

**DETERMINACIÓN DE LA CORROSIVIDAD POR ÁCIDO NAFTÉNICO EN UN
ACERO ASTM A-106 GRADO B, EN CONDICIONES FLUIDINÁMICAS,
MEDIANTE GRAVIMETRÍA**

CARLOS ANDRÉS PABÓN MENDOZA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO – QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2008**

**DETERMINACIÓN DE LA CORROSIVIDAD POR ÁCIDO NAFTÉNICO EN UN
ACERO ASTM A-106 GRADO B, EN CONDICIONES FLUIDINÁMICAS,
MEDIANTE GRAVIMETRÍA**

CARLOS ANDRÉS PABÓN MENDOZA

**Trabajo de Grado para optar al título de
Ingeniero Metalúrgico**

Director: Ph.D. DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO – QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2008**

**A Dios, por darme la fortaleza para culminar
una etapa más de mi vida.**

**A mi Padre, por todo el esfuerzo y sacrificio durante estos años y por
enseñarme que hay que seguir adelante sin importar los obstáculos que se
presenten en el camino.**

A mi Familia, por hacer posible este logro.

**Aquellos amigos que estuvieron brindándome su apoyo y compañía a lo
largo de todo este tiempo, en especial a Andrea, Diego, Blanca, Fabián, Lady,
Ivonne, Juliana, Hector, Luis, Nerly, Aura, Lilibeth, Liliana, Jorge, Carlos,
Paola, Eddy y Laura.**

AGRADECIMIENTOS

La culminación de este trabajo de investigación solo fue posible gracias a la colaboración de una gran cantidad de personas que aportaron su ayuda y conocimiento. El autor desea expresar sus agradecimientos a:

El Ph.D Darío Yesid Peña Ballesteros. Director del proyecto. Por su asesoría, gestión y constante guía a lo largo del proyecto.

El Instituto Colombiano del petróleo ICP - ECOPETROL S.A., por el apoyo financiero y la prestación de servicios.

La Ph.D Haydee Quiroga Becerra. Instituto Colombiano del Petróleo. Por su apoyo y concejo a lo largo de cada una de las etapas del proyecto.

El Ingeniero Carlos Augusto Mejía Miranda. Por su ayuda en el desarrollo experimental y su interés por el buen desarrollo de la investigación.

El M.Sc. Custodio Vázquez Quintero. Director del Grupo de Investigaciones en Corrosión.

El Ph.D. José Aníbal Serna Gil. Universidad Industrial de Santander.

Mis compañeros del Semillero de Investigación en Corrosión por Crudos Pesados.

Mis compañeros del Grupo de Investigaciones en Corrosión GIC.

Los docentes y técnicos de la escuela de Metalúrgica y Ciencia de Materiales de la Universidad Industrial de Santander.

El M.Sc. Raúl González. Instituto Colombiano del Petróleo ICP.

TABLA DE CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN.....	17
1 OBJETIVOS.....	19
1.1 OBJETIVO GENERAL.....	19
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
2 MARCO TEÓRICO.....	20
2.1 ÁCIDOS NAFTÉNICOS.....	20
2.2 CORROSIÓN NAFTÉNICA.....	22
2.3 VARIABLES QUE AFECTAN LA CORROSIÓN NAFTÉNICA.....	24
2.3.1 Composición del ácido.....	24
2.3.2 TAN.....	24
2.3.3 Temperatura.....	26

2.3.4 Metalurgia.....	28
2.3.5 Velocidad del fluido.....	28
2.3.6 Tiempo de inmersión.....	29
2.3.7 Otros Agentes corrosivos	29
2.4 MÉTODOS DE INHIBICIÓN USADOS EN LA CORROSIÓN NAFTÉNICA...32	
2.5 MÉTODOS DE DETERMINACIÓN DE LA CORROSIVIDAD DE LOS ÁCIDOS NAFTÉNICOS.....33	
3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....36	
3.1 EQUIPOS EMPLEADOS.....36	
3.1.1 Ultrasonido.....36	
3.1.2 Balanza electrónica.....36	
3.1.3 Autoclave.....36	
3.1.4 Estereoscopio.....38	
3.2 TÉCNICAS UTILIZADAS.....38	
3.2.1 Espectrometría de fluorescencia de rayos X de energía dispersa.....38	

3.2.2	Titulación potenciométrica.....	38
3.2.3	Pérdida de peso.....	38
3.3	MATERIALES.....	39
3.3.1	Acero ASTM A-106 grado B.....	39
3.3.2	Ácido nafténico.....	39
3.3.3	Aceite mineral.....	39
4	METODOLOGÍA.....	40
4.1	REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	40
4.2	OBTENCIÓN DE LAS CONDICIONES DE TRABAJO.....	40
4.3	CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL METÁLICO Y DEL AGENTE CORROSIVO.....	40
4.4	PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS.....	42
4.5	ENSAYOS PRELIMINARES.....	43
4.6	PRUEBAS DE INMERSIÓN TOTAL.....	43
4.7	ANÁLISIS SUPERFICIAL.....	46
5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	46

5.1 ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X DE ENERGÍA DISPERSA.....	46
5.2 TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA.....	48
5.3 DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN.....	48
5.4 DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE INMERSIÓN.....	50
5.5 VARIACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN CON LA TEMPERATURA Y EL TAN.....	51
5.6 ENERGÍA DE ACTIVACIÓN.....	54
5.7 ANÁLISIS SUPERFICIAL.....	57
6 CONCLUSIONES.....	58
7 RECOMENDACIONES.....	60
8 BIBLIOGRAFÍA.....	61

LISTA DE TABLAS

	pág
Tabla 1 Composición elemental del acero ASTM A-106 grado B.....	46
Tabla 2 Acidez de las mezclas tomadas mediante titulación potenciométrica.....	47
Tabla 3 Variación de la velocidad de corrosión con la velocidad de agitación del sistema.....	48
Tabla 4 Valores de K para las diferentes unidades de velocidad de corrosión.....	49
Tabla 5 Variación de la velocidad de corrosión con el tiempo de inmersión.....	50
Tabla 6 Variación de la velocidad de corrosión con la temperatura para un TAN de 10 mg KOH/g.....	51
Tabla 7 Variación de la velocidad de corrosión con la temperatura para un TAN de 5 mg KOH/g.....	52
Tabla 8 Datos para la determinación de la energía de activación del sistema con TAN de 10 mg KOH/g.....	55

LISTA DE FIGURAS

	pág
Figura 1 Algunas estructuras de ácidos nafténicos presentes en crudos pesados.....	21
Figura 2 Ruptura de la película pasiva en la corrosión por intrusión.....	23
Figura 3 Dependencia de la velocidad de corrosión con la concentración de ácidos en algunas aleaciones.....	26
Figura 4 Dependencia de la velocidad de corrosión con la temperatura en algunas aleaciones.....	26
Figura 5 Velocidad de corrosión contra porcentaje de cromo en el acero.....	27
Figura 6 Relación de la velocidad de corrosión con el tiempo de inmersión.....	29
Figura 7 Probeta de corrosión.....	35
Figura 8 Cupones de corrosión.....	35
Figura 9 Equipo de ultrasonido.....	36
Figura 10 Autoclave PARR.....	37
Figura 11 Controlador WATLOW.....	38

Figura 12	Probeta de acero ASTM A.106 grado B, después del lavado con acetona.....	42
Figura 13	Montaje de las probetas en el agitador del autoclave.....	44
Figura 14	Velocidad de corrosión (mm/y) vs tiempo (h).....	51
Figura 15	Velocidad de corrosión (mm/y) vs temperatura (°C) con un TAN de 10 mg KOH/g.....	52
Figura 16	Velocidad de corrosión (mm/y) vs temperatura (°C) con un TAN de 5 mg KOH/g.....	53
Figura 17	Velocidad de corrosión (mm/y) vs temperatura (°C) para los 2 sistemas.....	55
Figura 18	Dependencia de la velocidad de corrosión con la temperatura según la ley de Arrhenius.....	56
Figura 19	Apariencia superficial a 25 aumentos del acero ASTM A-106 grado B después de 48 horas de exposición, a 250°C, 600 rpm y con un TAN de 10 mg KOH/g (a) y 5 mg KOH/g (b).....	57

RESUMEN

TITULO: DETERMINACIÓN DE LA CORROSIVIDAD POR ÁCIDO NAFTÉNICO EN UN ACERO ASTM A-106 GRADO B, EN CONDICIONES FLUIDINÁMICAS, MEDIANTE GRAVIMETRÍA*.

AUTOR: Carlos Andrés Pabón Mendoza**.

PALABRAS CLAVES: Corrosión, Ácido nafténico, Pérdida de peso, Acero ASTM A-106 grado B.

La corrosividad del ácido nafténico en el acero ASTM A-106 grado B se estudia dentro de un rango de temperatura entre 180 y 280 °C. También se analiza el efecto que tienen en la corrosividad del acero, la concentración de los ácidos en la mezcla. Los resultados obtenidos muestran que el mejor tiempo de inmersión es de 48 horas cuando se evalúa la velocidad de corrosión con la técnica de pérdida de peso en ambientes con ácidos nafténicos en un autoclave con agitación. Bajo las condiciones experimentales trabajadas, la velocidad de agitación no presenta una influencia significativa en la velocidad de corrosión por ácido nafténico. El acero ASTM A-106 grado B presenta un comportamiento deficiente frente a la corrosión nafténica cuando la temperatura supera los 215 °C, si el TAN es igual o superior a 5 mg KOH/g. La velocidad de corrosión en medios con un TAN de 10 mg KOH/g es mayor, pero no en un grado muy significativo comparada con la presentada a un TAN de 5 mg KOH/g. El estudio mostró que el sistema trabajado presenta dos energías de activación diferentes, una por debajo de los 215°C y otra a temperaturas superiores, estos datos demostraron que la reacción de las fracciones más livianas de ácidos nafténicos es más susceptible a los cambios de temperatura.

*Trabajo de Grado en Modalidad de Trabajo de Investigación.

** Facultad de Ingenierías Físico-químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Ph.D. Darío Yesid Peña Ballesteros.

ABSTRACT

TITLE: DETERMINATION OF CORROSIVENESS BY NAPHTHENIC ACIDS IN ASTM A-106 GRADE B STEEL, UNDER DINAMIC FLUX, BY MEANS OF WEIGHT LOSS*.

AUTHOR: Carlos Andrés Pabón Mendoza **.

KEYWORDS: Corrosion, Naphthenic acids, Weight loss, ASTM A-106 grade B steel.

The naphthenic corrosion in ASTM A-106 Grade B steel is studied within a temperature range between 180 and 280°C. The effect of the corrosivity of the acid concentration in the mixture on the steel is also analyzed. The results show that for the evaluation of corrosion rate by the weight loss technique in environments with naphthenic acids in an autoclave with agitation, an immersion time of 48 hours is the best. Under the experimental conditions worked, the agitation speed doesn't present a significant influence on the corrosivity by naphthenic acids. The ASTM A-106 grade B steel presents a poor performance in environments with naphthenic acids when the temperature exceeds 200°C, if the TAN is equal or higher than 5 mg KOH/g. The corrosion rate with a TAN of 10 mg KOH/g is higher, but not in a very significant amount compare by using a TAN of 5 mg KOH/g. The study shows that the worked system presents two different activation energies; one under 215°C and another under higher temperatures, those data prove that the reaction of the light fractions of naphthenic acids is more sensitive to the temperature changes.

*Degree Work. Investigation Modality.

**Faculty of Physical-Chemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and Science of Materials. Ph.D. Darío Yesid Peña Ballesteros.

INTRODUCCIÓN

La extracción, transporte, producción y refinación de petróleo, es un campo que desde hace mucho tiempo se ha convertido en la base de la economía de muchos países en todo el mundo, pero los costos iniciales son tan elevados que se hace necesario conservar los costos de mantenimiento lo mas bajo posible en cada una de las partes del proceso.

En los últimos años la producción de crudo liviano se ha disminuido de forma significativa, esto debido a que no se han encontrado nuevos yacimientos con este tipo de crudos cuyos volúmenes sean lo suficientemente altos. Esta disminución en la producción, ha llevado a la industria petrolera a optar por diversos métodos de consecución del crudo. Entre estas opciones están, el tratamiento de arenas bituminosas, las cuales conllevan a grandes costos en la maquinaria para la extracción del bitumen presente en la arena; el uso de elementos externos para obtener porcentajes de recuperación altos en los yacimientos ya explotados; realizar grandes inversiones en nuevas exploraciones con el fin de encontrar nuevos yacimientos de crudo y hacer uso de los yacimientos de crudos pesados y extrapesados ya explorados.

Al trabajar con crudos pesados y extrapesados surgen diversos problemas. Entre estos problemas se encuentra la dificultad de transportar estos crudos, ya que debido a su viscosidad se hace imposible su transporte a través de ductos, la poca producción de hidrocarburos livianos en el proceso de refinación, y una elevada corrosión en los procesos que presentan temperaturas elevadas, principalmente en las torres de destilación en refinería.

El presente estudio tiene como finalidad conocer un poco mejor los fenómenos corrosivos debido a los ácidos nafténicos, uno de los componentes más agresivos en los crudos pesados y extrapesados, por medio de pruebas gravimétricas a nivel laboratorio, estas pruebas se llevaran a cabo a diferentes temperaturas y con diferentes Total Acid Number (TAN).

1 OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

- Evaluar la influencia de la temperatura y el TAN en la corrosividad por ácido nafténico en un acero ASTM A-106 grado B, por medio de la técnica gravimétrica en un autoclave con agitación.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar la velocidad de corrosión por ácido nafténico en un acero ASTM A-106 grado B bajo condiciones de fluido dinámico.
- Determinar la variación de la velocidad de corrosión por ácido nafténico, con la temperatura y el TAN, en un acero ASTM A-106 grado B, por medio de gravimetría.

2 MARCO TEÓRICO

2.1 ÁCIDOS NAFTÉNICOS

Los ácidos nafténicos son ácidos orgánicos de tipo carboxílico, los cuales están presentes en los crudos; sin embargo, en los crudos livianos, salvo algunas excepciones, mantienen un porcentaje lo suficientemente bajo, y debido a ello no son tenidos en cuenta al momento de hacer un balance de agentes corrosivos en este tipo de crudos.

La formación de los ácidos nafténicos no es un tema que haya sido estudiado a fondo a lo largo de la historia de la extracción de crudos, no obstante algunos estudios han revelado varias teorías sobre dicha formación. Entre las teorías que se han planteado sobre la formación de los ácidos nafténicos la más aceptada es la de una oxidación de los nafténos presentes en los crudos.

Aunque los ácidos nafténicos no significaron un problema con la extracción de crudos livianos, algunos investigadores se interesaron en el comportamiento corrosivo de éstos en refinería. Los estudios de dichos investigadores, que aparecen en los años 50, se orientan principalmente a la naturaleza química de los ácidos nafténicos y la posibilidad que estos se conviertan en un problema de tipo corrosivo en las refinerías de petróleo [5].

Aunque el estudio de los ácidos nafténicos está orientado hacia posibles problemas de corrosión, también al realizarse un estudio químico, se encuentra que pueden ser aprovechados como producto de refinación. Los ácidos nafténicos y los naftenátos formados pueden usarse como base para la fabricación de

inhibidores de la corrosión, en la industria de la pintura, como preservante de la madera y como componente de adhesión en neumáticos entre otros usos, este descubrimiento hace que el estudio de estos ácidos se intensifique, sin embargo no es hasta los años 80 que se empiezan a realizar estudios profundos sobre la corrosión debida a ácidos nafténicos [5].

Existen infinidad de ácidos nafténicos, con diferentes composiciones, y por lo tanto diferentes propiedades, tales como el peso molecular y el punto de ebullición. A pesar de las diferencias que presentan los ácidos nafténicos, se puede decir que presentan una forma general RCOOH, donde la variación entre ácidos será el radical (R).

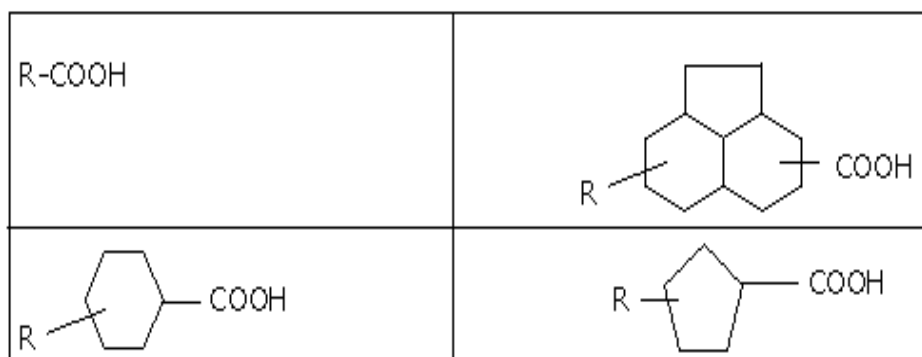


Figura 1. Algunas estructuras de ácidos nafténicos presentes en crudos pesados [15].

Cooper [8], es el primero en plantear dicha formula genérica de los ácidos nafténicos, este plantea que R es una ciclo-parafina. Además este mismo autor es el primero en usar la neutralización con miligramos de KOH por gramo de crudo, como medición del TAN (Total Acid Number), teniendo en cuenta, todos los ácidos orgánicos y algunos ácidos minerales. Esta medición es usada para determinar el grado de acidez del crudo, y según este grado de acidez el precio del barril de crudo cambiará, siendo mayor entre menor acidez presente. En la actualidad un aumento de 1 en el grado de acidez se traduce en una disminución de aproximadamente 5 dólares por barril de crudo.

2.2 CORROSIÓN NAFTÉNICA

Es hasta finales de los años 80 y principios de los 90, que se empiezan a desarrollar estudios sobre la corrosión producida por los ácidos nafténicos, la incursión en esta rama se debe principalmente a la inminente extinción de los crudos livianos de bajo TAN, con lo cual se hace obligatoria la extracción de crudos con altos niveles de ácidos nafténicos.

En la corrosión por ácidos nafténicos se produce una reacción química entre el ácido y el metal, el producto de esta reacción es un naftenato metálico e hidrógeno, los mecanismos de esta reacción no están definidos claramente, lo que dificulta el estudio de la corrosión por ácidos nafténicos, mientras unos autores plantean la posibilidad que el mecanismo sea electroquímico otros se inclinan por un mecanismo de tipo químico, siendo este último el de mayor acogida entre los investigadores. A pesar de no conocer el mecanismo de reacción química, si se conoce con certeza que el naftenato es de la forma $Me (RCOO)_2$, siendo Me el metal que reacciona con el ácido [23].



Una de las particularidades de la corrosión por ácidos nafténicos en la industria del petróleo, es la solubilidad de los naftenatos que se producen en este proceso, los cuales se disuelven y pasan a ser parte del fluido, perdiéndose así cada vez mas metal, sin la formación de alguna capa de productos de corrosión. Este factor hace que la corrosión por ácidos nafténicos sea muy peligrosa y que la velocidad de dicha corrosión sea muy grande, ya que si no se forman dichas capas sobre la superficie del metal, ésta queda totalmente desprotegida ante el efecto corrosivo de los distintos componentes del crudo, en algunos estudios se ha llegado a plantear una hipótesis de la posibilidad de que ácidos nafténicos de alto peso

molecular formen una capa pseudos-pasiva en la superficie metálica, dicha capa puede ser de ácidos o de naftenatos adsorbidos.

Otro factor que hace crítica la corrosión nafténica, es el hecho que, cualquier capa que se forme de productos de corrosión por reacción del metal con algún otro agente corrosivo, el ácido nafténico tenderá a destruir dicha capa, eliminándola parcialmente. Este fenómeno de ataque de los ácidos nafténicos a las capas protectoras de productos de corrosión, se conoce como corrosión por intrusión (figura 2), un tipo de corrosión localizada en la cual se elimina una pequeña parte de una capa protectora ya formada, y el punto en el cual queda desprotegido el metal, se da el ataque de los componentes corrosivos directamente al metal base, produciendo una mayor velocidad de corrosión en estas zonas.

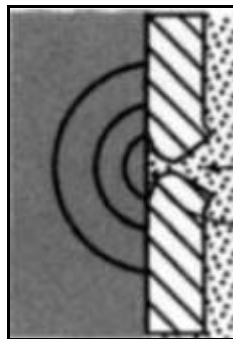


Figura 2. Ruptura de la película pasiva en la corrosión por intrusión [21].

Otra característica de la corrosión por ácidos nafténicos, es el hecho de que la fase gaseosa del ácido no tiene un potencial de corrosión considerable, lo cual es un punto favorable, ya que no se presentará corrosión nafténica en las zonas en las cuales el ácido nafténico esté presente en forma de vapor.

2.3 VARIABLES QUE AFECTAN LA CORROSIÓN NAFTÉNICA

La corrosión por ácidos nafténicos se ve influenciada por diversos factores, entre los cuales están: Composición del ácido, TAN, temperatura, metalurgia del material que esta siendo atacado por los ácidos, velocidad de fluido y presencia y concentración de otros agentes corrosivos.

2.3.1 Composición del ácido: La variación en la composición del ácido nafténico también hace variar algunas propiedades, tales como el punto de ebullición y el peso molecular, los cuales afectan la velocidad de corrosión. En el caso del punto de ebullición, si es más bajo, el ácido tendrá mayor cantidad de puntos de fusión-condensación a lo largo del proceso de refinación, por lo que hay mayor cantidad de puntos críticos por corrosión por ácidos nafténicos; además de esto, si el punto de ebullición es mas bajo, será mas baja la temperatura a la cual se inicia la corrosión, sobre esto se han encontrado en algunos casos que en plantas de refinación se reportan velocidades de corrosión nafténica a temperaturas incluso inferiores a los 180°C.

El peso molecular es un factor que afecta directamente la corrosividad de los ácidos nafténicos, en general se ha demostrado que a mayor peso molecular menor velocidad de corrosión, por lo tanto crudos con ácidos nafténicos de bajo peso molecular tendrán mayor potencial de corrosión, esto se puede deber a la posible inhibición que ejercen las fracciones más pesadas de los ácidos nafténicos, en este sentido se ha dicho que la corrosión nafténica se presenta cuando los pesos moleculares se encuentran en un rango de entre 200 y 700 gramos por molécula [7], donde la máxima velocidad de corrosión se encuentra entre 300 y 400 gramos por molécula.

2.3.2 TAN: La concentración de ácidos nafténicos en el crudo, es un factor que influye directa y proporcionalmente en la velocidad de corrosión, es decir a mayor

concentración de ácidos nafténicos se aumenta la corrosión (ver figura 3). Debido a que a mayor concentración de ácidos nafténicos, mayor es la velocidad de corrosión, en la industria del petróleo se ha usado el TAN, como factor para determinar la corrosividad de un crudo [5]. Comúnmente se dice que a mayor TAN mayor corrosividad, y que a un TAN menor de 0.5 mg KOH/g no se presenta corrosión nafténica, pero esto no se cumple a cabalidad ya que existen diversos factores que alteran esta condición. En estudios realizados en los últimos años se han encontrado velocidades de corrosión nafténica significativas usando mezclas con un TAN inferior a 0.5 mg KOH/g, incluso en mezclas con un TAN de 0.1 mg KOH/g [5]. En otros estudios se ha encontrado también que dos crudos con un mismo TAN pueden producir velocidades de corrosión muy diferentes, dependiendo de otras variables del proceso. Algunos estudios confirman que las fracciones destiladas de ácidos nafténicos presentan mayor incremento en la corrosividad con la temperatura y con el TAN, que los propios crudos. Debido a que no se presenta una relación entre el TAN medido a la entrada del sistema y el TAN en cada una de las etapas del proceso de refinación, se determinó que el mejor método para poder predecir en cierta forma el fenómeno corrosivo en cada etapa es midiendo la acidez local que presenta cada una de dichas etapas.

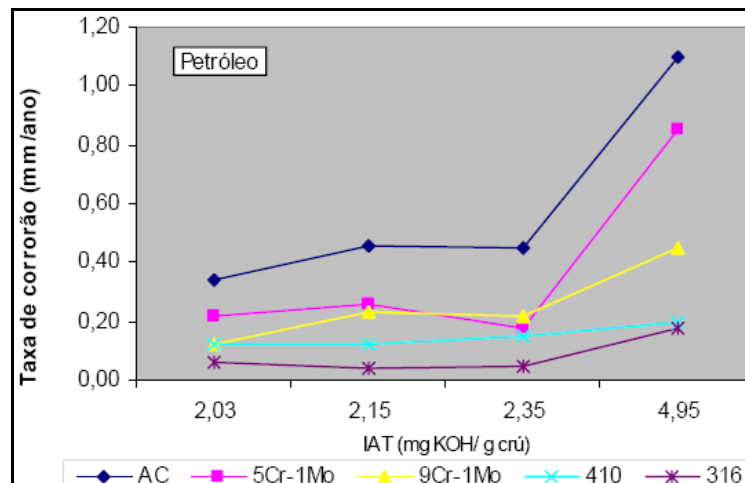


Figura 3. Dependencia de la velocidad de corrosión con la concentración de ácidos en algunas aleaciones [7].

2.3.3 Temperatura: La temperatura es uno de los factores que más influye sobre la corrosión por ácidos nafténicos (figura 4). En algunos estudios realizados sobre la problemática corrosiva de los ácidos nafténicos en la industria del petróleo se llegó a determinar que los ácidos nafténicos producen una velocidad de corrosión mayor cuando se encuentran a una temperatura cercana a su temperatura de fusión, esto se debe a que los ácidos nafténicos presentan una mayor cinética de reacción en este punto; también con estos estudios se obtuvo una serie de datos sobre las temperaturas críticas en el proceso de corrosión nafténica.

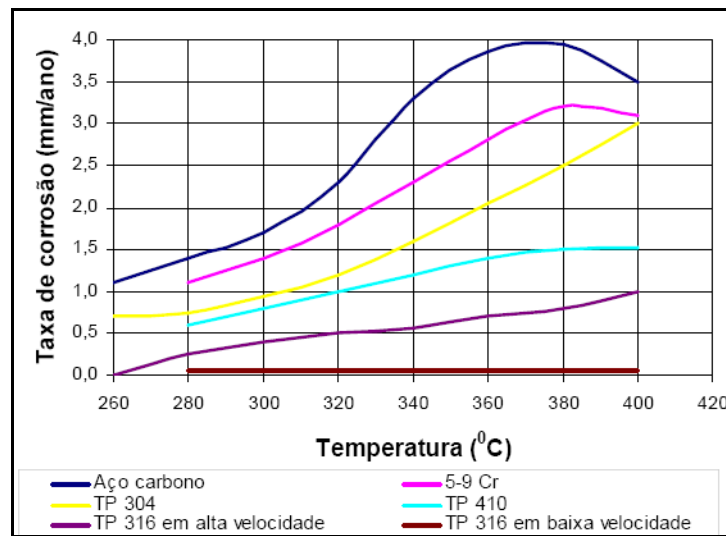


Figura 4. Dependencia de la velocidad de corrosión con la temperatura en algunas aleaciones [7].

En los primeros años de estudio del fenómeno corrosivo producido por ácidos nafténicos se encontró que se inicia a una temperatura de 220°C [5], sin embargo posteriormente se comprobó que la corrosión nafténica se iniciaba a una temperatura menor a 220°C, pero por debajo de los 200°C, la cinética de la reacción de corrosión es muy baja, por encima de esa temperatura se produce un aumento brusco en la velocidad de corrosión entre 260 y 280°C, luego otro aumento pero de menor grado aproximadamente a 350°C y finalmente la descomposición de los ácidos a temperaturas entre 400 y 485°C. Luego se

encontró que estas temperaturas varían dependiendo del peso molecular de los ácidos nafténicos.

En la descomposición de los ácidos se genera una cantidad alta de dióxido de carbono, aproximadamente 4 moléculas de CO_2 por cada molécula de ácido descompuesta. Algunos estudios indican que a temperaturas superiores a los 200°C en la mayoría de los aceros, la velocidad de corrosión por ácidos nafténicos se triplica por cada 55 grados centígrados de aumento en la temperatura [20].

2.3.4 Metalurgia: La metalurgia del metal que está en contacto con el ácido nafténico también afecta la velocidad de corrosión, ya que existen algunos materiales que debido a su microestructura y componentes de aleación pueden llegar a ser mas resistentes a la corrosión, esto se debe a diversos factores, entre los que se encuentra la estabilidad del hierro dentro de la estructura cristalina y la facilidad del ácido nafténico de combinarse para formar el naftenato. Se ha comprobado que los ácidos nafténicos atacan preferencialmente las zonas en la cuales la estructura del acero es ferrítica, mientras las zonas perlíticas presentan una corrosión mucho mas baja.

Debido a que la corrosión nafténica no presenta ninguna capa de productos en la superficie metálica, algunos elementos de aleación que pueden disminuir la velocidad de corrosión con otros factores corrosivos como el CO_2 y el H_2S , tales como el cromo, son menos efectivos en la inhibición de la corrosión nafténica, ésto limita aún más la selección de materiales para los equipos usados en la refinación de crudo pesado. Se ha encontrado que para obtener una alta resistencia a la corrosión nafténica por parte de una aleación, es necesario usar aceros con un porcentaje de cromo de por lo menos 12% (ver figura 5), lo cual hace poco rentable la mitigación de la corrosión nafténica con este tipo de aceros.

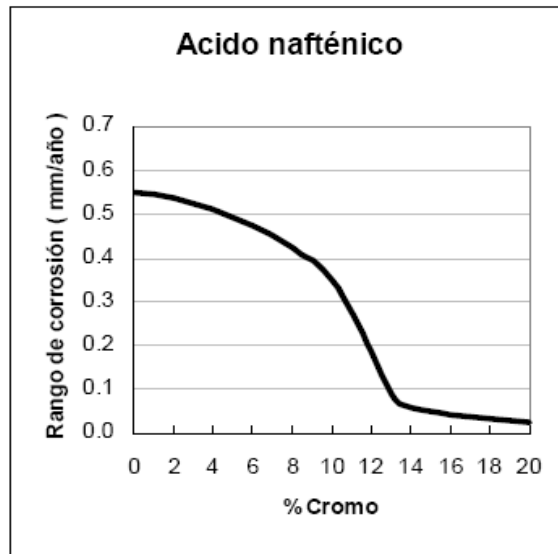


Figura 5. Velocidad de corrosión contra porcentaje de cromo en el acero. [9]

En diferentes estudios se ha comprobado que las aleaciones que presentan un mejor comportamiento frente al ataque por ácidos nafténicos son los aceros austeníticos de tipo 306 y 307. Este tipo de aleaciones contiene molibdeno, el cual se ha demostrado que es altamente resistente a la corrosión nafténica, por lo que realizar un reemplazo completo de equipos y tuberías por este tipo de aleaciones de alta resistencia no sería rentable, pero se podría considerar a un largo plazo.

2.3.5 Velocidad del fluido: En general a mayor velocidad de fluido, mayor será la velocidad de corrosión, debido a la disolución más rápida de los naftenatos de hierro en el crudo, se han reportado datos de corrosión muy leve a velocidades de fluido de menos de 1.95 metros por segundo [5], y velocidades de corrosión muy altas cuando el fluido es turbulento.

En estudios realizados sobre la morfología presentada en las estructuras atacadas por ácido nafténico se encontró que por lo general se da una corrosión localizada que puede variar desde tipo cráter, hasta la formación de cavidades agudas con bordes afilados; este tipo de ataque corrosivo, variará según la velocidad del

fluido, el peso molecular de los ácidos nafténicos, entre otros factores de proceso, siendo el primero el factor mas influyente.

2.3.6 Tiempo de inmersión: Una variable de importancia, a nivel de laboratorio, es el tiempo de duración de la prueba, ya que como se puede observar en la figura 6, durante un periodo corto de tiempo (entre 3 y 5 horas) se aumenta vertiginosamente la velocidad de corrosión, luego de alcanzar un máximo, se disminuye considerablemente hasta llegar a una velocidad de corrosión estable, después de aproximadamente 30 horas de prueba, sin embargo para determinar el tiempo de las pruebas es necesario tener en cuenta las variables del proceso.

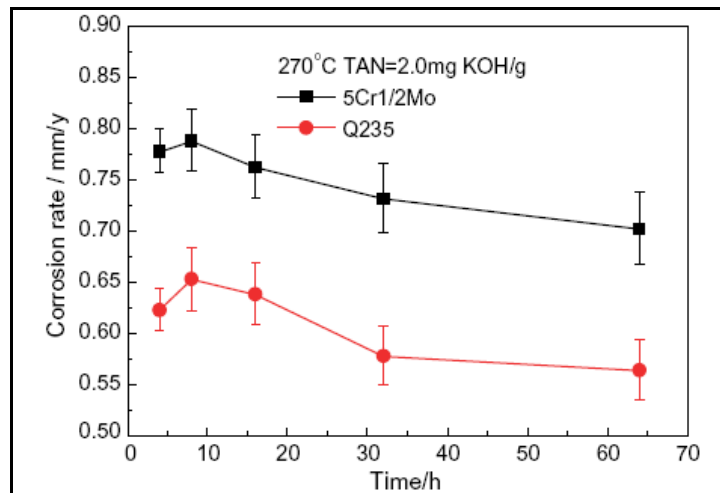


Figura 6. Relación de la velocidad de corrosión con el tiempo de inmersión. [17]

2.3.7 Otros Agentes corrosivos: Otro factor que influye fuertemente en el proceso de corrosión nafténica, es la presencia y concentración de otros agentes corrosivos en el crudo. El comportamiento de cada uno de los componentes corrosivos presentes en los crudos es importante ya que con ello se puede predecir mejor el comportamiento global del sistema cuando están todos estos componentes presentes, sin embargo el solo comportamiento de los agentes corrosivos individualmente no es útil para predecir una velocidad de corrosión en un crudo, ya que existe una sinergia entre múltiples de estos componentes.

Entre los componentes presentes en un crudo pesado y los ácidos nafténicos, están las sales, el oxígeno, las bacterias, entre otros. Pero muchos de ellos no tienen influencia sobre la corrosión nafténica, por lo tanto no son tenidos en cuenta dentro de las variables que la afectan, esto lleva a reducir la cantidad de factores a CO_2 y H_2S , debido a que estos dos factores son los que pueden interactuar con los ácidos nafténicos de manera más influyente.

El CO_2 puede llegar a influir en la corrosión nafténica, dependiendo de la relación CO_2 -ácidos nafténicos presente en el crudo. Si la cantidad de CO_2 es alta y la de los ácidos nafténicos es baja, tal y como existe en los crudos livianos, los ácidos nafténicos corroerán los materiales del proceso, aumentando así la velocidad de corrosión total, porque estos ácidos tienden a eliminar las capas protectoras de la superficie metálica. Para el caso en que la concentración de ácidos nafténicos es alta, mientras que la de CO_2 es baja, como en la mayoría de crudos pesados, este último actuará como inhibidor del proceso de corrosión, ya que formará capas de carbonatos y carburos sobre la superficie, que protegerán al metal base de una interacción directa con los ácidos nafténicos, aunque esta inhibición no es muy efectiva debido al efecto de corrosión por intrusión que presentan los ácidos nafténicos.

Estos datos de la posible interacción entre los ácidos nafténicos y el CO_2 , no han sido estudiados a fondo, por lo cual no se puede asegurar que siempre se cumplan; la razón por la cual el fenómeno de sinergia entre estos dos elementos corrosivos no haya sido estudiada detenidamente es por que los ácidos nafténicos son de tipo hidrofóbico y el CO_2 necesita estar en un medio acuoso para reaccionar y formar el ácido carbónico, lo cual conllevaría a que no se presentara una interacción completa entre el CO_2 y los ácidos nafténicos.

Uno de los comportamientos más complicados y estudiados en los crudos pesados es la interacción entre el H_2S y los ácidos nafténicos, este

comportamiento se ha venido estudiando fuertemente en los últimos 10 años, ya que se pueden presentar diferentes situaciones corrosivas en refinería.

Para el caso de una cantidad de H_2S alta, mientras que los ácidos nafténicos están a bajas concentraciones, y dependiendo de los productos de corrosión por H_2S que se formen, se tiene un comportamiento distinto. Si los productos de corrosión forman capas protectoras, los ácidos nafténicos actuarán de manera perjudicial, acelerando la velocidad de corrosión del sistema, ya que eliminan estas capas protectoras, haciendo así más acelerado el ataque del ácido sulfhídrico; si los productos de corrosión son muy solubles en el crudo y no forman ninguna capa de protección, se dará una corrosión doble en la cual los dos agentes atacarán el metal reduciendo así rápidamente el espesor y por lo tanto, la vida útil del equipo o de la tubería.

Cuando se tiene una concentración de ácidos nafténicos y de H_2S altas, variará el comportamiento dependiendo de si se forman capas protectoras en el proceso de corrosión o no. Si se da el caso que no se forma ninguna capa protectora en la corrosión por H_2S , se tendrá una corrosión doble que degradará muy rápidamente el metal. Si por el contrario, se forman capas protectoras en el proceso, el H_2S inhibirá la corrosión por ácidos nafténicos, esta inhibición dependerá de que tan estable es la capa de sulfuros que se forme en la superficie del metal, pero en cualquier caso se presentará una corrosión tipo picado, que acelera la corrosión del metal.

Uno de los comportamientos que más aumenta la velocidad de corrosión en los crudos con grandes cantidades de ácidos nafténicos, es la redisolución de los naftenatos, esto se presenta por ataque del H_2S . Esta consiste en que una vez el ácido nafténico ataca el acero, forma los naftenatos de hierro y éstos son disueltos en el crudo, el ácido sulfhídrico ataca dichos naftenatos, formando sulfuros de hierro en solución y dejando libre el ión naftenato para que con el ión hidrogeno

producto de la reacción química, formen nuevamente moléculas de ácido nafténico aumentando así la concentración de éstos, y produciendo un aumento en la velocidad de corrosión nafténica [23].



Uno de los descubrimientos que se han hecho con relación a la corrosión nafténica es el de que si el crudo tiene aproximadamente un 1% de H₂S en su composición, se logrará un efecto inhibitor sobre los ácidos nafténicos de dicho crudo [5].

2.4 MÉTODOS DE INHIBICIÓN USADOS EN LA CORROSIÓN NAFTÉNICA

Uno de los primeros inhibidores de la corrosión nafténica que se usó, fue una solución de 35 % de NaOH, aplicada directamente en el horno, se decía que esto neutralizaba hasta un 90% del ácido, posteriormente además de realizar la adición de la solución de NaOH, también se realizaba un “blending” o una mezcla con crudos de un TAN menor, lo cual disminuye aún más la velocidad de corrosión nafténica.

A finales de los 80 se realizaron estudios que conllevaron a determinar que era posible una buena mitigación de la corrosión nafténica realizando una prepasivación de los equipos y tuberías antes de poner este en contacto con los crudos a refinar [5], pero el uso de este método conlleva a una baja en la producción.

Posteriormente se trabajó con inhibidores de base fósforo [6], los cuales presentan una mitigación bastante aceptable de la corrosión por ácidos nafténicos, la ventaja que presentan este tipo de inhibidores es que tienen buen comportamiento tanto

en sistemas de baja velocidad como en sistemas donde la turbulencia es alta, esto no se presentó en ningún otro inhibidor usado anteriormente.

El uso de inhibidores de corrosión ester de fosfato térmicamente estables es una alternativa al alto costo de instalar aleaciones resistentes, que fue creciendo en la medida que se comprobó su gran efectividad en la mitigación de la corrosión nafténica, además de ser económicamente competitivos. El inhibidor reacciona con el metal formando una capa de fosfato de hierro estable y protectora que desplaza al sulfuro formado por el azufre reactivo [6]. Se utilizan corrientes de dilución y se inyectan por entradas especiales del sistema a proteger. La ubicación de las entradas depende básicamente de la distribución del TAN en las diferentes zonas y de su agresividad. Al principio se inyectan altas dosis para alcanzar el reemplazo de las capas de sulfuro por las de fosfato, dándose así una pasivación, aunque en este paso del proceso se corre el riesgo de provocar envenenamiento por desprendimiento de dicha capa de fosfato. Una vez estabilizada la corrosión a valores similares a los de un crudo con bajo TAN, se optimiza el sistema con pequeñas dosis de mantenimiento, logrando así una mitigación bastante buena de la corrosión nafténica y de la sulfidación en la refinación de crudos pesados.

2.5 MÉTODOS DE DETERMINACIÓN DE LA CORROSIVIDAD DE LOS ÁCIDOS NAFTÉNICOS

Uno de los métodos mas usados en la determinación de la corrosividad de ácidos nafténicos, es el uso de cupones metálicos en un autoclave, ya sea de forma estática o dinámica, según se necesite. El tiempo de permanencia de los cupones en el equipo variará según las necesidades de las pruebas, sin embargo se ha encontrado que cuando se realicen pruebas en las cuales el único agente corrosivo sea el ácido nafténico es suficiente con dejar los cupones de 36 a 72 horas. Posterior al proceso de inmersión de los cupones se realiza una

determinación de la pérdida de peso de dicho cupón, ésta se realiza siguiendo los pasos establecidos en la norma ASTM G 1 [2].

Otro método usado en la determinación de la corrosividad por ácido nafténico, y principalmente en la determinación del efecto de inhibidores en la velocidad de corrosión nafténica, es el de usar un equipo de cilindro rotatorio con el cual se pueden controlar temperaturas y velocidades de flujo, lo novedoso de este sistema es la capacidad de simular las condiciones del fluido en diversas zonas de refinería. La metodología a seguir en cada una de las pruebas y los equipos usados en estas son descritos en la norma ASTM G 185 de 2006 [4].

El método más reciente en la determinación de la corrosividad por ácidos nafténicos es el denominado método de “polvos de hierro”, en el cual se usa nuevamente un autoclave, pero en lugar de sumergir cupones, se adiciona hierro en polvo, con una granulometría controlada, ya que los resultados obtenidos en este tipo de pruebas son influenciados directamente por el área de contacto entre el metal y el ácido nafténico. En las pruebas realizadas por este método, se mide la cantidad de hierro libre una vez pasado el tiempo determinado para la prueba, pero recientemente además se ha intentado realizar la medición de la cantidad de hidrógeno libre presente en la mezcla, y con este dato calcular la cantidad de ácido que ha reaccionado [23].

Estos métodos son usados a nivel de laboratorio, sin embargo cuando se desea conocer el comportamiento corrosivo de un determinado crudo es más acertado trabajar directamente en campo. Para la determinación de la corrosividad de un crudo con alto porcentaje de ácidos nafténicos se usan algunas herramientas, cuyos resultados han sido satisfactorios.

Entre las herramientas usadas se encuentran las probetas de corrosión, ver figura 7. Estas probetas son sensores de resistencia eléctrica insertados en tuberías o

equipos, que permiten medir la pérdida de metal de un elemento metálico calibrado y calcular de esta manera la velocidad de corrosión. También puede servir para medir la eficacia del inhibidor de corrosión ya que su sensibilidad las hace aptas para captar cambios en la corrosividad de los crudos en muy cortos períodos de tiempo.

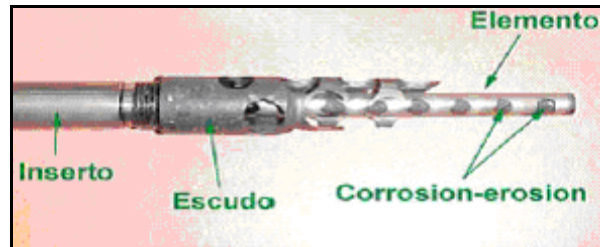


Figura 7. Probeta de corrosión [9].

También se puede utilizar cupones de corrosión en la determinación de corrosividad de un crudo en campo, ver figura 8. A diferencia de las probetas, los cupones tienen menos sensibilidad ya que son piezas de metal calibrado sobre la que se mide la pérdida de peso en el metal, y con esto se calcula la velocidad de corrosión. Estas mediciones son más espaciadas en el tiempo, requieren la remoción del elemento y no permiten evaluar cambios súbitos. Las zonas con turbulencias o altas velocidades, donde las probetas se ven reducidas en su vida útil, son los lugares apropiados para el uso de esta herramienta.



Figura 8. Cupones de corrosión [9].

3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.1 EQUIPOS EMPLEADOS

3.1.1 Ultrasonido: El equipo de baño ultrasónico usado para la limpieza tanto inicial como final de las probetas, es un ultrasonido marca ELMA, modelo LC 30 H, éste equipo posee temporizador y calentador.



Figura 9. Equipo de ultrasonido. Autor.

3.1.2 Balanza electrónica: La balanza utilizada para pesar los cupones metálicos, es una balanza analítica marca METTLER H54, con una exactitud de ± 0.0001 g.

3.1.3 Autoclave: Las pruebas de inmersión total para determinar la velocidad de corrosión se llevaron a cabo en un autoclave marca PARR (figura 10), con capacidad para 1800 mililitros, hecho en hastelloy C271, y equipado con una termocupla, un sensor de presión, un agitador mecánico y un sistema de refrigeración para el cabezal del agitador. Este autoclave se trabajó en serie con un controlador marca WATLOW de la serie 982 (figura 11), el cual permite

registrar y monitorear variables como temperatura, presión, velocidad de agitación, velocidad de calentamiento, entre otras.



Figura 10. Autoclave PARR. Autor.



Figura 11. Controlador WATLOW. Autor.

3.1.4 Estereoscopio: El análisis superficial de las probetas se realizó mediante un estereoscopio marca Carl Zeiss a 25 aumentos. Este estereoscopio fue facilitado por el Grupo de Óptica y Tratamiento de Señales (GOTS) de la facultad de física de la Universidad Industrial de Santander

3.2 TÉCNICAS UTILIZADAS

3.2.1 Espectrometría de fluorescencia de rayos X de energía dispersa: La caracterización inicial del material metálico se realizó mediante un espectrómetro de fluorescencia de rayos X de energía dispersa marca Shimadzu EDX 00 HS.

Esta técnica consiste en el bombardeo de átomos con rayos X, con el fin de obtener el espectro característico de la muestra; dicho espectro es recibido por un detector, que en el caso de la espectrometría de fluorescencia de rayos x de energía dispersa o de dispersión de energía, es un elemento semiconductor. Este detector recibe la señal completa del espectro de la muestra y la separa en sus componentes monocromáticos en función de la diferencia entre sus energías, obteniendo así una señal para cada uno de los elementos presentes en la muestra.

3.2.2 Titulación potenciométrica: Esta técnica se utiliza para determinar el número de ácidos (TAN) en el petróleo y sus derivados y lubricantes solubles o semi-solubles en mezclas de tolueno y propanol. Se aplica para la determinación de aquellos ácidos cuya constante de disociación es mayor a 10^{-9} . El rango de TAN para el cual es eficaz esta determinación es ente 0.1 y 150 mg KOH/g.

La prueba consiste en la mezcla de la muestra con propanol y tolueno, en una pequeña porción de agua, y la posterior titulación de esta mezcla con Hidróxido de Potasio Alcohólico; dicha titulación se debe realizar con un electrodo sensor de vidrio y un electrodo de referencia, o con un electrodo combinado. El procedimiento exacto a seguir para realizar la titulación potenciométrica esta descrito en la norma ASTM D664 [1].

3.2.3 Pérdida de peso: El método de pérdida de peso se usó con el fin de determinar las velocidades de corrosión a las diferentes condiciones trabajadas.

Esta técnica consiste en calcular la diferencia de peso de un cupón fabricado del material que se desea evaluar, de medidas y propiedades conocidas; antes y después de realizar una inmersión total o parcial de dicho cupón en un ambiente determinado. Este procedimiento debe realizarse siguiendo los pasos descritos en la norma ASTM G31 [3].

3.3 MATERIALES

3.3.1 Acero ASTM A-106 grado B: El acero ASTM A-106 grado B (AISI-SAE 1030), es un acero que por sus propiedades es muy usado en la industria del petróleo, sobre todo en la creación de tuberías. Las probetas de acero ASTM A-106 grado B se maquinaron con unas medidas aproximadas de 3 pulgadas (7.62 cm) de largo, 1/2 pulgadas (1.27 cm) de ancho, 1/16 de pulgada (0.15875 cm) de espesor y con dos orificios de 5/16 de pulgada (0.79375 cm) de diámetro.

3.3.2 Ácido nafténico: El agente corrosivo usado para la experimentación fue una mezcla de ácidos nafténicos tipo técnico comercial marca FLUKA, el cual tiene una acidez de 230 mg KOH/g, y posee una densidad de 0.92g/ml a una temperatura de 20°C.

3.3.3 Aceite mineral: Con el fin de alcanzar las concentraciones deseadas en la mezcla de ácidos nafténicos, ésta se diluyó con aceite mineral. Se escogió el aceite mineral debido a que éste no contiene ningún tipo de agente corrosivo y además el ácido es totalmente soluble en él.

4 METODOLOGÍA

4.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Esta parte del trabajo comprendió la recolección y el análisis de material bibliográfico tal como: artículos de revistas, libros, páginas Web, normas y tesis en el tema de crudos pesados y corrosión nafténica.

4.2 OBTENCIÓN DE LAS CONDICIONES DE TRABAJO

Con la finalidad de realizar un trabajo óptimo se realizó un completo estudio de los equipos y los materiales a utilizar.

Se procedió a la consecución y puesta a punto de los equipos en los cuales se realizaron los diferentes procesos. Fue necesario realizar mantenimiento y/o calibración en algunos equipos y realizar una capacitación en su uso.

4.3 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL METÁLICO Y DEL AGENTE CORROSIVO

El primer paso de la parte experimental fue caracterizar el material metálico, para la cual se determinó su composición química, la cual se determinó utilizando un espectrómetro de fluorescencia de Rayos X de energía dispersa Shimadzu EDX 00 HS.

La cantidad de ácido nafténico que se adicionó al aceite mineral para alcanzar las concentraciones deseadas (5 y 10 mg KOH/g), se determinó usando la ecuación propuesta por Bernardez R. en su tesis doctoral [7].

$$V_{\text{ácido}} = \frac{[V_{\text{total}}(TAN_{\text{ensayo}} - TAN_{\text{crudo}})]}{TAN_{\text{ácido}} - TAN_{\text{crudo}}} \quad (3)$$

Donde:

$V_{\text{ácido}}$ = Volumen de ácido a adicionar.

V_{total} = Volumen total de la mezcla (1200 + volumen de ácido adicionado).

TAN_{ensayo} = Acidez deseada.

TAN_{crudo} = Acidez de la mezcla antes de adicionar el ácido nafténico comercial.

$TAN_{\text{ácido}}$ = Acidez del ácido nafténico comercial (230 mg KOH/g).

Como se usó aceite mineral, cuyo TAN es de 0 mg KOH/g, la ecuación (3) queda de la siguiente forma:

$$V_{\text{ácido}} = \frac{(V_{\text{total}} \times TAN_{\text{ensayo}})}{TAN_{\text{ácido}}} \quad (4)$$

En cada prueba se usaron 1200 ml de aceite mineral, y con la ecuación (4) se determinó que la cantidad de ácido a adicionar para cada prueba con un TAN de 5 mg KOH/g fue de 26ml, mientras que para las pruebas con un TAN de 10 mg KOH/g fue de 54 ml.

Después de que se prepararon las mezclas se tomaron muestras de estas para realizar la determinación del TAN real mediante titulación potenciométrica. Estas

pruebas se realizaron en el laboratorio de crudos del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP).

4.4 PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS

En esta etapa se procedió a la limpieza preliminar de las probetas, para lo cual se sometieron las probetas a un lijado, desengrasado y finalmente un lavado ultrasónico con acetona. Posteriormente se secó y pesó cada probeta justo antes de realizar las pruebas. Todo el proceso de preparación de las probetas se realizó siguiendo la norma ASTM G1 [2]. La apariencia de las probetas una vez realizada la limpieza preliminar se muestra en la figura 12.



Figura 12. Probeta de acero ASTM A.106 grado B, después del lavado con acetona. Autor.

También se realizó la medición de las probetas y la determinación del área superficial. El valor del área superficial que se expuso al agente corrosivo fue de 19.441 cm^2 .

4.5 ENSAYOS PRELIMINARES

Con el fin de realizar la determinación de algunas de las variables de los ensayos se realizó una experimentación preliminar.

En la primera parte de la experimentación preliminar, se realizaron pruebas bajo las mismas condiciones (temperatura = 250°C; TAN = 10 mg KOH/g; tiempo de inmersión = 48 horas), variando únicamente la velocidad de agitación, con la finalidad de comprobar el efecto que produce esta variable sobre la velocidad de corrosión por ácidos nafténicos, bajo las condiciones de trabajo manejadas. Las velocidades de agitación manejadas fueron de 600 y 800 rpm.

Posteriormente fue necesario determinar el tiempo de inmersión de las probetas en la mezcla de ácidos, para ésto se realizaron pruebas bajo condiciones idénticas (temperatura = 250°C; TAN = 10 mg KOH/g; velocidad de agitación = 600 rpm), variando únicamente el tiempo de exposición. Los tiempos usados fueron de 24, 36, 48 y 72 horas.

4.6 PRUEBAS DE INMERSIÓN TOTAL

Se realizaron las pruebas experimentales de determinación de la velocidad de corrosión, mediante ensayos de inmersión total en el autoclave, para lo cual se realizó el montaje de las probetas como muestra la figura 13. En estos ensayos se mantuvieron constantes el tiempo de inmersión de las probetas y la velocidad de agitación del autoclave.

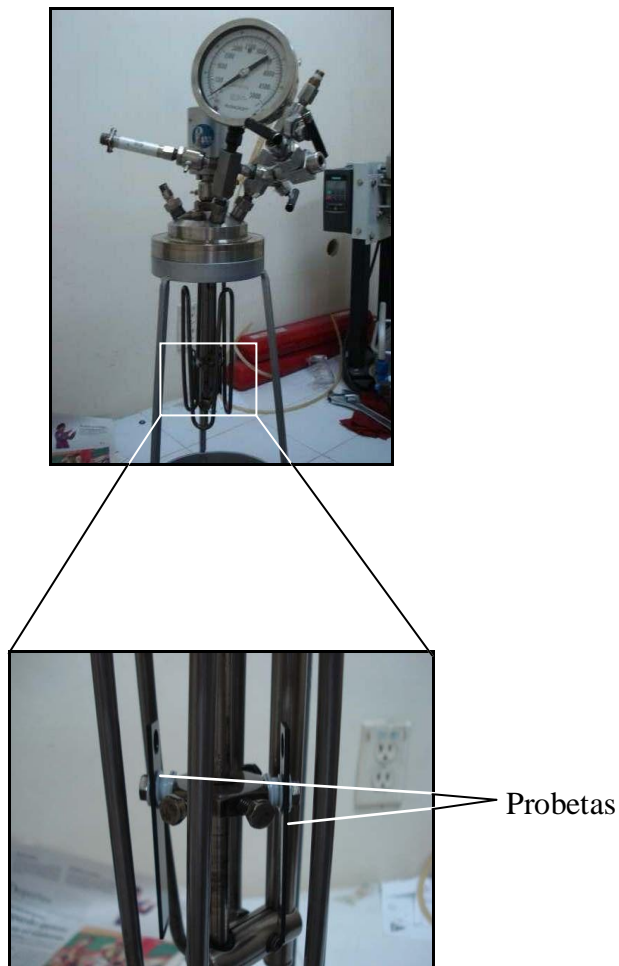


Figura 13. Montaje de las probetas en el agitador del autoclave. Autor.

Las variables del sistema fueron la temperatura; con valores de 185, 215, 250 y 280°C, y un TAN de 5 y de 10 mg KOH/g.

Una vez terminado el tiempo de inmersión se realizó la extracción de las probetas, seguido de un lavado ultrasónico con acetona y luego se procedió a pesar las probetas para hacer el cálculo de pérdida de masa y de la velocidad de corrosión.

Todo el proceso llevado a cabo en esta parte de la experimentación, y los ensayos preliminares se realizó teniendo en cuenta las normas ASTM G1 [2] y ASTM G31 [3].

Al finalizar el ensayo, se tomaron muestras de la mezcla de ácidos con aceite mineral a cada una de las concentraciones utilizadas; a estas muestras se les realizó una titulación potenciométrica, con el fin de determinar la caída del TAN durante la prueba. Para determinar el valor exacto de la disminución de TAN debida al proceso de corrosión, también se realizó la medición de la caída de TAN a un blanco, en el cual se dejó una muestra de la mezcla con un TAN de 10 mg KOH/g, sin presencia de probeta metálica, durante 5 horas a una temperatura de 280°C, y posteriormente se realizó la titulación potenciométrica tanto a una muestra inicial como a una final.

4.7 ANÁLISIS SUPERFICIAL

Con el fin de observar la apariencia superficial de las probetas, una vez terminado el proceso de inmersión en el medio corrosivo; y de identificar el tipo de corrosión que se presentó en el sistema trabajado, se realizó una inspección visual del material metálico a simple vista y con ayuda de un estereoscopio, el cual se llevó hasta 25 aumentos.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X DE ENERGÍA DISPERSA

Los resultados de la determinación de la composición química del acero, que se obtuvo mediante espectrómetro de fluorescencia de Rayos X de energía dispersa, se muestra en la tabla 1. Estos resultados muestran que los elementos se encuentran dentro del rango establecido teóricamente para este tipo de aceros de bajo carbono, el cual es: 0.30% de Carbono, entre 0.29 y 1.06% de manganeso, máximo 0.035% de fósforo, máximo 0.035% de azufre, mínimo 0.1% de sílice, máximo 0.4% de cromo y máximo 0.2% de aluminio [19].

Elemento	Porcentaje
Fe	98.096
C	0.295
Mn	0.792
Si	0.511
Al	0.152
Cr	0.134
P	0.012
S	0.008

Tabla 1. Composición elemental del acero ASTM A-106 grado B. Autor.

5.2 TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA

Para determinar la caída de concentración de ácidos en la mezcla usada como agente corrosivo, debida a la descomposición térmica y a la vaporización, se determinaron los blancos de los TAN de las muestras tanto inicial como final para lo cual una muestra con un TAN de 10 mg KOH/g, se dejó durante 5 horas a una temperatura de 280°C, sin la presencia de la probeta de acero. Estas pruebas mostraron que el TAN inicial fue de 10.80 mg KOH/g, y el TAN al final de la prueba blanco, fue de 10.71 mg KOH/g. Por lo tanto la caída del TAN debido a la descomposición térmica y la vaporización de los ácidos fue de 0.09 mg KOH/g; este valor se debe descontar de la diferencia calculada en las soluciones que estuvieron en contacto con probetas metálicas, con el fin de determinar la caída de acidez debida a la reacción química entre los ácidos nafténicos y el material metálico.

Con el fin de establecer cual fue la caída de TAN en cada una de las mezclas trabajadas, después de una prueba a 48 horas y 280°C en presencia de las probetas metálicas, se realizaron pruebas de titulación potenciométrica tanto antes como después de las pruebas. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2:

	Muestra con TAN 5	Muestra con TAN 10
TAN inicial (mg KOH/g)	5.20	10.12
TAN final (mg KOH/g)	5.02	9.86

Tabla 2. Acidez de las mezclas tomadas mediante titulación potenciométrica. Autor.

Estos resultados muestran que las cantidades de ácido nafténico agregadas al aceite mineral para alcanzar las concentraciones deseadas fueron las adecuadas.

Después de descontar la pérdida de acidez por volatilización (0.009 mg KOH/g) se pudo determinar la pérdida de acidez debida a la reacción química entre el ácido nafténico y el metal base. Para el caso de las muestras con una acidez cercana a 5 se perdió 0.17 mg KOH/g, que corresponde al 3.4% de la acidez, y para las muestras con TAN de 10 la pérdida fue de 0.25 mg KOH/g correspondiente al 5% de la acidez de la muestra. Con estos resultados se puede afirmar que la pérdida de acidez es lo suficientemente baja (por debajo del 6%) y por lo tanto se puede considerar que no hay una variación significativa en las condiciones del sistema [17].

5.3 DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN

Las pruebas preliminares para determinar la velocidad de agitación a usar en los ensayos experimentales se llevaron a cabo a una temperatura de 250°C, con un TAN de 10 mg KOH/g y 48 horas de tiempo de exposición. Los resultados obtenidos para estas pruebas se muestran en la tabla 3.

Velocidad de agitación (rpm)	Pérdida de masa (g)	Velocidad de corrosión (mm/y)	Velocidad de corrosión (mpy)
600	0.0828	0.99	38.90
800	0.0787	0.94	36.97

Tabla 3. Variación de la velocidad de corrosión con la velocidad de agitación del sistema. Autor.

Para la determinación de la velocidad de corrosión de todas las pruebas realizadas se usó la siguiente ecuación [2]:

$$\text{Velocidad de corrosión} = (K \times W) / (A \times T \times D) \quad (5)$$

Donde:

K = Una constante (ver tabla 4)

T = Tiempo de exposición en horas (duración de la prueba)

A = Área en cm^2 (19.441)

W = Pérdida de masa en g

D = Densidad del metal base en g/cm^3 (7.87)

Unidades de velocidad de corrosión deseadas.	Constante (K)
Milipulgadas por año (mpy)	3.45×10^6
Pulgadas por año (ipy)	3.45×10^3
Pulgadas por mes (ipm)	2.87×10^2
Milímetros por año (mm/y)	8.76×10^4
Micrómetros por año ($\mu\text{m}/\text{y}$)	8.76×10^7
Picometros por segundo (pm/s)	2.78×10^6

Tabla 4. Valores de K para las diferentes unidades de velocidad de corrosión. [2]

Para la realización de las pruebas preliminares se tenía la limitante de la velocidad de agitación máxima aportada por el equipo (900 rpm), por lo tanto, por seguridad, la agitación máxima utilizada en las pruebas fue de 800 rpm. Al no encontrarse una variación significativa entre los resultados obtenidos a las dos velocidades de agitación, se determinó utilizar 600 rpm como la velocidad de agitación final para los diferentes ensayos.

Con estos resultados se pudo confirmar que la velocidad de agitación no influye de una manera significativa en la velocidad de corrosión nafténica, mientras se este usando como agente corrosivo solo ácido nafténico en mezcla con aceite mineral, ya que los datos obtenidos no difieren en más de un 6% entre ellos.

5.4 DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE INMERSIÓN

La tabla 5 muestra los resultados obtenidos en las pruebas preliminares de inmersión total con las cuales se determinó el tiempo de inmersión óptimo de las probetas en los ensayos para la determinación de la velocidad de corrosión.

Tiempo (h)	Pérdida de masa (g)	Velocidad de corrosión (mm/y)	Velocidad de corrosión (mpy)
24	0.0636	1.52	59.76
36	0.0639	1.02	40.03
48	0.0828	0.99	38.90
72	0.1338	1.06	41.90

Tabla 5. Variación de la velocidad de corrosión con el tiempo de inmersión. Autor.

Para estas pruebas se manejó una velocidad de agitación de 600 rpm, una temperatura de 250°C y un TAN de 10 mg KOH/g.

Como puede observarse en la figura 14, después de 36 horas de inmersión, la velocidad de corrosión tiende a estabilizarse, debido a esto se puede tomar un tiempo de inmersión de 48 horas, esto con el fin de asegurar que el sistema se encuentra dentro de la zona de estabilidad y disminuir al máximo la caída de TAN debida a la reacción química del ácido nafténico con el hierro y con ello tener condiciones prácticamente constantes durante toda la prueba. El comportamiento de la velocidad de corrosión con el tiempo de inmersión sigue el comportamiento reportado en la literatura [17,20], presentando un incremento en las primeras horas y alcanzando una estabilidad después de un determinado tiempo.

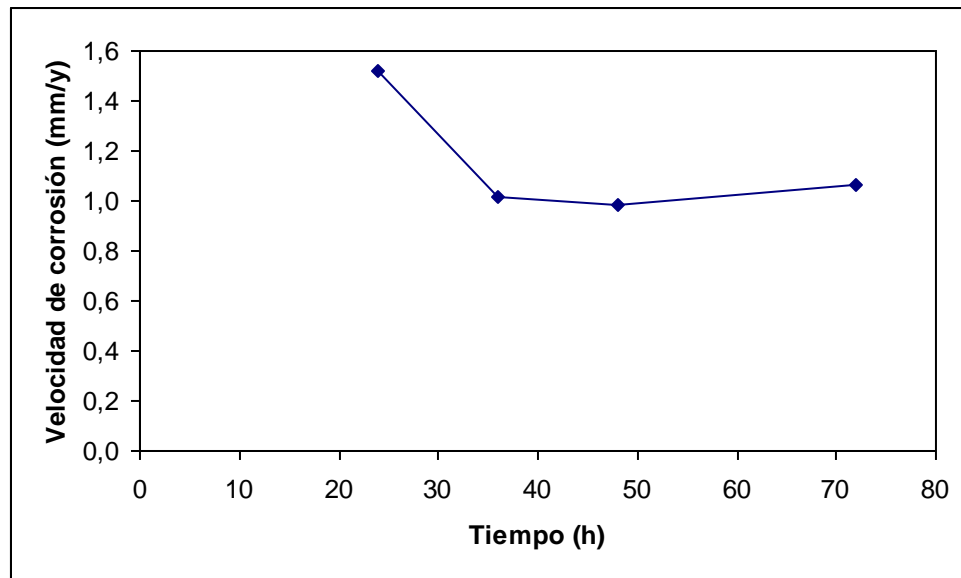


Figura 14. Velocidad de corrosión (mm/y) vs tiempo (h). Autor.

5.5 VARIACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN CON LA TEMPERATURA Y EL TAN

Las tablas 4 y 5 muestran los resultados de la velocidad de corrosión para el sistema, manteniendo constante la velocidad de agitación a 600 rpm y usando el mismo tiempo de inmersión para todas las pruebas (48 horas), con un TAN de 5 y 10 mg KOH/g respectivamente.

Temperatura (°C)	Pérdida de peso (g)	Velocidad de corrosión (mm/y)	Velocidad de corrosión (mpy)
185	0.0013	0.02	0.61
200	0.0123	0.15	5.78
215	0.0349	0.42	16.40
250	0.0816	0.97	38.33
280	0.1234	1.47	57.97

Tabla 6. Variación de la velocidad de corrosión con la temperatura para un TAN de 10 mg KOH/g. Autor.

Temperatura (°C)	Pérdida de peso (g)	Velocidad de corrosión (mm/y)	Velocidad de corrosión (mpy)
185	0.0009	0.01	0.37
215	0.0190	0.23	8.92
250	0.0592	0.71	27.81
280	0.0910	1.08	42.70

Tabla 7. Variación de la velocidad de corrosión con la temperatura para un TAN de 5 mg KOH/g.
Autor.

En las figuras 15 y 16 se puede observar el comportamiento de la velocidad de corrosión a medida que se aumenta la temperatura en un rango entre 180 y 280°C, para los sistemas con un TAN de 10 y 5 respectivamente. Se puede apreciar que el comportamiento de la velocidad de corrosión con la temperatura para los dos sistemas, presentó una tendencia casi lineal. Este comportamiento concuerda con el reportado para temperaturas inferiores a los 300°C por varios autores [7,17].

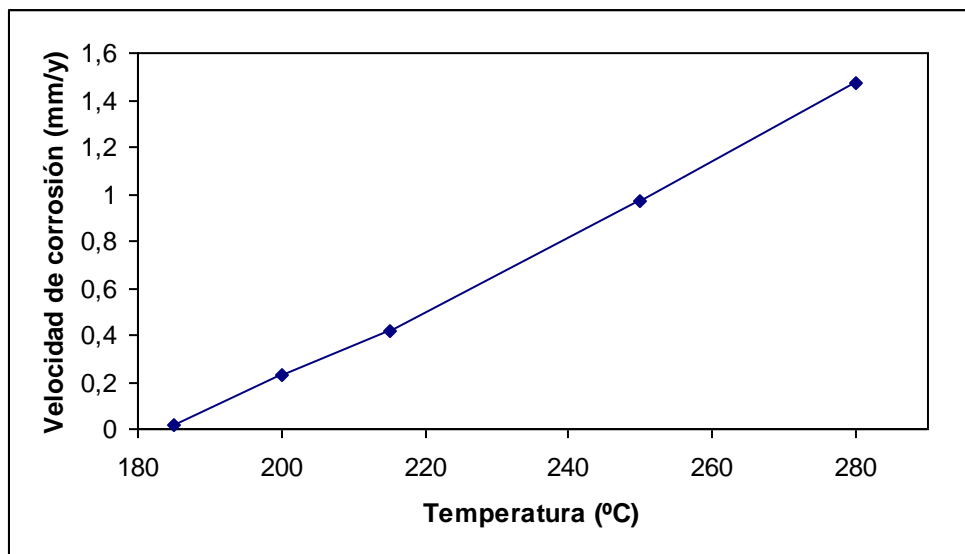


Figura 15. Velocidad de corrosión (mm/y) vs temperatura (°C) con un TAN de 10 mg KOH/g. Autor.

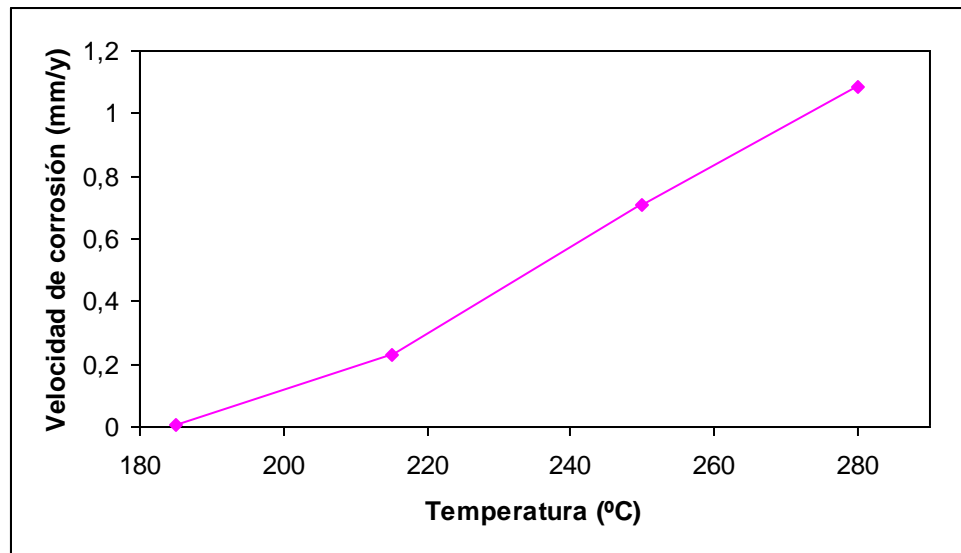


Figura 16. Velocidad de corrosión (mm/y) vs temperatura (°C) con un TAN de 5 mg KOH/g. Autor.

Con estos datos se puede afirmar que para temperaturas de 185°C o inferiores la velocidad de corrosión nafténica no es lo suficientemente alta como para considerar que el acero al carbono, sea susceptible a este tipo de daño bajo estas condiciones, esto se debe a que solo los ácidos nafténicos de peso molecular muy bajo han alcanzado la energía necesaria para iniciar el proceso de corrosión. Por otra parte, si la temperatura es 215°C o superior, la velocidad de corrosión nafténica es muy alta, tanto para el sistema con un TAN de 10 mg KOH/g como para el sistema de 5 mg KOH/g.

En la figura 17 se comparan las dos gráficas anteriores, con lo cual se puede evaluar el comportamiento de la velocidad de corrosión con el TAN. De esta gráfica se puede deducir que aunque se presenta una mayor velocidad de corrosión con un TAN de 10 mg KOH/g, la proporcionalidad que se da entre dicha velocidad y el TAN no es lineal, ya que la diferencia entre las velocidades de corrosión para los dos sistemas no es tan amplia.

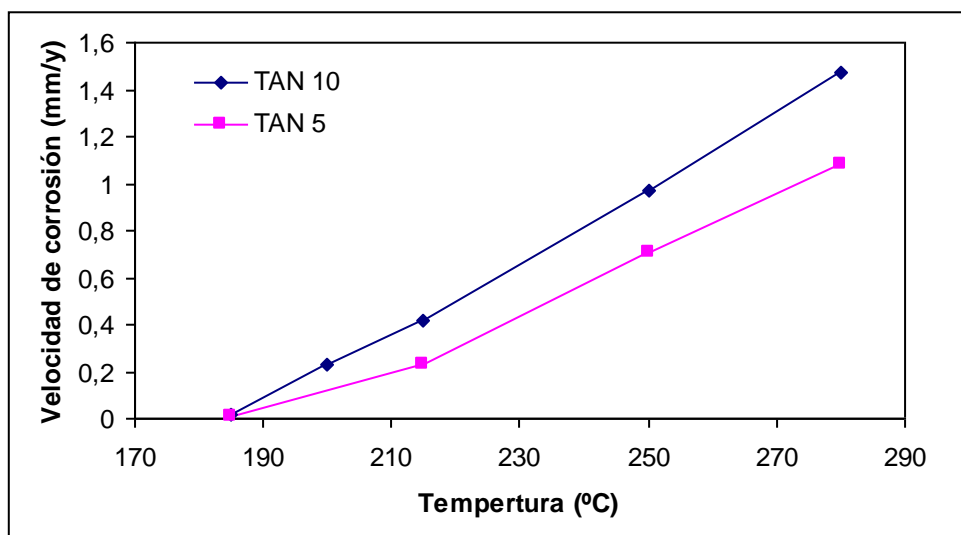


Figura 17. Velocidad de corrosión (mm/y) vs temperatura (°C) para los 2 sistemas. Autor.

Se ha demostrado que por encima de los 200°C la velocidad de corrosión nafténica tiende a triplicarse por cada aumento en la temperatura de 55°C [20], este comportamiento se ve reflejado en los datos obtenidos por encima de 215°C, donde se puede observar que por un aumento en la temperatura de 65°C la velocidad de corrosión se aumenta en más de 3 veces para el sistema con un TAN de 10 mg KOH/g y en más de 4 para el sistema de TAN 5 mg KOH/g.

5.6 ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

Con el fin de determinar la energía de activación del sistema, se tomaron los datos obtenidos para la mezcla con un TAN de 10 mg KOH/g y se utilizó la ecuación de Arrhenius [16]:

$$Velocidad_de_corrosión = e^{-\frac{E}{RT}} \quad (6)$$

Donde:

E = Energía de activación (kJ/mol)

R = constante de la ley de los gases ideales (cal/mol-g.K)

T = Temperatura (K)

Los datos usados para la elaboración de la figura 18 se presentan en la tabla 8.

1/T	Ln Velocidad de corrosión (mm/y)	Ln Velocidad de corrosión (mpy)
0,005405	-4,1669	-0,4943
0,005000	-1,9194	1,7544
0,004651	-0,8764	2,7973
0,004000	-0,0271	3,6462
0,003571	0,3865	4,0599

Tabla 8. Datos para la determinación de la energía de activación del sistema con TAN de 10 mg KOH/g. Autor.

En la figura 18 se puede observar la dependencia con la temperatura de la reacción de los ácidos nafténicos con el hierro del acero, de acuerdo con la ley de Arrhenius. Esta figura muestra que la reacción entre los ácidos nafténicos y el hierro presenta dos energías de activación diferentes, una a temperaturas superiores a los 215°C y la otra a temperaturas más bajas. Este comportamiento se debe a que a bajas temperaturas, solo están activos los ácidos nafténicos con un peso molecular muy bajo, y a medida que va aumentando la temperatura, una cantidad cada vez mayor de ácidos adquieren la energía necesaria para iniciar el proceso de corrosión sobre la superficie del material.

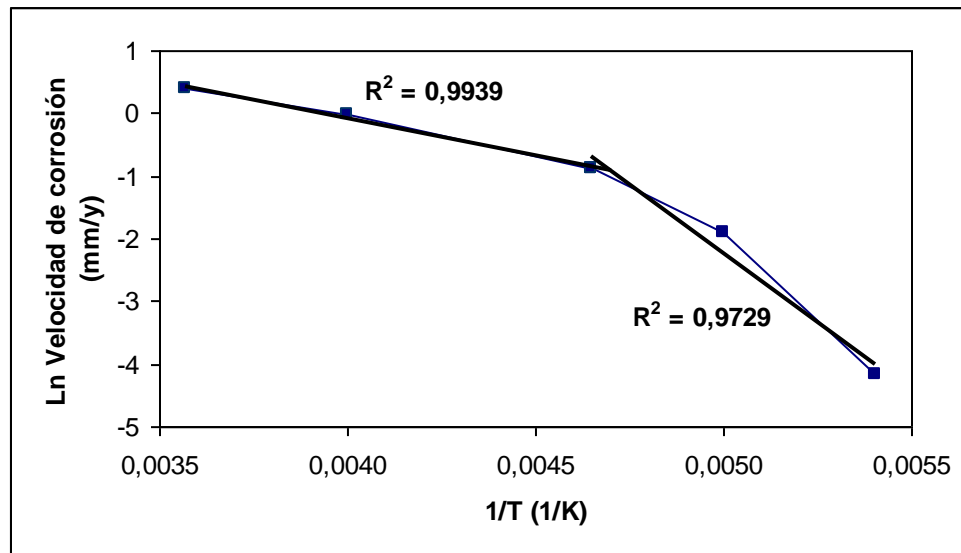


Figura 18. Dependencia de la velocidad de corrosión con la temperatura según la ley de Arrhenius.
Autor.

De la figura 18 se obtuvieron los datos de las pendientes para cada una de las rectas y luego las ecuaciones de dichas rectas. Para la zona de altas temperaturas (parte izquierda de la gráfica):

$$y = -1180,4x + 4,6365 \quad (7)$$

Y para la zona de bajas temperaturas (parte derecha de la gráfica):

$$y = -4395,5x + 19,739 \quad (8)$$

Con las ecuaciones 6, 7 y 8, se determinó la energía de activación para cada una de las zonas presentadas, cuyos valores fueron de 23.37 kJ/mol para la zona de altas temperaturas y de 87.03 kJ/mol para la zona de bajas temperatura. Estos resultados muestran que los ácidos nafténicos que están activos a bajas temperaturas son mucho más sensibles a los cambios de temperatura que aquellos que se activan a temperaturas elevadas [16], por lo tanto estos ácidos

son mucho mas agresivos y deterioran el material metálico de forma más rápida, la razón por la cual este comportamiento no se vea reflejado en los datos obtenidos, es por que este tipo de ácidos de muy bajo peso molecular, están presentes en una proporción muy baja dentro de la mezcla de ácidos comerciales, y al llegar aproximadamente 230°C estos ácidos empiezan a volatilizarse, por lo tanto no se observará una influencia significativa por parte de estos ácidos en la velocidad de corrosión, a temperaturas superiores a los 230°C.

5.7 ANÁLISIS SUPERFICIAL

El análisis de la apariencia superficial se realizó con un estereoscopio a 25 aumentos. Con este se pudo confirmar que la corrosión nafténica pura presenta un tipo de corrosión uniforme generalizada, ésto debido a que no hay formación de ninguna capa de pasivación por parte del agente corrosivo.

No fue apreciable ningún cambio en la morfología de la superficie metálica, solamente un cambio leve en la coloración y el obligatorio cambio uniforme en la dimensiones de la probeta. La apariencia superficial del material metálico se puede observar en las figuras 19

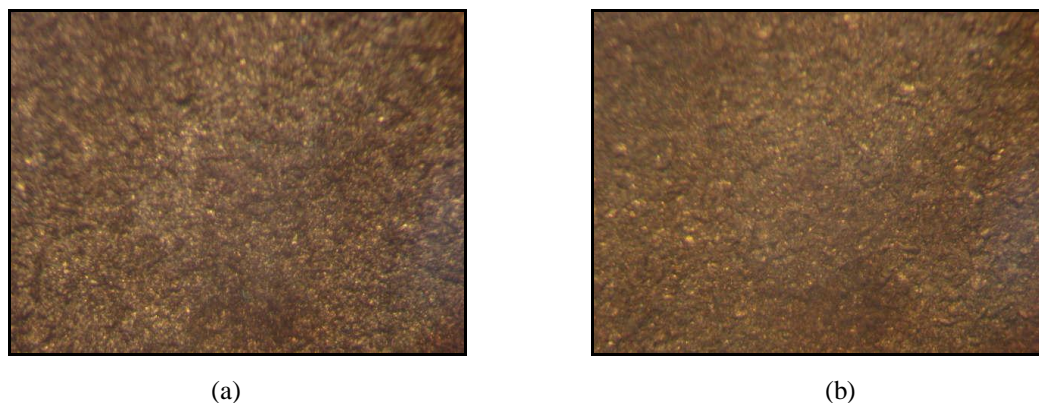


Figura 19. Apariencia superficial a 25 aumentos del acero ASTM A-106 grado B después de 48 horas de exposición, a 250°C, 600rpm y con un TAN de 10 mg KOH/g (a) y 5 mg KOH/g (b).

6 CONCLUSIONES

Se puede considerar que el tiempo de inmersión para ensayos a nivel de laboratorio con ácidos nafténicos en mezcla con aceite mineral, en un autoclave con agitación, es de 48 horas; sin embargo, para otras condiciones es necesario realizar experimentación preliminar, para definir si este tiempo es suficiente para alcanzar la zona de estabilidad.

En el rango entre 215 y 280°C se pudo observar una relación lineal entre la temperatura y la velocidad de corrosión nafténica, lo cual confirma lo encontrado en la literatura con respecto a la relación entre estas dos variables por debajo de los 300°C.

A temperaturas iguales o inferiores a 185°C la cinética de la corrosión por ácidos nafténicos es lo suficientemente baja para descartar este agente como una amenaza en los equipos de acero al carbono en plantas de refinación de crudos pesados, ya que en la industria del petróleo se considera que si la velocidad de corrosión no es mayor a los 0.1 mm/y el sistema no es muy agresivo.

La corrosión nafténica pura presenta un ataque de tipo uniforme generalizado. No obstante esto solo se cumple si solo hay ataque por ácido nafténico, ya que si en el fluido hay presencia de otros agentes corrosivos que formen capas de productos de corrosión estables, habrá tendencia a presentarse un ataque tipo picado por parte de estos ácidos.

El TAN es una variable de gran importancia en la velocidad de corrosión nafténica, sin embargo a valores superiores a 5 mg KOH/g la influencia que ejerce esta variable tiende a ser menos significativa.

A una temperatura superior o igual a 200°C se puede considerar que hay susceptibilidad a la corrosión nafténica por parte de los aceros al carbono, por lo tanto los equipos de este material, en plantas de refinación de crudos pesados con alto TAN, que trabajen por encima de dicha temperatura, requieren un análisis previo, para determinar cual es la velocidad de corrosión que se presenta, y así poder estimar un tiempo de vida útil de éstos.

Debido a la dependencia del comportamiento corrosivo de los ácidos nafténicos con su peso molecular, se obtuvieron dos energías de activación en la reacción que se da entre los ácidos y el hierro, una a temperaturas por debajo de los 215°C y otra a mayores temperaturas. A bajas temperaturas se presenta una energía de activación mucho más alta que la presentada por la reacción a temperaturas por encima de los 215°C; esto significa que los ácidos nafténicos con peso molecular muy bajo son mucho más susceptibles a los cambios de temperatura del sistema. Esta susceptibilidad traduce en una mayor agresividad de estos ácidos; por lo tanto, si la concentración de ácidos nafténicos de bajo peso molecular es lo suficientemente elevada, se puede presentar un proceso corrosivo bastante acelerado a temperaturas por debajo de los 200°C.

7 RECOMENDACIONES

Se recomienda estudiar el efecto que puedan presentar otras variables dentro del sistema, tales como presencia y porcentaje de agua, presencia de azufre y de otros agentes corrosivos, efecto de la presión del sistema sobre cada una de las variables analizadas, y el efecto que tiene la velocidad del fluido una vez exista presencia de otros agentes corrosivos, entre otros factores.

Estudiar el efecto que ejerce la presencia de ciertos elementos de aleación dentro de la aleación a estudiar, para lo cual es necesario realizar primero un estudio de aleaciones más resistentes a la corrosión nafténica, como aceros inoxidable, monel, entre otros. Los elementos que se recomienda estudiar son el molibdeno, el vanadio y el níquel; cuya adición ha demostrado una mejora en las propiedades de resistencia a la corrosión nafténica en las aleaciones.

Realizar un estudio más detallado en el rango de temperaturas entre 230 y 190°C, con el fin de determinar el punto exacto en el que ocurre el cambio de pendiente en la gráfica de Arrhenius, y establecer un valor más exacto de las energías de activación presentes en el sistema. Este estudio también servirá para descartar la presencia de una tercera pendiente intermedia que no fue detectada en el presente estudio.

Se recomienda en futuras investigaciones realizar un diseño experimental, con el cual poder determinar cuáles son las variables de mayor influencia en el sistema estudiado.

8 BIBLIOGRAFÍA

- 1 ASTM D664-06a. "Standard test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration".
- 2 ASTM G1-90 (Reapproved 1999). "Standard practice for preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens".
- 3 ASTM G31-72 (Reapproved 2004). "Standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals".
- 4 ASTM G185-06. "Standard practice for evaluating and qualifying oil field and refinery corrosion inhibitors using the rotating cylinder electrode".
- 5 BABAIAN-KIBALA E. y NUGENT M. Naphthenic acid corrosion literature survey. Corrosion 1999. Paper No. 378.
- 6 BABAIAN-KIBALA E. Phosphate ester inhibitors solve naphthenic acid corrosion problems. Oil and gas journal. Feb 28. 1994.
- 7 BERNARDEZ R. Comportamento de aços inoxidáveis comerciais e inonel na resistência à corrosão naftênica de petróleos nacionais: uma análise fenomenológica. Ph.D Tesis. 2005.
- 8 COOPER, C. M. Naphthenic Acid Corrosion, Hydrocarbon Processing 1972.
- 9 GONZALEZ R.A. Procesamiento de crudos de alto TAN. Integridad – herramientas para el control de la corrosión.

- 10 GRYSMAN A, BRODSKY N, , GOLDIS A. y SAVCHENKO N. Corrosiveness of acidic crude oils and it's fractions. Materials performance. Apr 2005.
- 11 HAU J. L. y YEPEZ O. Classifying crude oils according to corrosivity using the Fe powder test. Corrosion 2000. Paper No.00699.
- 12 HEMMINGSEN P.V, KIM S, PETTERSEN H.E, RODGERS R.P, SJOBLOM J. AND MARSHALL A.G. Structural Characterization and Interfacial Behavior of Acidic Compounds Extracted from a North Sea Oil. Energy and Fuels 2006.
- 13 KANE R.D. y CAYARD M.S. A comprehensive study on naphthenic acid corrosion. Corrosion 2002. Paper. No. 02555.
- 14 KAPUSTA S.D. Safe processing of acid crudes. Corrosion. 2004. Paper No. 04637.
- 15 LAREDO G.C, LOPEZ C.R, ALVAREZ. R.E. y CANO J.L. Naphthenic acids, total acid number and sulfur content profile characterization in Isthmus and Maya crude oils. Fuel. 2004. Paper. No. 83.
- 16 LEVENSPIEL O. Ingeniería de las reacciones químicas. Segunda Edición. Editorial Revertá. 1987.
- 17 QU D.R. High temperature naphthenic acid corrosion of Q235 and 5Cr1/2Mo steels in synthetic refining media. Corrosion science. 2006. Paper No 48.
- 18 SMART N.R. y RANCE A.P. Laboratory investigation of naphthenic acid corrosion under flowing conditions. Corrosion. 2002. Paper. No. 02484.
- 19 TPS General catalogue. Edición 2004.

- 20** TURNBULL A, SLAVCHEVA E. y SHONE B. Factors controlling naphthenic acid corrosion. Corrosion. Nov. 1998. Pág. 922.
- 21** WINSTON R.R. Uhlig`s corrosion handbook. Editorial Wiley interscience. 2000.
- 22** WU X, JING H, ZHENG Y, YAO Z y KE W. Erosion-corrosion of various oil-refining materials in naphthenic acid. Wear 2004. Paper No. 256.
- 23** YEPEZ O. Influence of different sulfur compounds on corrosion due to naphthenic acid. Fuel 2005. Paper. No. 84.
- 24** YEPEZ O. On the chemical reaction between carboxylic acids and iron, including the special case of naphthenic acid. Fuel. 2007. Paper. No. 86.