad de flujo simulada en el sistema del cilindro rotatorio para el acero 9Cr1Mo expuestos a destilados provenientes del crudo B, a 250°C	64
Figura 36. Micrografías de las probetas expuestas a destilados provenientes del crudo B, A probeta con devastado a lija 600 sin exposición, B y C probetas expuestas a destilado obtenido a 300°C y evaluado a 3000 y 1000 rpm respectivamente, todas las probetas están a 1500X de aumento.....	65
Figura 37. Micrografías de las probetas expuestas a destilados provenientes del crudo B, A probeta con devastado a lija 600 sin exposición, B y C probetas expuestas a destilado obtenido a 250°C y evaluado a 500 y 250 rpm respectivamente, todas las probetas están a 1500X de aumento.....	66
Figura 38. Micrografías de las probetas expuestas a destilados provenientes del crudo A, A probeta con devastado a lija 600 sin exposición, B y C probetas expuestas a destilado obtenido a 300°C y evaluado a 3000 y 1000 rpm respectivamente, todas las probetas están a 1500X de aumento.....	67
Figura 39. Micrografías de las probetas expuestas a destilados provenientes del crudo A, A probeta con devastado a lija 600 sin exposición, B y C probetas expuestas a destilado obtenido a 250°C y evaluado a 500 y 250 rpm respectivamente, todas las probetas están a 1500X de aumento.....	68
Figura 41. Superficie de respuesta estimada para el modelo de predicción de corrosión del crudo A, a régimen laminar	80

Figura 42. Variación de las interacciones de las variables para el modelo de predicción de corrosión del crudo A, a régimen laminar	81
Figura 43. Estimación de los efectos de las variables para el modelo de predicción de corrosión del crudo A, a régimen laminar	81
Figura 44. Superficie de respuesta estimada para el modelo de predicción de corrosión del crudo A, a régimen turbulento	82
Figura 45. Variación de las interacciones de las variables para el modelo de predicción de corrosión del crudo A, a régimen turbulento	82
Figura 46. Estimación de los efectos de las variables para el modelo de predicción de corrosión del crudo A, a régimen turbulento	83
Figura 47. Superficie de respuesta estimada para el modelo de predicción de corrosión del crudo B, a régimen laminar	83
Figura 48. Variación de las interacciones de las variables para el modelo de predicción de corrosión del crudo B, a régimen laminar	84
Figura 49. Estimación de los efectos de las variables para el modelo de predicción de corrosión del crudo B, a régimen laminar	84
Figura 50. Superficie de respuesta estimada para el modelo de predicción de corrosión del crudo B, a régimen turbulento	85
Figura 51. Variación de las interacciones de las variables para el modelo de predicción de corrosión del crudo B, a régimen turbulento	85
Figura 52. Estimación de los efectos de las variables para el modelo de predicción de corrosión del crudo B, a régimen turbulento	86

RESUMEN

TITULO: EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS DEL ACERO ASTM A335 P9 EN AMBIENTES QUE SIMULAN LAS FRACCIONES DE DESTILACIÓN DE CRUDOS PESADOS *

AUTOR: EDDY RUIDIAZ MUÑOZ **

PALABRAS CLAVES: Corrosión, ácidos nafténicos, calorímetro diferencial, crudos pesados, H₂S, cilindro rotatorio.

RESUMEN:

En esta investigación se analizó el efecto de la velocidad de corrosión del acero ASTM A335 P9 expuesto a destilados provenientes de dos crudos pesados colombianos, teniendo en cuenta la variable hidrodinámica fueron evaluados en un sistema de cilindro rotatorio evaluado a dos temperaturas en donde el daño es más crítico. Se realizaron destilaciones simuladas para analizar la distribución de los compuestos de azufre y ácidos nafténicos en cada crudo y sus fracciones, cuyas características permiten analizar los efectos de la carga sobre el procesamiento de éstos en las refinerías. Además se realizó a cada fracción obtenida análisis de calorimetría de barrido diferencial, DSC, para identificar sobre una matriz activa, las reacciones que ocurren a determinadas temperaturas considerando la composición de las fracciones analizadas. Por último, se plantean modelos de predicción de corrosión para las condiciones de hidrodinámica estudiadas teniendo en cuenta las variables operacionales en planta simuladas en el sistema de evaluación del cilindro rotatorio y propiedades de los hidrocarburos. Los resultados obtenidos muestran que la tendencia hacia la formación de capas sobre la superficie son dependientes de la composición del hidrocarburo, temperatura y velocidad de flujo simulado, mostrando alta formación, persistencia y adherencia a velocidades altas, previstas en el procesamiento de estos crudos y mezclas de ellos. Además, se pudo concluir que en algunos casos estos depósitos son inhibidores de la corrosión causada por los ácidos nafténicos.

* Tesis de Postgrado

** Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería Físicoquímicas. Director Ph D Dionisio Laverde Cataño

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF CORROSION BY NAPHTHENICS ACIDS OF STEEL ASTM A335 P9 IN ENVIRONMENTS THAT SIMULATE FRACTIONS FROM HEAVY CRUDE OIL³

AUTHOR: EDDY RUIDIAZ MUÑOZ⁴

KEYWORDS: Corrosion, naphthenic acid, heavy oil, cylinder rotator, differential calorimeter scanning.

ABSTRACT:

In this research examined the effect of the corrosion rate of steel exposed to ASTM A335 P9 distillates from two Colombian heavy oils, taking into account the variable hydrodynamics was tested in a rotating cylinder system evaluated at two temperatures where the damage is more critical. Simulated distillations were performed to analyze the distribution of sulfur compounds and naphthenic acids used in each oils and its fraction, whose characteristics allow analyzing the effects of load on the processing of these refineries. We also carried out on each fraction obtained by Differential Calorimetric Scanning, DSC, and analysis to identify on an active matrix, the reactions that occur at certain temperatures considering the composition of the fractions analyzed. Finally, prediction models corrosion were developed for the hydrodynamic condition studied taking into count operational variables in plant reproduced in cylinder rotary system and properties of hydrocarbons. The results showed that there were a trend towards the formation of layers on the surface which was dependent on the hydrocarbon composition, temperature and flow rate simulated, showing high formation, persistence and adherence to high speeds, provided in the processing of these crudes and mixtures of them. Furthermore, it was concluded that in some cases these deposits are inhibitors of the corrosion caused by naphthenic acids.

* Graduate Thesis

** Industrial University of Santander. School of Chemical Engineering, Faculty of Physical Chemistry. Director Ph D Dionisio Laverde Cataño

INTRODUCCION

La corrosión en la industria del petróleo debido al procesamiento de crudos pesados es uno de los retos que afrontará Colombia para las próximas décadas, ya que el agotamiento de las reservas de hidrocarburos livianos ha ido disminuyendo en forma progresiva. Como consecuencia se han creado programas exploratorios para aumentar la producción de hidrocarburos no convencionales (crudos pesados), creando la necesidad de realizar investigación relacionada con los efectos producidos en la integridad de los equipos por la introducción de nuevas cargas al proceso de refinación.

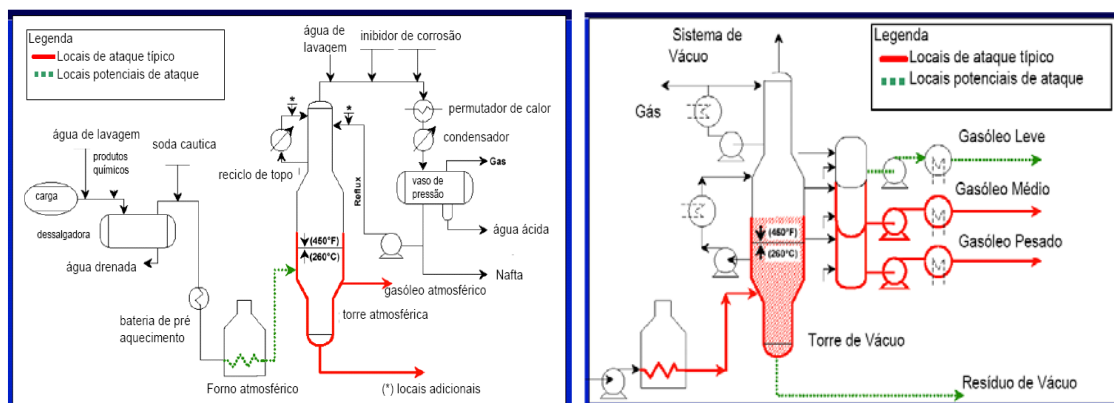
Uno de los aspectos más importantes a la hora de hablar de crudos pesados radica en la composición de sustancias contaminantes y corrosivas, por tal razón es preciso entender los sistemas complejos que forman con procesos de mezclado. Aun cuando se ha incrementado la producción de estos campos, los crudos pesados enfrentan problemas en toda la cadena del valor; producción, transporte, almacenamiento y refinación. Debido a su viscosidad elevada (mayores a 100.000 cp.), alto contenido de: azufre (>1%), ácidos nafténicos, metales pesados, BSW (*agua y sedimentos de fondo*) y asfáltenos, generando nuevos retos en la industria.

Los ácidos nafténicos y compuestos de azufre constituyen dos de las especies contaminantes y corrosivas en los crudos pesados. El alto grado de ataque que producen en forma individual y combinada sobre los materiales usados en las unidades de proceso provoca la disminución en la vida residual de los equipos, costos en mantenimiento y cambios por materiales más resistentes, causando costos elevados en el procesamiento de hidrocarburos pesados y mezclas asociadas. Por lo tanto es importante identificar sus características activas y

evolución cuando son sometidos a procesos de transferencia de calor y fraccionamiento.

La corrosión por ácidos nafténicos comienza cuando el crudo alcanza una temperatura entre los 200°C y los 400°C. Estas temperaturas se alcanzan entre hornos atmosféricos y líneas de transferencia de la salida de la torre de destilación al vacío, Figura 1 [19, 20, 22]. Como resultado de este proceso, los ácidos reaccionan sobre la superficie de los materiales, produciendo naftenato de hierro y en consecuencia se producen una serie de reacciones en las que intervienen compuestos activos (ácidos nafténicos y compuestos de azufre) sobre los materiales. Estas reacciones son aun de naturaleza desconocida, incluso su influencia y capacidad como aceleradores o pasivadores, tal como es el caso de los compuestos de azufre, al cual se le ha atribuido un comportamiento inhibitor a altas concentraciones.

Figura 1. Regiones críticas de daño en las unidades de destilación. [22]



Una estrategia ampliamente utilizada por los refinadores para mejorar las propiedades de la carga, es mezclar los crudos pesados con otros de menor viscosidad y contaminantes antes de ingresar a las refinerías, obteniendo un hidrocarburo con mejores características para procesos de refinación. Aun cuando este procedimiento es sencillo y conveniente, estas mezclas de crudos aun son

portadoras de sustancias (azufre y ácidos nafténicos) que continúan afectando en menor escala la integridad en los equipos estáticos y unidades adyacentes, disminuyendo su vida residual.

Muchos investigadores han estudiado las variables operacionales e inherentes a los crudos cargados en las unidades de refinación (velocidad de flujo, temperatura, concentración de azufre, número total de acidez (TAN) y aleación [2,3]), con el objetivo de determinar la influencia en el fenómeno de corrosión y la evaluación de los nuevos materiales y aleaciones especiales utilizadas en estos equipos de refinación.

Como resultado de estos esfuerzos, se han propuesto modelos con el objeto de predecir la corrosión por ácidos nafténicos, al igual que su asociación con la naturaleza del crudo y variables operacionales. Sin embargo, los esfuerzos en el desarrollo de modelos que tengan en cuenta los fenómenos de formación de capas, fracciones ácidas y la influencia de los compuestos de azufre sobre la corrosión de los aceros utilizados en estas secciones son escasos y con mucha incertidumbre en la reproducción y predicción del fenómeno de corrosión.

Hoy en día se han desarrollado nuevas herramientas y técnicas para la evaluación de la corrosividad de los crudos Colombianos, en este trabajo se incursiona en la técnica de análisis calorimétrico diferencial (DSC) con el fin de identificar las reacciones que ocurren a determinadas temperaturas para encontrar las distribuciones de los picos característicos de reacciones que ocurren entre los ácidos y la fase activa en la superficie del acero que será estudiado.

En Colombia la refinación de hidrocarburos pesados resulta ser un nuevo reto industrial, ya que en los procesos se encuentran materiales preseleccionados, aptos para cargas livianas y bajas concentraciones de agentes corrosivos. No obstante, con la introducción de crudos pesados, es necesario tener en cuenta la

resistencia a la corrosión de los materiales que hacen parte de los complejos de refinación en la actualidad.

Teniendo en cuenta los amplios avances en materia de corrosión en el mundo y la competitividad del sector energético, resulta de gran interés el desarrollo de herramientas que permitan evaluar y predecir el mecanismo de corrosión y la interacción que presentan los compuestos de azufre sobre los materiales que hacen parte de los equipos de procesamiento de crudos.

Esta investigación propuso estudiar los efectos de las variables operacionales y composición de dos crudos pesados colombianos sobre el deterioro de un material que constituye la sección sometida a alta temperatura en el proceso de refinación primaria del petróleo. Para la evaluación de la corrosión se planteó una serie de destilaciones simuladas de dos crudos pesados, que poseen, A, altas concentraciones de compuestos de azufre y, B, altos contenidos de ácidos nafténicos. Se realizó el fraccionamiento a diferentes temperaturas, tomando los cortes más críticos según los resultados de la caracterización. La evaluación de la corrosión se hizo mediante la técnica de gravimetría, usando un arreglo de autoclave con cilindro rotatorio para la instalación de los cupones y la evaluación de formación de capas en la superficie del acero.

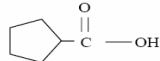
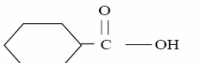
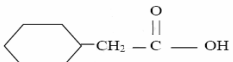
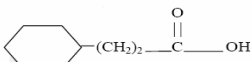

1. MARCO TEÓRICO

1.1 ASPECTOS GENERALES DE LA CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS

Para el estudio del mecanismo de corrosión por ácidos nafténicos es indispensable conocer un poco su naturaleza dentro de la amplia gama de compuestos que hacen parte de los hidrocarburos, en especial de los pesados.

1.1.1 Química de los ácidos nafténicos. Los ácidos nafténicos son ácidos carboxílicos monobásicos, que incluyen ácidos alifáticos, aromáticos y cíclicos. Varios autores han identificado más de 1500 clases de estos compuestos, clasificándolos de acuerdo a su estructura química (principal característica), Figura 2 [3]. Logrando así Asociarlos a hidrocarburos, principalmente en los pesados.

Figura 2. Estructura más comunes en los ácidos nafténicos. [3]

chemical name	chemical structure	Carbon number	MW	Abbreviation
Cyclopentane carboxylic acid		6	114	CPCA
Cyclohexane carboxylic acid		7	128	CHCA
Cyclohexane acetic acid		8	142	CHAA
Cyclohexane propionic acid		9	156	CHPA
Cyclohexane butyric acid		10	170	CHBA

La descomposición de los ácidos nafténicos se da cuando alcanzan una temperatura en promedio de 400°C, formando otros compuestos tales como: ácidos fórmico, acético, propiónico y butírico, en fase líquida. Además, el

rompimiento de estas moléculas forma CO_2 gaseoso, creando problemas ulteriores en el procesamiento y tratamiento de los destilados.

1.1.2 Factores operacionales y composicionales que contribuyen en la corrosión por ácidos nafténicos. Muchos autores [3, 5, 8, 9, 10, 15], han estudiado las variables que más influyen en el fenómeno de corrosión, con el propósito de entender cuál es la contribución de cada una en el desgaste de materiales expuestos a estas sustancias, las cuales se han clasificado como operacionales e inherentes a la naturaleza del crudo (composicionales).

1.1.2.1 Efectos producidos por la velocidad de flujo en sistemas expuestos a crudos con alto azufre y TAN. Uno de los factores más importantes sobre el fenómeno de corrosión por ácidos nafténicos y compuestos de azufre, es la velocidad de fluido, ya que tiene relación con la formación, persistencia y posterior disolución de las películas formadas sobre la superficie metálica. Comúnmente este tipo de recubrimiento produce un desgaste inicial, posteriormente son formados y tratados como productos de corrosión.

Wu et al. [6] Comprobaron la influencia del régimen de flujo y la contribución en la formación de capas de sulfuros de hierro usando la técnica de impacto por chorro, reproduciendo esfuerzos de corte y regímenes turbulentos sobre un material expuesto a un fluido de trabajo, en esta investigación se analizó el efecto y variación de los esfuerzos de corte sobre la pared de una probeta con respecto a la distancia entre la boquilla y el cupón expuesto, con la generación de líneas de flujo y su seguimiento lograron establecer relaciones adimensionales con el objetivo de determinar las velocidades de corrosión-erosión en mezclas de crudos con altas concentraciones de agentes corrosivos.

La corrosión por ácidos nafténicos es más severa en los sitios de velocidades de flujo altas o donde ocurren cambios bruscos de dirección del fluido, por ejemplo; codos, té, y elementos rotativos de las bombas. La vaporización es otro

fenómeno que se debe tener en cuenta, ya que sobre las líneas de transferencia se evaporan las fracciones livianas, produciendo que el fluido sea golpeado sobre las paredes, generando turbulencia y afectando el material, este fenómeno se convierte crítico cuando la corriente contiene agua, incrementando la velocidad de corrosión el flujo multifásico.

1.1.2.2 Variación de la velocidad de corrosión por efecto de la temperatura.

Los efectos que tiene la temperatura sobre el fenómeno de corrosión por ácidos nafténicos han sido ampliamente estudiados, ya que es la variable operacional más representativa en el procesamiento de crudos y en donde el rango de operación de las unidades oscila entre los 220 y 340 °C, intervalo en el cual los ácidos nafténicos y los compuestos de azufre son altamente activos sobre las superficies de los materiales expuestos [3, 15, 16, 17, 25].

Con el aumento de la temperatura algunas zonas serán más afectadas que otras, por lo tanto es importante tener en cuenta la distribución de estos compuestos sobre los destilados y los equipos sometidos a estas condiciones. Como consecuencia el fenómeno de corrosión (aumento o disminución en la velocidad de corrosión y formación de productos superficiales) será función del potencial de evaporación y descomposición térmica de las fracciones de ácidos nafténicos y compuestos de azufre presentes en el hidrocarburo.

Existe una relación para algunos aceros (acero al carbono y AISI 410) para la velocidad de corrosión en función del recíproco de la temperatura, la tendencia y comportamiento lineal obedece a la ley de Arrhenius por encima de los 288°C, lo cual sugiere la presencia de un control por quimioadsorción [14]. Estos resultados demuestran que es importante entender cuáles son los efectos que tiene sobre el material la activación de compuestos corrosivos sobre la superficie metálica expuesta.

1.1.2.3 Efecto de la aleación expuesta a crudos altamente corrosivos. Muchas son los estudios realizados acerca de la evaluación y comportamiento de los materiales usados en complejos de refinación, sin embargo cada día las condiciones son más agresivas y se deben recurrir a nuevos materiales con nuevas propiedades y características, que sean más resistentes a fenómenos de corrosión y tensiones mecánicas del medio.

Normalmente, el material más usado en el procesamiento de hidrocarburos es el acero al carbono. Sin embargo, por su sensibilidad a especies inherentes a los hidrocarburos cargados a las refinerías deben ser replanteados y modificados en la metalurgia existente [1, 2, 6, 7, 8, 10]. Por esta razón se han ido reemplazando por aleaciones con altos contenidos de cromo y en muchas ocasiones aleaciones compuestas por molibdeno, níquel y titanio, generando costos elevados en cambios de líneas de procesos, equipos rotativos y estáticos. Por tanto, el uso de estos materiales está sujeto a la aplicación específica.

Los aceros compuestos por estos elementos presentan alta resistencia a fenómenos de corrosión, tal es el caso de la aleación ASTM A335 P9, conocida comercialmente como 9Cr1Mo, usada normalmente en secciones expuestas a altas temperaturas debido a que mantiene sus propiedades mecánicas y resistencia al ataque producido por los compuestos de azufre, ya que su contenido de cromo contribuye a la formación de cromita en su superficie, facilitando la resistencia a la sulfidación. Sin embargo, con la presencia de altas concentraciones de ácidos nafténicos, su sensibilidad aumenta, produciendo altas velocidades de corrosión.

1.1.2.4 Efecto del tiempo de exposición en la velocidad de corrosión. Según la norma ASTM G31-72, la cual contempla el protocolo para la evaluación de materiales expuestos a crudos y/o destilados, los tiempos de exposición de materiales a evaluar su resistencia a la corrosión, deben ser prolongados,

normalmente varían entre 24, 48, 72 y 96 horas. Sin embargo, estos tiempos producen velocidades de corrosión bajas, sin tener en cuenta factores tales como el agotamiento, degradación de compuestos corrosivos y la cinética de degradación del material en las primeras horas de exposición, lo cual es importante para considerar fenómenos superficiales de formación, persistencia y disolución química de depósitos sobre las paredes metálicas de los materiales evaluados.

Con el uso del sistema de cilindro rotatorio, la geometría de la probeta permite una reproducción bastante acertada de los esfuerzos de corte entre la pared de la tubería y la superficie de la probeta usada, favoreciendo que las especies corrosivas se difundan hacia el acero, produciendo un aumento en la velocidad de corrosión en las primeras horas de exposición.

Para realizar estudios de cinética de formación, persistencia y disolución de películas es necesario el uso de tiempos cortos en los ensayos de corrosión, debido a las condiciones operacionales y a las características del hidrocarburo; alta evolución de compuestos de azufre y distribución de ácidos nafténicos en las primeras horas de exposición del acero. Por tanto, es posible estudiar la cinética de corrosión a tiempos cortos, logrando identificar las especies más corrosivas y los fenómenos difusionales generados en el acero estudiado.

1.1.2.5 Número total de ácido (TAN). Factor denominado Total Acid Number (TAN), para la evaluación del contenido de ácidos nafténicos en hidrocarburo y/o destilados. El TAN se define como la cantidad en miligramos de KOH necesarios para neutralizar un gramo de crudo.

Existen varios métodos de evaluación de este parámetro; las normas más conocidas y utilizadas son ASTM D974 y ASTM D664 [11, 17]. Estas técnicas de cuantificación aun tienen limitaciones, ya que tienen en cuenta otros compuestos

de carácter ácido en la matriz oleica, por ejemplo; mercaptanos, ésteres, sales hidrolizables y otros compuestos de carácter ácido, por lo tanto carecen de exactitud y reproducibilidad entre sí. Se hace por tanto necesario replantear con nuevos métodos de cuantificación [11, 16].

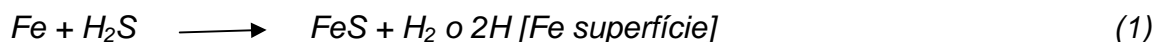
1.1.3 Mecanismo de corrosión por ácidos nafténicos. Durante muchos años el fenómeno de corrosión por ácidos nafténicos ha sido estudiado. Desde su descubrimiento e identificación del daño en las unidades de procesamiento de crudos, se han realizado investigaciones que se encaminan a entender sus orígenes, estructura y el papel que desempeñan en la composición de los crudos que lo contienen. Sin embargo, los esfuerzos por avanzar en este tema son inconstantes y facilitan este tipo de estudios, ya que se han identificado más de 1500 especies [24], siendo dificultosa la labor de caracterizar y encontrar las fracciones activas.

El uso de moléculas modelo (ácidos de cadena, estructura y peso molecular definidos) o mezclas comerciales, son unas de las herramientas ampliamente usadas por los investigadores en el mundo para realizar estudios de mecanismo y nuevas técnicas de evaluación y caracterización [23]. Por muchas décadas se han llevado a cabo estudios con estos compuestos, generando hipótesis acerca del efecto producido por el peso y estructura molecular en el grado de ataque sobre los materiales expuestos a estos ácidos, Turnbull et al [3].

El fenómeno de corrosión por ácidos nafténicos se da en fase líquida, en la cual reaccionan con el metal para formar sales solubles en el hidrocarburo, normalmente formando naftenatos de hierro. De tal manera que sobre el material se formarán capas que serán removidas por efectos hidrodinámicos y solubilidad de los depósitos.

Las reacciones que intervienen en este proceso corrosivo se pueden escribir en forma general, teniendo en cuenta que para este fenómeno aun no es claro cuáles son los grupos de moléculas, características o información acerca de la actividad y reacciones con la fase activa del material, de esta forma se han planteado una serie de ecuaciones que relacionan fenómenos difusionales con la cinética de corrosión de los ácidos nafténicos junto a los compuestos de azufre.

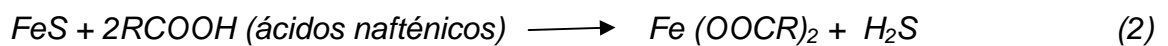
Normalmente la corrosión por ácidos nafténicos va acompañada de sustancias azufradas, tales como el H_2S , ecuación (1), estos atacan los materiales produciendo reacciones sobre la superficie de los materiales. Sin embargo, cuando los crudos contienen ácidos nafténicos se evidencia un incremento en el daño cuando reaccionan sobre la superficie, formando naftenatos de hierro, la principal característica de estas sales es la alta solubilidad en el hidrocarburo.



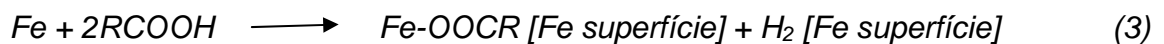
Para aceros al carbono, las películas formadas están constituidas normalmente de sulfuro de hierro, pero con las aleaciones inoxidables austeníticos se da una formación compleja de capas constituidas esencialmente por sulfuro de hierro-cromo-molibdeno. Además, teniendo en cuenta la presencia de crudos agrios ($\%S > 1$), dará lugar a sinergia entre los compuestos de azufre (sulfidación) y los ácidos nafténicos.

Una vez el H_2S se difunde desde el seno del fluido hacia la superficie del material, compuesta normalmente por sitios activos conformado por granos de hierro-Cromo-Molibdeno, se formarán FeS y otros complejos, sin embargo, para concentraciones elevadas se favorecerán compuestos más estables, tales como los polisulfuros de hierro (FeS_x), los cuales son más resistentes a fenómenos hidrodinámicos y variables composicionales del crudo [13].

Con la conformación de capas de sulfuros de hierro, y la presencia de ácidos nafténicos, estos reaccionan formando naftenato de hierro, ecuación (2), el cual es soluble en el hidrocarburo. Siguiendo con la conformación reiterada de sulfuro de hidrogeno, el cual reacciona nuevamente sobre la superficie del material, dando origen a ciclos de reacciones de formación y disolución de película.



Además de la sinergia presentada entre los ácidos nafténicos y los compuestos de azufre, se origina un ataque directo de los ácidos sobre la superficie expuesta, dejando unida a la superficie un complejo compuesto por naftenato e hidrógeno sobre la superficie, ecuación (3). Razón por la cual, nuevamente se favorece la formación de sulfuro de hidrogeno, difundándose hidrogeno sobre la matriz metálica, provocando otro tipo de daño sobre la superficie.



Con la formación de este complejo sobre la superficie, se puede explicar el mecanismo de hidrólisis del ácido y reacción sobre la superficie del material, provocando la disolución química en el hidrocarburo [16], facilitando la formación e interacción de los dos compuestos corrosivos, ecuación (4), este efecto produce velocidades de corrosión elevadas, desgaste excesivo y arrastre sobre la matriz oleica.



1.2 ASPECTOS GENERALES DE LA CORROSIÓN POR COMPUESTOS DE AZUFRE

Los compuestos de azufre y el efecto sobre las aleaciones usadas en los complejos de refinación son de importancia en este tipo de estudios. Durante

muchos años se consideró esta variable inherente al hidrocarburo como un solo componente causante del fenómeno de sulfidación, sin embargo, se debe tener en cuenta que algunos compuestos de azufre son inestables térmicamente, creando compuestos de menor peso, estables y corrosivos en toda la línea del proceso de refinación, permitiendo la generación de ambientes con altas concentraciones de compuestos de azufre en el seno del fluido. Tal es el caso de los mercaptanos y H_2S . Estos compuestos y su evolución son productos de la descomposición térmica de otras especies azufradas.

Los mecanismos de ruptura térmica de estos compuestos aun no han sido estudiados a fondo, ya que no se ha asumido la estructura química como una variable adicional para realizar seguimiento de la estabilidad térmica. Si bien es conocido que algunos compuestos son altamente estables por la complejidad de su estructura química y sus propiedades en la matriz oleica, es conveniente tener en cuenta compuestos que no estén incluidos en los procesos de ruptura catalítica, por lo tanto, conviene incluir esta variable en el fenómeno de corrosión en las unidades de procesamiento de hidrocarburos con altos contenidos de azufre.

1.2.1 Estabilidad térmica y evolución de compuestos de azufre. Una de las variables que afecta el fenómeno de corrosión por sulfidación, es la composición del crudo, teniendo en cuenta que los compuestos de azufre son muchos y difieren de un crudo a otro, es importante destacar que los crudos pesados se caracterizan por tener altas concentraciones de azufre. Por lo tanto, es necesario expresar e identificar cuáles son corrosivos y los potencialmente corrosivos.

Los tioles y H_2S , son los causantes del fenómeno de sulfidación en los equipos sometidos a ambientes con concentraciones elevadas de compuestos de azufre. Por lo tanto, es necesario caracterizar, identificar y registrar los compuestos de

azufre que son térmicamente inestables y que se descomponen con los procesos cíclicos de calentamiento/enfriamiento de los hidrocarburos y destilados.

1.3 FENÓMENO DE CORROSIÓN POR SULFIDACIÓN

La sulfidación a alta temperatura en el procesamiento de crudos representa la degradación del material por la acción del H₂S, principalmente por su contenido inherente al hidrocarburo y descomposición térmica de otros compuestos de azufre con la temperatura. Normalmente este fenómeno ocurre en las secciones sometidas a altas temperaturas, desde la unidad de “preflash” y a lo largo de todo el proceso de destilación primaria.

1.3.1 Factores que afectan la sulfidación. Dentro de las condiciones que favorecen el ataque por compuestos de azufre, están los contenidos de H₂S, tioles inherentes al hidrocarburo y a la descomposición térmica de otros compuestos de azufre.

Kaine y Kayard [10] afirman que dos de estos compuestos son los causantes de esta evolución acelerada, 1,9-nonaneditiol (NET) y el Dibenzotiofeno (DBT), provocando altas concentraciones de H₂S y tioles favoreciendo la conformación de capas sobre la superficie de los aceros. Sin embargo, es importante tener en cuenta que para este caso la estructura química marca la tendencia provocando altas concentraciones, causando la formación de depósitos inhibidores, tales como los sulfuros y polisulfuros de hierro.

Por otro lado, las condiciones de campo, tales como condiciones cíclicas de calentamiento/enfriamiento del hidrocarburo, velocidad de flujo (régimen) y temperatura, son importantes para establecer cuáles son las variables que más efectos producen sobre los materiales expuestos a este tipo de sustancias.

1.3.2 Sinergia entre la sulfidación y corrosión por ácidos nafténicos. Existen tres tipos de interacciones que se han considerado durante mucho tiempo cuando en un crudo están presentes compuestos de azufre y ácidos nafténicos. Varios investigadores han soportado esta sinergia entre estos dos compuestos y aun es materia de estudio el entendimiento, influencia y contribución de cada uno sobre el fenómeno de corrosión en materiales expuestos a estos tipos de sustancias.

Bruyn y Qu et al. Plantearon tres posibles comportamientos en la corrosión por ácidos nafténicos [4, 14]:

- La formación de capas de polisulfuros de hierro (FeS_x) debido a la cinética de reacción en la superficie del acero (atribuido a las altas concentraciones de compuestos de azufre presentes en el hidrocarburo).
- La contribución de las especies azufradas y ácidos nafténicos en el fenómeno de corrosión (ambas especies atacan el material de forma individual y combinada provocando altas velocidades de corrosión).
- La formación de una capa inhibidora producto de la reacción de los ácidos nafténicos de alto peso molecular absorbidos en la superficie del metal, evitando que especies azufradas y los ácidos nafténicos de bajo y medio peso molecular ataquen el material expuesto.

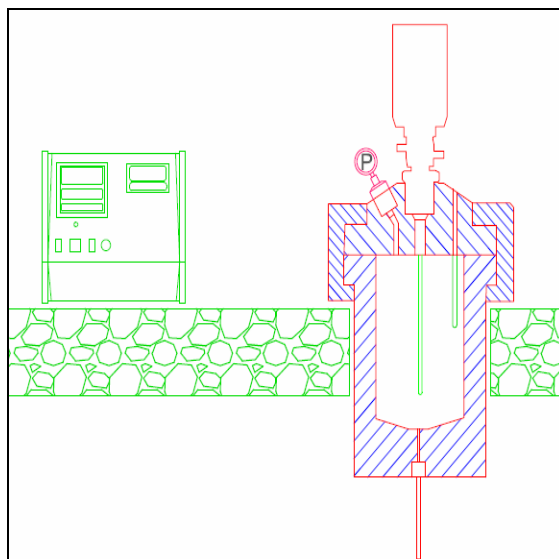
1.4 TÉCNICAS PARA LA EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN EN CRUDOS PESADOS

La gravimetría es una de las técnicas más usadas para la evaluación de la corrosividad de crudos y sus destilados, ya que sus ventajas operativas se asimilan a las encontradas en algunas regiones del proceso de refinación de

crudos. Además, teniendo en cuenta que las técnicas electroquímicas son impropias para realizar estudios de cinética de corrosión a alta temperatura.

Por muchos años ha sido utilizada para la generación de modelos, comportamiento de materiales, estudio y reproducibilidad de variables operacionales. Debido a su practicidad, el protocolo es de fácil entendimiento, ya que normalmente se utiliza un autoclave, Figura 3; vasija con un sistema de accesorios dispuestos para llevar a cabo ensayos a alta temperatura. Esta técnica puede contar con dos complementos; tapa con eje provisto de una punta roscada, sellos y ajustador para el uso de probetas cilíndricas y un accesorio (portaprobetas), usado para probetas planas.

Figura 3. Equipo de laboratorio para pruebas de corrosividad de materiales en ambientes controlados; ubicación, Sede UIS - Guatemala.



1.4.1 Pérdida de peso. La técnica más usada para la evaluación de la corrosión en ambientes con hidrocarburos, es la pérdida de peso. Este método es usado ampliamente para medir la corrosividad de crudos y destilados a alta temperatura, si bien existen otras técnicas para la medición de la corrosión, como los métodos electroquímicos, debido a la composición del crudo pesado y sus destilados, no es

posible hacer uso de estas técnicas para la predicción del daño en los materiales debido a su alta resistividad y rango de temperatura de uso.

1.4.1.1 Probetas planas. Técnica usada para la evaluación de la corrosividad de hidrocarburos, consiste en la inmersión de un cupón con geometría plana atornillado a un portacupones y unido a un eje, este sistema permite mantener las probetas estáticas o en movimiento. Normalmente permite la evaluación de sistemas de producción, transporte, almacenamiento y refinación, ya sea con crudos, destilados o sistemas multifásicos; arena, agua de producción, salmueras, emulsiones y gases húmedos. Cuenta con limitaciones tales como la reproducción de regímenes de flujo, esfuerzos de corte e hidrodinámica con geometrías radiales.

1.4.1.2 Probetas cilíndricas. Método alternativo para la evaluación de la corrosividad de crudos y destilados, su versatilidad y aplicaciones van desde el uso de sistemas gaseosos hasta multifásicos. Su geometría es fundamental en los estudios de hidrodinámica, fenómenos difusionales y reproducción de líneas de flujo dentro de sistemas semejantes. Es usado ampliamente en electroquímica, por su reproducibilidad en las condiciones operacionales. El uso de este sistema aun no ha sido explotado en su totalidad para reproducir y representar fenómenos difusionales y de transferencia de masa.

2. OBJETIVOS DEL PROYECTO

2.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar el efecto de la corrosión por ácidos nafténicos del acero ASTM A335 P9, en contacto con fracciones de destilación atmosférica y vacío de crudos pesados.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificación de los compuestos corrosivos en los procesos de destilación mediante la caracterización de las fracciones de dos crudos pesados en el acero ASTM A335 P9 por análisis de barrido diferencial (DSC).
- Evaluar el efecto combinado de variables operacionales; temperatura, velocidad de flujo y tiempo de exposición, (T , v Y $t_{exp.}$) en el fenómeno de corrosión por ácidos nafténicos y formación de capas de sulfuro de hierro.
- Establecer una relación matemática que permita predecir la velocidad de corrosión de crudos pesados en función de las variables estudiadas; tiempo de exposición, Composición del crudo, velocidad de flujo y temperatura.

3. METODOLOGIA DE LA INVESTIGACIÓN

En el presente capítulo se presenta el desarrollo de la metodología planeada, desarrollada y ejecutada, ésta se subdividió en etapas y actividades acordes con la verificación de la hipótesis planteada.

Para el desarrollo de la metodología fueron seleccionados dos crudos pesados colombianos, cuyas características son aceptables para este tipo de investigación. El primer crudo posee altas concentraciones de compuestos de azufre, bajos contenidos ácidos nafténicos y se denominará, crudo A. Por ende, el segundo crudo el cual tiene altos contenidos de ácidos nafténicos y bajas concentraciones de azufre. Se denominará, crudo B.

3.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Se realizó una revisión del estado del arte de temas relacionados con corrosión en unidades de destilación, caracterización de compuestos de azufre, ácidos nafténicos, y temas relacionados con el fenómeno de corrosión inherentes a crudos pesados y por los compuestos mencionados anteriormente; esta etapa se desarrolló desde el inicio y continuó durante toda la investigación.

Esta búsqueda se hizo en los diferentes medios especializados como libros, revistas, artículos e Internet; además, en esta etapa se enfatizó en bibliografía relacionada con los mecanismos de ataque de los ácidos nafténicos en presencia de compuestos de azufre y su sinergia.

3.2 RECOLECCIÓN DE INFORMACIÓN TÉCNICA

La búsqueda y recolección de esta información está relacionada con la obtención de ácidos nafténicos caracterizados, evaluación de diferentes materiales usados en equipos estáticos sometidos a alta temperatura y el efecto de las variables del sistema; temperatura, hidrodinámica y composición química del fluido en el procesamiento de crudos. Estos datos fueron utilizados para realizar los diferentes ensayos de laboratorio y así garantizar las condiciones similares a la del procesamiento de crudos.

3.3 ADECUACIÓN DE EQUIPOS

En esta etapa se adecuó un autoclave con un sistema de cilindro rotatorio, equipo necesario para la destilación de los crudos seleccionados y evolución de compuestos de azufre, para así reproducirlas bajo condiciones similares a las de campo y estudiar el fenómeno de corrosión por ácidos nafténicos influenciado por compuestos de azufre sobre el acero ASTM A335 P9.

3.3.1 Equipo de destilación simple. Basado en la norma ASTM D2892, Figura 4, para destilación de hidrocarburos, se plantearon 4 rangos de temperaturas, ver tabla 1, para la realización del fraccionamiento de los crudos pesados. Estos hidrocarburos fueron procesados en dos sistemas; atmosférico y al vacío para aumentar el rendimiento de cada muestra obtenida.

Figura 4. Equipo de destilación a nivel de laboratorio. Ubicado en el Instituto Colombiano del Petróleo



Para identificar los productos de las destilaciones es preciso nombrarlos según la clasificación de los refinadores, sin embargo, es importante mencionar que esta clasificación no hace parte de las fracciones obtenidas en una destilación a gran escala en una refinería.

Tabla 1. Esquema de destilados obtenidos en las destilaciones simuladas en laboratorio

Temperatura, °C	Crudo A	Crudo B
TBP - 200	Nafta	Nafta
200 - 250	Queroseno	Queroseno
250 - 300	ACPM Liviano	ACPM Liviano
300 - 350	ACPM Pesado	ACPM Pesado
350 +	Crudo reducido	Crudo reducido

3.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE DESTILACIÓN

Una vez obtenidos los destilados, se tomaron muestras representativas de cada fracción obtenida de los crudos de A y B, y mediante las normas ASTM D1552 y

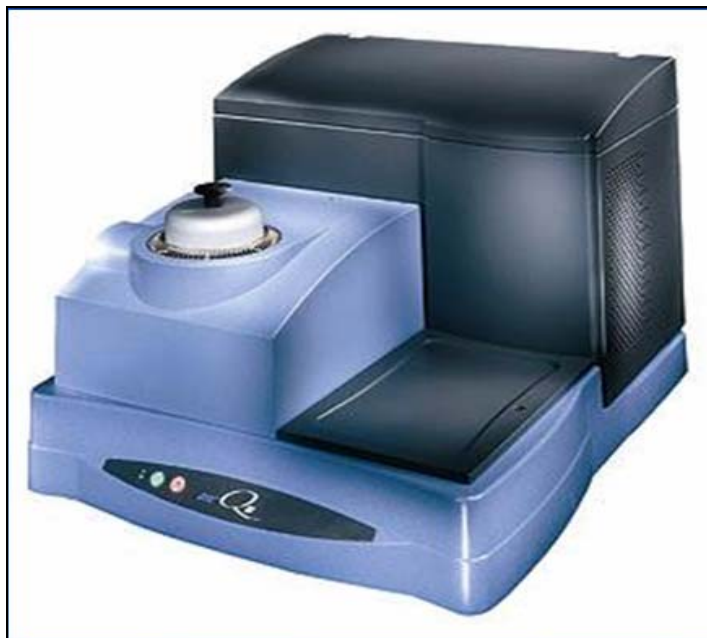
D4294 para azufre total y ASTM D664 para ácidos nafténicos se caracterizaron con el objetivo de tener las distribuciones de compuestos corrosivos en función de la temperatura, fracción del hidrocarburo y tipo de crudo.

3.4.1 Evolución de compuestos de azufre. Teniendo en cuenta que los crudos trabajados en esta investigación contienen altas concentraciones de compuestos de azufre, es pertinente cuantificar la generación de H₂S en el proceso de destilación del mismo. Por ello se planteó una metodología experimental para la obtención de estos datos y así predecir la formación de capas de polisulfuros de hierro sobre los aceros. Ver figura 7.

3.4.2 Evolución de ácidos nafténicos. Con las fracciones obtenidas a diferentes temperaturas, es preciso tener en cuenta cuál es la variación de las concentraciones de ácidos nafténicos, por ello se evaluó mediante la norma ASTM D664 el TAN de cada destilado y así predecir la magnitud del daño provocado mediante los ensayos de corrosividad (pérdida de peso) para los destilados que presentan las mayores concentraciones de ácidos nafténicos, ver Figura 8.

3.4.3 Análisis de Barrido Diferencial. Teniendo las fracciones provenientes de los destilados de las mezclas, se tomó una cantidad de cada fracción, mediante ultrasonido se homogenizó y mezcló con hierro pulverizado, se introdujo en una capsula de aluminio que fue parcialmente sellada y evaluó mediante rampa de calentamiento. El objetivo principal fue obtener picos representativos y asociarlo a una distribución de compuestos que intervienen en el fenómeno de corrosión y atribuirlos a reacciones en la superficie de los aceros, ver equipo figura 5.

Figura 5. Equipo de barrido diferencial para el reconocimiento de los compuestos activos sobre la superficie



El procedimiento para estos análisis se describe a continuación:

1. Ajuste de las variables del equipo para realizar las mediciones pertinentes, rampa de calentamiento/enfriamiento, flujo de gas inerte y masa de material a analizar.
2. Medir un volumen determinado de las fracciones y ubicarlas en las capsulas dispuestas para líquidos, posteriormente se ubican en las celdas de la cámara y se cierra para realizar el suministro de energía.
3. Se realizan las mezclas por separado de los destilados y el polvo de hierro, esta mezcla fue preparada al 10% en peso, para asegurar una completa distribución en cada ensayo, posteriormente se ubicaron en la cámara de ultrasonido para homogenizar la mezcla preparada y así poder disponerla en

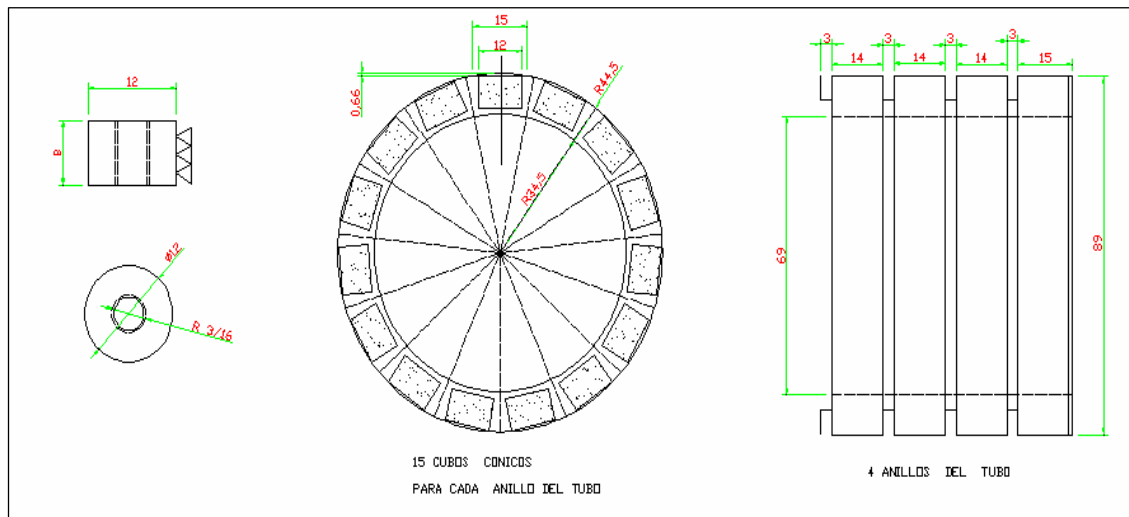
4. la capsula para su análisis térmico.

5. Una vez terminado con todos los ensayos se procedió a analizar los térmogramas obtenidos por parejas, mostrando la tendencia que tienen cada uno de los destilados y el efecto que tiene el polvo de hierro.

3.5 PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS Y CARACTERIZACIÓN DEL ACERO ASTM A335 P9

Las probetas para el sistema del cilindro rotatorio fueron preparadas a partir de un tramo de tubería de acero ASTM A335 P9 retirado de un horno de proceso en una parada de planta, por lo tanto es preciso aclarar que se sometió a un procedimiento previo para garantizar una superficie libre de daños anteriores. Como el sistema exigía una probeta con geometría especial (cilíndrica) es importante mostrar el esquema de procesamiento del material de trabajo, Figura 6.

Figura 6. Diseño de la probeta cilíndrica a partir de un tramo de tubería.



Una vez culminado el proceso de maquinado, se procedió a la preparación superficial según lo establecido en la norma ASTM G1-90 usando lijas de diferentes denominaciones hasta llegar a la devastado número 600, el retiro de los productos se realizó con acetona y baño ultrasónico.

3.6 REALIZACIÓN DE LAS PRUEBAS PRELIMINARES EN EL LABORATORIO

Para estudiar el fenómeno de corrosión por ácidos nafténicos se utilizó la técnica del cilindro rotatorio. El uso de este sistema es conveniente para la evaluación del efecto de la variable hidrodinámica y la reproducción de esfuerzos de corte sobre la pared de la tubería y la geometría de la probeta con la tubería.

Los ensayos preliminares en esta etapa de la metodología se realizaron con el fin de elegir los tiempos a utilizar en el diseño de experimentos. El material usado fue acero al carbono AISI-SAE1020, por su composición y alta sensibilidad a sufrir los efectos de cargas corrosivas, su tratamiento superficial es el mismo utilizado en el devastado del acero ASTM A335 P9.

3.7 PRUEBAS DE ESTANDARIZACIÓN DE CILINDRO ROTATORIO

Estas pruebas consistieron en utilizar el sistema del cilindro rotatorio para reproducir la hidrodinámica ocurrida en las líneas de transferencia de las unidades de destilación de crudos.

Teniendo en cuenta las variables y parámetros del sistema, fue preciso realizar los cálculos de esfuerzos de corte, número de Reynolds, viscosidad en función de la temperatura, para garantizar las condiciones fluidodinámicas del sistema.

3.8 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

A partir de las pruebas preliminares y con el objetivo de realizar un correcto diseño de experimentos, se recurrió a la literatura, graficas, hidrodinámica calculada y distribuciones de compuestos de azufre y ácidos nafténicos en los destilados, para así delimitar el estudio de las variables que producen el mayor efecto sobre el acero estudiado.

De esta forma se plantearon dos esquemas de ensayos 3^2 , con un punto intermedio de tiempo para obtener una tendencia más definida de la cinética de corrosión del acero 9Cr1Mo, tablas 2 y 3. De esta forma se estudió el efecto que produce la velocidad de giro, Temperatura y el tiempo de exposición del acero, sobre la formación de capas y desgaste del material.

Tabla 2. Diseño de experimentos a altas velocidades de flujo para evaluar la corrosión de los crudos A y B

Diseño de experimentos para las pruebas de corrosión			
Matriz de diseño de experimentos			
Experimento	Temperatura	Velocidad, RPM	Tiempo, h
1	250	3000	2
2	300	3000	2
3	250	1000	2
4	300	1000	2
5	250	3000	9
6	300	3000	9
7	250	1000	9
8	300	1000	9
9	250	3000	5
10	300	3000	5
11	250	1000	5
12	300	1000	5

Tabla 3. Diseño de experimentos a bajas velocidades de flujo para evaluar la corrosión de los crudos A y B

Diseño de experimentos para las pruebas de corrosión			
Matriz de diseño de experimentos			
Experimento	Temperatura	Velocidad, RPM	Tiempo, h
1	250	500	2
2	300	500	2
3	250	250	2
4	300	250	2
5	250	500	9
6	300	500	9
7	250	250	9
8	300	250	9
9	250	500	5
10	300	500	5
11	250	250	5
12	300	250	5

3.9 PRUEBAS DE CORROSIÓN A DIFERENTES VELOCIDADES DE ROTACIÓN

Una vez estudiados y planteadas las condiciones de cada ensayo, se ajustaron los componentes mecánicos del equipo, teniendo en cuenta el protocolo de montaje, armado y puesta en marcha del dispositivo.

Una vez se conto con todos los materiales, reactivos y los equipos habían sido puestos a punto, se plantearon los ensayos a las condiciones definidas por las variables a estudiar y los parámetros del sistema, tablas 4 y 5.

Tabla 4. Condiciones reproducidas en el autoclave usando el sistema de cilindro rotatorio a una temperatura de 250 °C

Re	τ_w	f	RPM	T (°C)	V (m/s)
343	0,143388	0,013711	250	250	0,145288
686	0,465867	0,011137	500	250	0,290598
1371	1,513608	0,009046	1000	250	0,581196
4114	9,797599	0,006506	3000	250	1,743588

Tabla 5. Condiciones reproducidas en el autoclave usando el sistema de cilindro rotatorio a una temperatura de 300 °C

Re	τ_w	f	RPM	T (°C)	V (m/s)
1877	0,0861	0,00823	250	300	0,1453
3754	0,27875	0,00669	500	300	0,2906
7508	0,90891	0,00543	1000	300	0,5812
22524	5,88341	0,00391	3000	300	1,74359

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

El presente capítulo describe en forma ordenada los resultados de las pruebas preliminares; obtención del efecto viscoso debido a la temperatura, regímenes desarrollados y la estandarización del sistema del cilindro rotatorio. Además, se muestran los resultados y la discusión en torno a la caracterización de las fracciones de los crudos usados y las pruebas de corrosividad.

4.1 OBTENCIÓN DE LOS PARAMETROS HIDRODINÁMICOS DEL SISTEMA DEL CILINDRO ROTATORIO Y REGIMENES DESARROLLADOS

Con los parámetros y condiciones dadas en el dispositivo de cilindro rotatorio, se calculó la hidrodinámica del sistema y verificó la capacidad del sistema del cilindro rotatorio para evitar limitaciones operacionales en las pruebas de corrosividad. Una vez se tuvieron los parámetros seleccionados, tabla 6, se determinaron los regímenes de flujo, tablas 7 y 8, con los cuales se efectuó el estudio del fenómeno de corrosión en las fracciones de destilación de crudo de A y B.

Tabla 6. Parámetros usados en el sistema del cilindro rotatorio

ρ (Kg/m ³)	D (m)	r (m)	RPM	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	ω (s ⁻¹)
990,7	0,0111	0,0055	250	300	250	26,18
990,7	0,0111	0,0055	500	300	250	52,36
990,7	0,0111	0,0055	1000	300	250	104,72
990,7	0,0111	0,0055	3000	300	250	314,16

Tabla 7. Datos para el cálculo de la hidrodinámica del cilindro rotatorio a 250°C

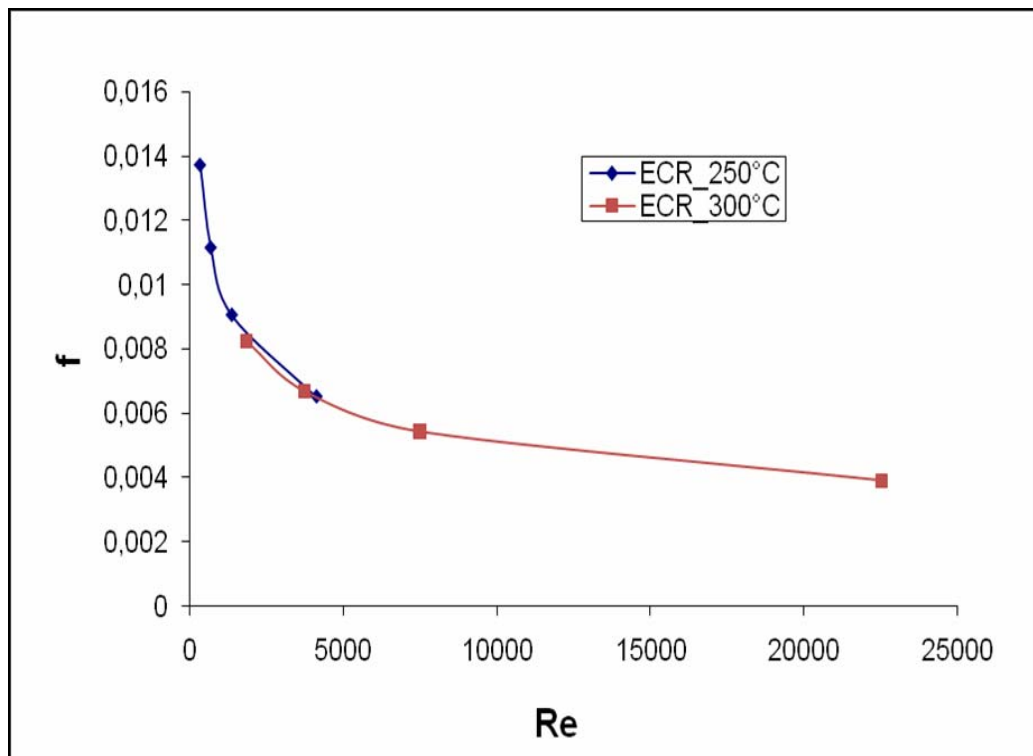
$\mu(Cp)$	f	Re	T_{tub}	T_{cil}	V(m/s)
0,00465	0,0137	342,907	0,1434	0,1434	0,1453
0,00465	0,01113	685,814	0,4659	0,4659	0,2906
0,00465	0,00904	1371,63	1,5136	1,5136	0,5812
0,00465	0,00650	4114,88	9,7976	9,7976	1,7436

Tabla 8. Datos para el cálculo de la hidrodinámica del cilindro rotatorio a 300°C

$\mu(Cp)$	f	Re	T_{tub}	T_{cil}	V(m/s)
0,000851	0,00823	1877,06	0,0861	0,0861	0,1453
0,000851	0,00669	3754,11	0,2798	0,2798	0,2906
0,000851	0,00543	7508,22	0,9089	0,9089	0,5812
0,000851	0,00391	22524,66	5,8834	5,8834	1,74359

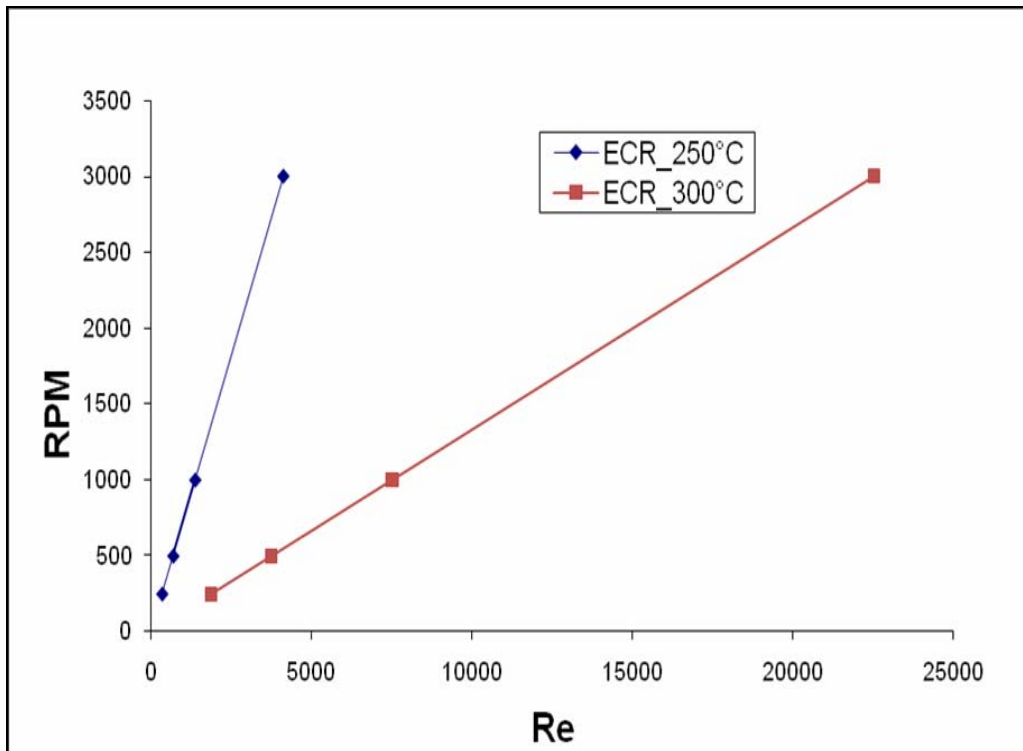
La figura 7 muestra la variación del número de Reynolds teniendo en cuenta el efecto provocado por las temperaturas y velocidades de flujo simulado utilizadas en los cálculos para el sistema del cilindro rotatorio. Esto define los regímenes desarrollados en cada ensayo dado en el diseño de experimentos. Por tanto, para las temperaturas de trabajo se evidencian las tres zonas; laminar, transición y turbulento, las cuales son de interés para esta investigación.

Figura 7. Distribución de régimen en el sistema de cilindro rotatorio



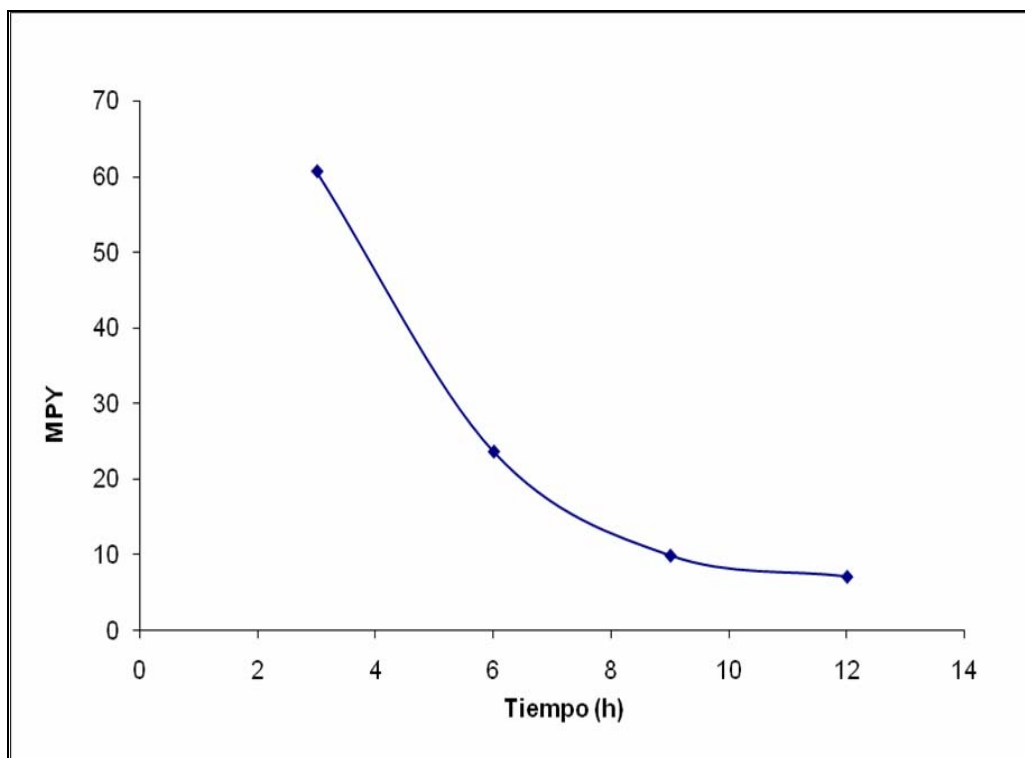
Tal como lo muestra la figura 8, se presenta el efecto provocado por la viscosidad y como consecuencia de la temperatura, afectando la variación de la velocidad de giro con respecto al régimen desarrollado en cada ensayo simulado, creando dificultades en el manejo de las condiciones operacionales del sistema, así como de la reproducción de los regímenes de flujo turbulento a 250°C. Sin embargo a 300°C muestra que esa dependencia desaparece, facilitando el estudio completo de la hidrodinámica para los fluidos obtenidos en el proceso de destilación.

Figura 8. Variación de la velocidad de giro con el régimen de flujo



Como se aprecia en la figura 9, al utilizar el sistema del cilindro rotatorio es evidente que a tiempos cortos el material es altamente sensible al ataque de compuestos inherentes al crudo usado, en este caso es el crudo A, el cual contiene alta concentración de compuestos de azufre. Por lo tanto, la tendencia a la disminución de la velocidad de corrosión, indica la formación de películas de sulfuros de hierro a partir de las 3 horas de exposición, esta formación se debe a la alta concentración de especies corrosivas producto de la descomposición térmica de los compuestos de azufre presentes en este crudo. Además, es de esperarse ya que a tiempos mayores el efecto de este fenómeno no sea observado debido a la baja velocidad de corrosión, por lo cual es importante estudiar este fenómeno en las primeras horas de exposición.

Figura 9. Variación de la velocidad de corrosión del acero AISI-SAE 1020 expuesto a crudo de A



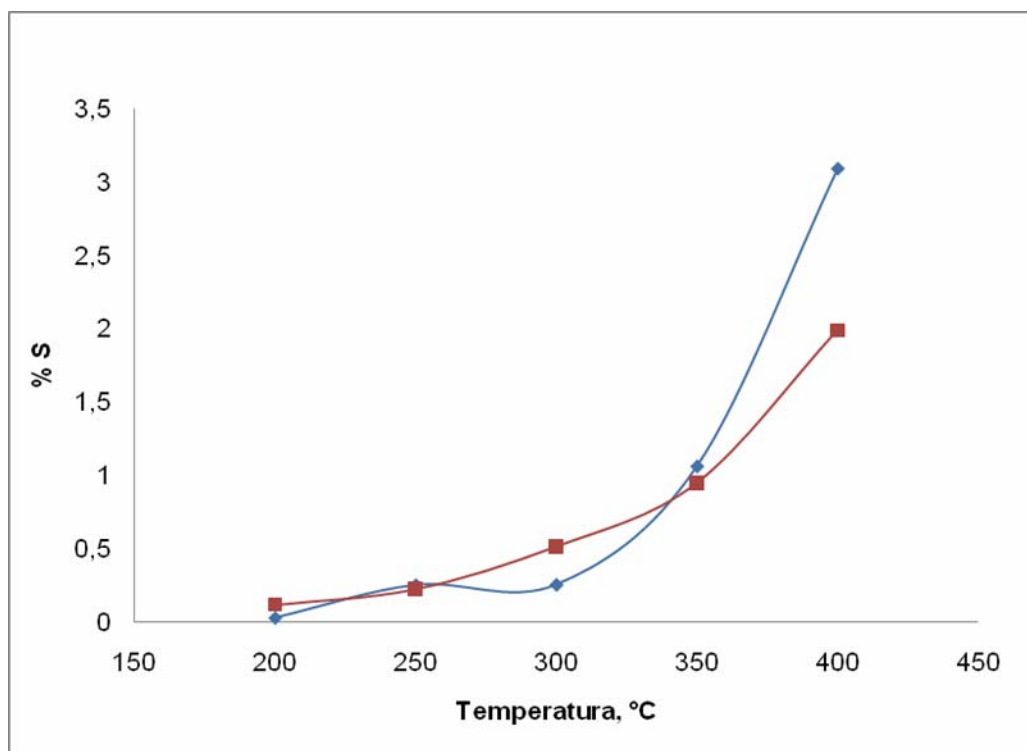
4.2 EVOLUCIÓN DE COMPUESTOS DE AZUFRE Y ÁCIDOS NAFTÉNICOS

Durante las destilaciones simuladas de los crudos, se recolectaron 4 fracciones correspondientes a las principales obtenidas en el proceso de refinación convencional, se denominaron de acuerdo a sus propiedades y composición. Una vez caracterizadas, el resultado son las distribuciones de compuestos de azufre y ácidos nafténicos.

Como se puede apreciar en la figura 10, cuando se alcanzan las temperaturas correspondiente a las fracciones intermedias se presenta una resistencia a la evolución de compuestos de azufre, lo cual indica que la composición en el crudo A contiene bajas concentraciones de compuestos térmicamente inestables con la temperatura, por tanto la evolución y concentración de H_2S y tioles en el seno del

fluido será baja, como consecuencia no se evidenciará la formación de capas de polisulfuro de hierro o productos de corrosión en las pruebas de corrosividad.

Figura 10. Evolución de compuestos de azufre para el Crudo A y B



Con la intención de cuantificar la cantidad de ácidos nafténicos presentes en los destilados obtenidos anteriormente, se tomaron muestras representativas y se graficaron con el fin de determinar la distribución en los productos obtenidos en el proceso de refinación convencional.

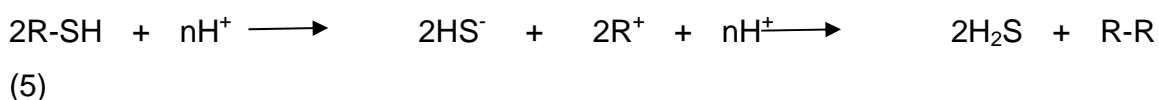
Las distribuciones mostradas en la figura 11 muestran que los destilados de puntos de ebullición entre los 250°C y 350°C concentran la mayoría de los ácidos nafténicos, esto indica que su estructura tiene relación con la composición de acuerdo a los principales constituyentes de la fracción obtenida en el proceso de separación.

Además, es preciso mencionar que para los dos crudos la tendencia a concentrarse en la misma fracción es semejante en tamaño, estructura y peso molecular, lo cual indica que la naturaleza de los ácidos nafténicos es comparable entre el crudo A y B, y se pueden encontrar en mayor concentración en los destilados obtenidos en estos rangos de temperaturas, por lo tanto los efectos sobre los materiales se verán sobre las líneas que alcancen o condensen destilados con estas características.

Una de las variables que afecta el fenómeno de corrosión por sulfidación, es la composición del crudo, teniendo en cuenta que los compuestos de azufre son muchos y difieren de un crudo a otro, es importante destacar que los crudos pesados se caracterizan por tener altas concentraciones. Por lo tanto, es necesario expresar e identificar los compuestos corrosivos y los potencialmente corrosivos. Tales como los tioles y el H₂S, causantes del deterioro de muchos equipos sometidos a estos ambientes, por otro lado se tiene una lista larga de compuestos que son térmicamente inestables y que se descomponen con los procesos cíclicos de calentamiento/enfriamiento de los hidrocarburos y destilados.

Las reacciones descritas a continuación corresponden a una serie de pasos hipotéticos que se han generado luego de un análisis de la estructura y propiedades de los compuestos de azufre. Se puede expresar la descomposición en varias etapas, dependiendo de la estructura y compuesto que se genere dentro de la matriz oleica.

4.2.1 Conversión de tioles a H₂S

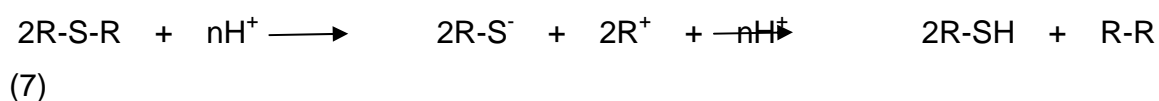
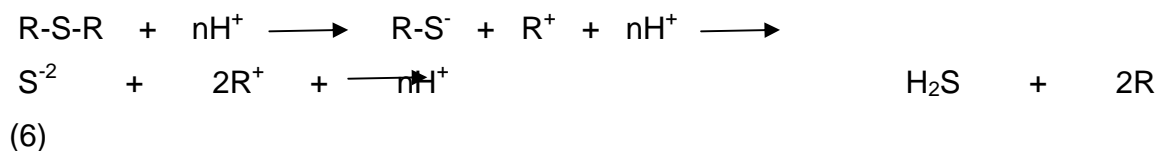


Los tioles, comúnmente se encuentran en los hidrocarburos de forma líquida y a medida que se incrementa la temperatura se van provocando dos fenómenos, ebullición y descomposición térmica. Por lo tanto, se debe considerar que intervienen una serie de reacciones intermedias que conducen a la formación de sulfuro de hidrogeno.

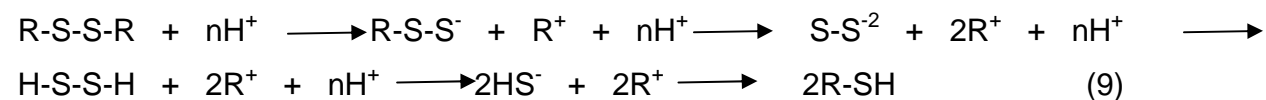
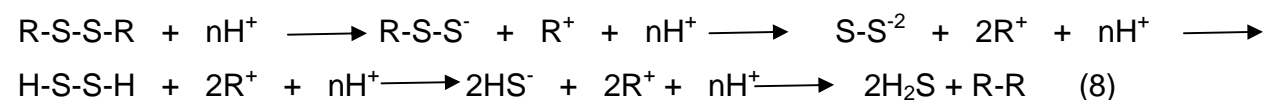
En este caso, la ruptura del enlace Carbono/Azufre es muy probable, considerando que la energía de este enlace y sus características muestran alta inestabilidad con la temperatura, se favorecerá la formación de un complejo intermedio cuyas características permiten la formación del sulfuro de hidrogeno, ecuación 5.

4.2.2 Conversión de sulfuros y disulfuros a H₂S y tioles.

4.2.2.1 Sulfuros (R-S-R)



4.2.2.2 Disulfuros (R-S-S-R)



Dos tipos de compuestos, que se descomponen con la temperatura hasta formar dos clases de compuestos, H₂S y tioles, se plantean dos mecanismos de descomposición con reacciones intermedias formando complejos, caracterizados por ser altamente reactivos. Los sulfuros tienen dos etapas de transición en las cuales los enlaces Carbono/Azufre se rompen por ser débiles, creando un complejo altamente selectivo y con tendencia a la formación de tioles y sulfuro de hidrogeno, ecuaciones 6 y 7.

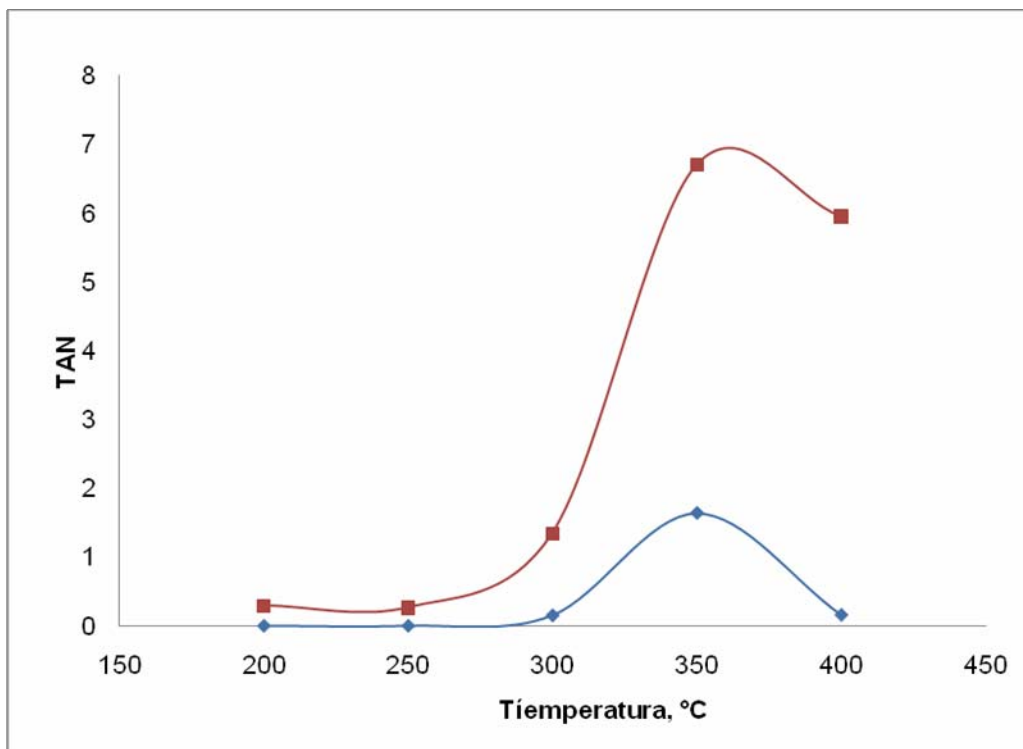
Los disulfuros poseen alta tendencia a la descomposición térmica y formación de sulfuro e hidrogeno y tioles, las reacciones 8 y 9 fueron planteadas teniendo en cuenta su formula molecular general y los complejos e intermedios hacia la generación de estos compuestos.

Tabla 9. Distribución de la energía de enlace para los compuestos que intervienen en la descomposición y evolución de compuestos de azufre

Enlace	Energía de enlace KJ/mol
H - S	368
C - S	255
S - S	268

Como se puede observa en la tabla 9, las energías de los enlaces Carbono/Azufre y Azufre/Azufre son muy bajas con respecto a la del Hidrogeno/Azufre y en general con enlaces más simples, tales como el Carbono/Carbono y Carbono/Hidrogeno, por lo tanto se debe concluir que la tendencia a la ruptura es muy alta con el suministro de energía a través del proceso de calentamiento del hidrocarburo.

Figura 11. Distribución de ácidos nafténicos en las fracciones de destilación para los Crudos A y B



4.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS FRACCIONES CORROSIVAS MEDIANTE ANÁLISIS DE BARRIDO DIFERENCIAL, DSC

Una vez caracterizados los destilados, se tabularon los datos correspondientes a los contenidos de ácidos nafténicos y porcentaje en peso de azufre en cada fracción obtenida, tabla 10. A partir de estos resultados se procedió a evaluar mediante la técnica de barrido diferencial cada una de las fracciones con el fin de completar la caracterización de los compuestos corrosivos, evolución, distribución y actividad sobre una matriz metálica de polvo de hierro que actúa como reactivo en las reacciones entre los compuestos de azufre y ácidos nafténicos.

Tabla 10. Distribución de compuestos corrosivos en los destilados obtenidos para los crudos A y B.

FRACCIÓN DE CRUDO	TAN (mg KOH/g)	%S (peso)
Nafta crudo A	0.04	0.045
Queroseno crudo A	0.04	0.255
ACPM Liviano crudo A	0.1	0.257
ACPM pesado crudo A	1.631	1.063
Nafta crudo B	0.288	0.119
Queroseno crudo B	0.259	0.227
ACPM liviano crudo B	1.336	0.517
ACPM pesado crudo B	6.699	0.95

4.3.1 Análisis de barrido diferencial de la nafta de los crudos A y B

La fracción I de los destilados provenientes del crudo A, correspondiente a la nafta, figura 12, es una mezcla rica en Naftas Livianas y medias con características tales como la presencia de altas concentraciones de naftenos, parafinas e isoparafinas. Las concentraciones de compuestos de azufre son bajas, lo cual indica que en este hidrocarburo son de alto peso molecular y estructura compleja, como consecuencia se favorece la formación de compuestos de azufre corrosivos, H₂S y tioles, durante los procesos de calentamiento del hidrocarburo y sus fracciones.

La nafta del crudo B, figura 13, se caracteriza por tener los cuatro grupos de naftas, sin embargo, dentro de su composición no hay evidencia de compuestos parafínicos, isoparafinas, ni aromáticos de carácter azufrados, por lo tanto se presume la existencia de altas concentraciones de compuestos de azufre con estructuras saturados, tales como sulfuros, disulfuros, mercaptanos y otros compuestos de azufre que son térmicamente inestables, facilitando el rompimiento de los enlaces cuando alcanzan una temperatura tal que se altera su estructura química, provocando la conformación tioles y H₂S.

Debido a la composición de la nafta obtenida, se observa en el térmograma que existen dos grandes grupos correspondientes a dos naftas que tienen puntos de ebullición diferentes y por tanto, en el primer pico se presenta una serie de compuestos que sufren evaporación y descomposición con la temperatura, este proceso continua hasta seguir con la siguiente fracción de nafta dentro de la misma fracción.

Figura 12. Térmograma de la fracción I del crudo A

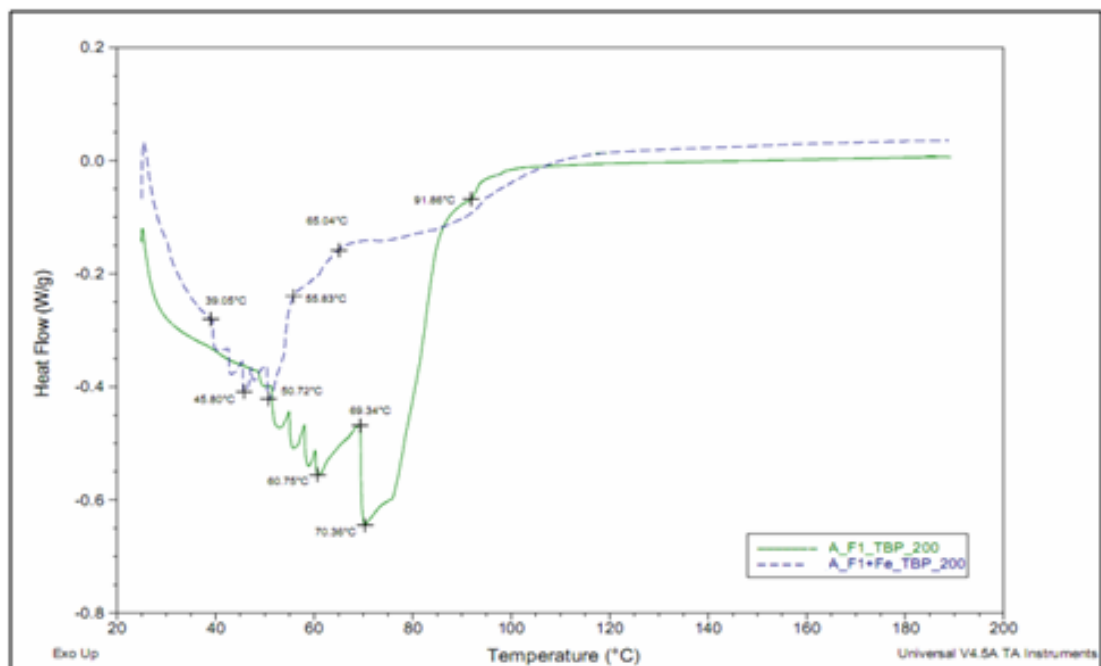
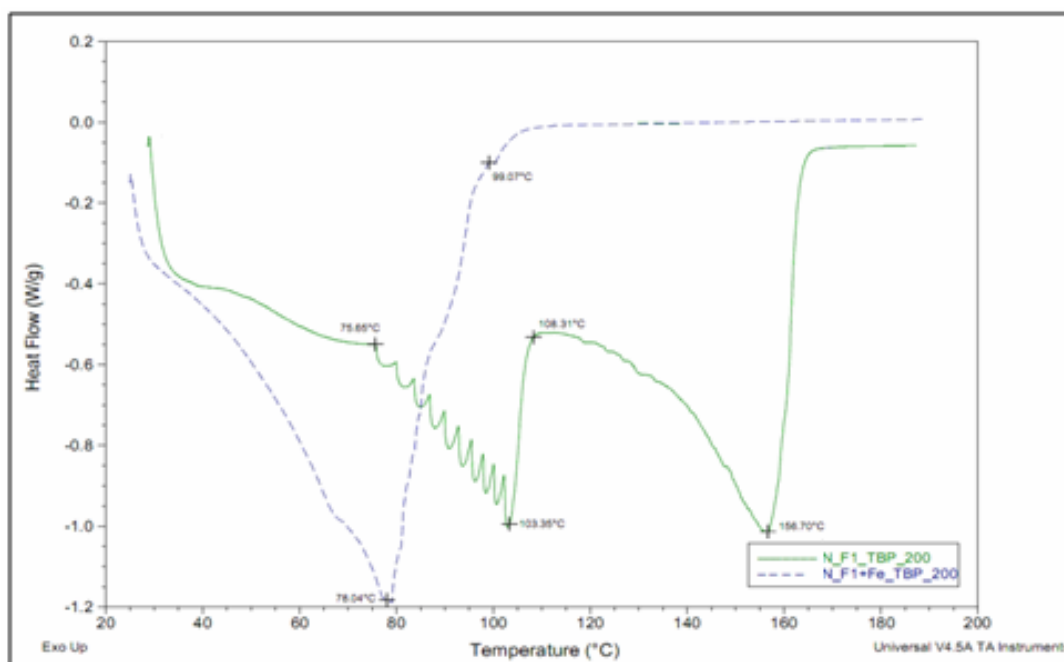


Figura 13. Térmograma de la fracción I del crudo B



La presencia de hierro en el ensayo evidencia la formación de compuestos, conversión y transformación, lo cual indica que la actividad de las especies azufradas reacciona con la matriz metálica para formar complejos de menor energía, es decir, el proceso de calentamiento favorece la evolución de compuestos reactivos con el polvo de hierro y estos requieren menor energía para transformarse que para vaporizarse. Por lo tanto, la desaparición de los picos correspondientes a la vaporización de la mezcla anteriormente mencionados, es provocada por la conformación de complejos entre el polvo de hierro y los compuestos de azufre que evolucionan.

4.3.2 Análisis de barrido diferencial del queroseno de los crudos A y B

El Queroseno del crudo A, figura 14, está compuesto principalmente por compuestos aromáticos azufrados e hidrocarburos saturados, tales como parafinas, mono, di, tri y tetraparafinas. Teniendo en cuenta que esta mezcla tiene

altas concentraciones de azufre, es conveniente decir que esta mezcla es rica en compuestos inestables térmicamente y durante el proceso de calentamiento formará atmosferas ricas en H₂S y tioles, causantes de la formación de capas o depósitos sobre materiales expuestos a este destilado.

La fracción de queroseno del crudo B, figura 15, tiene una composición de compuestos saturados tales como las cicloparafinas y aromáticos, además, según la caracterización del ASSAY del crudo, indica que esta fracción posee altas concentraciones de compuestos de azufre de mediano peso molecular que son inestables con la temperatura.

Es importante destacar que esta fracción muestra la ausencia de compuestos aromáticos con azufre asociado, los cuales se han demostrado que son altamente estables con la temperatura y los ciclos de calentamiento/enfriamiento, sin embargo, existen otros compuestos de mediano peso molecular que son causantes de la producción de altas concentraciones de compuestos corrosivos en el análisis.

La presencia del polvo de hierro en la matriz en los análisis de barrido diferencial para las dos fracciones de hidrocarburo indica la formación de compuestos altamente estables, estos complejos pueden ser polisulfuros de hierro, ya que la evolución y conversión de compuestos de azufre puede darse de manera consecutiva con la concentración de H₂S y tioles.

Figura 14. Térmograma de la fracción II del crudo de A

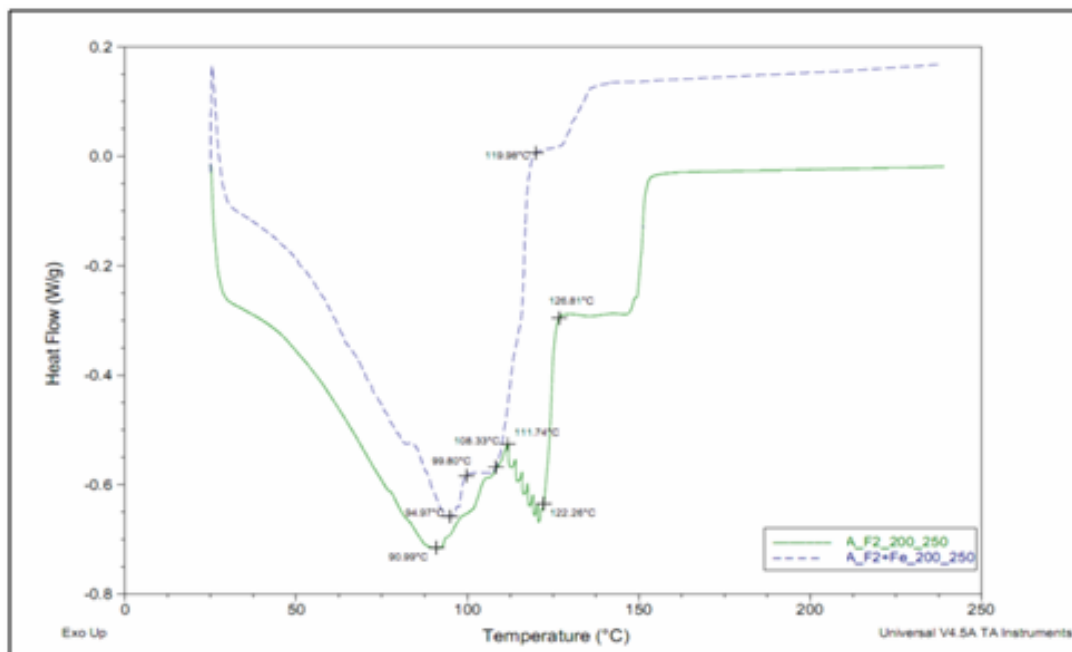
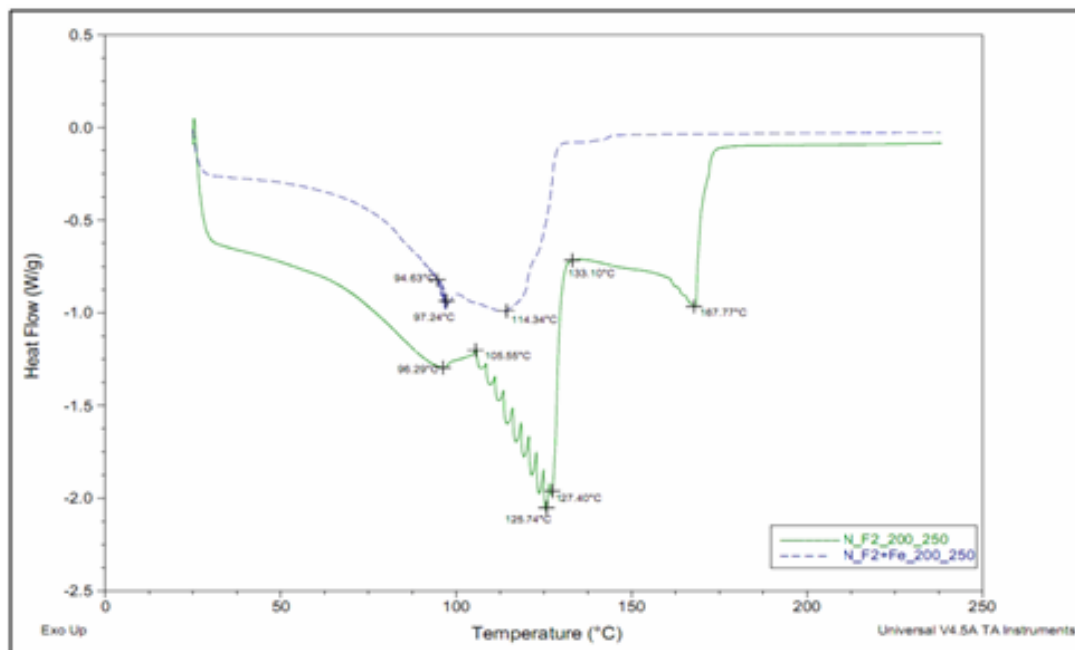


Figura 15. Térmograma de la fracción II del crudo de B



4.3.3 Análisis de barrido diferencial del ACPM liviano de los crudos A y B

Fracción denominada ACPM liviano, figura 16, debido al rango de temperaturas al que fue separado de los demás destilados, es una mezcla compuesta principalmente por hidrocarburos saturados azufrados y aromáticos. Lo cual indica que en el proceso de calentamiento se favorecerá la evolución de especies corrosivas durante las pruebas de corrosión, como consecuencia en la superficie del acero se llevaran a cabo reacciones que darán como resultado la formación de depósitos sobre la superficie del acero con buena adherencia y características morfológicas.

El destilado correspondiente a la fracción III del crudo B, figura 17, correspondiente al hidrocarburo denominado ACPM liviano, se caracteriza por tener compuestos aromáticos, cicloparafinas y bajas concentraciones de compuestos de azufre, lo cual muestra la presencia compuestos de azufre asociados a hidrocarburos aromáticos. Sin embargo, aun no es totalmente descartado que la naturaleza de estos compuestos no permita descomponerse para formar H_2S y tioles. Por otro lado, la presencia de ácidos nafténicos en el hidrocarburo, muestra que no existe una tendencia durante el proceso de calentamiento correspondiente a la vaporización de estas moléculas y sí se evidencia la formación de compuestos

La presencia del polvo de hierro en los ensayos de barrido diferencial, indica la generación de complejos formados por los compuestos de azufre con el polvo de hierro, razón por la cual durante el proceso de calentamiento se evidencia la formación de compuestos a diferentes temperaturas.

Figura 16. Térmograma de la fracción III del crudo de A

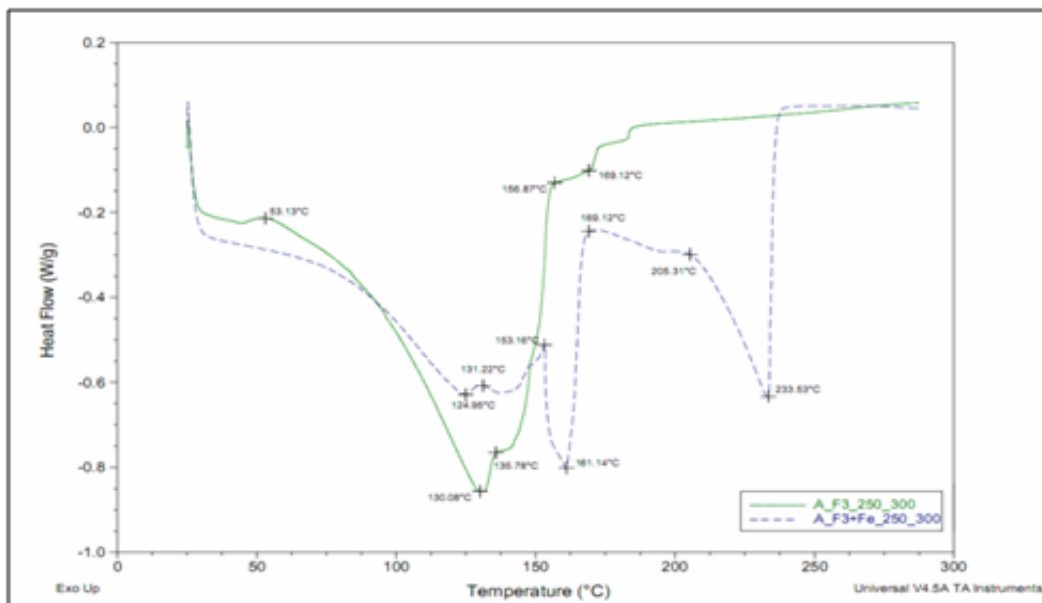
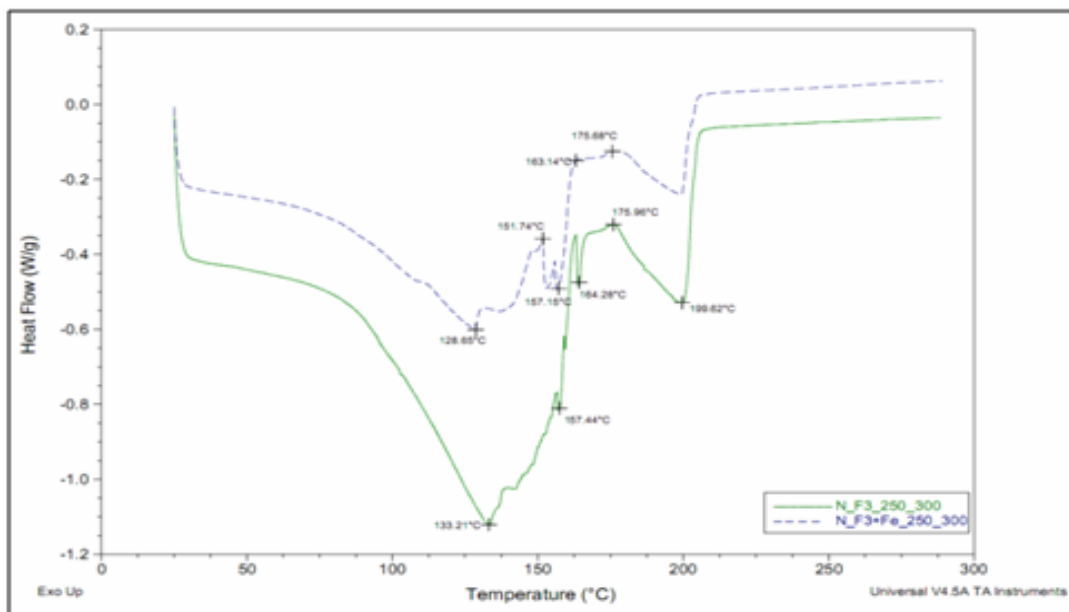


Figura 17. Térmograma de la fracción III del crudo de B



4.3.4 Análisis de barrido diferencial del ACPM pesado de los crudos A y B

El destilado obtenido entre 300°C y 350°C proveniente del crudo A, se le denomina ACPM pesado, figura 18. Por el rango de temperatura al cual ha sido obtenido, se ajusta al gasóleo atmosférico producido en una destilación simple, se caracteriza por tener altos porcentajes de aromáticos, hidrocarburos saturados, tipo parafinas, mono, di, tri y tetra cicloparafinas. Además, contiene altas concentraciones de compuestos azufrados, así mismo, altas concentraciones de ácidos nafténicos, lo cual indica su naturaleza aromáticas, con cadenas complejas de hidrocarburos y grupo funcionales como mono, di y tri ácidos.

El efecto provocado por la presencia de altas concentraciones de ácidos nafténicos en los ensayos indican que la composición de los ácidos está conformada por moléculas con uniones aromáticas y cíclicas, que son comúnmente identificados en los hidrocarburos pesados y destilados intermedios, por tanto, es preciso decir que la mayoría de los ácidos nafténicos presentes en los crudos A y B se concentran desde las fracciones de ACPM liviano, hasta Gasóleo, razón por la cual en el proceso de destilación al vacío también se observan daños ocasionados por estos compuestos.

La constitución de estas moléculas corrosivas puede favorecer la conformación sobre la superficie del acero de complejos carentes de estabilidad y adherencia, produciendo desgaste y disolución del acero. La presencia de los compuestos de azufre corrosivos contribuye en la generación de productos de corrosión sobre la superficie, inhibiendo parcialmente el ataque de los ácidos. Sin embargo, teniendo en cuenta que existen variaciones y fluctuaciones en la hidrodinámica, la película es disuelta, generando ciclos repetitivos de sulfidación y corrosión nafténica.

Durante la destilación simulada del crudo B, se obtuvo una fracción denominada ACPM pesado proveniente del gasóleo atmosférico GOA, figura 19, se caracteriza por tener altos contenidos cicloparafinas, saturados, aromáticos y compuestos de

azufre asociados a estructuras aromáticas. Sin embargo, puede traer consigo compuesto de azufre de alto punto de ebullición y estructura sensible a la temperatura, razón por la cual puede favorecer la formación H_2S y tioles con los ciclos de calentamiento/enfriamiento.

La presencia del polvo de hierro en el análisis de barrido diferencial muestra la tendencia que tienen los compuestos a descomponerse y formar nuevos compuestos con el reactivo (hierro pulverizado), provocando compuestos con características complejas. La desaparición de los picos representativos de la fracción y la formación de un nuevo pico con el reactivo indican la descomposición de compuestos de azufre y la formación de sulfuro de hierro.

Figura 18. Térmograma de la fracción IV del crudo de A

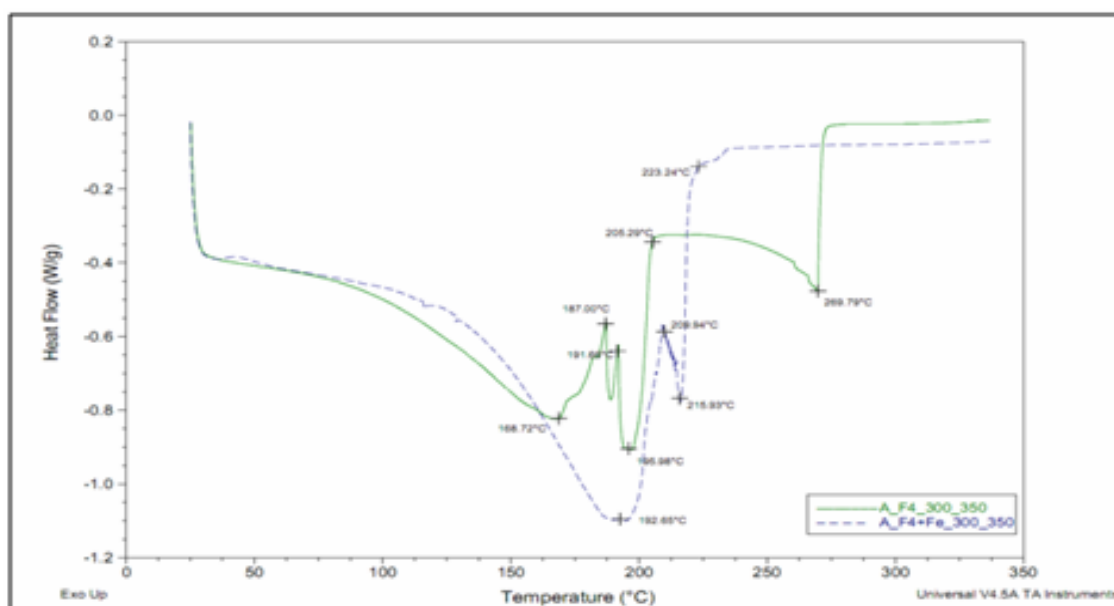
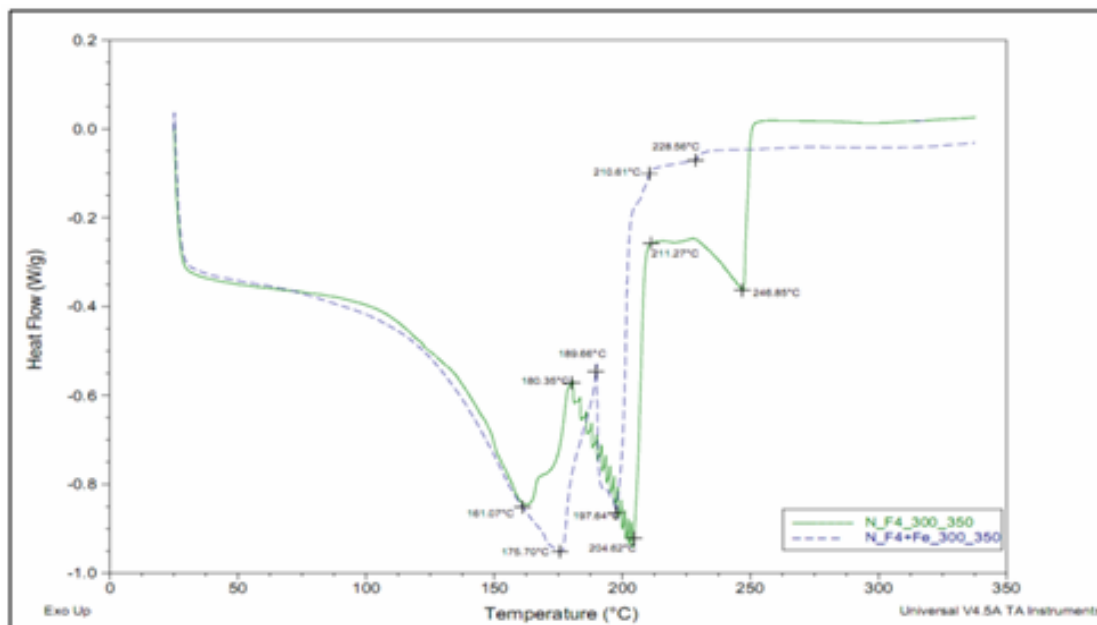


Figura 19. Térmograma de la fracción IV del crudo de B



4.4 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN LAS PRUEBAS DE CORROSIÓN DEL ACERO ASTM A335 P9 EN EL SISTEMA DEL CILINDRO ROTATORIO EXPUESTO A DESTILADOS DE LOS CRUDOS A Y B

4.4.1 Efecto de la variación de la velocidad de flujo sobre la velocidad de corrosión

La cinética de corrosión con respecto a la velocidad de flujo simulada en el sistema del cilindro rotario mostradas en las figuras 20 a 23, para el crudo A, indican el grado de ataque en el material producto de la presencia y evolución de compuestos de azufre corrosivos sobre la superficie metálica. La exposición se realizó teniendo en cuenta el efecto de la velocidad de giro, temperatura y tiempo, facilitando la identificación de fenómenos difusionales de las especies que intervienen en la reacción sobre la superficie del acero.

Es importante tener en cuenta que las características y propiedades del crudo A permiten discernir acerca del comportamiento de aleaciones resistentes a la sulfidación y conformación de capas sobre su superficie, los efectos previstos por la velocidad de flujo predicen la tendencia a formación, persistencia y disolución química de la película en la superficie. Por lo tanto, la cinética encontrada indica que el crudo A posee compuestos de azufre que no evolucionan a temperaturas superiores a 250°C, permitiendo bajas velocidades de corrosión y resistencia a la formación de capas.

Los fenómenos difusionales producto de la dependencia con la velocidad de flujo y la composición del acero permiten crear una resistencia a la corrosión, por tanto se prevé que el material sea altamente resistente a temperaturas elevadas y concentraciones de compuestos de azufre, favoreciendo inicialmente el aumento de la velocidad de corrosión y posteriormente la conformación de depósitos sobre la pared metálica, evitando que los ácidos nafténicos degraden el material.

La distribución de ácidos nafténicos en los destilados provenientes del crudo A, muestran que se caracterizan por tener estructuras complejas, altos puntos de ebullición y altas concentraciones en las fracciones pesadas del petróleo. Características propias de las moléculas que conforman el ACPM, queroseno, y gasóleos en los crudos pesados.

Como se puede observar, en las primeras horas de exposición las velocidades de corrosión son proporcionales a las velocidades de flujo, debido a que el material se encuentra libre de productos o capas en la superficie, facilitando la actividad y conformación de productos de corrosión, provocando la disminución de la velocidad de corrosión a tiempos cortos. Propiciando que la difusión de las especies sea dependiente de la velocidad de flujo simulado.

El comportamiento a velocidades inferiores a 500rpm indica que los compuestos activos llegan con dificultad a la superficie del acero, siendo la cinética la fase controlante en esta etapa. Sin embargo, la alta resistencia del material a estos

compuestos permite la formación de películas poco adherentes sobre la superficie del acero.

El comportamiento del acero 9Cr1Mo a 300°C expuesto a destilados del crudo A, muestran que la velocidad de corrosión es relativamente baja debido a que a esta temperatura ya se ha superado el rango de temperaturas a las cuales la mayoría de los compuestos térmicamente inestables se han convertido a tioles y H₂S, por tanto el efecto sobre la aleación utilizada en estos ensayos es poca y corresponden a fenómenos de difusión de especies de azufre sobre la pared metálica, formando depósitos dependientes de la velocidad de flujo y de las condiciones de saturación del medio corrosivo.

Las velocidades de corrosión a 300°C muestran la actividad de los ácidos nafténicos sobre el material expuesto. Aunque se presenta evolución acelerada de compuestos de azufre para el crudo A, es importante considerar el efecto de la temperatura sobre la cinética de degradación de material. No obstante, la etapa controlante en todos los casos es la difusión de las especies y la interacción de cada una de ellas, junto a la hidrodinámica y fenómenos de formación, persistencia y disolución química de las capas formadas.

Figura 20. Cinética de corrosión para el acero 9Cr1Mo expuesto a destilados del crudo A, 3000rpm, TAN=1.631, %S=1.063 a 300°C, TAN=0.1, %S=0.257a 250°C

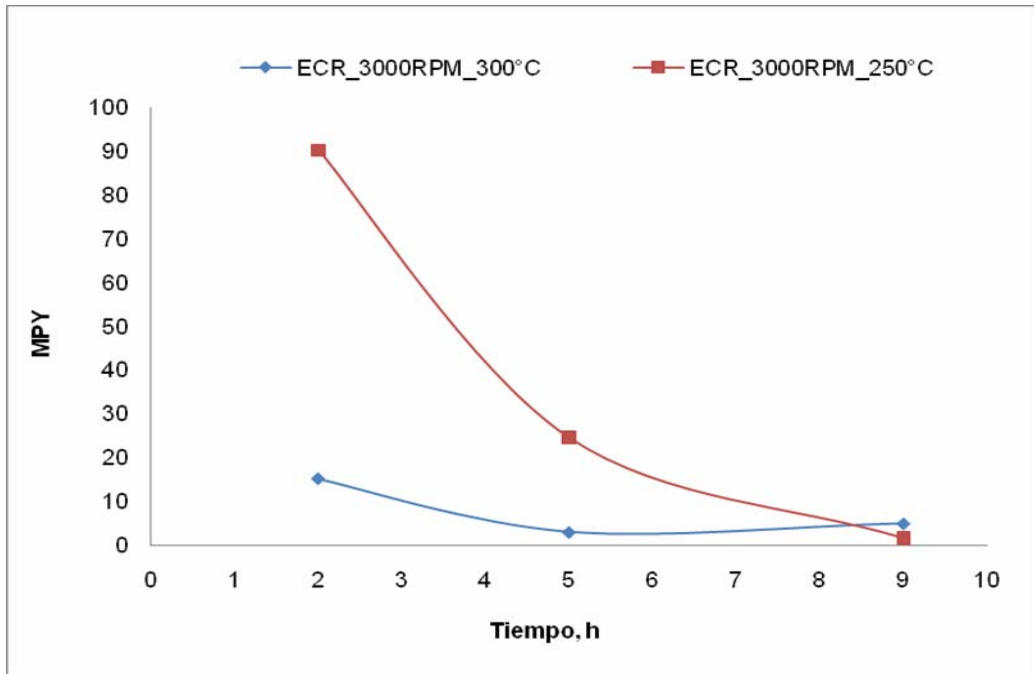


Figura 21. Cinética de corrosión para el acero 9Cr1Mo expuesto a destilados del crudo A, 1000rpm, TAN=1.631, %S=1.063 a 300°C, TAN=0.1, %S=0.257a 250°C

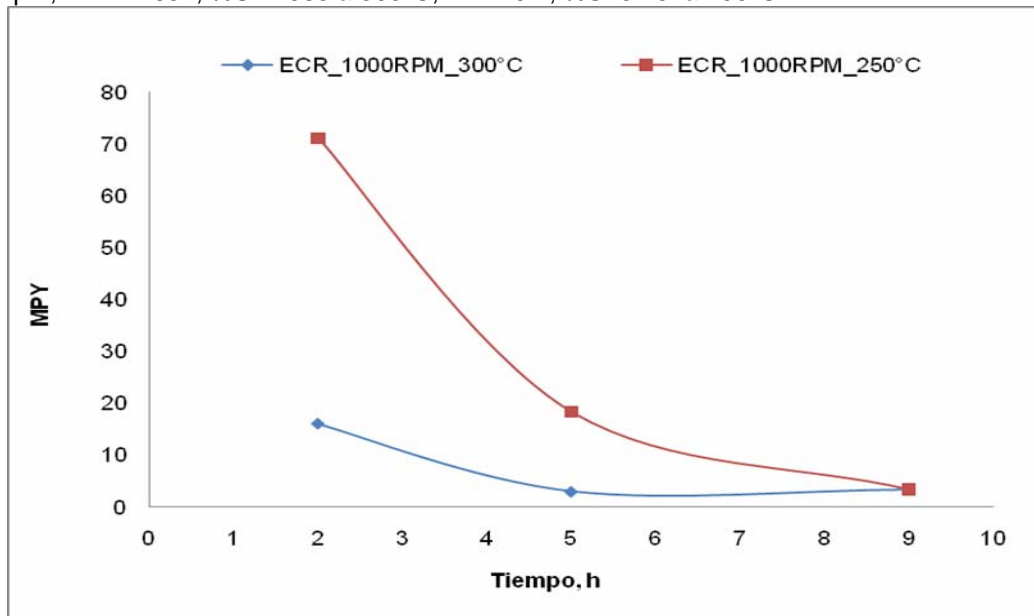


Figura 22. Cinética de corrosión para el acero 9Cr1Mo expuesto a destilados del crudo A, 500rpm, TAN=1.631, %S=1.063 a 300°C, TAN=0.1, %S=0.257a 250°C

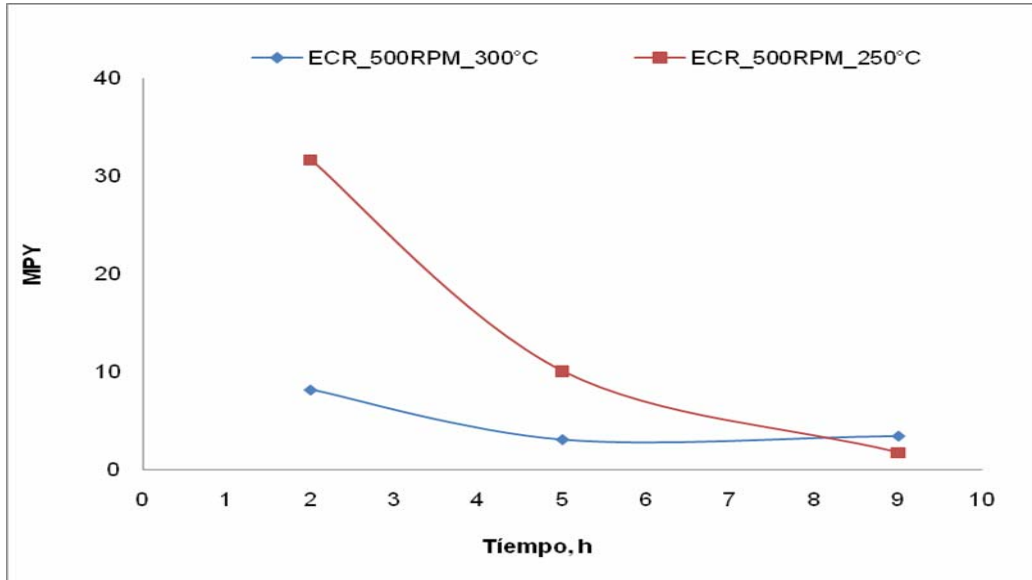
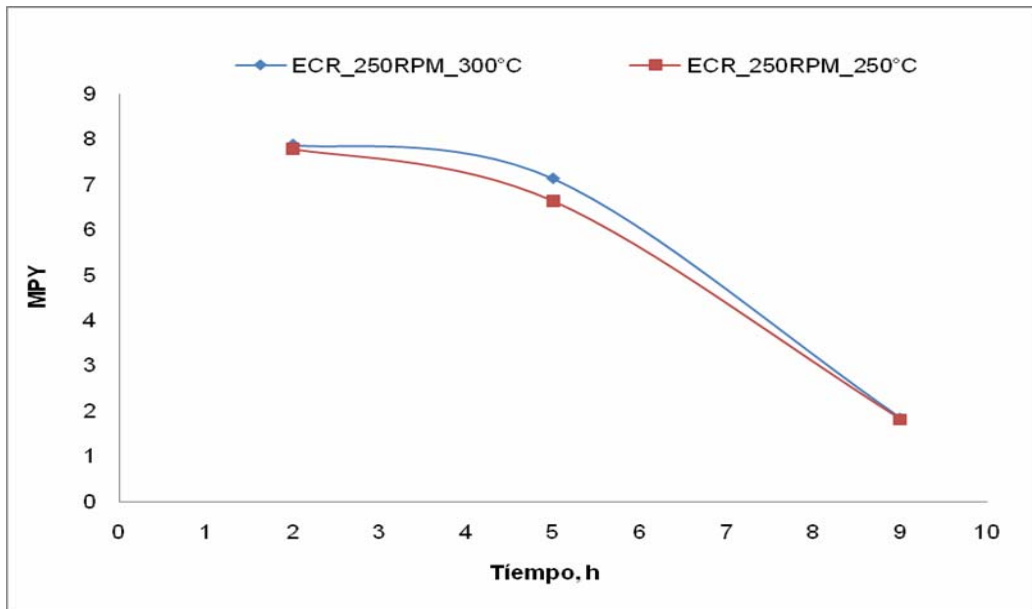


Figura 23. Cinética de corrosión para el acero 9Cr1Mo expuesto a destilados del crudo A, 250rpm, TAN=1.631, %S=1.063 a 300°C, TAN=0.1, %S=0.257a 250°C



Las figuras 24 a 27 muestran la cinética de corrosión del acero 9Cr1Mo expuestos a destilados simulados provenientes del crudo B. Estas fracciones se caracterizan por tener altas concentraciones de ácidos nafténicos y concentraciones de azufre en menor cantidad. Cada curva representa la variación de la velocidad de corrosión con respecto a la velocidad de flujo simulada en el sistema del cilindro rotario a dos temperaturas 250°C y 300°C respectivamente, evidenciando el ataque producido por la activación de los ácidos nafténicos sobre la superficie de los aceros expuestos a estas condiciones.

Es importante tener en cuenta que las altas concentraciones de H₂S y tioles, producto de la descomposición térmica de compuestos de azufre durante el calentamiento de la fracción, permiten la formación de sulfuros de hierro sobre la superficie del acero. Sin embargo, a determinadas concentraciones de H₂S y tioles se favorece la formación de polisulfuros de hierro, por lo tanto, es importante la determinación del efecto y su consistencia en la conformación de capas inhibitoras sobre la superficie del material, incluso en materiales que contienen cromo y molibdeno, ya que tienden a formar depósitos complejos altamente resistente a la sulfidación, Ramírez [8].

Como se puede observar, los resultados obtenidos a 250°C, muestran que el contenido de especies azufradas tiene un efecto sobre las primeras horas de exposición, ya que se presentan altas velocidades de corrosión producto de los regímenes de flujo elevados, esto se produce debido a que el material se encuentra libre de productos o capas en la superficie, facilitando la actividad y conformación de productos de corrosión, provocando la disminución de la velocidad de corrosión. Asimismo, la composición del acero lo hace muy resistente contra la corrosión causada por los compuestos de azufre ocasionando que en las primeras horas la velocidad tienda a disminuir.

Aunque la difusión de las especies demuestra dependencia con la velocidad de flujo simulado, la velocidad de corrosión aumenta en las primeras horas de

exposición cuando se desarrollan regímenes de flujo inferiores a las velocidades reproducidas a 500rpm, como consecuencia, es preciso indicar que los ácidos nafténicos y los compuestos de azufre se difunden hacia la superficie del acero. Sin embargo, la resistencia del material inhibe el ataque de los compuestos de azufre evitando que la velocidad de corrosión sea controlada por la difusión de especies corrosivas. Además, teniendo en cuenta la composición, distribución, actividad y evolución de compuestos de azufre en las fracciones obtenidas en las destilaciones, el comportamiento del acero muestra la resistencia parcial. Como consecuencia, la cinética predominante es la producida por los ácidos nafténicos y controla la etapa del proceso corrosivo.

Es importante tener en cuenta la presencia de dos fenómenos e interacciones de compuestos en los ensayos con el crudo B: difusión de dos especies (ácidos nafténicos y compuestos de azufre) hacia la superficie y control por cinética, facilitando el aumento de las velocidades de corrosión en las primeras horas de exposición. Se le atribuye a la baja evolución y concentración de compuestos de azufre producto de la distribución en los destilados obtenidos, hidrodinámica del sistema y poca protección que presenta el material.

Para definir el comportamiento del acero 9Cr1Mo a 300°C expuesto a destilados del crudo B, se puede deducir que la velocidad de corrosión es una función dependiente de las concentraciones de azufre y ácidos nafténicos, debido a esta disminución de estas sustancias y fenómenos difusionales producto de la variación de la velocidad de flujo, se provoca un aumento en la velocidad de corrosión.

La resistencia producida por el acero a temperaturas elevadas y bajas concentraciones de compuestos de azufre, evita que los ácidos nafténicos degraden el material, provocando ciclos de conformación, disolución de películas, ataque nafténico y desgaste del material, siendo la cinética de conformación de capas la etapa controlante durante la exposición del acero a estos destilados. Estas etapas se dan de manera consecutiva a lo largo del tiempo, teniendo en

cuenta la presencia de estos compuestos, estos fenómenos se favorecen con los aumentos de flujo, produciendo gradientes difusionales entre los dos reactantes sobre la superficie metálica.

La presencia de ácidos nafténicos en los ensayos a 300°C muestran un aumento en la velocidad de corrosión, producto de la difusión instantánea de los ácidos hacia la superficie del material, junto con la evolución de compuestos de azufre, favoreciendo los siguientes pasos: difusión de los ácidos y compuestos de azufre hacia la superficie, conformación, persistencia y disolución de las capas de sulfuros de hierro, cada una de estas etapas del fenómeno ocurre de manera consecutiva y cíclica a lo largo de la vida residual del material. Como consecuencia, cuando disminuye la velocidad de corrosión, la difusión de los ácidos nafténicos es más lenta con respecto a los compuestos de azufre, favoreciendo la formación de películas con la superficie del material.

Figura 24. Cinética de corrosión para el acero 9Cr1Mo expuesto a destilados del crudo B, 3000rpm, TAN=6.699, %S=0.95 a 300°C, TAN=1.336, %S=0.517 a 250°C

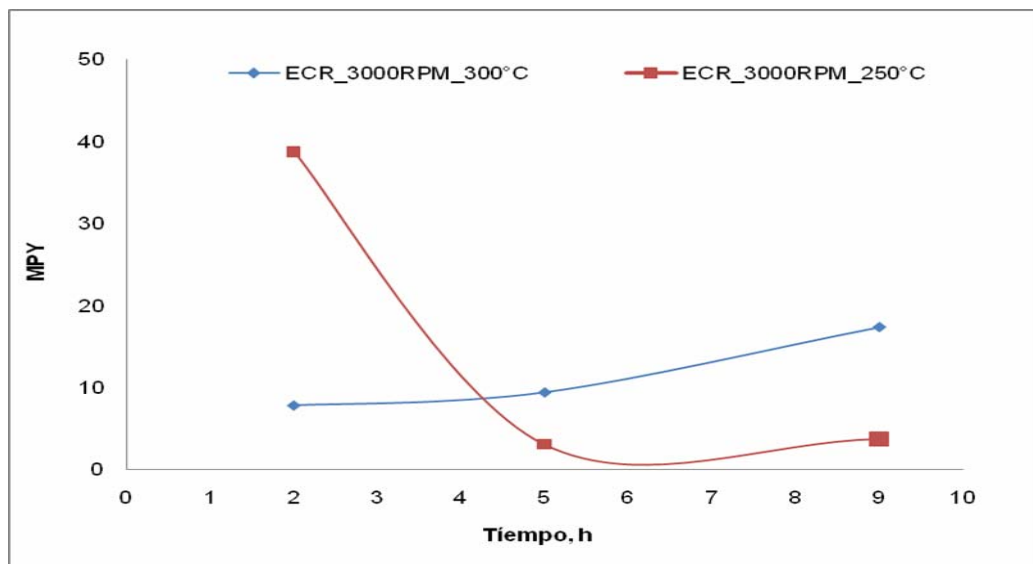


Figura 25. Cinética de corrosión para el acero 9Cr1Mo expuesto a destilados del crudo B, 1000rpm, TAN=6.699, %S=0.95 a 300°C, TAN=1.336, %S=0.517 a 250°C

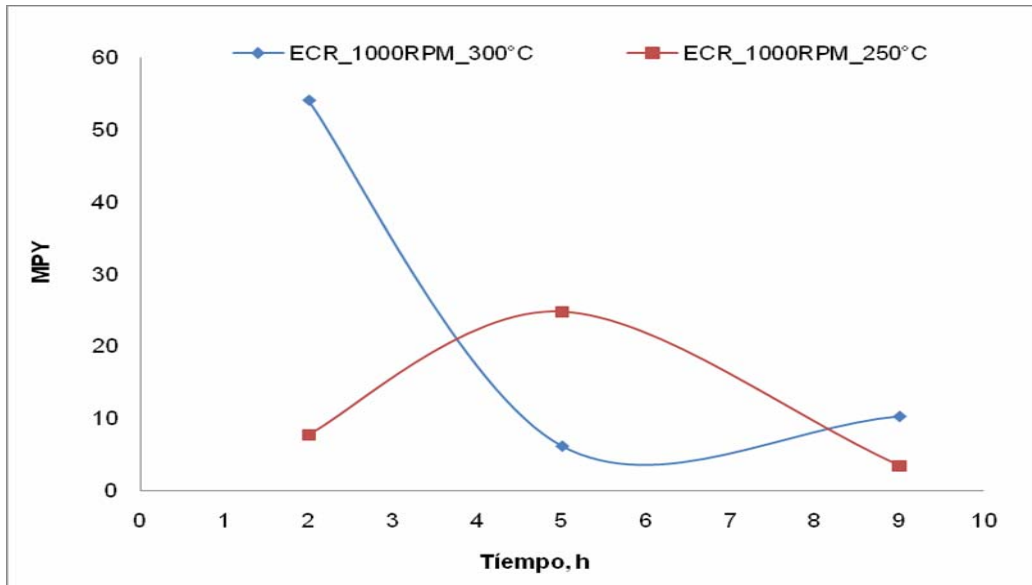


Figura 26. Cinética de corrosión para el acero 9Cr1Mo expuesto a destilados del crudo B, 500rpm, TAN=6.699, %S=0.95 a 300°C, TAN=1.336, %S=0.517 a 250°C

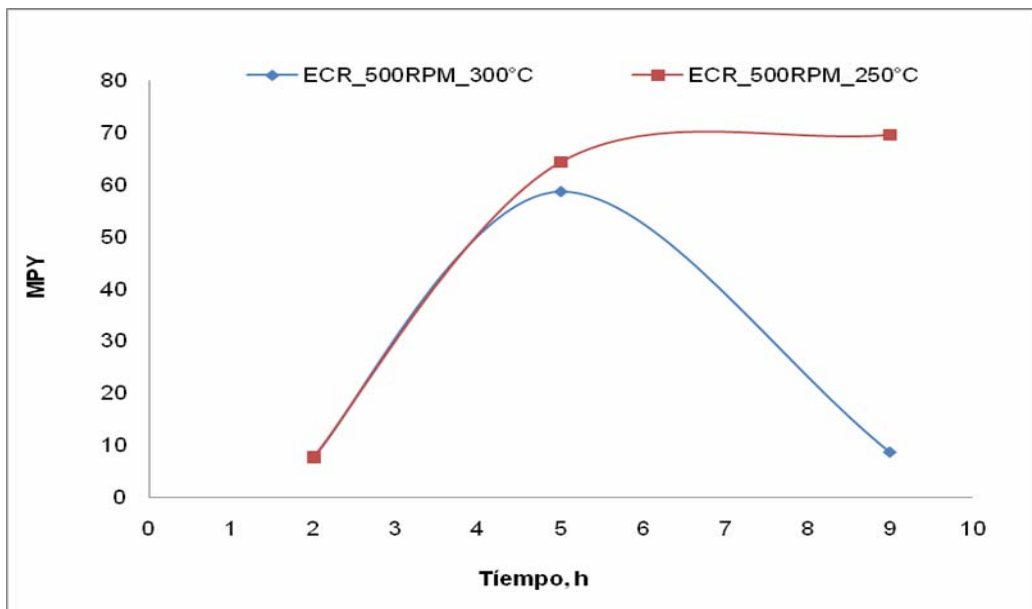
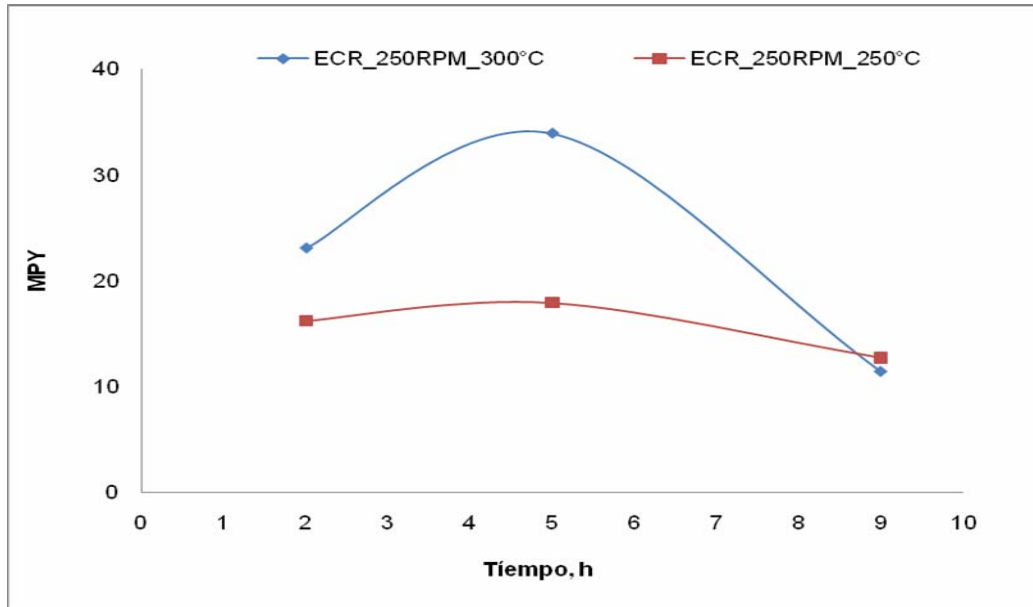


Figura 27. Cinética de corrosión para el acero 9Cr1Mo expuesto a destilado del crudo B, 250rpm, TAN=6.699, %S=0.95 a 300°C, TAN=1.336, %S=0.517 a 250°C



El efecto provocado por la presencia de altas concentraciones de ácidos nafténicos en los ensayos indican que la composición de los ácidos está conformada por moléculas con uniones aromáticas y cíclicas, que son comúnmente encontradas en los hidrocarburos pesados y sus destilados intermedios, por tanto se puede deducir que la mayoría de los ácidos nafténicos presentes en los crudos de A y B se concentran desde las fracciones de ACPM liviano, hasta Gasóleo de vacío. La constitución de estas moléculas corrosivas permite formar sobre la superficie del acero complejos carentes de estabilidad y adherencia, produciendo un desgaste y disolución del acero, la presencia de los compuestos de azufre contribuye en la generación de productos de corrosión sobre la superficie, inhibiendo el ataque de los ácidos nafténicos.

4.4.2 Efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión para el acero ASTM A335 P9 expuesto a destilados provenientes de los crudos A y B

Las figuras 28 y 29 muestran el efecto de la velocidad de corrosión producido por la velocidad de flujo y la temperatura del sistema. En las primeras horas de exposición del material se observan velocidades de corrosión altas, debido al estado inicial de la probeta. Además, se debe considerar el efecto de la temperatura, por lo cual es de esperar la presencia de compuestos de azufre altamente estables en la matriz oleica y en consecuencia para las siguientes horas el fenómeno de corrosión disminuye de manera transitoria, produciendo depósitos superficiales y como consecuencia, se favorece la disminución de la velocidad de corrosión. Asimismo, a tiempos intermedios el fenómeno de difusión de especies es más lento produciendo pendientes negativas en el comportamiento y una ligera tendencia al equilibrio de conformación/disolución de capas.

Figura 28. Variación de la velocidad de corrosión para el acero 9Cr1Mo expuesto a destilados del crudo A, TAN=0.1, %S=0.257a 250°C

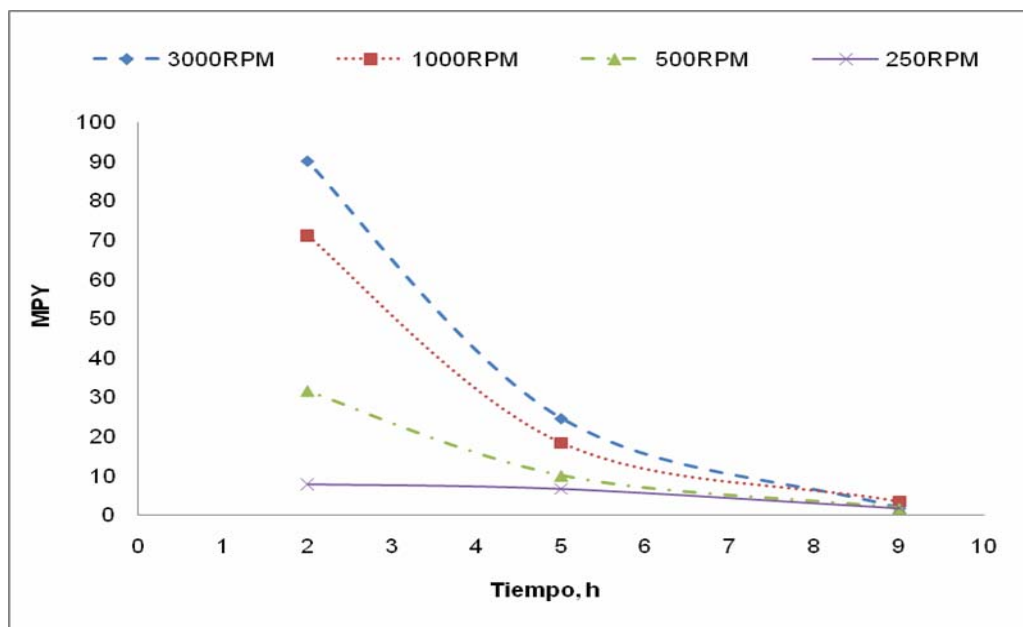
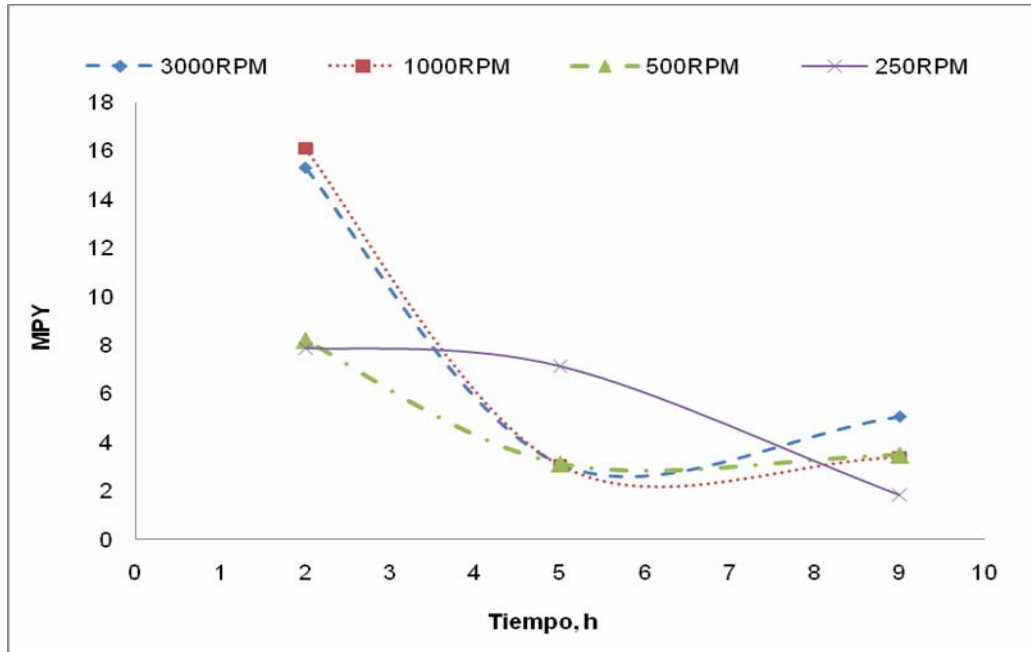


Figura 29. Variación de la velocidad de corrosión para el acero 9Cr1Mo expuesto a destilados del crudo A, TAN=1.631, %S=1.063 a 300°C



Las figuras 30 y 31 muestran la variación de la velocidad de corrosión con respecto a la velocidad de giro simulada en el sistema de cilindro rotatorio teniendo en cuenta el efecto de las temperaturas evaluadas. Como se puede observar, los diferentes comportamientos corresponden al efecto de la velocidad simulada con respecto a la cinética de degradación del acero, por tanto se puede inferir que existe una dependencia de los componentes corrosivos en este fenómeno. Además de estas variables, es importante tener en cuenta la composición química del petróleo. Caso tal, son las fracciones correspondientes a ACPM liviano y pesado proveniente del crudo de B, el cual posee altas concentraciones de ácidos nafténicos y estructuras aromáticas complejas de compuestos de azufre.

El comportamiento del acero frente a la variación de la hidrodinámica indica que a altas velocidades el acero tiende a disminuir la velocidad de corrosión de manera acelerada, debido a la difusión de los compuestos de azufre sobre la superficie del acero, esto sucede porque los ácidos están parcialmente vaporizados y son

arrastrados por la corriente simulada. Para las demás condiciones se tiene una variación desacelerada que corresponde a la dependencia de la difusión con la velocidad de giro, tiempo y concentración de reactivos.

Aunque se tienen dos compuestos que compiten por llegar al acero y depositarse o degradar, se debe considerar que la difusión es instantánea para los ácidos y dependiente del tiempo y velocidad de giro para los compuestos de azufre, en otras palabras, los ácidos nafténicos poseen una energía de activación mayor a temperaturas elevadas.

Para tener en cuenta los efectos provocados por los ácidos nafténicos sobre la superficie metálica y la formación, persistencia y disolución de películas, es importante tener en cuenta las condiciones en las cuales se presentan este tipo de compuestos y su interacción con los compuestos de azufre en la degradación del material expuesto.

Figura 30. Variación de la velocidad de corrosión para el acero 9Cr1Mo expuesto a destilados del crudo B, TAN=1.336, %S=0.517 a 250°C

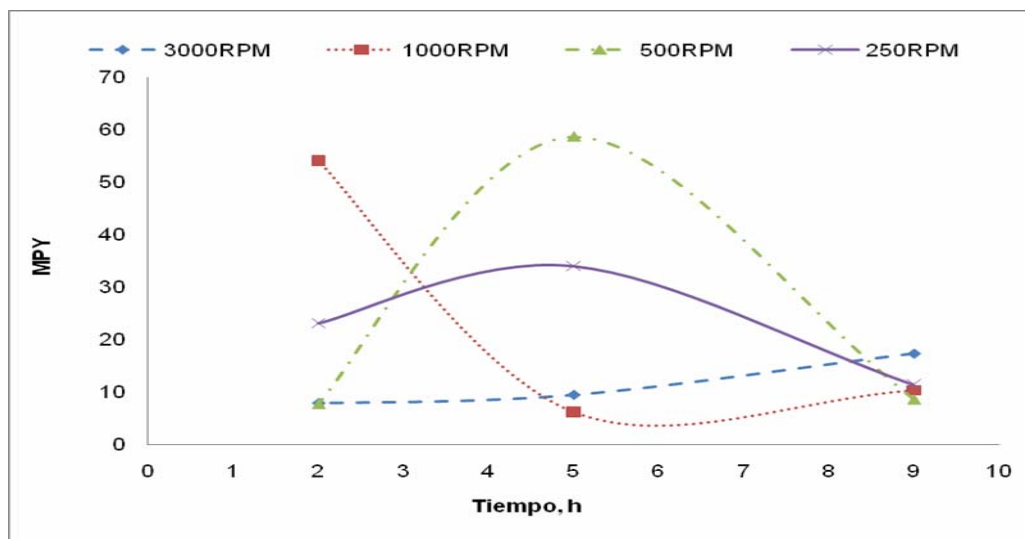
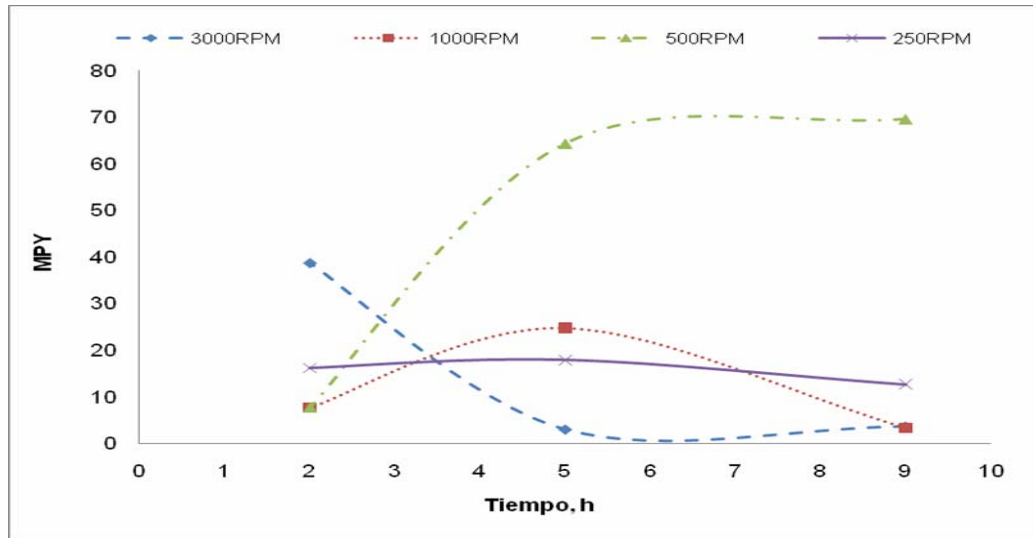


Figura 31. Variación de la velocidad de corrosión para el acero 9Cr1Mo expuesto a destilados del crudo B, TAN=6.699, %S=0.95 a 300°C



4.4.3 Variaciones de la velocidad de corrosión con respecto al régimen de flujo desarrollado en el sistema del cilindro rotatorio evaluado a dos temperaturas

La variación de las velocidades de corrosión, figuras 32 y 33, indica la tendencia de los compuestos de azufre a difundirse desde el seno del fluido hasta la superficie metálica, provocando las interacciones y acumulaciones descritas anteriormente. Inicialmente estos depósitos son tratados como productos de corrosión algunas veces no deseados. Sin embargo, es importante identificar cuáles son las limitaciones de conformación y persistencia de estas capas, así mismo, la resistencia que ofrece el material debido a su composición. Por lo tanto, para este caso la cinética de formación de depósitos es función de la temperatura y velocidad de flujo y disminuye conforme aumenta el tiempo de exposición, razón suficiente para sustentar la formación y persistencia de películas protectoras sobre la superficie del material expuesto.

Figura 32. Variación de la velocidad de corrosión con respecto a la velocidad de flujo simulada en el sistema del cilindro rotatorio para el acero 9Cr1Mo expuestos a destilados provenientes del crudo A, a 250°C

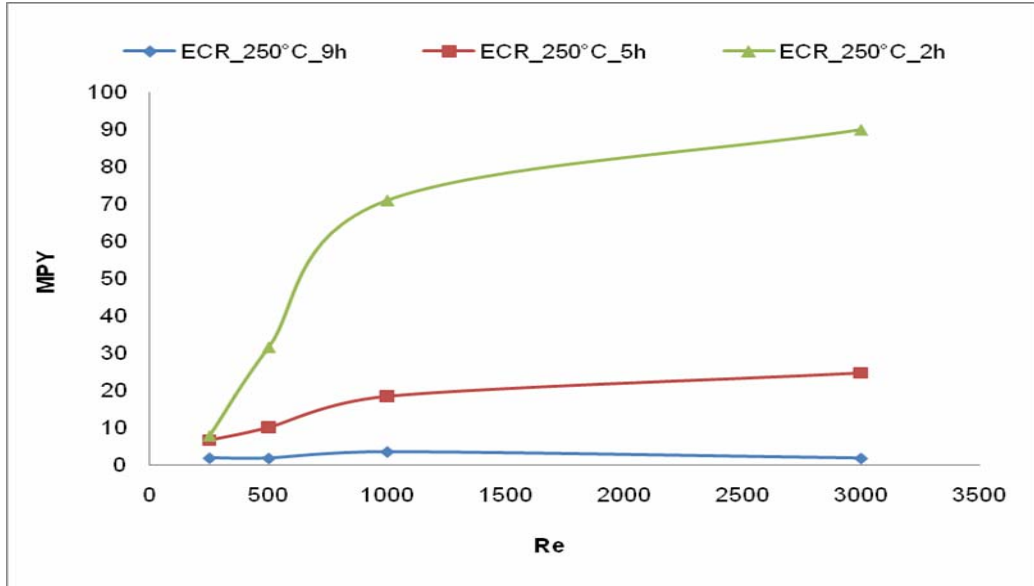
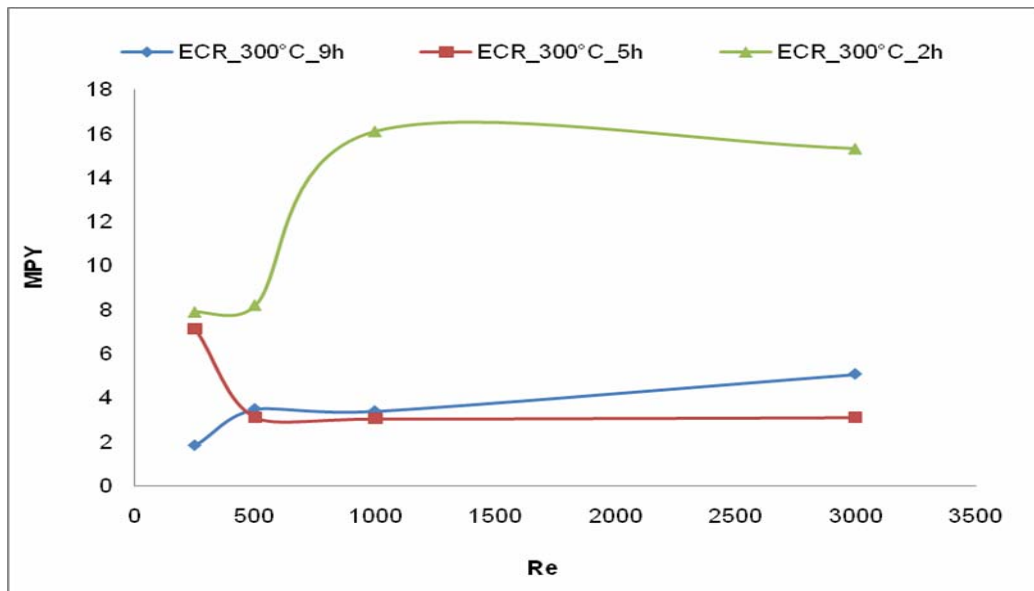


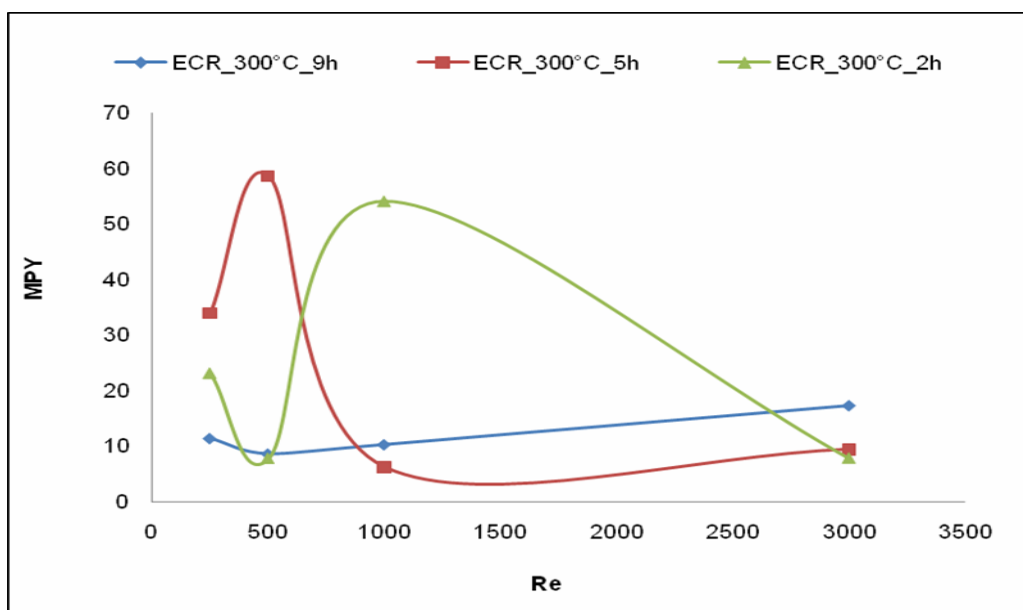
Figura 33. Variación de la velocidad de corrosión con respecto a la velocidad de flujo simulada en el sistema del cilindro rotatorio para el acero 9Cr1Mo expuestos a destilados provenientes del crudo A, a 300°C



La figura 34 muestra la variación de la velocidad de corrosión contra la variación de la velocidad de flujo, se puede inferir que los compuestos de azufre se difunden

rápidamente. La primera hipótesis acerca de este fenómeno es la estructura química, se puede argumentar ya que los compuestos de azufre en estas fracciones presentan estructuras moderadamente complejas, correspondientes a los tioles y el H₂S disuelto en la matriz oleica, favoreciendo la disminución de la velocidad de corrosión en las primeras horas de exposición a velocidades superiores a 500 rpm. Sin embargo, para tiempos largos se tiene un aumento progresivo correspondiente a la vaporización parcial de los compuestos de azufre, provocando que los ácidos nafténicos ataquen de manera directa la superficie del acero, degradando el material conforme aumenta la velocidad de flujo.

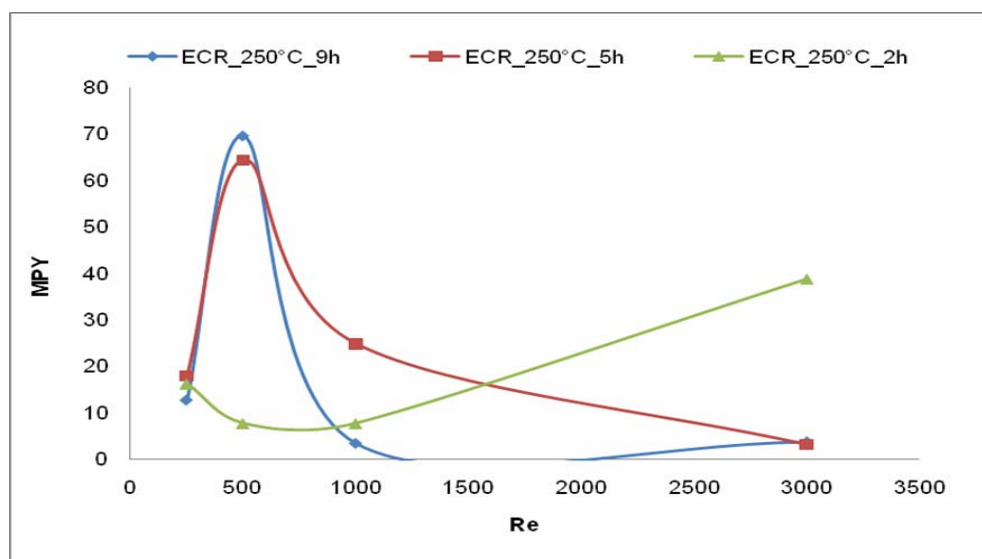
Figura 34. Variación de la velocidad de corrosión con respecto a la velocidad de flujo simulada en el sistema del cilindro rotatorio para el acero 9Cr1Mo expuestos a destilados provenientes del crudo B, a 300°C



Para el caso de los ensayos a 250°C, figura 35, se puede observar que en las primeras horas de exposición del material se presentan variaciones en la velocidad de corrosión y como consecuencia se puede considerar que la evolución de compuestos de azufre (H₂S y tioles) se presentan en bajas concentraciones, permitiendo que los ácidos nafténicos inherentes a la fracción ataquen el acero,

aumentando la velocidad de corrosión mientras la velocidad de flujo aumenta, esto implica la ausencia de compuestos de azufre con estructuras ligeramente complejas, por ejemplo tioles de carácter aromático y cadena larga, por lo tanto en las primeras horas el material será atacado constantemente por los ácidos, sin embargo, para tiempos relativamente largos se presenta disminución en la velocidad de corrosión correspondiente a la difusión instantánea de los compuestos de azufre, la cual no depende de la concentración de las especies existentes en la fracción.

Figura 35. Variación de la velocidad de corrosión con respecto a la velocidad de flujo simulada en el sistema del cilindro rotatorio para el acero 9Cr1Mo expuestos a destilados provenientes del crudo B, a 250°C



4.4.4 Morfología de las probetas expuesta a destilados provenientes de los crudos A y B evaluados a dos temperaturas

Las micrografías correspondientes a las probetas expuestas con destilados del crudo B muestran claramente el deterioro ocurrido durante las pruebas a las temperaturas evaluadas en el sistema del cilindro rotatorio. Como lo muestran las

figuras 36 y 37, se evidencia el daño ocurrido y el efecto de la velocidad de giro sobre la superficie. Además, es preciso indicar que las probetas presentan formación de productos de corrosión correspondientes a películas constituidas por el ambiente saturado de compuestos de azufre, como consecuencia, se conformaron productos de corrosión de carácter inhibitor sobre el acero. Sin embargo, la velocidad de formación de estos depósitos es totalmente dependiente de la velocidad de giro, ya que la transferencia de masa y difusión de compuestos es más lenta a medida que la velocidad del cilindro rotatorio disminuye.

Figura 36. Micrografías de las probetas expuestas a destilados provenientes del crudo B, A probeta con devastado a lija 600 sin exposición, B y C probetas expuestas a destilado obtenido a 300°C y evaluado a 3000 y 1000 rpm respectivamente, todas las probetas están a 1500X de aumento

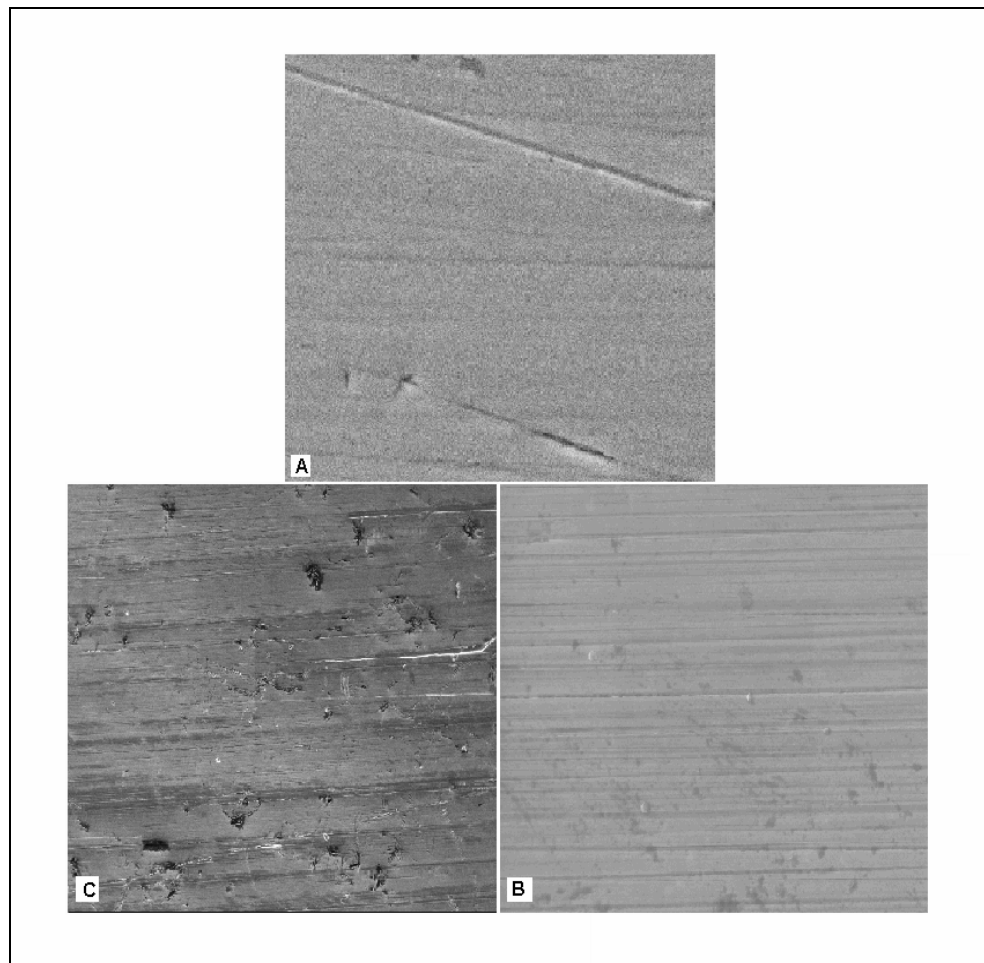
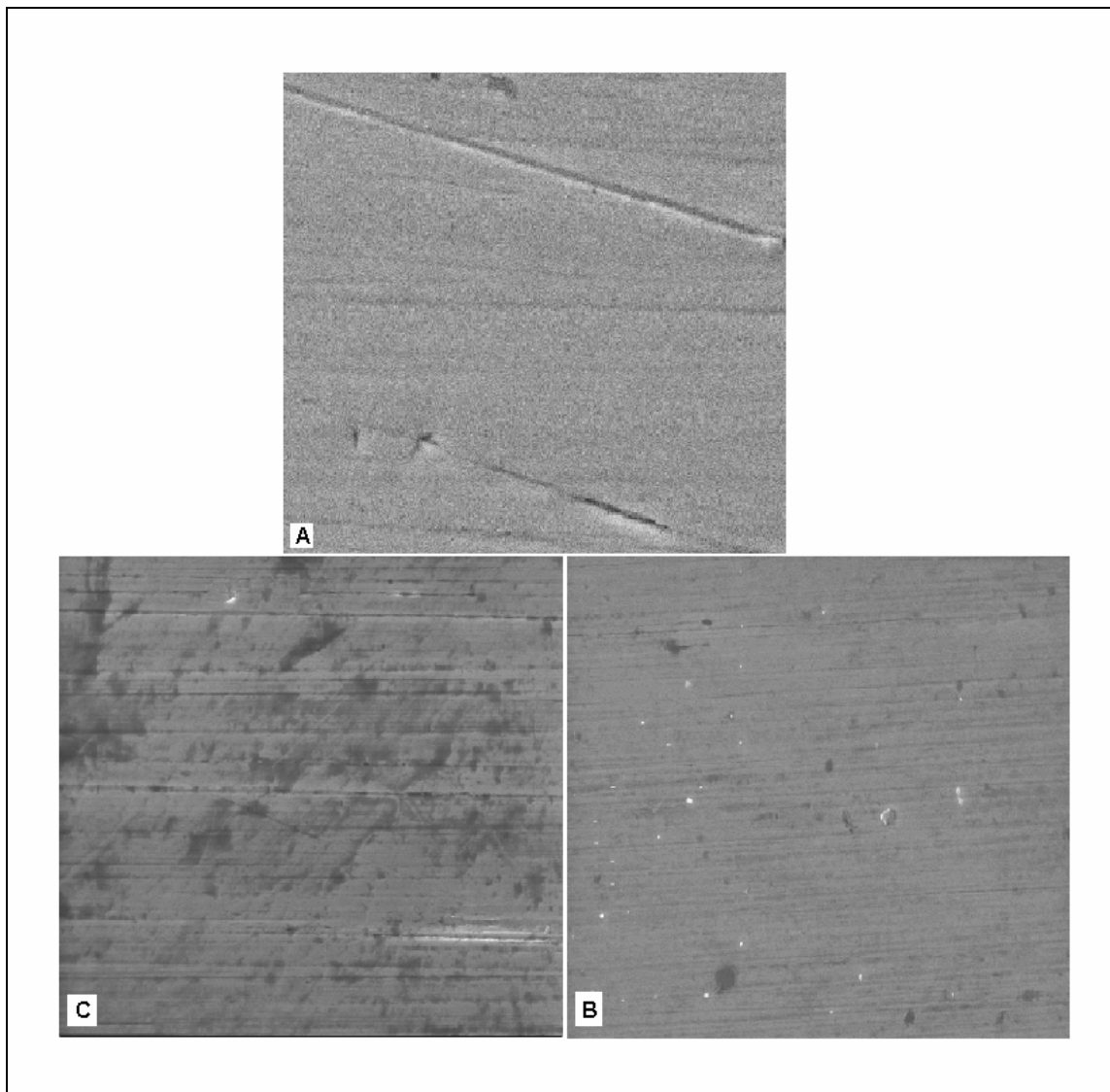


Figura 37. Micrografías de las probetas expuestas a destilados provenientes del crudo B, A probeta con devastado a lija 600 sin exposición, B y C probetas expuestas a destilado obtenido a 250°C y evaluado a 500 y 250 rpm respectivamente, todas las probetas están a 1500X de aumento



Las micrografías correspondientes a las probetas expuestas de destilados del crudo A muestran el efecto ocurrido durante las pruebas a las condiciones evaluadas en el sistema del cilindro rotatorio. Como lo muestran las figuras 38 y 39, se evidencia el daño ocurrido y el efecto de la velocidad de giro sobre la superficie. Además es importante indicar que los cupones presentan formación de

productos de corrosión correspondientes a películas formadas por el ambiente saturado de compuestos de azufre que conformaron productos de corrosión de carácter inhibitor sobre el acero. Sin embargo, los depósitos carecen de adherencia, existe desprendimiento parcial, tal como se observan en las figuras 38B, 38C, 39B y 39C, permitiendo la formación de zonas críticas de daño, ocasionando que compuestos mas corrosivos (ácidos nafténicos) difundan, provocando defectos sobre el material similares al fenómeno de corrosión por picado.

Figura 38. Micrografías de las probetas expuestas a destilados provenientes del crudo A, A probeta con devastado a lija 600 sin exposición, B y C probetas expuestas a destilado obtenido a 300°C y evaluado a 3000 y 1000 rpm respectivamente, todas las probetas están a 1500X de aumento

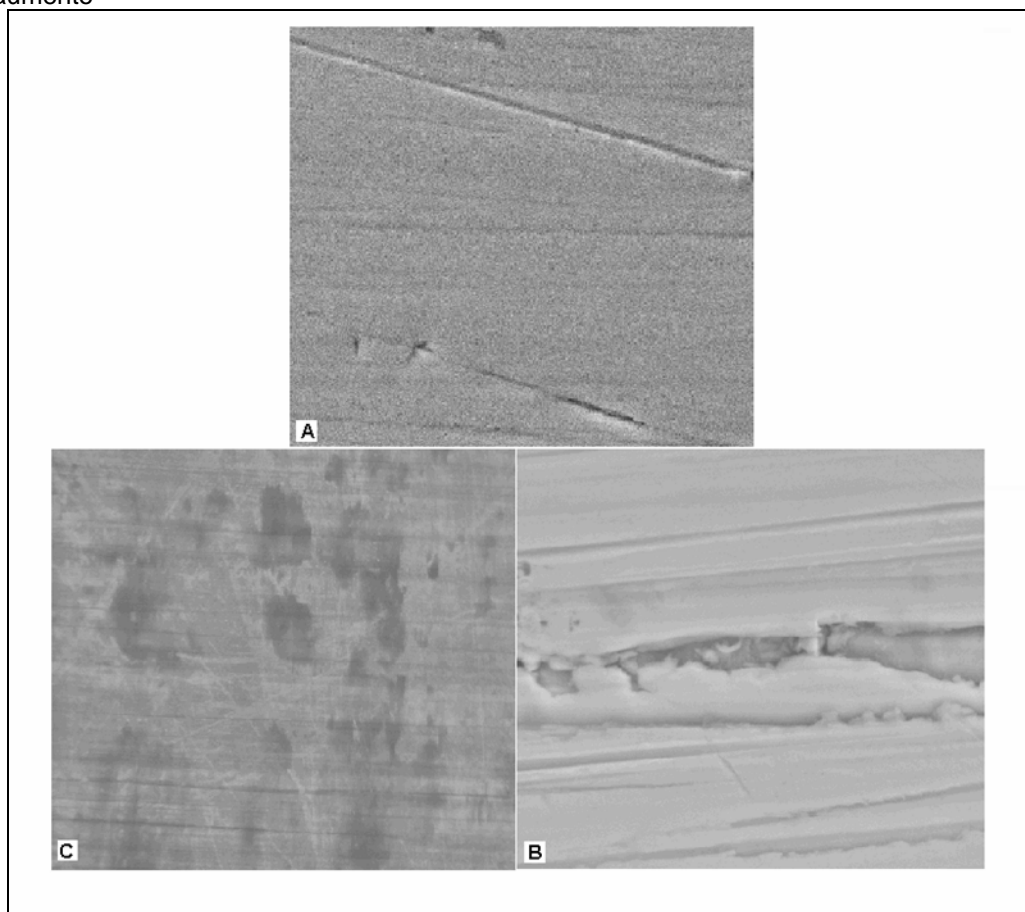
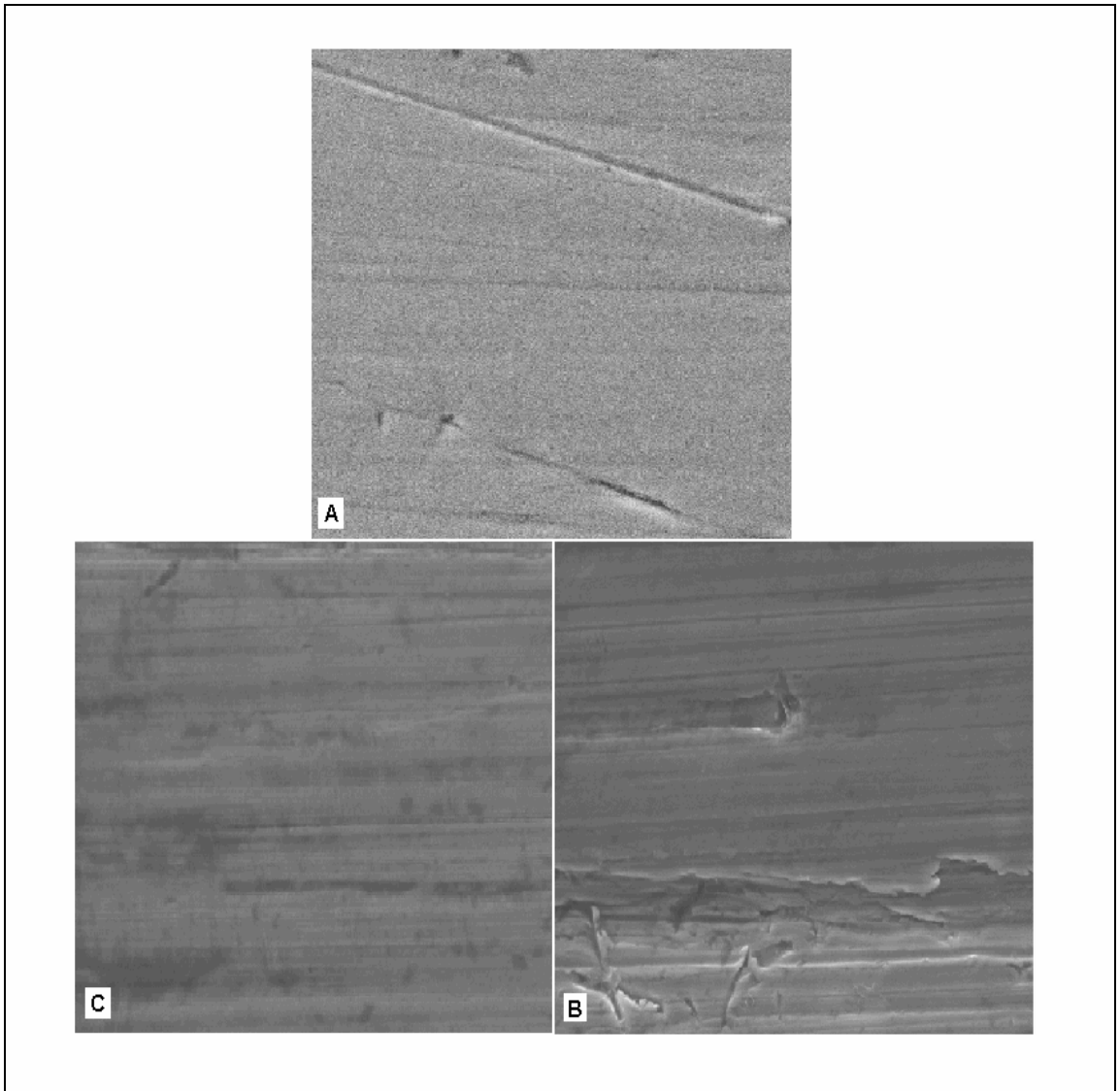


Figura 39. Micrografías de las probetas expuestas a destilados provenientes del crudo A, A probeta con devastado a lija 600 sin exposición, B y C probetas expuestas a destilado obtenido a 250°C y evaluado a 500 y 250 rpm respectivamente, todas las probetas están a 1500X de aumento.



5. CORRELACIÓN MATEMÁTICA

Por medio de un programa estadístico, se obtuvieron correlaciones matemáticas para régimen laminar y turbulento teniendo en cuenta variables tales como temperatura, velocidad de giro (RPM) y tiempo de exposición, tomando como parámetros dependientes la velocidad de corrosión obtenida a partir de ensayos de corrosión en el sistema de cilindro rotatorio.

Se establecieron cuatro modelos de predicción de velocidad de corrosión para los crudos teniendo en cuenta el régimen de flujo desarrollado en el sistema del cilindro rotatorio, estas condiciones fueron reproducidas en cada prueba de corrosión:

Tabla 11. Modelos de predicción obtenidos de las pruebas de corrosión para los crudos de A y B

Tipo de Crudo	Régimen	Modelo de predicción	R ²	%Error
Crudo A	Laminar	$V_{\text{Corr}} = 37.23 - 0.1108 \cdot T - 1.66 \cdot t + 0.03 \cdot V$	0.7562	2.56
Crudo A	Turbulento	$V_{\text{Corr}} = 230.3 - 0.63 \cdot T - 6.38 \cdot t + 0.003 \cdot V$	0.7485	1.98
Crudo B	Laminar	$V_{\text{Corr}} = 74.98 + 1.69 \cdot t - 0.28 \cdot T + 0.03 \cdot V$	0.7962	8.36
Crudo B	Turbulento	$V_{\text{Corr}} = -14.89 + 0.179 \cdot T - 2.63 \cdot t - 0.001 \cdot V$	0.7194	2.42

Donde:

V_{Corr} : es la velocidad de corrosión para el sistema evaluado [mpy]

t: tiempo de exposición de la probeta expresado [h]

T: temperatura [°C]

V: Velocidad de flujo simulada en el sistema del cilindro rotatorio [rpm]

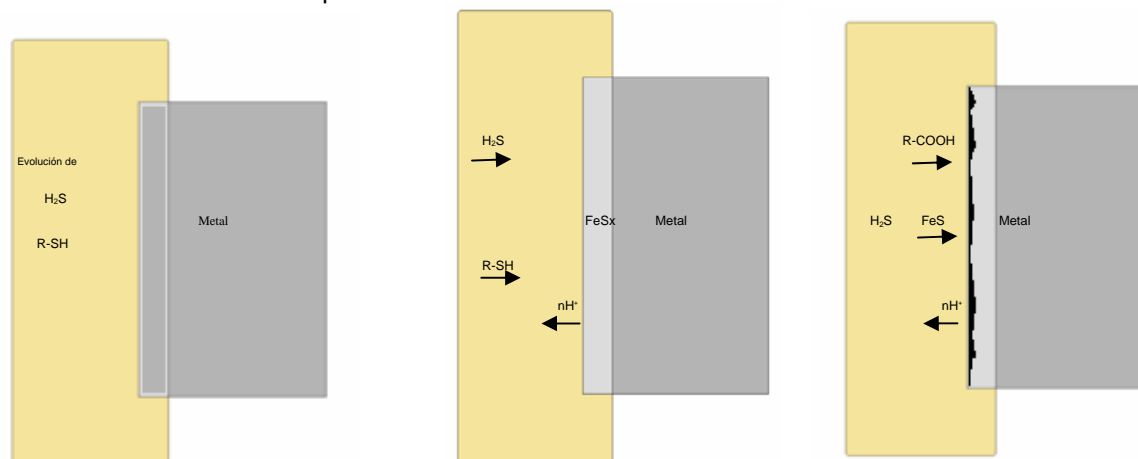
A partir de estos modelos de predicción se pueden generar herramientas que permitan considerar nuevas hipótesis acerca del fenómeno de corrosión causado

por los ácidos nafténicos, al mismo tiempo que se pueden optimizar, para ser usados en las plantas de procesamiento para predecir los efectos de una carga con las mismas características. Sin embargo, es necesario tener en cuenta la formación de capas con buenas características inhibitoras producto de la evolución de compuestos de azufre inherentes al crudo a procesar.

Es importante tener en cuenta que estos modelos de predicción son una herramienta necesaria para predecir el deterioro del acero 9Cr1Mo expuestos a ambientes ricos en compuestos de azufre de naturaleza corrosiva o en su caso más particular a sustancias térmicamente inestables y formadoras de ambientes corrosivos en los sistemas de procesamiento de crudos pesados o mezclas que tengan características similares. Así mismo, es necesario destacar el efecto producido por los ácidos nafténicos los cuales fueron fundamentales en la elaboración de estos modelos, ya que su presencia se relacionó con el grado de ataque del material, sinergia entre los compuestos de azufre activos en la superficie del acero y resistencia a este fenómeno de corrosión.

6. PROPUESTA DE MECANISMO SE CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS Y COMPUESTOS DE AZUFRE

Figura 40. Mecanismo de corrosión por ácidos nafténicos y su sinergia con compuestos de azufre para el acero ASTM A335 P9



El mecanismo de ataque de los ácidos nafténicos con contribuciones de compuestos de azufre ha sido descrito en forma general anteriormente [5]. Sin embargo, es necesario postular un nuevo mecanismo de ataque y degradación del material estudiado, teniendo en cuenta las variables y parámetros estudiados en esta investigación.

La serie de pasos que siguen es un complemento que se analizó con la revisión bibliográfica, ya que el fenómeno de corrosión causado por los ácidos nafténicos ha sido estudiado aislando varios efectos, tales como los realizados por Den et. al. [9], en donde estudió la interacción de los ácidos sobre la superficie y el mecanismo de difusión del hidrogeno hacia la matriz metálica produciendo otra forma de corrosión. Yopez et. al. [4], estudiaron la influencia del azufre teniendo en cuenta la presencia de H_2S , sin tener en cuenta el efecto producido por los tioles y su evolución desde compuestos inestables en los procesos cíclicos de calentamiento/enfriamiento. Por lo tanto, el análisis realizado entre la bibliografía

encontrada y los resultados obtenidos durante esta investigación son suficientes para interpretar de una manera diferente el fenómeno de corrosión por ácidos nafténicos.

1. Evolución de compuestos de azufre inestables térmicamente a tioles y H_2S durante los procesos cíclicos de calentamiento/enfriamiento del hidrocarburo o destilados.
2. Difusión de compuestos de azufre desde el seno del fluido hacia la matriz metálica, atacando la superficie expuesta en las primeras horas de exposición.
3. Conformación de depósitos superficiales con propiedades dependientes de la temperatura (a mayor temperatura, las altas concentraciones de compuestos de azufre permiten la conformación de polisulfuros de hierro sobre la superficie del acero), velocidad y dirección de flujo (a mayores esfuerzos de corte sobre la pared, más rápidamente es removida la capa de productos de corrosión).
4. Liberación de hidrogeno molecular hacia el seno del fluido producto de las reacciones llevadas a cabo entre la superficie y los ácidos nafténicos, esta etapa promueve la conversión y aumento en las concentraciones de compuestos de azufre corrosivos y ácidos nafténicos.
5. Difusión de los ácidos nafténicos hacia la superficie, atacando los depósitos formados, junto a la hidrodinámica del sistema, provocando su disolución y eventualmente la del acero, este proceso libera nuevamente hidrogeno molecular, dejando la superficie expuesta nuevamente.

Este conjunto de pasos ocurre cuando el crudo sufre cambios de temperaturas y ciclos de calentamiento/enfriamiento, correspondientes al procesamiento en unidades de destilación atmosférica y de vacío.

Las etapas descritas anteriormente corresponden a una interpretación del mecanismo de ataque de los ácidos nafténicos, figura 40. Sin embargo, en esencia conserva algunos pasos ya presentados por otros autores, por lo tanto, se puede decir que este mecanismo tiene relevancia sobre la sinergia presentada por los compuestos de azufre y los ácidos nafténicos, teniendo en cuenta parámetros tales como el peso molecular, estructura y complejidad del conjunto de moléculas que confirman la acidez del hidrocarburo. Se debe aclarar que este modelo no considera otras sustancias que pueden difundir a través del medio y provocar otro tipo de fenómeno de corrosión, incluso a contribuir con el estudiado.

Es importante tener en cuenta que este mecanismo ha sido propuesto con el conocimiento de las variables estudiadas, la literatura encontrada y los procesos paralelos que se llevan a cabo cuando se procesan crudos con cargas altas de azufre y ácidos nafténicos.

CONCLUSIONES

- El fenómeno de corrosión por ácidos nafténicos usando la técnica del cilindro rotatorio muestra la dependencia con la temperatura y régimen de flujo simulado en la formación, persistencia y disolución química de los depósitos de polisulfuros formados sobre la superficie del acero. Esto indica que la composición de los hidrocarburos favorecen la generación de atmosferas saturantes ricas en H₂S y tioles, para lo cual los crudos A y B difunden más rápido los compuestos de azufre que los ácidos nafténicos.
- Las fracciones obtenidas de la destilación de los crudos A y B, junto a las distribuciones de ácidos nafténicos muestran que los destilados con mayor concentración de ácidos nafténicos corresponden a un rango de temperatura entre los 300 y 350 °C, obteniendo gran actividad en los análisis y altas velocidades de corrosión, revelando que los ácidos activos sobre los aceros corresponden a compuestos con puntos de ebullición, pesos moleculares medios y estructuras aromáticas, cadenas ramificadas y cíclicas presentes en ambos hidrocarburos.
- El estudio teórico de la estabilidad térmica de los compuestos de azufre sobre los crudos de A y B demostró que la evolución de H₂S y tioles no depende de la cantidad de azufre presente en el crudo y sí de las concentraciones de algunos compuestos, tales como sulfuro, disulfuros y tioles que son inestables con los procesos cíclicos de calentamiento/enfriamiento para los crudos y sus destilados.
- El mecanismo de corrosión por ácidos nafténicos sobre el acero 9Cr1Mo propuesto en esta investigación está dado por la interacción, evolución y difusión de los compuestos de azufre hacia la superficie, la cual es más rápida que los ácidos nafténicos, en los destilados provenientes del proceso de destilación

primaria y obedece a aspectos de estructura química y movilidad a través de la matriz oleica, produciendo atmosferas saturantes induciendo la formación de polisulfuros capaces de inhibir la actividad corrosiva de los ácidos nafténicos y la hidrodinámica del sistema evaluado.

- Se propuso un mecanismo de corrosión teniendo en cuenta el análisis realizado por la recopilación de los estudios efectuados con otros investigadores y los resultados obtenidos en esta investigación, como consecuencia su interpretación es un aporte importante para el entendimiento del fenómeno de corrosión causado por los ácidos nafténicos teniendo en cuenta los efectos producidos por la presencia de azufre.

RECOMENDACIONES

- Explorar los rangos de bajas concentraciones de azufre y TAN para aumentar el rango de uso de modelo y optimizar las variables usadas en los ensayos, ya que esto permitirá tener en cuenta las variaciones de la velocidad de corrosión desde los destilados altos hasta los fondos atmosféricos y de vacío.
- Realizar un estudio cuantitativo de la estabilidad térmica y evolución de los compuestos de azufre y el efecto de la estructura de los ácidos sobre el fenómeno de corrosión en el procesamiento de crudos pesados y mezclas, teniendo en cuenta variables tales como la estructura química, distribución en los destilados y seguimiento cuantitativo a las especies formadas mediante técnicas analíticas de alta resolución.

BIBLIOGRAFIA

1. J.L. Hau, E.J. Mirabal, Experience with processing high sulphur naphthenic acid containing heavy crude oils, Latin American region corrosion congress paper Nro. 037, (Houston, TX: NACE, 1996).
2. Brian E. Hopkinson, Leomar E. Peñuela, Naphthenic acid corrosion by Venezuelan crudes, corrosion 1997, paper Nro. 502.
3. E. Slavcheva, B Shone, A. Turnbull, Factor controlling naphthenic acid corrosion, corrosion 1998, paper Nro. 579.
4. Hendrik J. de Bruyn, Naphthenic acid corrosion in synthetic fuels production, corrosion 1998, paper Nro. 576.
5. Omar Yépez, Influence of different sulphur compounds on corrosion due to naphthenic acid, fuel 84, 2005 pag. 97-104.
6. X. Q. Wu, H. M. Jing, Y. G. Zheng, Z. M. Yao, W. Ke, study on high-temperature naphthenic acid corrosion an erosion-corrosion of aluminized carbon steel, journal of material science 39, 2004.
7. Sergio D. Kapusta, Alex Ooms, Andrew Smith, Frans van den Berg and William Fort, safe processing of acid crudes, corrosion 2004, paper Nro. 04637.
8. F. A. Reyes V., H. Reyes B., J. A. Reyes D., E. Saucedo S., Effect of the Mexican crude oil mixtures (heavy/light) corrosivity in 5%Cr, 9%Cr, 12%Cr-8%Ni, 18%Cr-8%Ni stainless steels, corrosion 2001, paper Nro. 01517.

9. Frank W. H. Den, Stephen W. Powell, Hydrogen flux and high temperature acid corrosion, corrosion-NACE 2006, paper Nro. 06436.
10. R. D. Kane and M. S. Cayard, A comprehensive study of naphthenic acid corrosion, corrosion 2002, paper Nro. 02555.
11. Saadedine Tebbal, Hans Schutt, Richard Podlecki, Chakka Sudhakar, Analysis and corrosivity testing of eight crude oils, corrosion 2004, paper Nro. 04636.
12. K. R. Lewis, M. L. Daane and R. Schelling, processing corrosive crude oils, corrosion 1999 paper Nro. 377.
13. J. Ramírez, C. Caicedo, A. Reyes. Fenómenos de corrosión en plantas de refinación, vol. II 1997, Coordinación de tecnología en materiales, Ecopetrol S.A.
14. D. R. Qu, Y. G. Zheng, H. M. Jing, Z. M. Yao, W. Ke, high temperature naphthenic acid corrosion of Q235 and 5Cr1/2Mo steels in synthetic refining media, corrosion science 48, pag. 1960-1985.
15. Saadedine Tebbal, Russell D. Kane, Kuazo Yamada, Assessment of the corrosivity of crude fractions from varying feedstock, corrosion 1997, paper Nro 498.
16. B. Messer, B. Tarleton, M. Beaton and T. Philips, New theory for naphthenic acid corrosivity of Athabasca oilsands crudes, corrosion 2004, paper Nro. 04634.
17. Saadedine Tebbal, Russell D. Kane, Review of critical factors affecting crude corrosivity, corrosion 1996, paper Nro. 607.

18. Babaian-Kabala Elizabeth and Michael Nugent, Naphthenic acid corrosion literature survey, corrosion 1999, paper Nro. 378.
19. H. P. E. Helle, corrosion control in crude units, corrosion control. nu 1993.
20. Norma API 571, Damage mechanisms affecting fixed equipment in the refining industry. 2003.
21. Applied statistics and probability for engineers, third edition, D. C. Montgomery, G. C. Runger. 2003.
22. BAGDASARIAN, A. et ali. "*Refining High Acid Crude*", Chevron Texaco – High Acid Crude Seminar, Houston, USA, 2002.
23. H. D. Dettman, N. Li and J. Luo "*refinery corrosion, organic acid structure and Athabasca bitumen*", corrosion-NACE 2009, paper 09336.
24. Seifert, W.K. Carboxylic Acid in petroleum and sediments. Progress in the chemistry of organic natural products. Nro. 2, springer-Verlag. 1975.
25. H. Lee Craig. Jr. "Temperature and velocity effects in naphthenic acid corrosion". Corrosion-NACE 1996, Paper Nro. 603.

ANEXOS

Una vez obtenidos los modelos de predicción para los crudos A y B se realizó el mismo procedimiento para determinar los efectos provocados por las variables estudiadas, teniendo en cuenta los parámetros dispuestos en el diseño de experimentos y se estableció para cada crudo las superficies de respuesta, interacciones de las variables y efectos de las variables para ambos regímenes, laminar y turbulento, como resultado de este análisis se presenta cada una de las tendencias mencionadas anteriormente.

Modelo de predicción de corrosión para el crudo A, a régimen laminar.

Figura 41. Superficie de respuesta estimada para el modelo de predicción de corrosión del crudo A, a régimen laminar

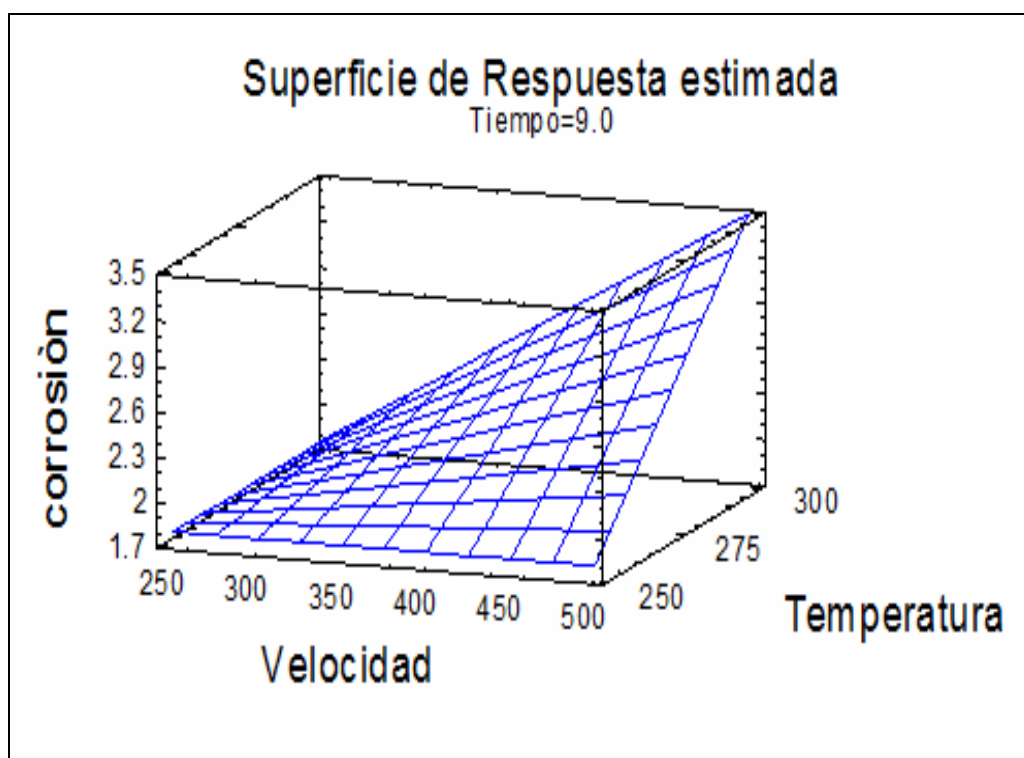


Figura 42. Variación de las interacciones de las variables para el modelo de predicción de corrosión del crudo A, a régimen laminar

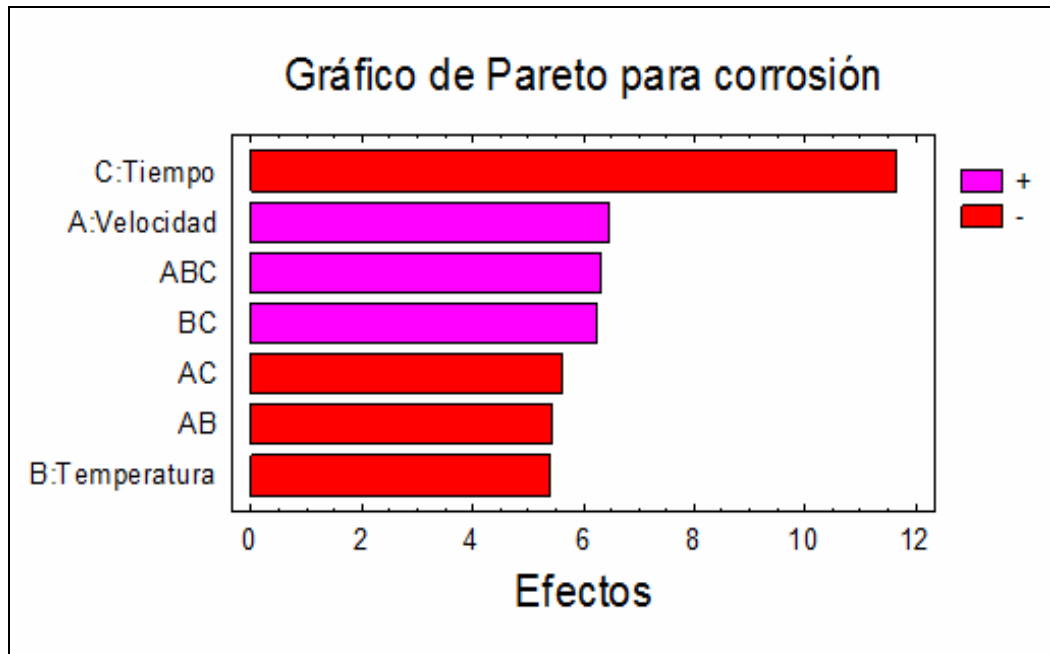


Figura 43. Estimación de los efectos de las variables para el modelo de predicción de corrosión del crudo A, a régimen laminar

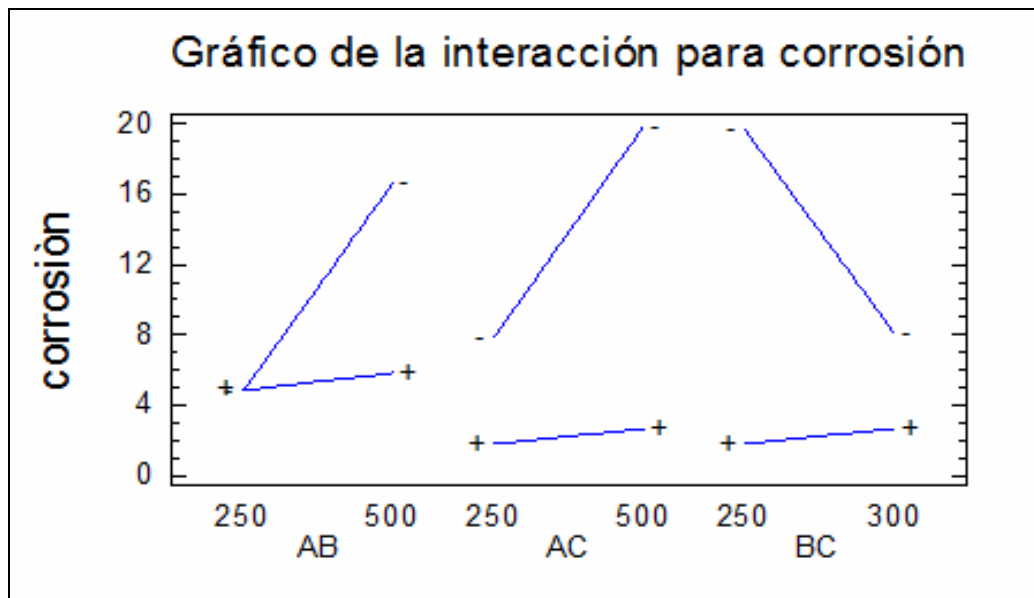


Figura 44. Superficie de respuesta estimada para el modelo de predicción de corrosión del crudo A, a régimen turbulento

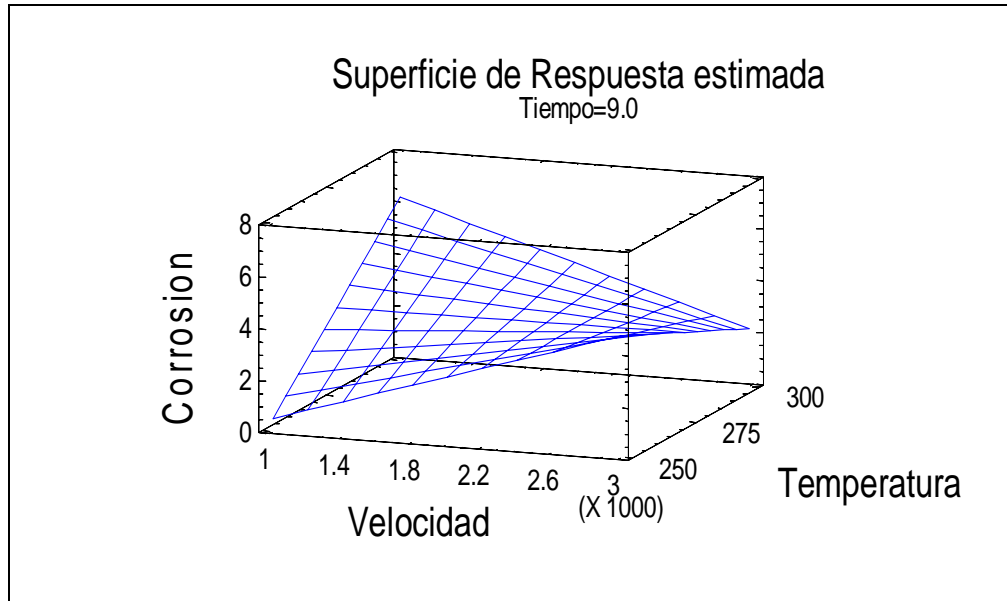


Figura 45. Variación de las interacciones de las variables para el modelo de predicción de corrosión del crudo A, a régimen turbulento

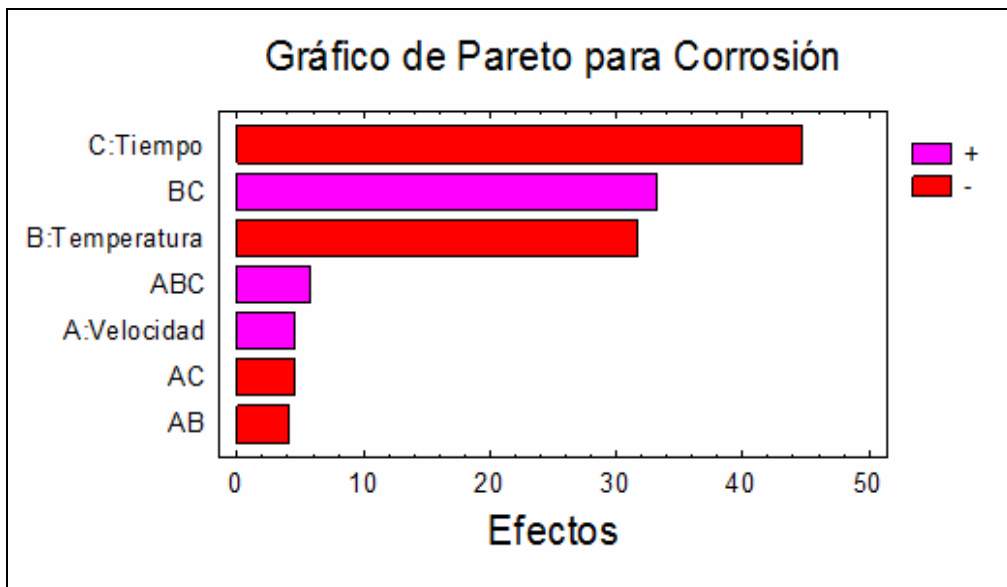


Figura 46. Estimación de los efectos de las variables para el modelo de predicción de corrosión del crudo A, a régimen turbulento

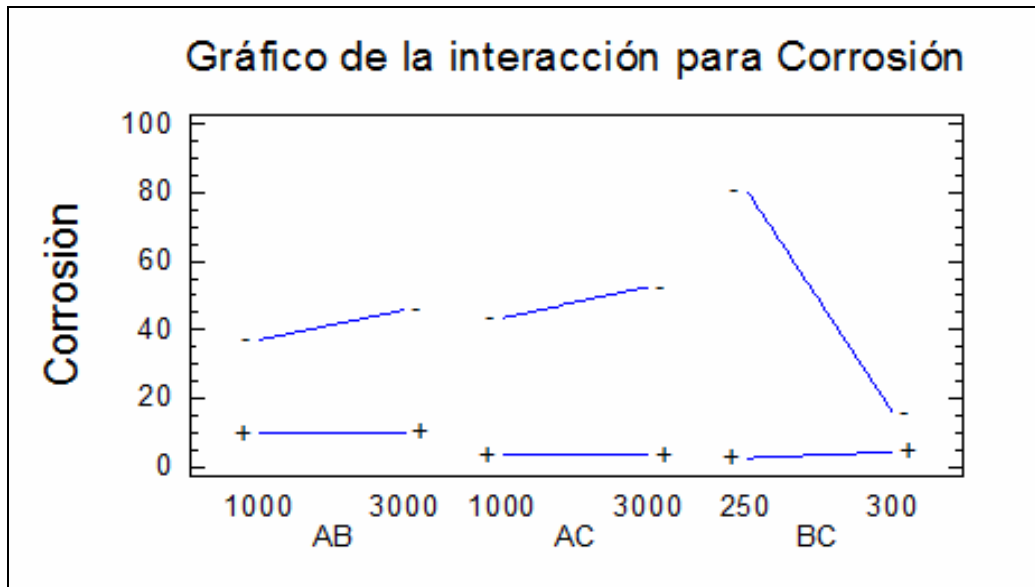


Figura 47. Superficie de respuesta estimada para el modelo de predicción de corrosión del crudo B, a régimen laminar

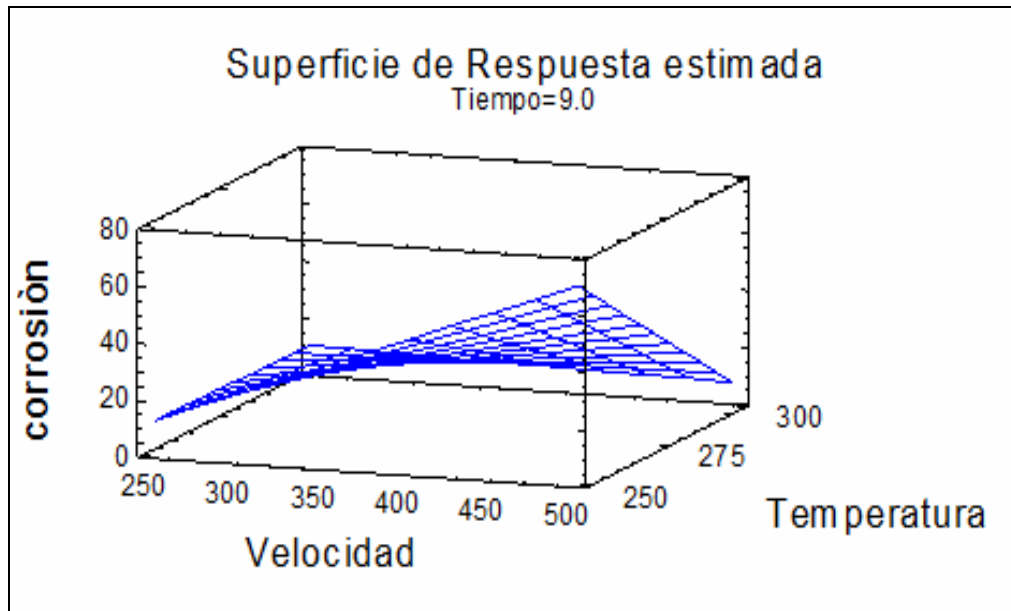


Figura 48. Variación de las interacciones de las variables para el modelo de predicción de corrosión del crudo B, a régimen laminar

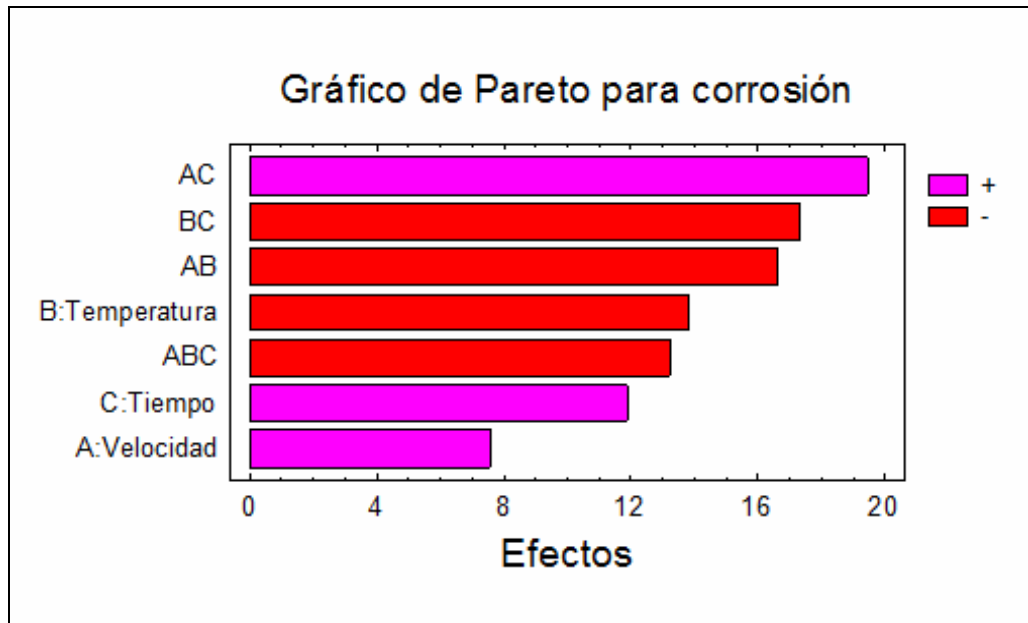


Figura 49. Estimación de los efectos de las variables para el modelo de predicción de corrosión del crudo B, a régimen laminar

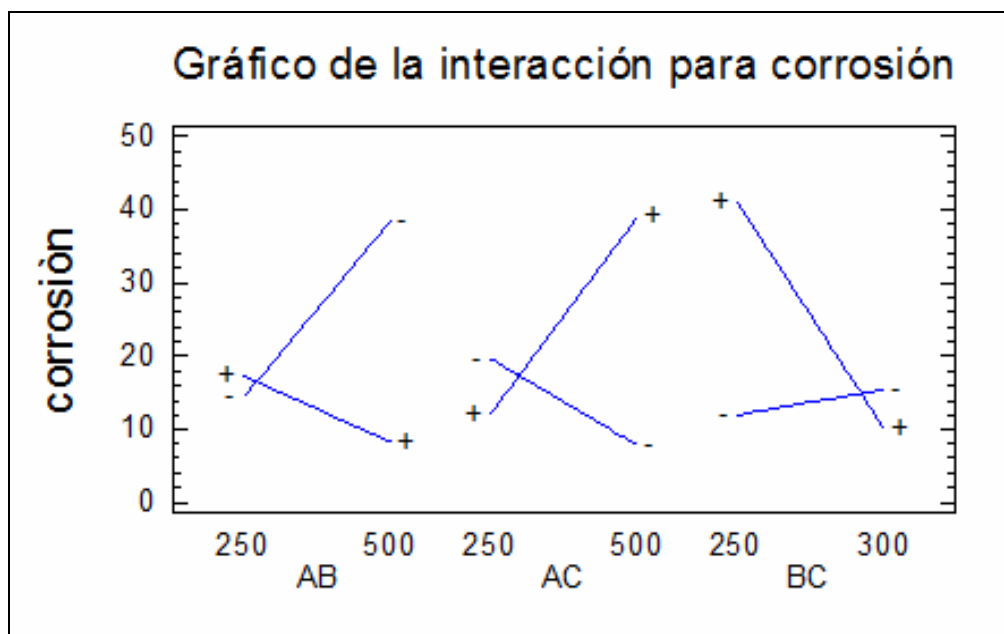


Figura 50. Superficie de respuesta estimada para el modelo de predicción de corrosión del crudo B, a régimen turbulento

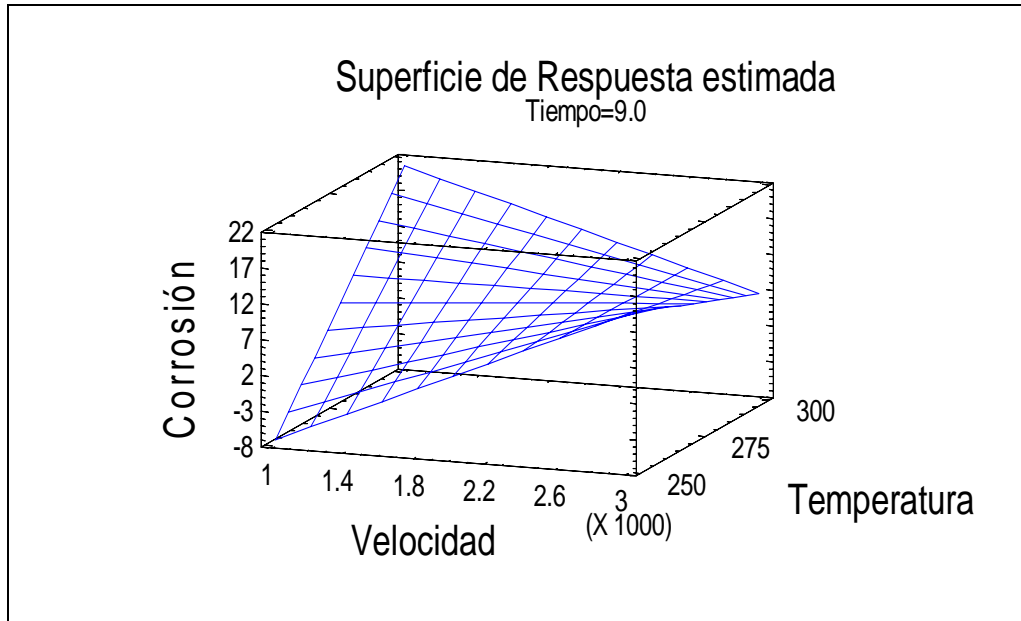


Figura 51. Variación de las interacciones de las variables para el modelo de predicción de corrosión del crudo B, a régimen turbulento

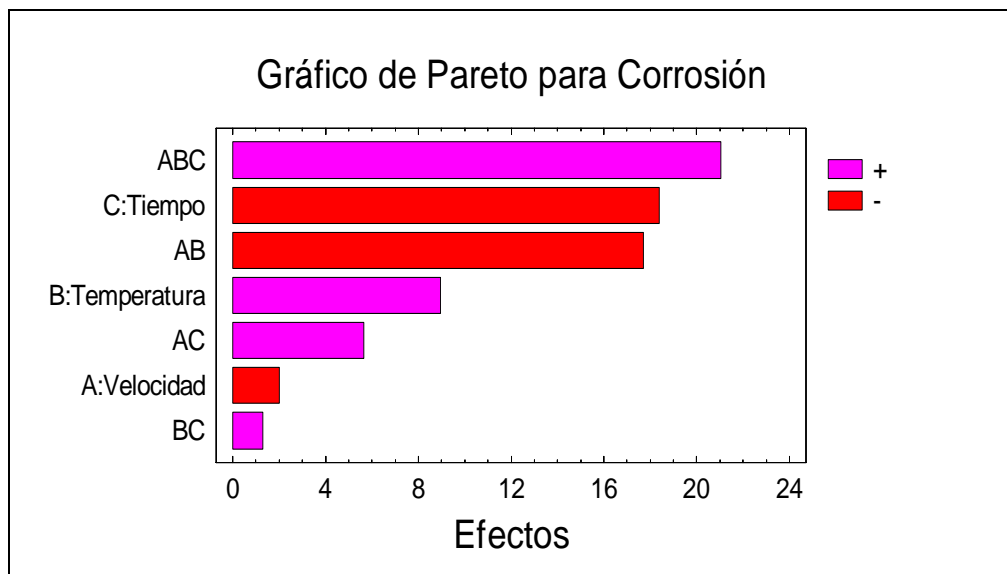


Figura 52. Estimación de los efectos de las variables para el modelo de predicción de corrosión del crudo B, a régimen turbulento

