

**EVALUACIÓN MEDIANTE TÉCNICA GRAVIMÉTRICA Y ELECTROQUÍMICAS,
DEL EFECTO DEL AZUFRE DE UN AMBIENTE QUE SIMULA EL
PROCESAMIENTO DE UN CRUDO PESADO, EN LA VELOCIDAD DE
CORROSIÓN DEL ACERO ASTM A335-P9.**

Ing. JAVIER ALBERTO SANABRIA CALA



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

2014

**EVALUACIÓN MEDIANTE TÉCNICA GRAVIMÉTRICA Y ELECTROQUÍMICAS,
DEL EFECTO DEL AZUFRE DE UN AMBIENTE QUE SIMULA EL
PROCESAMIENTO DE UN CRUDO PESADO, EN LA VELOCIDAD DE
CORROSIÓN DEL ACERO ASTM A335-P9.**

Ing. JAVIER ALBERTO SANABRIA CALA

**Trabajo de Investigación para optar al título de
Magíster en Ingeniería Química**

Director:

M.Sc. CUSTODIO VÁSQUEZ QUINTERO

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

2014

DEDICATORIA

A la memoria de mis padres Luis Fernando Sanabria Rueda y Aura Cala de Sanabria

JAVIER

DEDICATORIA

A Dios, dueño de mi vida.

A mis padres que desde el cielo siempre me han guiado.

A mis hermanos, por sus palabras de aliento, ayuda incondicional y amor familiar.

A Juliana y Andrés Felipe, por su amor, paciencia, comprensión, ayuda y compañía, gracias a Dios por estar a mí lado, son la luz de mi vida los llevo en el corazón.

Al Doctor Dionisio Laverde Cataño por su valiosa e inmensa colaboración en la elaboración de este trabajo.

JAVIER

AGRADECIMIENTOS

El autor extiende sus agradecimientos primeramente a DIOS por su fortaleza y ayuda en momentos difíciles, a quienes fueron mis maestros durante toda la etapa de la investigación. A los profesores Ph.D. Dionisio Laverde Cataño, M.Sc. Custodio Vásquez Quintero y Ph.D. Darío Yesid Peña Ballesteros por todas sus enseñanzas, por la confianza en mí desde el inicio de mis estudios de posgrado, dedicación y apoyo incondicional. A Julián Alexander Castrillón Murcia, Carlos Mejía y Jhon Torres por todos sus aportes conceptuales y ayuda desinteresada.

A todos los miembros de la Escuela de Ingeniería Química muy especialmente a Diana Camargo Bedoya y Ernesto, al profesor Ph.D. Arlex Chávez, director del posgrado en el programa de Maestría en Ingeniería Química, a Wilson y Eduardo, técnicos del laboratorio, por estar siempre dispuesto a colaborar.

A Colciencias, Instituto Colombiano del Petróleo (ICP), especialmente al Ph.D Carlos Blanco, por su invaluable colaboración y confianza. A todos los miembros del Grupo de Investigaciones en Corrosión, profesores, a los estudiantes de pregrado en Ingeniería metalúrgica e Ingeniería Química. A “mis estudiantes” de pregrado de quienes aprendí mucho en esta gran tarea de investigación y enseñanza.

Simplemente gracias muchas gracias.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	17
1. ESPECIFICACIONES DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN.....	19
2. OBJETIVOS.....	20
2.1 OBJETIVO GENERAL	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
3. FUNDAMENTO TEÓRICO	21
3.1 CONTEXTO HISTÓRICO Y GEOGRÁFICO.....	21
3.2 CARACTERÍSTICAS DE LOS CRUDOS PESADOS.....	21
3.3 CRUDOS PESADOS COLOMBIANOS.....	23
3.4 PROCESO DE DESTILACIÓN DEL CRUDO	23
3.4.1 Corrosión en la Refinación de Crudos Pesados	24
3.4.2 Regiones Críticas Para Ataque por Ácidos Nafténicos	25
3.4.3 Ácidos Nafténicos	26
3.4.4 Corrosión por Ácidos Nafténicos.....	27
3.4.5 Corrosión por Azufre	27
3.4.6 Mecanismos de Corrosión	29
3.5 TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA, GRAVIMETRÍA Y EXTRAPOLACIÓN TAFEL	30
3.5.1 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	30
3.5.2 Método Gravimétrico.....	31
3.5.3 Extrapolación Tafel	32
4. ESTADO DEL ARTE.....	34
5. METODOLOGÍA	39
5.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	40
5.2 DEFINICIÓN DE VARIABLES	41

5.3 SELECCIÓN, ADQUISICIÓN, CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES Y CRUDO PESADO.....	41
5.4 PREPARACIÓN DE CUPONES Y PROBETAS PARA ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS Y GRAVIMÉTRICOS.....	41
5.5 ADECUACIÓN DE EQUIPOS.....	43
5.6 DISEÑO DE LA CELDA PARA LOS ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS.....	44
5.7 DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....	45
5.8 PRUEBAS EXPERIMENTALES.....	47
5.9 CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DEL ACERO ASTM A335-P9.....	48
5.10 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN DE LA SUPERFICIE DEL ACERO ASTM A335-P9.....	48
5.11 ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	48
5.12 ELABORACIÓN DEL INFORME FINAL.....	48
6. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	49
6.1 CARACTERIZACIÓN CRUDO PESADO.....	49
6.2 CARACTERIZACIÓN DEL ACERO.....	49
6.3 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAS DEL ACERO ASTM A335-P9.....	50
6.4 RESULTADOS ENSAYOS GRAVIMÉTRICOS DE 280 A 320°C.....	51
6.5 ANÁLISIS DE VARIABLES DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS GRAVIMÉTRICOS.....	53
6.6 ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LAS PRUEBAS GRAVIMÉTRICAS DE 200 A 320°C.....	56
6.7 RESULTADOS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.....	57
6.7.1 Potencial de circuito abierto.....	57
6.7.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	59
6.7.3 Descripción del circuito equivalente.....	63
6.7.4 Extrapolación de Tafel.....	67

6.8 RESULTADOS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM-EDS) Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) DEL ACERO ASTM A335-P9 EN EL SISTEMA QUE SIMULA EL PROCESAMIENTO DE UN CRUDO PESADO.....	70
6.8.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS).....	71
6.8.2 Difracción de rayos X (DRX) del acero ASTM A335-P9 a una Temperatura de 250°C y 20 horas de residencia.....	72
6.9 ENSAYOS GRAVIMÉTRICOS PARA UN ACERO ASTM A335-P9 EXPUESTO A UN CRUDO PESADO UTILIZANDO UN AUTOCLAVE DINÁMICO.....	74
6.9.1 Efecto de la Presión en la formación de la capa de sulfuro de hierro	75
6.9.2 Resultados de difracción de rayos x (DRX) de la superficie del acero ASTM A335-P9 expuesto a un crudo pesado utilizando un autoclave dinámico.....	76
6.10 COMPORTAMIENTO DEL SULFURO DE HIDRÓGENO (H ₂ S) EN EL SISTEMA QUE SIMULA EL PROCESAMIENTO DE UN CRUDO PESADO.....	78
7. CONCLUSIONES	82
8. RECOMENDACIONES	84
9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85
BIBLIOGRAFÍA.....	89
ANEXOS	96

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1 Matriz de experimentos pruebas gravimétricas para un acero ASTM A335-P9 expuesto a un crudo pesado.	46
Tabla 2 Diseño de experimentos pruebas electroquímicas para un acero ASTM A335-P9 expuesto a un crudo pesado.	47
Tabla 3 Caracterización del crudo pesado.	49
Tabla 4 Caracterización del acero ASTM A335-P9 empleando espectroscopia de emisión óptica.	50
Tabla 5 Resultados de pérdida de masa por la aplicación de la Técnica Gravimétrica.	52
Tabla 6 Análisis de varianza para la velocidad de corrosión [mpy] del acero ASTM A335-P9 (ANOVA)	54
Tabla 7 Coeficiente de regresión para la velocidad de corrosión del acero ASTM A335-P9.	55
Tabla 8 Valores de resistencia y capacitancia del sistema de 25 a 240°C.	65
Tabla 9 Valores de Resistencia y Capacitancia del Sistema a Temperaturas de 250 a 270°C.	67
Tabla 10 Velocidades de corrosión obtenidos aplicando la técnica de extrapolación de Tafel.	69
Tabla 11 Matriz de experimentos para un acero ASTM A335-P9 expuesto a un crudo pesado en autoclave dinámico.	75
Tabla 12 Formación de sulfuro de hidrógeno en los experimentos gravimétricos y electroquímicos en el sistema que simula el procesamiento de un crudo pesado.	80

LISTA DE FIGURAS

	Pàg.
Figura 1 Intervalos de viscosidad y gravedad API para diferentes crudos.....	22
Figura 2 Unidad de procesamiento de crudos.	24
Figura 3 Áreas afectadas en refinería.....	26
Figura 4 Diagrama de flujo de la metodología aplicada en el proyecto.....	39
Figura 5 Cupón gravimétrico.....	42
Figura 6 Probeta para los ensayos electroquímicos.	42
Figura 7 Montaje experimental.....	43
Figura 8 Montaje del sistema.	44
Figura 9 (a) Celda Electroquímica. (b) Electrodo de referencia Ag/AgCl.	45
Figura 10 Microestructura de un acero ASTM A335-P9 A 50X.....	51
Figura 11 Resultados ensayos gravimétricos de 280 a 320°C.....	52
Figura 12 Diagrama de Pareto de las variables operacionales.....	53
Figura 13 Diagrama de los efectos principales	55
Figura 14 Resultados de velocidades de corrosion del acero ASTM A335-P9 aplicando gravimetría desde 200 hasta 320°C.	57
Figura 15 Resultados de Potencial de circuito abierto (OCP).....	58
Figura 16 Diagramas de Nyquist, temperaturas de 25°C, 200°C, 230°C y tiempo de residencia 2 horas.....	59
Figura 17 Diagramas de Nyquist, temperaturas de 240 a 270°C y tiempo de residencia 2 horas.....	60
Figura 18 Diagramas de Bode, temperaturas 25°C a 230°C y tiempo de residencia 2 horas.....	61
Figura 19 Diagramas de Bode, temperaturas 240 a 270°C y tiempo de residencia 2 horas.....	61
Figura 20 Diagramas de Bode Ángulo de Fase, temperaturas 25 a 230°C y tiempo de residencia 2 horas.....	62

Figura 21	Diagramas de Bode Ángulo de Fase, temperaturas 240 a 270°C y tiempo de residencia 2 horas.	63
Figura 22	Circuito equivalente del sistema a temperaturas de 25 a 240°C.	64
Figura 23	Circuito equivalente del sistema a temperaturas de 250 a 270°C.....	65
Figura 24	Esquema del Circuito equivalente del sistema a temperaturas de 250 a 270°C.....	66
Figura 25	Curvas de Extrapolación de Tafel, temperaturas de 25 a 260°C.....	68
Figura 26	Comportamiento de la velocidad de corrosión del acero ASTM A335-P9 aplicando extrapolación de Tafel.....	70
Figura 27	SEM del acero ASTM A335-P9 a una Temperatura de 250°C y 20 horas de residencia en el sistema.....	71
Figura 28	DRX acero ASTM A335-P9 muestra #1 a 250°C 20 horas, muestra #2 a 250°C y 10 horas.	72
Figura 29	DRX acero ASTM A335-P9 muestra #2 250°C y 20 horas.....	73
Figura 30	Micrografía acero ASTM A335-P9 a 250°C y 10 horas.....	74
Figura 31	Micrografía acero ASTM A335-P9 a 250°C y 20 horas.....	74
Figura 32	Perfil de la presión a una temperatura de 250°C utilizando un autoclave dinámico.....	76
Figura 33	DRX acero ASTM A335-P9 muestra #2 250°C y 24 horas.....	77
Figura 34	Micrografía acero ASTM A335-P9 a 250°C y 24 horas.....	78
Figura 35	Precipitado obtenido de los frascos lavadores de gases.	80
Figura 36	Gráfica comportamiento del Sulfuro de hidrógeno en el sistema que simula el procesamiento de un crudo pesado.....	81

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A Simulación circuitos equivalente temperatura 25°C.	96
Anexo B Simulación circuitos equivalente temperatura 200 °C.	96
Anexo C Simulación circuitos equivalentes temperatura 230°C.	97
Anexo D Simulación circuitos equivalentes temperatura 240°C	97
Anexo E Simulación circuito equivalente temperatura 250°C.	98
Anexo F Simulación circuito equivalente temperatura 260°C.	98
Anexo G Simulación circuito equivalente temperatura 270°C.....	99

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN MEDIANTE TÉCNICA GRAVIMÉTRICA Y ELECTROQUÍMICAS, DEL EFECTO DEL AZUFRE DE UN AMBIENTE QUE SIMULA EL PROCESAMIENTO DE UN CRUDO PESADO, EN LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN DEL ACERO ASTM A335-P9.

AUTOR: SANABRIA C, Javier Alberto**

Palabras Clave: Crudo pesado, Azufre, Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), Extrapolación Tafel, Método Gravimétrico, Diagramas de Nyquist.

DESCRIPCIÓN:

En el presente trabajo, se expuso una técnica para determinar el efecto del azufre en la formación de una capa de hierro y su influencia en la velocidad de corrosión de un acero ASTM A335-P9, en un ambiente que simula el procesamiento de un crudo pesado, aplicando las técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y extrapolación Tafel, así como la técnica convencional de pérdida de masa o gravimetría.

Los tiempos de exposición utilizados en gravimetría fueron 10, 15 y 20 horas a unas temperaturas de 280, 300 y 320 grados centígrados, el crudo pesado tiene un porcentaje en peso de azufre de 1,5 y se aplicó al sistema una velocidad de agitación constante. Se determinó la morfología de daño en el acero ASTM A335-P9, bajo las condiciones antes descritas. Los resultados de impedancia electroquímica expuestos en los diagramas de Nyquist, se analizaron en relación a la influencia del azufre en la velocidad de corrosión por la posible formación de una capa de sulfuro de hierro protectora en el acero ASTM A335-P9.

La construcción y diseño del montaje consistió en un sistema fabricado en vidrio, el cual simula las condiciones del procesamiento de crudos pesados, con una celda electroquímica, manta de calentamiento, jaula de Faraday, reactor en vidrio de capacidad de 2,5L con agitación mecánica, agitador de pala plana, diseñado en vidrio y de 30cm de largo, condensador de burbujas, se suministra un flujo de nitrógeno analítico constante para evitar una ignición en el desarrollo de los ensayos experimentales. Se procedió a determinar las condiciones óptimas y calibración de los equipos a utilizar.

* Proyecto de Grado.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Posgrado en Ingeniería Química. Director: M.Sc. Custodio Vásquez Quintero.

SUMMARY

TITLE: EVALUATION BY GRAVIMETRY AND ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES, THE EFFECT OF SULPHUR IN THE FORMATION OF A LAYER OF IRON SULFIDE AND ITS INFLUENCE ON THE SPEED OF CORROSION OF A STEEL ASTM A335-P9, IN ENVIRONMENTS THAT SIMULATE THE A HEAVY OIL PROCESSING.

AUTHOR: SANABRIA C, Javier Alberto **

Key Words: Heavy Crude Oil, Sulphur, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), Gravimetric Method, Tafel extrapolation Nyquist Diagrams.

DESCRIPTION:

In this paper, a technique was presented to determine the effect of sulfur on the formation of a layer of iron and its influence on the corrosion rate of a steel ASTM A335 -P9, in an environment that simulates the processing of a heavy oil, applying the techniques of electrochemical impedance spectroscopy (EIS), Tafel extrapolation and the conventional technique of mass loss or gravimetry.

The exposure times used in gravimetry were 10, 15 and 20 hours at temperatures of 280, 300 and 320 degrees Celsius, the heavy oil has a weight percentage of sulfur of 1.5 and was applied to the system a constant stirring rate. We determined the morphology of damage in steel ASTM A335 -P9, under the conditions described above. Electrochemical impedance results set forth in the Nyquist plot, were analyzed in relation to the influence of sulfur on the corrosion rate for the possible formation of a protective layer of iron sulfide in steel ASTM A335 -P9.

The construction and assembly design consisted of a system made of glass, which simulates the conditions of processing heavy crude, with an electrochemical cell, heating mantle, Faraday cage, glass reactor of 2.5 L with mechanical agitation, flat blade agitator designed in glass and 30cm long, bubble condenser, there is provided a constant flow of nitrogen to avoid analytical ignition in the development of experimental tests. We proceeded to determine the optimal conditions and calibration of equipment used.

* Project of Degree.

** Faculty of Engineering Physicochemical. School of Chemical Engineering. Graduate in Chemical Engineering. Directed. M.Sc. Custodio Vasquez Quintero.

INTRODUCCIÓN

La disminución de las reservas mundiales de crudo ha llevado a la industria del petróleo a iniciar la explotación y refinación de crudos pesados y extrapesados. El procesamiento de los crudos pesados debido a características adquiridas desde el yacimiento, representa pérdidas económicas para quien los trata. Si los crudos colombianos de alta acidez no son refinados en el país, sino por el contrario comercializado en el mercado internacional. El nivel de acidez presente en estos crudos ocasiona una depreciación en el precio del crudo de U\$ 0,50 por barril por unidad de TAN (Número ácido total) [1,2].

A causa de la corrosión generada por sustancias como sales disueltas, arcillas y altos porcentajes de ácidos orgánicos y azufre; estas sustancias, en las diferentes unidades de las refinerías, es uno de los principales motivos que hacen que los crudos pesados tengan un bajo costo en el mercado con respecto a un crudo modelo, debido a las dificultades que representa su procesamiento, causando costos elevados en el procesamiento de hidrocarburos pesados y mezclas asociadas. El fenómeno de corrosión por ácidos nafténicos, especies contaminantes y corrosivas presentes en los crudos pesados, fue detectado por primera vez en 1920 [3-5], y a pesar de los avances obtenidos durante casi un siglo, aún no se tiene claridad sobre el mecanismo y los factores que lo controlan.

El estudio de la corrosión por ácidos nafténicos se dificulta por la interacción de una gran cantidad de variables. Las más influyentes sobre la velocidad de corrosión son: el TAN (Número total de ácido), la temperatura, la velocidad del fluido, el tiempo, el estado físico del petróleo y concentración de otros agentes corrosivos [6-8]. Estos crudos pesados contienen un alto porcentaje de azufre, los cuales causan problemas de corrosión o pueden probablemente generar una capa protectora en la superficie del material. Al procesar crudos pesados, el fenómeno

de corrosión por ácidos nafténicos ocurre en fase líquida, generalmente entre 200 - 400°C [9]. Las formas más comunes de mitigar las amenazas de corrosión interna incluyen la limpieza mecánica y el uso de inhibidores de corrosión. El principal tipo de corrosión que se presenta en los sistemas de líneas de transferencia de salida de la torre de destilación al vacío y hornos atmosféricos [10-12], es la localizada o "Pitting" [10-13].

Las técnicas electroquímicas se han aplicado muy poco en la evaluación de la velocidad de corrosión a temperaturas de procesamiento de crudos pesados. En la presente investigación se evaluó la velocidad de corrosión en un acero ASTM A335-P9, determinando la influencia del azufre en la posible formación de una capa de sulfuro de hierro en la superficie del material, embebido en un sistema diseñado y fabricado en vidrio, en el cual se simula el procesamiento de un crudo pesado, utilizando las técnicas electroquímicas como: la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), la extrapolación Tafel, además aplicando la técnica gravimétrica, teniendo en cuenta todas las variables operacionales y abriendo las puertas a la aplicación de técnicas electroquímicas a altas temperaturas in situ.

1. ESPECIFICACIONES DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN.

Título	EVALUACIÓN MEDIANTE TÉCNICA GRAVIMÉTRICA Y ELECTROQUÍMICAS, DEL EFECTO DEL AZUFRE DE UN AMBIENTE QUE SIMULA EL PROCESAMIENTO DE UN CRUDO PESADO, EN LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN DEL ACERO ASTM A335-P9.
Autor	Ing. JAVIER ALBERTO SANABRIA CALA
Director	M.Sc. CUSTODIO VÁSQUEZ QUINTERO
Facultad	INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
Escuela	INGENIERÍA QUÍMICA
Entidades Interesadas	COLCIENCIAS UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER (UIS) GRUPO DE INVESTIGACIONES EN CORROSIÓN (GIC) INSTITUTO COLOMBIANO DEL PETRÓLEO (ICP)
Modalidad	INVESTIGACIÓN MAESTRÍA
<p>PROYECTO ENMARCADO EN EL PROYECTO COLCIENCIAS “MODELADO DE LOS MECANISMOS DE DAÑO QUE SE PRESENTAN DURANTE EL PROCESAMIENTO DE CRUDOS DE OPORTUNIDAD.”</p> <p>Responsable del proyecto en la entidad ejecutora: Ph.D. DIONISIO LAVERDE CATAÑO</p>	

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar mediante técnica gravimétrica y electroquímicas el efecto del azufre en un ambiente que simula el procesamiento de un crudo pesado, en la velocidad de corrosión del acero ASTM A335-P9.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a. Determinar el efecto de la temperatura y el tiempo de residencia en la velocidad de corrosión del acero ASTM A335-P9, en un ambiente que simula el procesamiento de un crudo pesado mediante: técnica gravimétrica, espectroscopía de impedancia electroquímica y la extrapolación de Tafel.
- b. Identificar la morfología de la superficie del acero ASTM A335-P9 expuesto al ambiente del sistema del objetivo a), por medio de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.
- c. Determinar un modelo estadístico que relacione la velocidad de corrosión con las variables estudiadas en el objetivo a).
- d. Determinar un posible mecanismo de corrosión en el sistema del objetivo a), utilizando circuitos equivalentes, extrapolación de Tafel, microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X.

3. FUNDAMENTO TEÓRICO

3.1 CONTEXTO HISTÓRICO Y GEOGRÁFICO

La corrosión de equipos de refinería durante la destilación de crudos se observó por primera vez a comienzos de los 20's. Desde entonces se han presentado incidentes como resultado del proceso de corrosión en equipos de refinación, lo cual ha conllevado a un sinnúmero de pérdidas económicas. Los ácidos nafténicos presentes en el petróleo de la mayoría de las regiones del mundo son considerados en este momento como los principales responsables de los problemas de corrosión [14].

Las principales reservas de crudo colombiano se encuentran en las regiones de los Llanos Orientales y el Magdalena Medio. En la actualidad, las reservas están constituidas en su mayor parte por crudos pesados y extrapesados. Actualmente, las compañías petroleras cuentan con los equipos y procedimientos idóneos para la extracción y procesamiento de crudo livianos, encontrando un reto en la búsqueda de procesos que permitan un eficaz tratamiento de los crudos pesados.

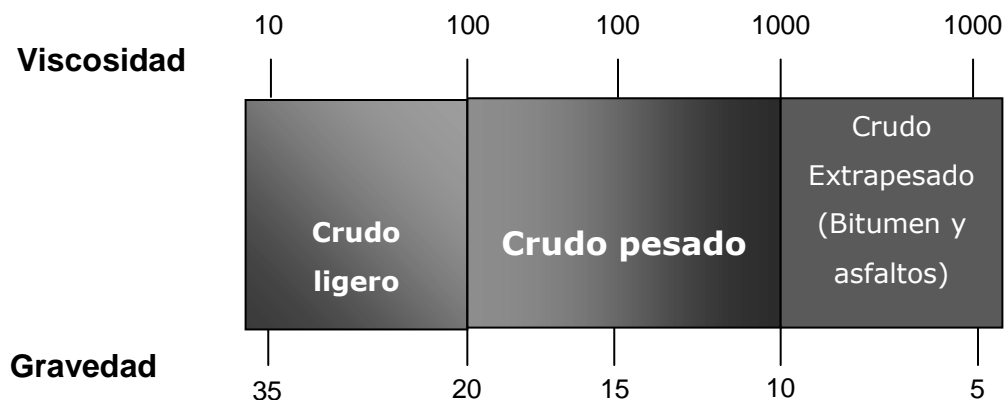
3.2 CARACTERÍSTICAS DE LOS CRUDOS PESADOS

El crudo es una mezcla compleja de compuestos químicos orgánicos llamados hidrocarburos. La diversidad de las mezclas de hidrocarburos y la variación en la combinación determinan la apariencia, consistencia y tipo de crudo. El tipo de mezcla está principalmente determinada por la naturaleza geológica de la formación, la cual determina: el origen de la materia orgánica, las condiciones de presión, temperatura y tiempo de formación [15,16].

Una de las características de los crudos es la fluidez o viscosidad, representada también por la densidad o gravedad específica (expresada en °API); en los crudos pesados está en el rango (10-21,9 °API). Al tener alta viscosidad disminuye su fluidez. Otra característica, es que tienen un alto contenido de azufre, ácidos nafténicos, sales y en ocasiones metales como níquel, vanadio entre otras sustancias. El tratar crudos pesados resulta un reto para quién lo hace; ya que representa altos costos y debe correr riesgos en cuanto a las condiciones de los equipos de refinación que sufren graves daños cuando están en contacto con ellos.

Nuevos estudios buscan dar solución a este problema y así beneficiar tanto al proceso de refinación como las ganancias de quien lo procesa. Con base en la gravedad API, el petróleo crudo se clasifica en tres grandes grupos, en el cual, los crudos pesados se encuentran clasificados en el rango de gravedad específica de 10-20 °API. En la Figura 1, se presenta la clasificación de los crudos según la gravedad API [16].

Figura 1 Intervalos de viscosidad y gravedad API para diferentes crudos



Fuente: Evaluación de resinas comerciales de intercambio iónico para la remoción de ácidos nafténicos.

3.3 CRUDOS PESADOS COLOMBIANOS

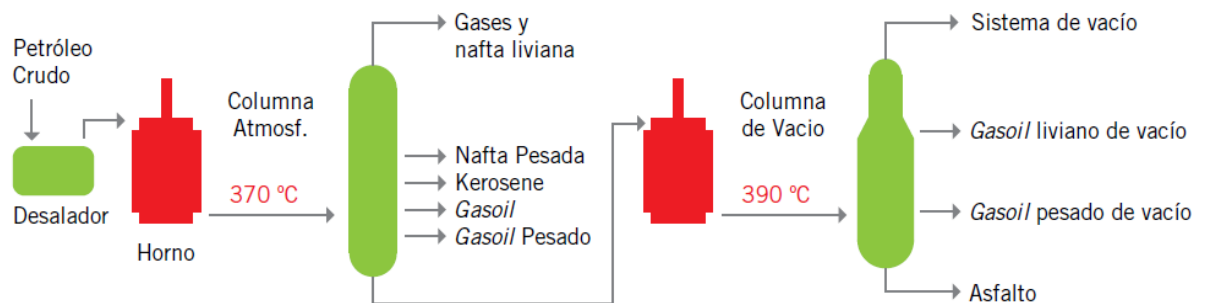
Los crudos pesados en Colombia se encuentran en las cuencas de los Llanos Orientales, Cordillera Oriental y Valle Medio del Magdalena; entre estos se encuentra el Campo Castilla, el mayor productor de crudo pesado en Colombia [17] y los campos Teca, Nare y Jazmín; siendo los últimos, un problema en el proceso de refinación debido a sus altos niveles de acidez, viscosidad y demás impurezas que los constituyen. Por esta razón, es necesario encontrar soluciones o mecanismos que disminuyan la acidez de los crudos y a su vez reduzca el deterioro de los equipos por la acción corrosiva de los ácidos nafténicos en el proceso de refinación. Los crudos pesados han tenido una participación promedio en la producción total de petróleo de alrededor 39%. Es importante señalar que la participación de este tipo de crudos ha venido aumentando año tras año, pasando del 36% en 2006 a 43.5% en lo corrido de 2009. Por otra parte, la extracción de crudos pesados ha venido aumentando de igual manera; la tasa de crecimiento promedio anual para el periodo ha sido del 15,1%. La producción del primer semestre del 2009 es un 51% más que la producción total de 2006 [18].

3.4 PROCESO DE DESTILACIÓN DEL CRUDO

El proceso de destilación de los crudos consiste en extraer los hidrocarburos presentes en estos. Su principio físico consiste en separar los diferentes componentes con base en las diferencias entre sus puntos de ebullición. El alimento ingresa en la zona flash o zona de carga. Los hidrocarburos vaporizados ascienden por la columna fraccionadora a través de los platos de fraccionamiento, donde se contacta íntimamente líquido y vapor, generándose la transferencia de masa y calor requerida para fraccionar los diferentes combustibles, los productos obtenidos por la parte superior o cima son vapor de agua y nafta, se condensan para luego ser separada el agua de la nafta quienes son enviadas después a otros

procesos. El producto de fondo es el más pesado y se necesita elevar la temperatura por sobre el umbral de craqueo o descomposición térmica de los hidrocarburos. Finalmente, la corriente de subproductos de los fondos es enviada a la unidad de Vacío. En la Figura 2 se muestra un diagrama de una unidad de procesamiento de crudos.

Figura 2 Unidad de procesamiento de crudos.



Fuente: Procesamiento de crudos de elevada acidez nafténica en Refinería Luján de Cuyo. Johnson, D, McAteer, G (Ondeo Nalco Energy Services), y Zuk (Norsk Hydro AS). The safe processing of high naphtenic acid content crude oils- Refinery experience and mitigation studies, Paper de NACE - N° 03645.

3.4.1 Corrosión en la Refinación de Crudos Pesados

Generalmente, las impurezas que ocasionan problemas de corrosión en el transporte y refinación de crudos se presentan en mayor concentración en los crudos pesados. En el caso específico de la refinación, altos contenidos de azufre y ácidos orgánicos conocidos como ácidos nafténicos causan problemas de corrosión en los materiales [19, 20,21]. Además del azufre y de los ácidos nafténicos, altas concentración de sales inorgánicas como cloruro de calcio (CaCl_2), cloruro de sodio (NaCl) y cloruro de magnesio (MgCl_2) se hidrolizan para

formar ácido clorhídrico (HCl) que se condensa en los sistemas de cima causando serios problemas de corrosión [19, 20,21].

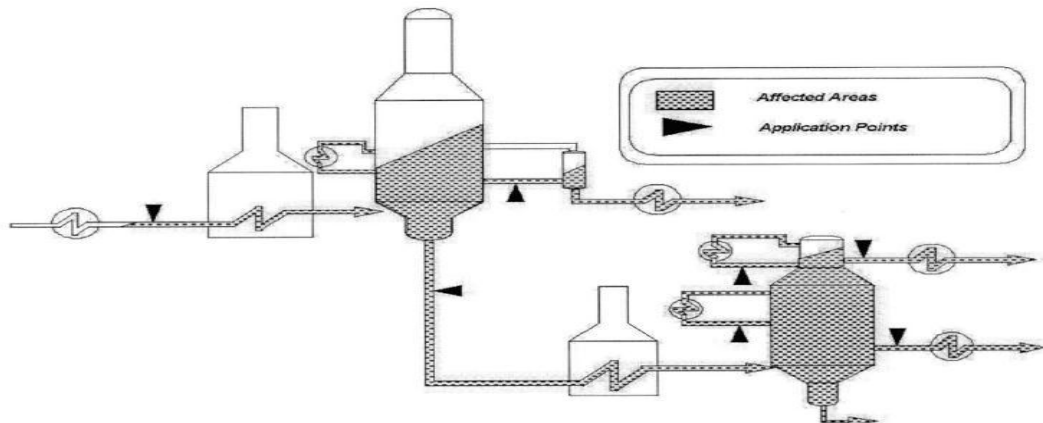
El nivel de acidez de un crudo se determina por la titulación de una muestra del hidrocarburo con KOH. Las normas técnicas establecidas para determinar el número de acidez total son: la norma ASTM D-664 y ASTM D-974. El nivel de acidez se denomina en la industria del petróleo como TAN (Total Acid Number) y se expresa como los miligramos de KOH necesarios para neutralizar un gramo de crudo [mgKOH/g].

La industria del petróleo ha adoptado el TAN como un parámetro para predecir la corrosividad de crudos, a pesar que las normas ASTM utilizadas para su determinación especifican claramente que no existe una relación directa entre este parámetro y la agresividad del crudo hacia los materiales. Los refinadores clasifican a un crudo como corrosivo cuando poseen un TAN mayor que 0,5 [9,19].

3.4.2 Regiones Críticas Para Ataque por Ácidos Nafténicos

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, ver Figura 3 [12, 22, 23]. 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 aún 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 3 Áreas afectadas en refinería



Fuente: The Safe Processing of High Naphthenic Acid Content Crude Oils - Refinery Experience and Mitigation Studies [24].

3.4.3 Ácidos Nafténicos

Las cantidades de los ácidos nafténicos presentes en los crudos varían de un crudo a otro. Los ácidos nafténicos son ácidos orgánicos, las variaciones en el peso molecular, punto de ebullición, y la estructura de anillo puede influir tanto en su fracción característica como en su reactividad química. La corrosión por ácidos nafténicos podría ser un tipo de corrosión a alta temperatura, ya que a medida que la temperatura aumenta la acción corrosiva se vuelve aún más severa; este tipo de corrosión es un fenómeno que ocurre en su mayor parte en fase líquida [25], es decir, en este rango de temperatura, los materiales son más susceptibles al daño.

Es importante resaltar que cuando los ácidos se encuentran en fase vapor, la corrosión del metal es insignificante. Por el contrario, no son un riesgo para la infraestructura; pero si estos vapores en algún instante tienden a condensar, pueden afectar la integridad estructural de los equipos; ya que el mecanismo de vaporización-condensación, conjugados con los efectos de la velocidad y

turbulencia del flujo, actúan como aceleradores causando problemas de corrosión [26, 27].

3.4.4 Corrosión por Ácidos Nafténicos

La corrosión nafténica es más severa a temperaturas de condensación, ocurriendo sólo en fase líquida. Obstante, se ha observado corrosión a bajas temperaturas como 180°C; esto ocurre posiblemente por la acumulación de los ácidos orgánicos en la corriente de crudo reducido (fondo destilación atmosférica). En los diferentes equipos donde las operaciones son más severas, este tipo de corrosión no es preocupante ya que los ácidos se descomponen a temperaturas de 400-480°C, pero pueden formarse ácidos orgánicos livianos que pueden aumentar la corrosión en los circuitos de condensación de hidrocarburos livianos [6]. La apariencia de la corrosión nafténica varía con el aumento de la velocidad [28].

3.4.5 Corrosión por Azufre

El azufre es uno de los elementos más importantes que provoca problemas en la refinería por causa de la corrosión. Se produce en el crudo a diversas concentraciones y forma una variedad de compuestos químicos como el sulfuro de hidrógeno [29].

Hay dos mecanismos generales que se consideran en la corrosión por sulfidación. El primero es la reacción directa de las especies de azufre activo, como mercaptanos, con superficies metálicas para formar sulfuro de hierro. El segundo ocurre a través de H₂S que se produce por la descomposición térmica de compuestos de azufre activos [30]. De acuerdo con la funcionalidad del compuesto de azufre, este puede pasivar, ayudar o no afectar la corrosión por ácidos nafténicos [31].

Existen tres tipos predominantes de reacciones: cinética, lineal y parabólica, las cuales han sido observadas durante la sulfidación de metales bajo condiciones isotérmicas, que conducen a la formación de películas de sulfuros [32]. Estas capas son protectoras cuando el volumen del sulfuro producido es mayor que el volumen del metal consumido, por lo que el crecimiento de la capa ocurre por una difusión de aniones. Sin embargo, las capas formadas por mecanismos alternativos, también pueden ser protectoras [33].

El azufre aparece en muchas formas, tales como polisulfuros, mercaptanos alifáticos, sulfuros, disulfuros y tiofenos, entre otros; estos compuestos de azufre reaccionan con el metal de la superficie para formar: sulfuros metálicos, complejos orgánicos, y H_2S . La capacidad de los compuestos de azufre para formar H_2S determina la gravedad de la corrosión, no el contenido de azufre en el crudo [34]. A mayor TAN, la velocidad de corrosión aumenta bruscamente, pero después esta tiende a estabilizarse. Experimentos con crudos con alto contenido de TAN, demostraron que a altas concentraciones de TAN se puede reducir la fuerza de adherencia entre el metal y la capa de sulfuro de hierro y aumentar los daños por corrosión [6].

La fuerza de la capa de sulfuro de hierro para proporcionar una protección a la superficie de acero se determina por las condiciones de prueba tales como TAN, temperatura, velocidad, y tiempo de exposición [34]. Cuando el producto de reducción es sulfuro de hidrógeno (H_2S), la producción de la capa de sulfuro de hierro podría evitar que el ácido nafténico pueda atacar la superficie del material [35].

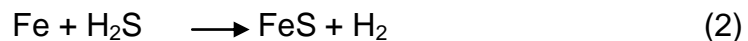
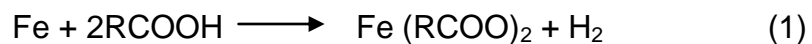
La cantidad de azufre en una crudo (azufre total) no dice nada sobre su reactividad, para ejemplo, H_2S y mercaptanos (R-SH) son muy reactivos hacia hierro, produciendo una capa protectora sulfuro de hierro. Por el contrario,

compuestos orgánicos de azufre, tales como la familia de tiofenos tienen poca reactividad hacia el hierro [36].

3.4.6 Mecanismos de Corrosión

La concentración de azufre es un factor importante en la corrosión nafténica, esencialmente por el sinergismo entre el ataque nafténico y el ataque de H₂S. Las reacciones que intervienen en este proceso se muestran [29]:

La reacción que representa la corrosión por ácidos nafténicos es la siguiente:



La primera reacción muestra el ataque directo de los ácidos nafténicos sobre el hierro, mientras la segunda enseña la corrosión por sulfidación. Una diferencia relevante de estos ataques corrosivos es que los naftenatos de hierro producidos en la corrosión nafténica son altamente solubles en el crudo, mientras que los sulfuros de hierro tienden a formar una capa protectora en el metal. La última reacción representa el caso en que el sulfuro de hidrógeno reacciona con el naftenato de hierro para producir sulfuro de hierro, el cual precipita en el crudo [9,37, 38].

La heterogeneidad entre las estructuras moleculares de los ácidos nafténicos de un mismo crudo ocasiona que la velocidad de corrosión de estos ácidos presente diferentes comportamientos con los cambios en las condiciones del proceso. Por tal motivo, el Número Total Ácido, que corresponde a una cuantificación del grupo carboxilo de la molécula no puede ser generalizado.

3.5 TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA, GRAVIMETRÍA Y EXTRAPOLACIÓN TAFEL

3.5.1 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE), es una prueba no destructiva que permite el estudio de las reacciones químicas que ocurren en una celda, a través de la estimulación con señales eléctricas sinusoidales, de amplitud constante y frecuencia variables. Entre sus aplicaciones se encuentra el estudio de procesos de corrosión, y se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal en corrosión) determinando la respuesta correspondiente [39]. En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema [39].

La impedancia es obtenida a través de la medición de la señal de estímulo y de la respuesta del sistema. En la espectroscopia de impedancia electroquímica es importante tener en cuenta el nivel de energía de la señal a aplicar, de modo que el sistema a evaluar se mantenga en una región lineal. Es por ello que a menudo se utilizan tensiones y corrientes de estímulo del orden de decenas de milivolts y decenas de microampere [39].

Esta técnica tiene la ventaja de ser utilizada con buen resultado en medios de baja conductividad eléctrica. Las interfases no son circuitos resistivos sencillos, sino que involucran además de películas y capas con diferentes propiedades dieléctricas, difusión de especies desde o hacia la superficie, transferencia de carga, etc. En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIE,

los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante resistencias (R), capacitancias (C), Inductancias (L), etc., combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos [40].

3.5.2 Método Gravimétrico

La técnica gravimétrica es la más simple y más conocida de todos los métodos de monitoreo de corrosión. Esta técnica se basa en la exposición por un tiempo determinado de un cupón del mismo material de la estructura supervisada, en el mismo ambiente corrosivo al que la estructura está expuesta. La medición obtenida de los cupones al analizarse es la pérdida de masa que ocurre en la muestra durante el período de tiempo al que ha sido expuesto, expresada como tasa de corrosión.

La simplicidad de esta medición es tal, que la técnica de monitoreo con cupones es el método básico utilizado en muchos programas de inspección de la corrosión. Esta técnica es extremadamente versátil, debido a que los cupones pueden ser fabricados en cualquier aleación comercial disponible. Las unidades de la velocidad de corrosión son expresadas en, mpy (milipulgadas por año) o en mm/y (milímetros por año) que expresan la cantidad de corrosión que penetra al material, basado en la norma ASTM G31 [41].

Las principales ventajas de la gravimetría están en que se puede aplicar a cualquier tipo de material expuesto en cualquier ambiente y a su vez que la velocidad de corrosión se puede determinar de manera fácil. Su principal desventaja es la presencia de un incremento o disminución en la velocidad de corrosión mientras se realiza la prueba. Esta variación no puede ser detectada por la prueba gravimétrica [41, 42, 43].

3.5.3 Extrapolación Tafel

Esta técnica se utiliza para medir la densidad corriente de corrosión de forma que se pueda calcular la velocidad de corrosión. Una curva de Tafel puede proporcionar directamente la i_{corr} o la pendiente de Tafel (B_a y B_c). Las pendientes de Tafel son empleadas con el valor de resistencia de polarización (R_p) para calcular i_{corr} . Se puede generar una curva de polarización iniciando el barrido al potencial de corrosión (E_{corr}) y variándolo ya sea desde $\pm 300\text{mV}$ a partir del E_{corr} . La velocidad de barrido es típicamente $0,1\text{mV/s}$. Por lo tanto, la curva resultante es una gráfica del potencial aplicado vs el logaritmo de la densidad de corriente medida [44].

El cálculo de la velocidad de corrosión por el método de extrapolación de Tafel, conocido también como método de intersección, se lleva a cabo mediante la extrapolación de la zona lineal de la curva de polarización ($\log i$ vs E), anódica y/o catódica al valor del potencial de corrosión. Según este método se puede obtener la i_{corr} extrapolando cualquiera de las rectas de Tafel hasta el valor del E_{corr} [45]. Es importante anotar que al excitar la interfase con las condiciones dadas por Tafel, se pierden las condiciones de equilibrio de ésta, y la respuesta es por tanto no lineal [46]. Existe una relación inversamente proporcional entre la densidad de corriente (i_{corr}) y la resistencia de polarización (R_p).

Cuando hay un control por difusión, se dice que se tiene una corriente límite, con una pendiente de Tafel catódica que tiende a infinito [47]. En las curvas de polarización de Tafel (E vs $\log i$) se obtienen segmentos lineales cercanos al potencial de corrosión (E_{corr}). De estos segmentos se obtienen la pendiente anódica y catódica, la extrapolación de estos valores al potencial de corrosión permite calcular el valor de densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) [48]. La técnica electroquímica de extrapolación Tafel, se fundamenta en la teoría de potencial mixto, la cual establece que la reacción anódica (oxidación) como

catódica (reducción) se lleva a cabo simultáneamente, de modo que la densidad de corriente total, es igual a la diferencia de las densidades de corriente de las dos reacciones. La velocidad de corrosión puede ser convertida a pérdida de masa utilizando las leyes de Faraday [49, 50].

4. ESTADO DEL ARTE

La corrosión a alta temperatura debido a los compuestos de azufre se observan generalmente en unidades de proceso a temperaturas superiores a 200°C [1]. Al mismo tiempo, la interacción de los compuestos de azufre y ácidos nafténicos, ha sido observada en el laboratorio y en el campo con una evidencia de que las superficies de metal se cubrieron con una película de algún tipo.

Esta película macroscópica se compone principalmente de sulfuros, y fue llamado "película pseudo-pasiva" ya que se supone que protege los metales del ataque por ácidos nafténicos en cierta medida. Se encontró que, al menos, tres tipos de corrosión interaccionan y podría tener lugar [1, 2]

Hucińska J.A mediados de 2003, para comprender mejor el mecanismo de sulfuración, consideraron los procesos parciales dentro de los aceros bajo la influencia del azufre y el hidrógeno. Algunos exámenes metalográficos en los tubos de los hornos de la refinería después del servicio prolongado en unidades de la refinería se llevaron a cabo para revelar los mecanismos de la degradación de la microestructura del acero [3].

Serna J.A, en el 2003, explicó que la sulfidación a alta temperatura se refiere al proceso de corrosión por azufre con degradación de los materiales por acción del sulfuro de hidrógeno (H_2S) principalmente a temperaturas superiores a 232°C, siendo un daño mucho más destructivo que la oxidación normal, con puntos de fusión de sulfuros metálicos formados más bajos comparados con otros óxidos. La mayor severidad de daño por sulfidación se explica porque las capas formadas tienen un mayor número de defectos, se forman compuestos con menores puntos de fusión y se presenta cinética de la corrosión lineal y paralineal [4].

X. Q. U.; H. M. Jing.; Y. G. Zheng.; Z. M. Yao.; W.Ke, en el 2004, realizaron experimentos usando "una instalación de chorro de choque" para investigar la resistencia a la erosión-corrosión de aceros suaves en ácidos nafténicos y en aceros inoxidable. Este equipo se hizo funcionar a altas temperaturas y rápidas condiciones de flujo. Una mayor resistencia a la corrosión se observó en aceros inoxidable que contenían molibdeno. El aumento de la erosión-corrosión por ácidos nafténicos con las temperaturas y la velocidad del flujo "mejoró la transferencia de masa y reacciones de corrosión acelerada en la superficie, así como la rápida separación de productos de corrosión de la superficie del metal." Hay que hacer notar que el método de chorro de choque no tuvo éxito en reproducir las condiciones reales de la refinería [1].

O. Yépez, en el 2005, a través de experimentos de polvo de hierro, encontró que el sulfuro de hierro no puede formarse hasta que el contenido de H_2S exceda un valor seguro. Sin embargo, el H_2S puede reaccionar primero con el hierro para formar naftanato de hierro, por lo que se destruye el equilibrio químico entre el ácido nafténico y el metal, acelerando la corrosión por ácidos nafténicos. Sugiere que los sulfuros son más reactivos por la descomposición del H_2S por encima de $288^{\circ}C$ [5].

A mediados de 2006, Zheng y colaboradores, en el Instituto de Investigación del Metal de la Academia Sínica, realizaron investigaciones de la corrosión por ácidos nafténicos y por azufre. Ellos sólo estudiaron el comportamiento sinérgico de la corrosión por ácidos nafténicos en medios corrosivos con un contenido de azufre del 1% y un valor de ácido nafténicos diferente a una temperatura de $270^{\circ}C$ [6].

En 2007, R González, evaluó que los compuestos de azufre típicamente encontrados en un crudo son mercaptanos, H_2S , azufre elemental, entre otros. Los crudos pueden tener contenidos de azufre total que varían en el rango de 0 al 6% en peso. Los compuestos de azufre se pueden descomponer térmicamente para

formar H₂S y mercaptanos durante el procesamiento en la unidad de crudos. En suficientes cantidades (mayores al 2%) los compuestos de azufre son corrosivos en el acero al carbono y en los aceros de baja aleación a temperaturas desde 230°C (450°F) hasta 455°C (850°F) y a veces a temperaturas mayores [7].

Vijaya. Kanukuntla, Dingrong Qu, Sedjan Nesic, en el 2009, realizaron estudios donde la concentración de compuestos de azufre se cambió en un rango bastante limitado, de 0,15% a 0,38%. Velocidades de corrosión por sulfidación fueron comparables en dos concentraciones para aceros suaves y aceros 5Cr [8]. Se encontró que en el crudo el azufre total con un 0,38%, siempre es más protector contra el ataque por ácidos nafténicos que cuando se compara con un azufre total de que contiene 0,15% [8,9]. La temperatura, el número total ácido (TAN), la estructura molecular, y las condiciones locales de flujo son factores importantes que afectan a la corrosión por ácido nafténico y por sulfidación. La corrosividad aumenta significativamente con el valor TAN por encima de un cierto valor de umbral. A bajo TAN, el régimen estará dominado por la sulfidación, el cambio de TAN no afecta a la corrosividad por ácido nafténico, debido a que el proceso de corrosión se controla por la capa protectora de sulfuro de hierro [9].

P Alvisi, V Lins, a mediados de 2011 demostraron que en una refinería, una fracción de hidrocarburos siempre contiene en algún nivel compuestos de azufre con diferentes afinidades químicas al Fe. La película de sulfuro de hierro protege el acero de la corrosión por ácidos nafténicos. El mismo mecanismo se produce con mercaptanos (R-SH). Sin embargo, la película no se formará por la interacción de compuestos como el tiofeno (C₄H₄S) [10].

Heather D. Dettman, Nana Li, Dhanuka Wickramasinghe, Zhengrong Xu, Xi Ning Chen, Glen, Elliott R, en el 2012, sugieren que el mecanismo de corrosión por sulfuros parece tener más influencia de lo que había sido reconocido con anterioridad. Se entiende, en general, que la estabilidad térmica de los

compuestos de azufre varía significativamente y que el porcentaje de azufre total no indica la reactividad de los compuestos de sulfuro si no la capacidad de formar H_2S [11].

E Velázquez, a mediados de 2012, realizó estudios cuando el medio es alto en contenido de azufre. La reacción de corrosión predominante es la sulfidación. Esta reacción también es influenciada por la actividad del oxígeno, es decir, si se baja la actividad del oxígeno tiende a ser un medio donde el elemento predominante es el azufre. Por el contrario, aumentando la actividad del oxígeno generalmente resulta un menor medio por sulfidación, entonces la reacción está dominada por la oxidación. Esto quiere decir que la sulfidación es controlada por ambas actividades, tanto del azufre como del oxígeno [12].

E Pineda, en el 2012, explicó muchas clases de sulfuros de hierro. Una forma amorfa de sulfuro de hierro y ocho formas cristalinas diferentes: mackinawita, pirrotita, pirita, marcasita, triolita, greigita, smitita y FeS cúbico. De estas formas cristalinas, solamente la pirita, marcasita y triolita existen en relación estequiométrica. El producto de corrosión que se obtiene en los sistemas con H_2S es el sulfuro de hierro, éste durante su formación tiende a ubicarse preferencialmente en las regiones perlíticas y la corrosión o máximo deterioro se presenta en la zona ferrítica [13].

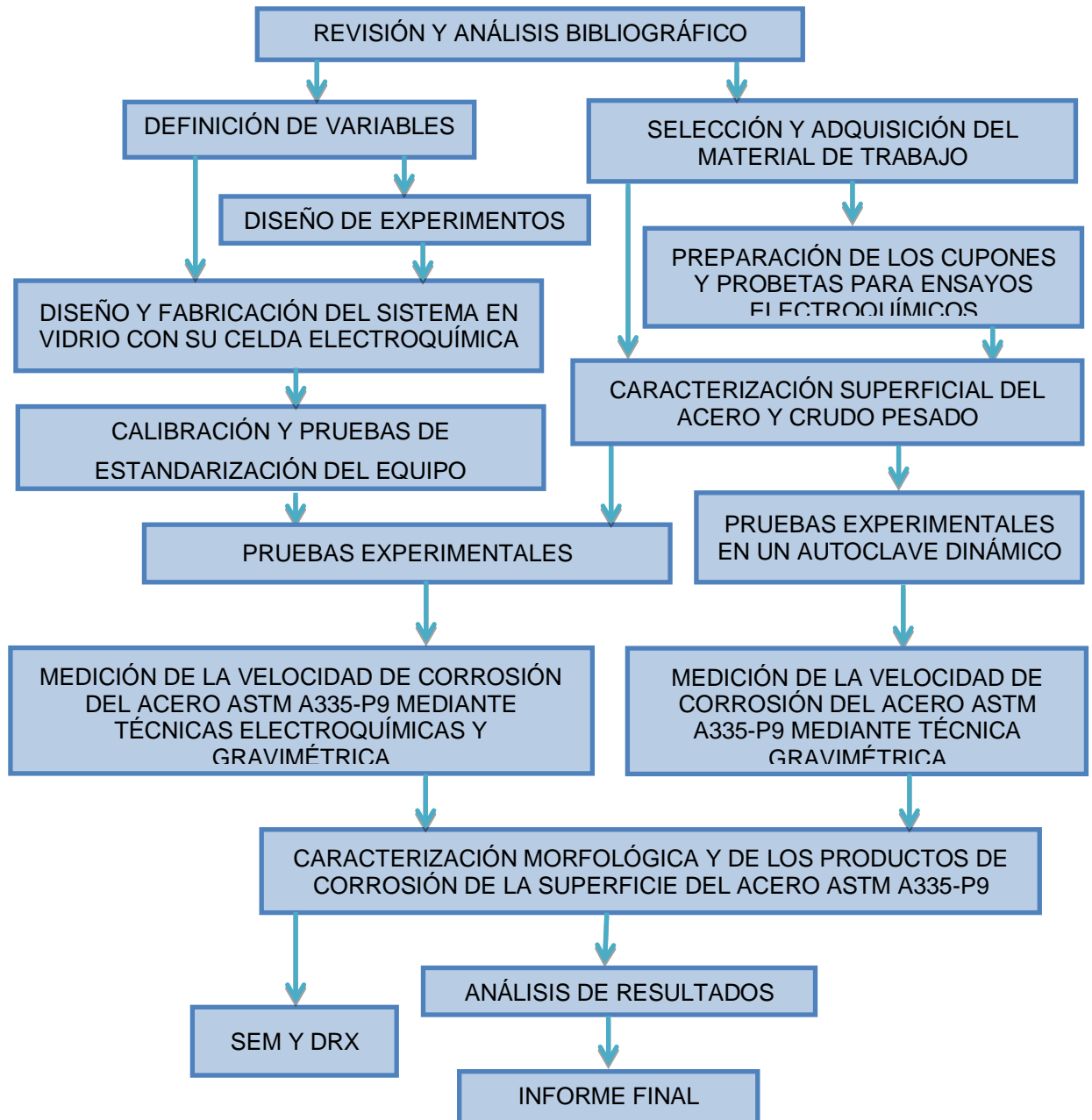
Huang, Sang, Jiang. en el 2012, demostraron que la corrosión por azufre y ácido nafténico es continua. Con la variación continua de azufre el contenido de ácido nafténico presenta diferente corrosividad. El H_2S podría inhibir la corrosión por ácidos nafténicos sólo cuando el contenido de H_2S esté en el rango apropiado. Sin embargo, cuando el contenido de H_2S supera un cierto valor, las escamas protectoras de sulfuro de hierro son erosionadas por la alta velocidad del líquido que causa la erosión-corrosión y la corrosión por ácido nafténico acelerada [14].

N Perini, A Prado, E Castro, M Freitas, en el 2012, utilizaron la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) en emulsiones de aceite y agua a diferentes etapas del producto por la refinación de hidrocarburos, demostrando que la EIS representada por medio de los diagramas de Nyquist, es adecuada para obtener los parámetros electroquímicos del sistema tales como: resistencia y capacitancia de la doble capa electroquímica, y así facilitar el estudio de los fenómenos en estado estacionario in situ [15].

Freitas S, Malacarne M, Romão W, Dalmaschio G, Castro E, en el 2012 analizaron en su trabajo la correlación entre la composición de los cortes de destilación utilizando aceites deshidratados y su proceso de corrosión. En el sistema los ácidos nafténicos aumentaban con la temperatura de corte de destilación. La velocidad de corrosión del acero AISI 1020 la determinaron mediante espectroscopia de impedancia electroquímica; los circuitos equivalentes que propusieron son para los aceites deshidratados. Concluyeron que la espectroscopia de impedancia electroquímica puede proporcionar información importante sobre las propiedades electroquímicas, tales como conductividad eléctrica, constante dieléctrica, resistencia y capacitancia [16].

5. METODOLOGÍA

Figura 4 Diagrama de flujo de la metodología aplicada en el proyecto.



Fuente: El autor

En la figura 4 se relaciona la metodología que se empleó en esta investigación, la cual estuvo encaminada a realizar una evaluación de la velocidad de corrosión en el acero, en un sistema que simula el procesamiento de un crudo pesado, mediante el uso de la técnica gravimétrica y las técnicas electroquímicas: espectroscopía de impedancia electroquímica y extrapolación tafel. Los resultados ayudan adquirir un mayor conocimiento de la problemática que se presentan en los procesamientos de crudos pesados.

De acuerdo a los requerimientos establecidos para desarrollar este tema de investigación, se propone la metodología que se explica a continuación.

5.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En esta primera etapa del proyecto se realiza una revisión del estado del arte en cuanto a la investigación y el desarrollo de los problemas de corrosión por ácidos nafténicos y azufre. En esta etapa se recopiló la información necesaria para documentar el proyecto y se desarrollaron las siguientes actividades:

Actividad 1: Se compiló información bibliográfica (normas ASTM, libros, artículos, tesis entre otros), con el fin de identificar los fenómenos que ocurren y las variables que influyen en la velocidad de corrosión del acero, ocasionada por la influencia del azufre presente en el crudo seleccionado.

Actividad 2: Se realizó un completo análisis de la bibliografía consultada para identificar las condiciones, variables de operación, equipos, pruebas analíticas, ensayos de laboratorio, etc., que permitieron establecer los parámetros necesarios para un adecuado desarrollo experimental.

5.2 DEFINICIÓN DE VARIABLES

Actividad 3: Se determinó las variables críticas en cuanto hay relación a la corrosión del acero causado por la influencia del azufre en un ambiente que simula el procesamiento de un crudo pesado. Dentro de las variables a considerar se encuentran: la temperatura, tiempo de residencia, velocidad de agitación, y porcentaje de azufre en el crudo pesado. Se definieron como variables la temperatura y tiempo de residencia y como constantes la velocidad de agitación y el porcentaje de azufre en el crudo.

5.3 SELECCIÓN, ADQUISICIÓN, CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES Y CRUDO PESADO

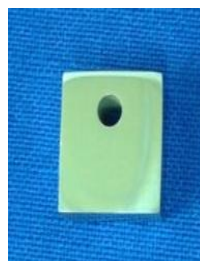
De acuerdo con la información obtenida en la etapa de recopilación de información técnica y la definición de variables, se procedió a seleccionar y adquirir los materiales de trabajo. La aleación que se utilizó para la fabricación de los cupones y probetas para los ensayos electroquímicos es un acero ASTM A335-P9. Se trabajó con un crudo seleccionado y caracterizado por el instituto Colombiano del Petróleo (ICP).

Actividad 4: El acero A335-P9 seleccionado para el maquinado de los cupones y probetas para ensayos electroquímicos y gravimétricos, se caracterizó de acuerdo a las especificaciones de la norma ASTM E415, y se corroboró su composición química mediante la técnica de espectrometría de emisión óptica.

5.4 PREPARACIÓN DE CUPONES Y PROBETAS PARA ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS Y GRAVIMÉTRICOS.

Actividad 5: Los cupones gravimétricos consistieron en 20 muestras rectangulares del acero ASTM A335-P9 tienen unas dimensiones: 25mm de largo x 5mm ancho x 5mm alto, con un área de exposición de 5cm², como se muestra en la figura 5. Las caras de los cupones gravimétricos se homogeneizaron mediante el uso de lija de carburo de silicio, tratamiento iniciado con papel de lija N°120 hasta llegar a paño de 0,05µm. Además, se les realizó limpieza con acetona en baño ultrasónico por 10 minutos y se pesaron en una balanza analítica ± 0,001. Finalmente se enumeraron para su posterior identificación y se colocaron en un desecador. Todo se realizó de acuerdo a las especificaciones de la norma ASTM G31- 72.

Figura 5 Cupón gravimétrico.



Fuente: El Autor

Actividad 6: Las probetas para los ensayos electroquímicos consistieron en un electrodo de trabajo y un electrodo auxiliar, maquinadas del acero ASTM A335-P9, con las siguientes dimensiones cada uno: 5 mm de largo x 5mm ancho x 5mm alto, como se relaciona en la figura 6.

Figura 6 Probeta para los ensayos electroquímicos.

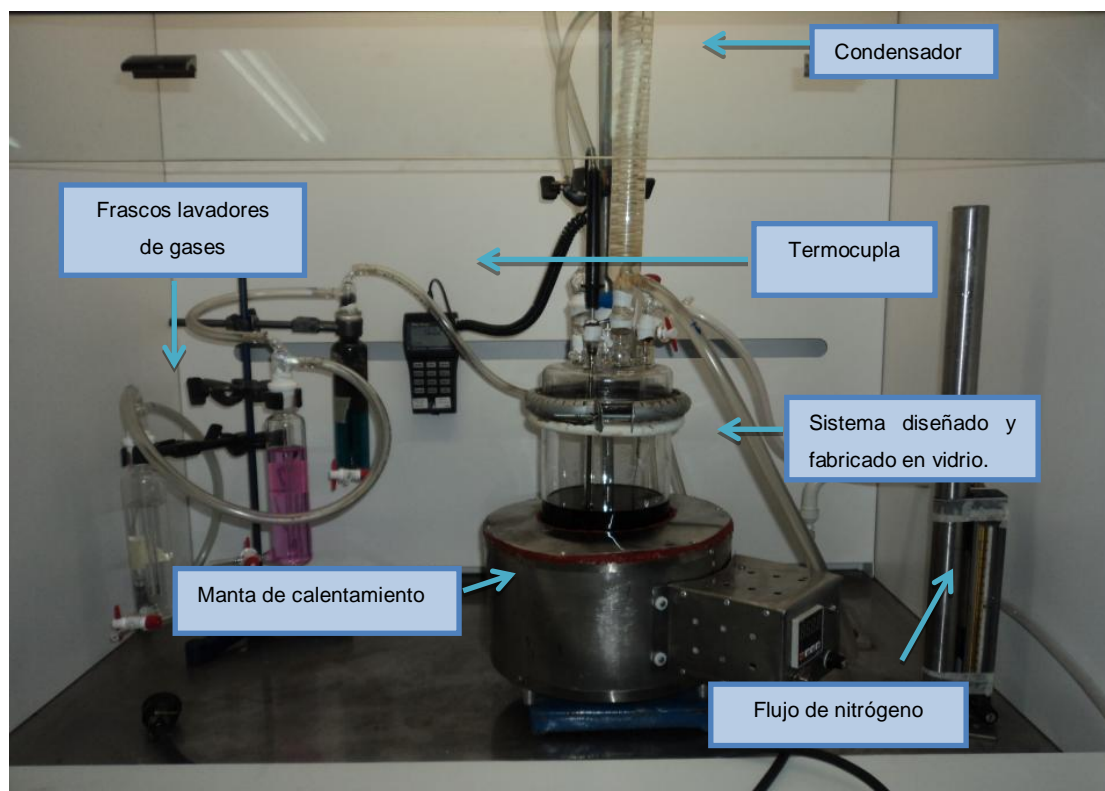


Fuente: El Autor

5.5 ADECUACIÓN DE EQUIPOS

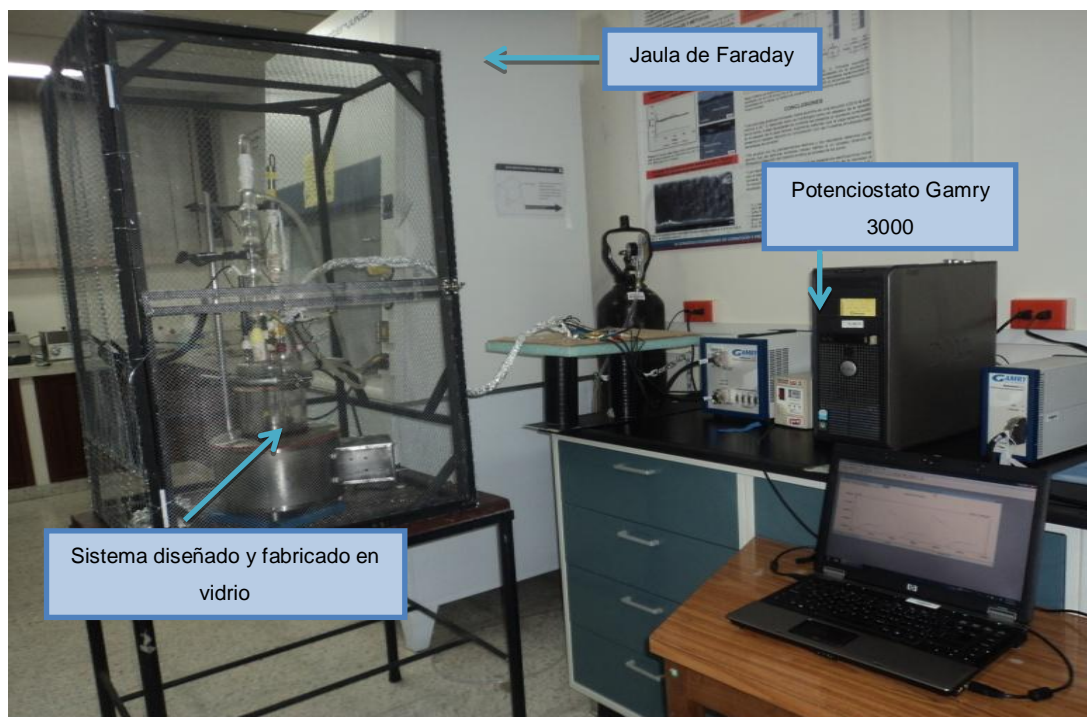
Actividad 7: La construcción del montaje consistió en un sistema diseñado y fabricado en vidrio con una celda electroquímica, manta de calentamiento, jaula de Faraday, un reactor de capacidad de 2,5L con agitación mecánica, agitador de pala plana de 30cm de largo, tres trampas lavadoras de gases con capacidad de 250ml cada una, condensador de espiral el cual garantiza que las condiciones del crudo pesado se mantengan estables, se suministró un flujo de nitrógeno analítico constante para evitar una ignición en el desarrollo de los ensayos experimentales, el montaje se detalla en las figuras 7 y 8.

Figura 7 Montaje experimental.



Fuente: El Autor

Figura 8 Montaje del sistema.



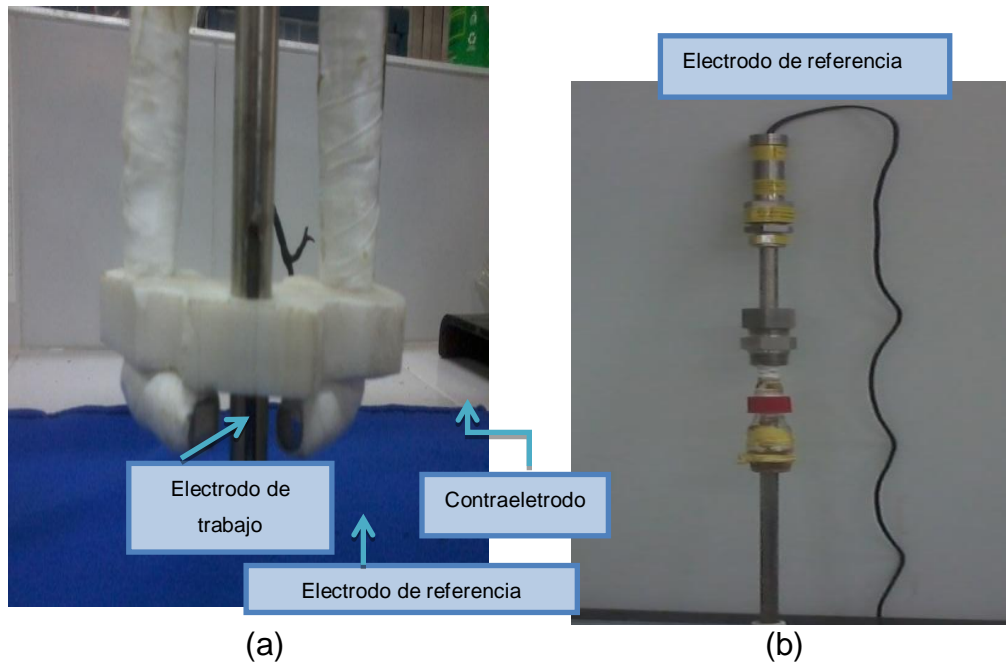
Fuente: El Autor

5.6 DISEÑO DE LA CELDA PARA LOS ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

Actividad 8: Para esta etapa, fue necesario realizar el diseño y construcción de una celda electroquímica adecuada para llevar a cabo la evaluación de la velocidad de corrosión del acero aplicando las técnicas electroquímicas: espectroscopía de impedancia electroquímica y extrapolación Tafel.

La celda electroquímica cuenta con un electrodo de referencia Ag/AgCl, que trabaja en altas temperaturas, como se relaciona en la figura 9.

Figura 9 (a) Celda Electroquímica. (b) Electrodo de referencia Ag/AgCl.



Fuente: El Autor.

Actividad 9: Se determinó las condiciones de trabajo de los equipos que se emplearon para realizar las pruebas experimentales, además se procedió a una calibración de los equipos.

5.7 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

A partir de las pruebas preliminares y con el objetivo de realizar un adecuado diseño de experimentos, se recurrió a la literatura, para así delimitar el estudio de las variables que producen el mayor efecto sobre el acero estudiado, las cuales son la temperatura y el tiempo de residencia. Para evaluar la influencia de cada variable independiente a medida que va ocurriendo el proceso de degradación sobre la variable dependiente (velocidad de corrosión) se empleó un diseño estadístico experimental, el método empleado es un diseño factorial de tres niveles, $3^n=N$, donde n es el número de variables y N la cantidad de ensayos a

realizar. Para la realización del proyecto los cupones gravimétricos y las probetas para los ensayos electroquímicos, fueron expuestos en un ambiente que simula el procesamiento de un crudo pesado, por tiempos de residencia de 3, 6, 9, 10, 15 y 20 horas, temperaturas de 200, 230, 260, 280, 300 y 320°C, velocidad de agitación y porcentaje de azufre constante como se relaciona en la tabla 1. Antes de cada prueba se desairó el sistema con nitrógeno durante 15 minutos, a fin de eliminar la mayor cantidad posible de oxígeno presente en el sistema.

Actividad 10: De esta forma se planteó, un diseño factorial de experimentos de 3^2 , con 3 repeticiones aleatorias y una al centro, para obtener una tendencia más definida de la velocidad de corrosión del acero ASTM A335-P9 en el sistema que simula el procesamiento de un crudo pesado, aplicando la técnica gravimétrica, como se detalla en la Tabla 1.

Tabla 1 Matriz de experimentos pruebas gravimétricas para un acero ASTM A335-P9 expuesto a un crudo pesado.

Material	Variables			
	Temperatura [°C]	Tiempo [h]	% w/w de Azufre total	Velocidad de Agitación [RPM]
Acero ASTM A335-P9	280	10	1,55	15
	300			
	320			
	280	15		
	300			
	320			
	280	20		
	300			
	320			
Tres repeticiones aleatorias y una al centro	280	15		
	300	20		
	320	15		
	300	15		

Fuente: El Autor

Las temperaturas para realizar los ensayos electroquímicos fueron determinadas a partir de ensayos gravimétricos preliminares, donde se determinó que la variable tiempo no es muy influyente en el sistema, por lo tanto el tiempo se mantendrá constante para los ensayos electroquímicos, el diseño de experimentos se relacionan en la tabla 2.

Tabla 2 Diseño de experimentos pruebas electroquímicas para un acero ASTM A335-P9 expuesto a un crudo pesado.

Material	Variables			
	Temperatura [°C]	% w/w de Azufre Total	Tiempo de residencia [h]	Velocidad de Agitación [RPM]
Acero ASTM A335-P9	25	1,55	2	15
	200			
	230			
	240			
	250			
	260			
	270			
	25			
Dos repeticiones aleatorias	230			

Fuente: El Autor

5.8 PRUEBAS EXPERIMENTALES

Actividad 11: Teniendo establecidas todas las condiciones de trabajo, se evaluó la velocidad de corrosión del acero ASTM A335-P9 en relación a la influencia del azufre en la posible formación de una capa de sulfuro de hierro que puede tener una capacidad protectora y se depositará en la superficie acero ASTM A335-P9, mediante técnicas electroquímicas como: la extrapolación Tafel y la impedancia electroquímica y la técnica gravimétrica.

5.9 CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DEL ACERO ASTM A335-P9

Actividad 12: Al acero se le realizó análisis químico para su caracterización superficial antes de desarrollar las pruebas experimentales, mediante microscopía de emisión óptica.

5.10 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN DE LA SUPERFICIE DEL ACERO ASTM A335-P9

Actividad 13: Se realizó este análisis tomando un cupón en sentido longitudinal y transversal de la muestra de estudio acero ASTM A335-P9.

Actividad 14: Se Identificó la morfología de la superficie del acero ASTM A335-P9, utilizando microscopía electrónica de barrido y se caracterizó la superficie mediante difracción de rayos X.

5.11 ANÁLISIS DE RESULTADOS

Actividad 15: Se estudió toda la información y resultados obtenidos en cada una de las etapas, para establecer un concepto de los alcances obtenidos y poder proporcionar una idea clara de las ventajas y desventajas de lo realizado a la entidad beneficiaría.

5.12 ELABORACIÓN DEL INFORME FINAL

Actividad 16: En esta etapa se escribió el informe final del proyecto, y la socialización de los resultados así como artículos y demás requisitos necesarios para la obtención del título, se hicieron de acuerdo a las cláusulas de confidencialidad adquiridas con él Instituto Colombiano del Petróleo y la Universidad Industrial de Santander.

6. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en el desarrollo de la investigación y la realización del proyecto, de acuerdo a la metodología propuesta en el numeral anterior.

6.1 CARACTERIZACIÓN CRUDO PESADO

La caracterización del crudo pesado se realizó en el Instituto Colombiano de Petróleo. Los resultados del análisis se relacionan en la tabla 3.

Tabla 3 Caracterización del crudo pesado.

Gravedad API ASTM 5002	12,2
S [% peso] D4294	1,53
TAN D664	6,656
Densidad (15 °C) [g/ml] ASTM D287-82	0,9848

Fuente: Instituto Colombiano del Petróleo (ICP)

6.2 CARACTERIZACIÓN DEL ACERO

La composición química del acero se realizó mediante un espectrómetro de emisión óptica, marca Barker. En la tabla 4 se relaciona la composición del acero, según la norma ASTM-E415, se determinó que el acero de trabajo es un ASTM A335-P9.

Tabla 4 Caracterización del acero ASTM A335-P9 empleando espectroscopia de emisión óptica.

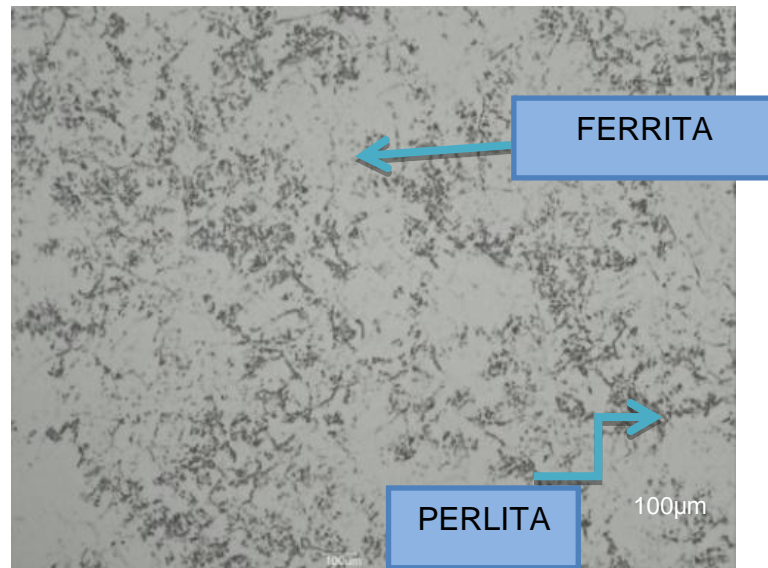
Elemento	% peso
C	0,127
Si	0,587
Mn	0,377
P	<0,0050
S	<0,150
Cr	8,888
Mo	0,945
Ni	0,116
Cu	0,034
Al	0,0078

Fuente: Laboratorio de Microscopía, Universidad Industrial de Santander, Parque Tecnológico Guatiguará Edificio de Investigaciones.

6.3 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAS DEL ACERO ASTM A335-P9

En la Figura 10 se muestra la microestructura del acero ASTM A335-P9 tomada en un microscopio óptico. Se detalla la existencia de dos fases perlita y ferrita. La matriz ferrítica posee un color blanco y está en mayor proporción comparada con las colonias de perlita de color negro. Esta distribución de fases proporciona al acero propiedades mecánicas a altas temperaturas, característica de los aceros ferríticos.

Figura 10 Microestructura de un acero ASTM A335-P9 A 50X.



Fuente: El Autor

6.4 RESULTADOS ENSAYOS GRAVIMÉTRICOS DE 280 A 320°C

La técnica gravimétrica se utilizó con el fin de determinar las velocidades de corrosión del acero ASTM A335-P9 en un sistema que simula el procesamiento de un crudo pesado, a las diferentes condiciones trabajadas.

En la tabla 5 se relacionan los resultados de pérdida de masa de los cupones del acero ASTM A335-P9 a las condiciones de trabajo descritas en la tabla 1. Se muestra que el acero ASTM A335-P9, al ser expuesto a un crudo pesado e ir aumentando la temperatura y el tiempo de residencia, se produce aumento en la pérdida de masa generando un deterioro del material, el cual puede ser atribuido a una sinergia en el sistema entre los ácidos nafténicos y los compuestos de azufre tales como polisulfuros, mercaptanos, sulfuros, y disulfuros, que reaccionan con la superficie del metal para formar: sulfuros metálicos, complejos orgánicos, y sulfuro de hidrógeno [34].

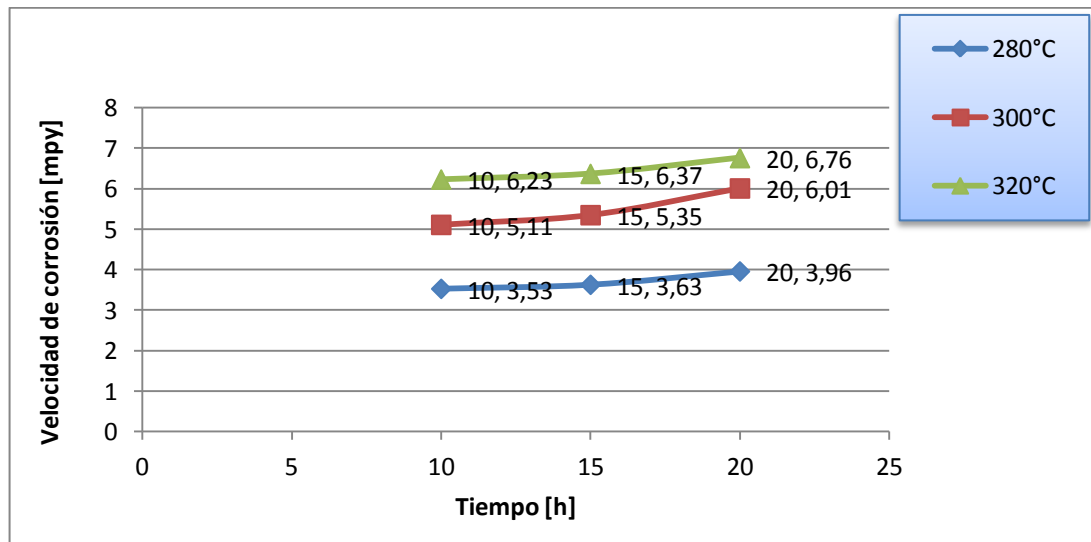
Tabla 5 Resultados de pérdida de masa por la aplicación de la Técnica Gravimétrica.

Tiempo Exposición (h)	Cupón Gravimétrico	280°C	300°C	320°C
		S% 1.55 15 RPM	S% 1.55 15 RPM	S% 1.55 15 RPM
Δ Pérdida de masa [g]				
10	1, 2, 3	0.0001	0.0001	0.0002
15	4, 5, 6	0.0004	0.0005	0.0006
20	7, 8,9	0.0010	0.0012	0.0015

Fuente: El Autor

La figura 11 muestra el comportamiento de las velocidades de corrosión del acero ASTM A335-P9, expuesto a las condiciones de operación de la tabla 1. En las curvas se observa un aumento de la velocidad de corrosión en el material, evidenciando un comportamiento creciente, ocasionado por la evolución de los compuestos de azufre y los ácidos nafténicos presentes en el sistema [34].

Figura 11 Resultados ensayos gravimétricos de 280 a 320°C.

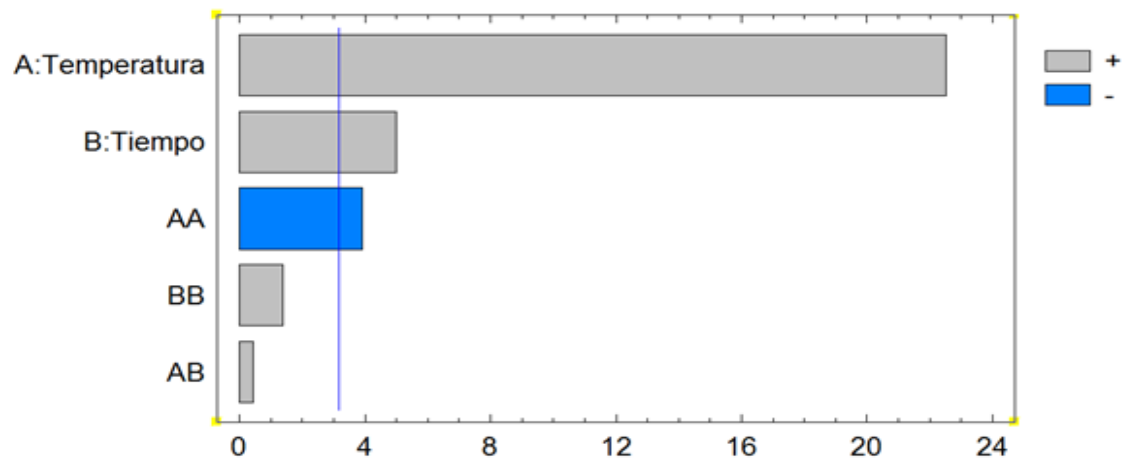


Fuente: El Autor

6.5 ANÁLISIS DE VARIABLES DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS GRAVIMÉTRICOS

Las velocidades de corrosión relacionadas en la figura 11 se analizaron por medio de un software estadístico para poder establecer una correlación entre los datos temperatura, tiempo de residencia y pérdida de masa. La variable dependiente es la velocidad de corrosión [mpy] y las variables independientes son tiempo de residencia [h] y temperatura [°C].

Figura 12 Diagrama de Pareto de las variables operacionales.



Fuente: El Autor

En la Figura 12 se relaciona el análisis de Pareto, aplicando los datos obtenidos de pérdida de masa, relacionados en la tabla 5, para hallar la velocidad de corrosión del acero ASTM A335-P9 utilizando la técnica gravimétrica, se procede a recalcar los valores de datos que se producen con más frecuencia y se construye el diagrama de barras. El diagrama de Pareto permite comparar por medio de una gráfica los efectos y al mismo tiempo excluir los menos significativos. Se observa, que el efecto más influyente en el sistema es la temperatura, mientras que la variable tiempo de residencia es estadísticamente menos significativa en la velocidad de corrosión del material.

Tabla 6 Análisis de varianza para la velocidad de corrosión [mpy] del acero ASTM A335-P9 (ANOVA)

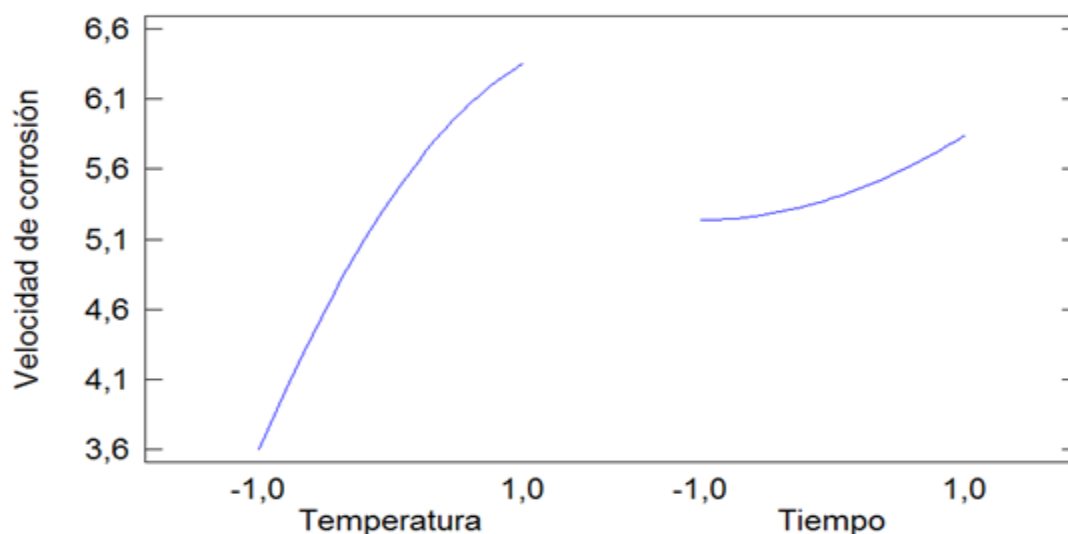
Fuente	Suma de cuadrados	Df	Cuadrado medio	F-Relación	P-Valor
A:Temperatura	11,3988	1	11,3988	506,55	0,0002
B:Tiempo	0,55815	1	0,55815	24,80	0,0156
AA	0,34445	1	0,34445	15,31	0,0297
AB	0,004225	1	0,004225	0,19	0,6941
BB	0,04205	1	0,04205	1,87	0,2651
Total error	0,0675083	3	0,0225028		
Total (corr.)	12.4152	8			

Fuente: El Autor

- R-squared = 99,4562%
- R-squared (adjusted for d.f.) = 98,55%
- Standard Error of Est. = 0,150009
- Mean absolute error = 0,0740741

La tabla 6 muestra que en este caso, los tres factores tienen valores de P menores de 0,05 lo que indica que son significativamente diferentes de cero en el nivel de confianza del 95.0%, comprobando así lo que se observa en el diagrama de Pareto. (Ver figura 12). El estadístico R-cuadrado indica que el modelo que se ha propuesto, simula 99,4562% de la variabilidad de la velocidad de corrosión de los datos obtenidos experimentalmente. El estadístico R cuadrado ajustado, que es más adecuado para comparar modelos con diferentes números de variables independientes, es 98,55%. El error estándar estimado muestra la desviación estándar de los productos residuales que es 0.150009. Este valor se puede utilizar para construir los límites de predicción para las nuevas observaciones. El error absoluto medio es de 0.0740741 que es el valor promedio de los residuos.

Figura 13 Diagrama de los efectos principales



Fuente: El Autor

En el diagrama de efectos principales, ver figura 13, se puede analizar que la velocidad de corrosión del acero ASTM A335-P9 aumenta, al aumentar la temperatura y el tiempo de residencia en el sistema de una forma no lineal, siendo más influyente la temperatura.

Tabla 7 Coeficiente de regresión para la velocidad de corrosión del acero ASTM A335-P9.

Coeficiente	Estimación
Constante	5.39333
A:Temperatura	1.37833
B:Tiempo	0.305
AB	0.0325

Fuente: El Autor

Los resultados relacionados en la tabla 7, muestran los coeficientes usados para obtener un modelo por regresión lineal múltiple para describir la relación entre la velocidad de corrosión y las dos variables independientes tiempo y temperatura, la ecuación (4) que describe el modelo ajustado, para los tiempos de 10, 15 y 20 horas es:

$$\text{Velocidad de corrosión} = 5,39333 + 1,37833*\text{Temperatura} + 0,305*\text{Tiempo} - 0,415*\text{Temperatura}^2 + 0,0325*\text{Temperatura}*\text{Tiempo} + 0,145*\text{Tiempo}^2. \quad (4)$$

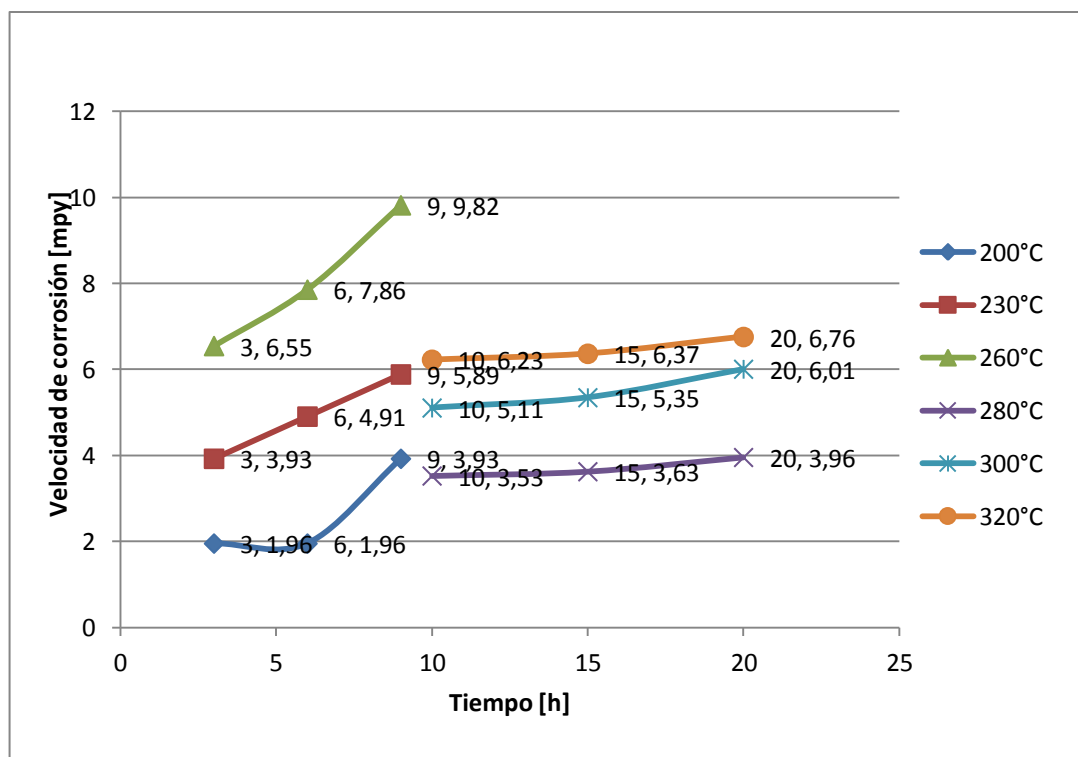
Donde los valores de las variables se especifican en sus unidades originales

6.6 ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LAS PRUEBAS GRAVIMÉTRICAS DE 200 A 320°C

En la figura 14 se detalla un cambio en el comportamiento de la velocidad de corrosión del acero ASTM A335-P9, la condición operacional a la cual se empieza a producir el cambio es de 260°C de temperatura y 10 horas, lo cual hace pensar que existe la probabilidad de formación de una capa de sulfuro de hidrógeno a partir de las especies presentes en el electrolito en la superficie del acero ASTM A335-P9, la cual podría tener un carácter protector. Se utilizan estos parámetros de temperatura y tiempo de residencia donde se detalla el cambio en la velocidad de corrosión del acero ASTM A335-P9 como punto de partida para llevar a cabo los ensayos electroquímicos.

Los resultados de las velocidades de corrosión del acero ASTM A335-P9, relacionados en la figura 14, fueron desarrollados a unas condiciones en el sistema que simulan el procesamiento de un crudo pesado, temperaturas de 200 a 320°C y un tiempo de residencia de 3 a 20 horas.

Figura 14 Resultados de velocidades de corrosión del acero ASTM A335-P9 aplicando gravimetría desde 200 hasta 320°C.



Fuente: El Autor

6.7 RESULTADOS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

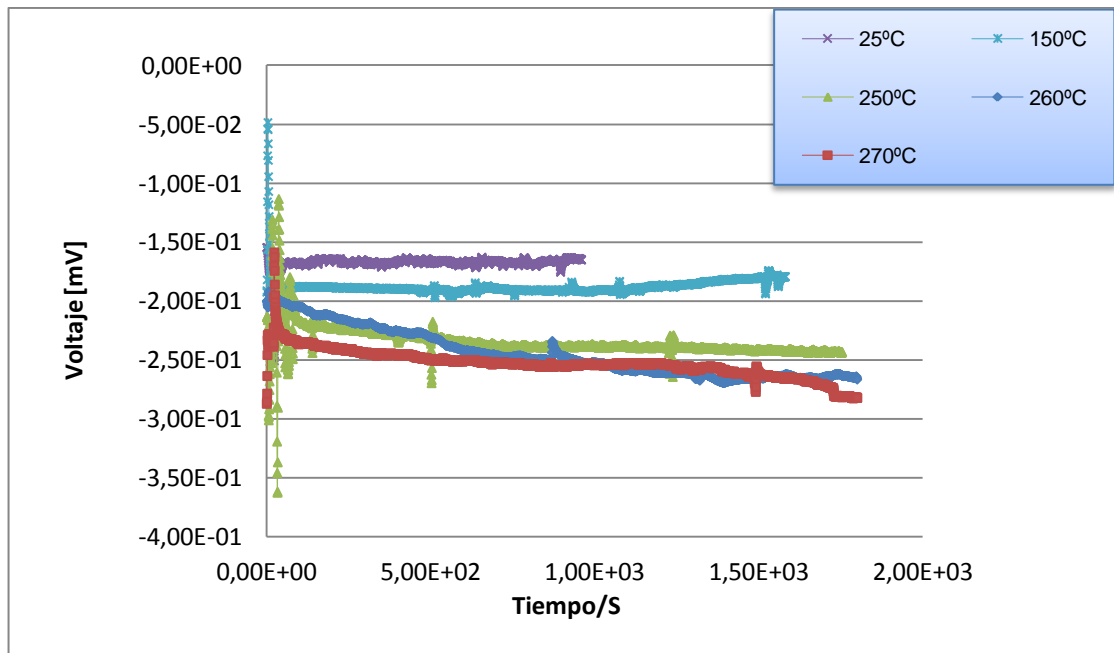
6.7.1 Potencial de circuito abierto

Uno de los principales parámetros de corrosión que permite conocer el potencial en un estado estacionario de un acero es la medida del potencial de circuito abierto (OCP), por medio del potencial de circuito abierto se puede determinar la capacidad protectora de las posibles capas formadas sobre el acero ASTM A335-P9. Previo a la evaluación electroquímica en el sistema que simula el procesamiento de un crudo pesado, se realizó pruebas de potencial de circuito abierto (OCP), para poder determinar la tendencia anódica o catódica del sistema

y poder utilizar estos resultados en la estandarización del mismo, de esta manera se facilita el alcance de un estado estable, y así aplicar estos resultados como referencia para utilizarlos en los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y extrapolación Tafel.

Los resultados de potencial de circuito abierto indican que en el sistema predomina un potencial catódico y que a medida que se incrementa la temperatura en el sistema aumenta el potencial catódico. El control catódico puede atribuirse a la baja velocidad de reacción catódica, la cual puede deberse al ambiente reductor del sistema. El aumento de los valores del potencial de circuito abierto hacia valores más negativos posiblemente se debió a una despolarización catódica del metal o a un incremento de la polarización anódica por la formación de productos de corrosión resistivos sobre la superficie, como se relaciona en la figura 15.

Figura 15 Resultados de Potencial de circuito abierto (OCP).

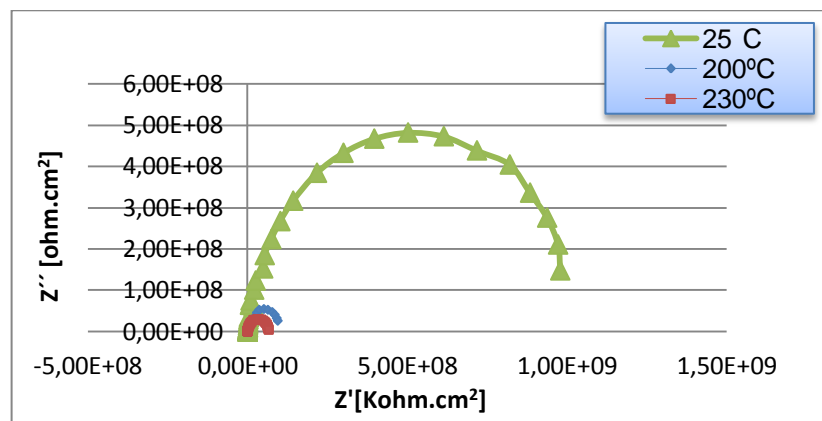


Fuente: El Autor.

6.7.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica

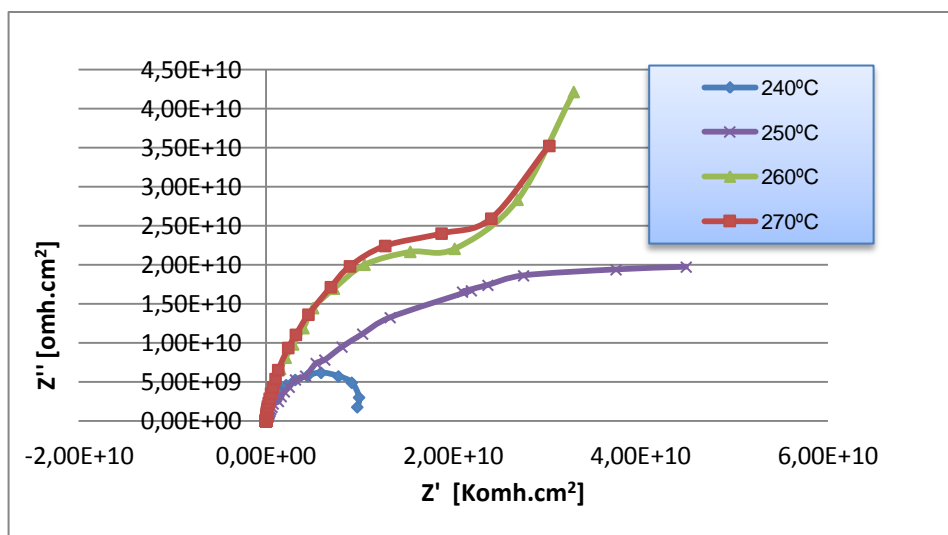
Los resultados de espectroscopia de impedancia electroquímica se relacionan en las figuras 16 y 17, donde se representan por medio de los diagramas de Nyquist, las condiciones para llevar a cabo el desarrollo de los ensayos electroquímicos en el sistema que simula el procesamiento de un crudo pesado, fueron barridos de frecuencia en el rango de 100000 hasta 0,01Hz, empleando una amplitud de la señal senusoidal de 10mV. En los ensayos electroquímicos se utilizó como electrodo de referencia, un electrodo Ag/AgCl, que trabaja en condiciones de altas temperaturas. El electrodo de trabajo, contaba con un área de exposición al electrolito de 0,5cm². La celda electroquímica diseñada y construida, se conectó a un potenciostato GAMRY 3000, que a su vez se encontraba conectado a una computadora con un software basado en la normas ASTM G3-89, C-876-91, y G5-44. Para desarrollar la experimentación los cupones gravimétricos y probetas para los ensayos electroquímicos se embebieron en 1000ml de crudo pesado, bajo dos variables: temperatura y tiempo de residencia.

Figura 16 Diagramas de Nyquist, temperaturas de 25°C, 200°C, 230°C y tiempo de residencia 2 horas.



Fuente: El Autor.

Figura 17 Diagramas de Nyquist, temperaturas de 240 a 270°C y tiempo de residencia 2 horas.



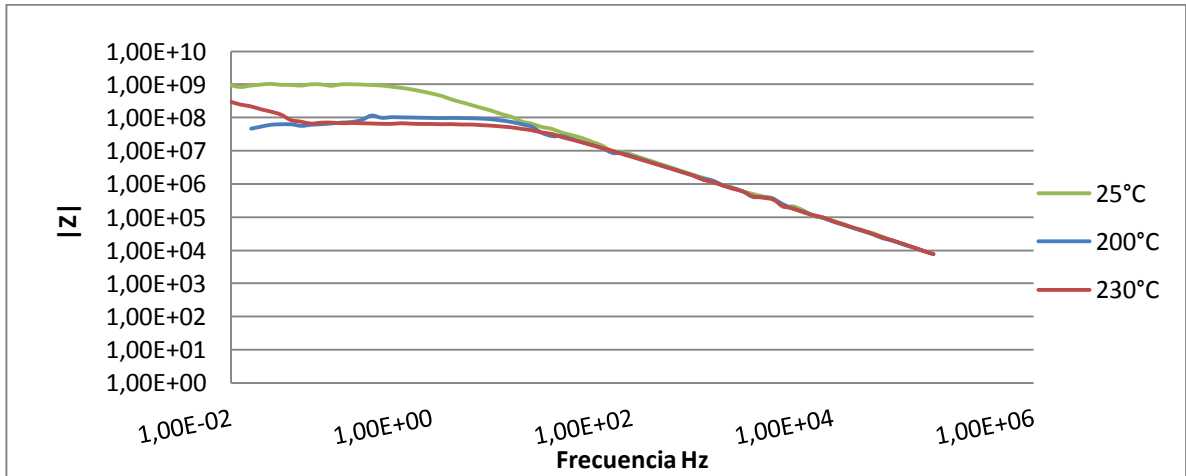
Fuente: El Autor

El diagrama de Nyquist que se muestra en la figura 16 se detalla que existe un aumento de la velocidad de corrosión del material cuando se incrementa la temperatura en el sistema que simula el procesamiento de un crudo pesado, los domos de los diagramas de Nyquist exhiben una disminución en su diámetro, lo que indica que la velocidad de corrosión aumenta entre los rangos de temperatura desde 25 hasta 230°C en el respectivo sistema, encontrándose que la velocidad de corrosión es controlada por la transferencia de carga en el acero ASTM A335-P9.

En la figura 17, el diagrama de Nyquist, entre las temperaturas de 240 hasta 250°C los domos exhiben un aumento en su diámetro, que significa que existe una disminución en la velocidad de corrosión del acero ASTM A335-P9, debido a la probable formación de una capa de sulfuro de hierro en la superficie del acero. Esta capa de sulfuro de hierro disminuye el intercambio de especies desde el electrolito al material por lo que puede tener un comportamiento protector en el

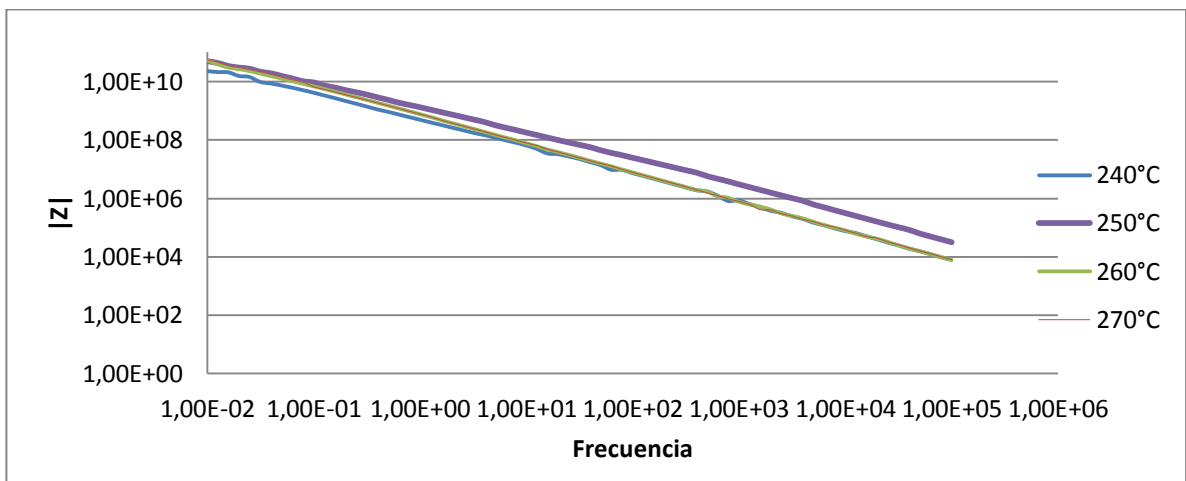
metal, cuando el sistema alcanza una temperatura de 260 hasta 270°C, indicando procesos de difusión de especies, se detalla que las reacciones están bajo control de transporte de masa total o parcial por difusión.

Figura 18 Diagramas de Bode, temperaturas 25°C a 230°C y tiempo de residencia 2 horas.



Fuente: El Autor

Figura 19 Diagramas de Bode, temperaturas 240 a 270°C y tiempo de residencia 2 horas.

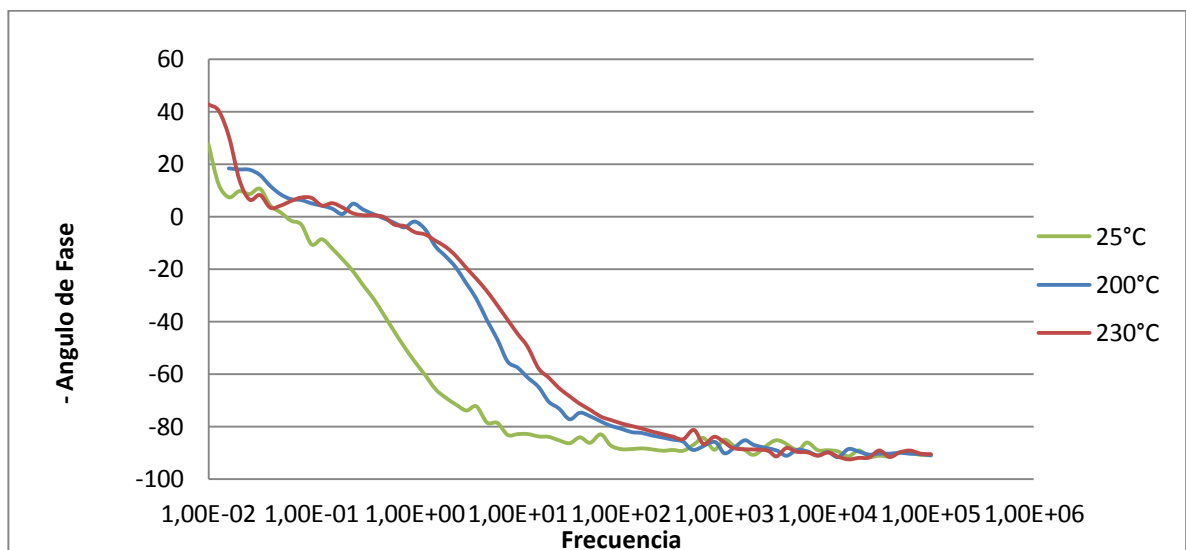


Fuente: El Autor

En las figuras 18 y 19 se muestra un alto valor de impedancia a 25°C más alto en comparación con las temperaturas de 200°C y 230°C lo cual quiere decir que el sistema está presentando un comportamiento resistivo a la transferencia de carga, presentando valores de resistencia a la polarización mayores, como se vieron en las curvas de Nyquist.

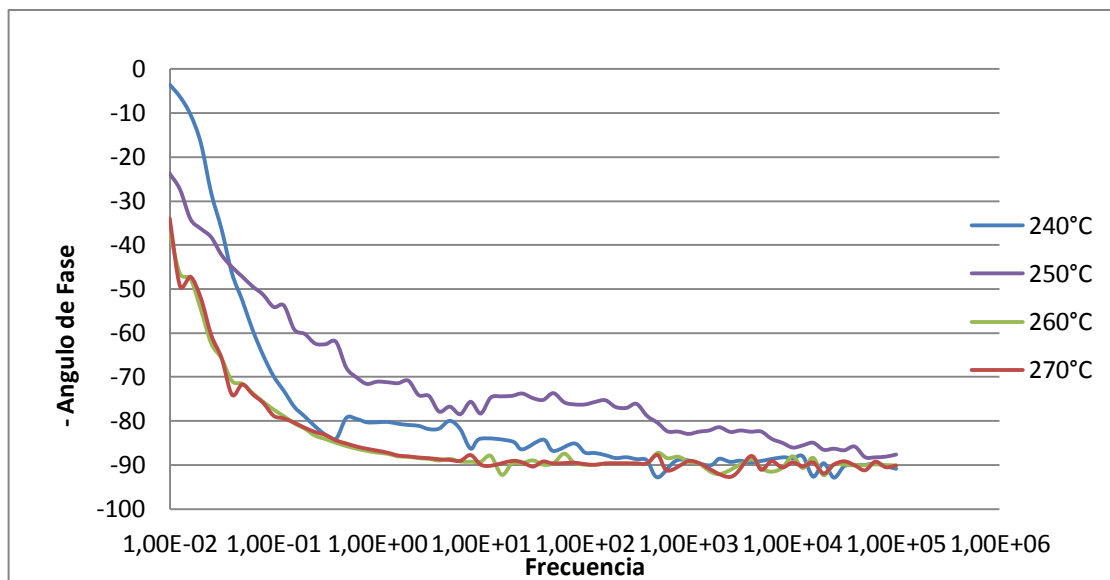
Además las curvas de 25 a 230°C presentaron un cambio de pendiente en la temperatura lo cual es asociado a la formación de productos de corrosión sobre la superficie de la muestra o la precipitación de algún compuesto sólido sobre la misma. Por el contrario a temperaturas más elevadas, 240 a 270 °C las curvas de Bode Frecuencia Vs $|Z|$ son casi lineales lo cual quiere decir que a frecuencias altas se está, facilitando la difusión de especies del crudo hacia el material, dejando susceptible el sustrato a ser afectado.

Figura 20 Diagramas de Bode Ángulo de Fase, temperaturas 25 a 230°C y tiempo de residencia 2 horas.



Fuente: El Autor

Figura 21 Diagramas de Bode Ángulo de Fase, temperaturas 240 a 270°C y tiempo de residencia 2 horas.



Fuente: El Autor

Por otra parte, se observa en la figura 20 y 21, que a altas frecuencias todos los sistemas tienen un ángulo de fase de aproximadamente -80° , lo cual evidencia que a estas frecuencias se están obteniendo características eléctricas inherentes al crudo pesado. A bajas frecuencias para las temperaturas de 260 y 270 °C el ángulo de fase alcanza valores de aproximadamente -45° lo cual es atribuido a un aumento en la difusión de especies que están presentes en el sistema. En comparación a las demás temperaturas que sus valores de ángulo son más positivos atribuidos a la resistencia que puede estar ofreciendo una capa pasiva o algún producto de corrosión al paso de los iones.

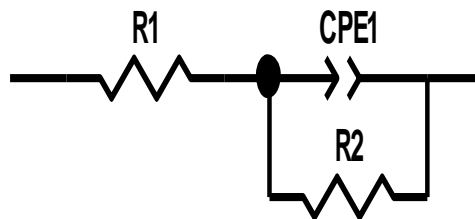
6.7.3 Descripción del circuito equivalente

Se realizaron simulaciones para la interfase metal/electrolito y se efectuó el ajuste de los datos experimentales utilizando el software ZVIEW 3.1C. Los datos

experimentales se analizaron a través de circuitos equivalentes compuestos por elementos simples como resistencias, condensadores y elementos complejos como los elementos de fase constante (CPE).

El software ZVIEW 3.1C se utiliza como una herramienta para la generación de los espectros de los circuitos equivalentes de diagramas de Nyquist y Bode, tomando como base el análisis realizado anteriormente se determinaron dos modelos de circuitos equivalentes para tratar de interpretar el significado del sistema electroquímico del sistema el cual fue válido para los diagramas de impedancia y Bode. Para hacer el ajuste se proponen los circuitos equivalentes relacionados en las figuras 22 y 23, que describen las propiedades eléctricas para el sistema a cada temperatura.

Figura 22 Circuito equivalente del sistema a temperaturas de 25 a 240°C.



Fuente: El autor

El circuito equivalente, en la figura 22, con el que se simularon los resultados obtenidos por la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, evidencia que no se generó una capa de sulfuro de hierro sobre la superficie del sustrato metálico, porque no fue necesario adicionar un elemento de fase constante (CPE2), los valores eléctricos obtenidos en este ensayo equivalen a R1=Resistencia a la solución, en este caso el crudo pesado que se utilizó a esas condiciones operacionales, CPE1 equivalente a las propiedades eléctricas del acero ASTM A335-P9, en donde CPE1 hace referencia a las propiedades

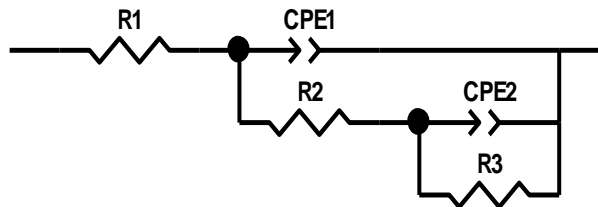
capacitivas de la doble capa eléctrica y R2 a la transferencia de carga, estos datos se relacionan en la tabla 8.

Tabla 8 Valores de resistencia y capacitancia del sistema de 25 a 240°C.

Temperatura (°C)	R1 (Ohm*cm ²)	CPE1 (F)		R2 (Ohm*cm ²)
		CPE1-T	CPE1-P	
25	730,4	2,5372E-07	0,97856	9,9473E08
200	419,5	2,2343E-07	0,99508	3,3633E07
230	237,7	2,4467E-08	0,98708	3,9617E07
240	188,5	2,3964E-09	0,98529	4,7447E08

Fuente: El autor

Figura 23 Circuito equivalente del sistema a temperaturas de 250 a 270°C.



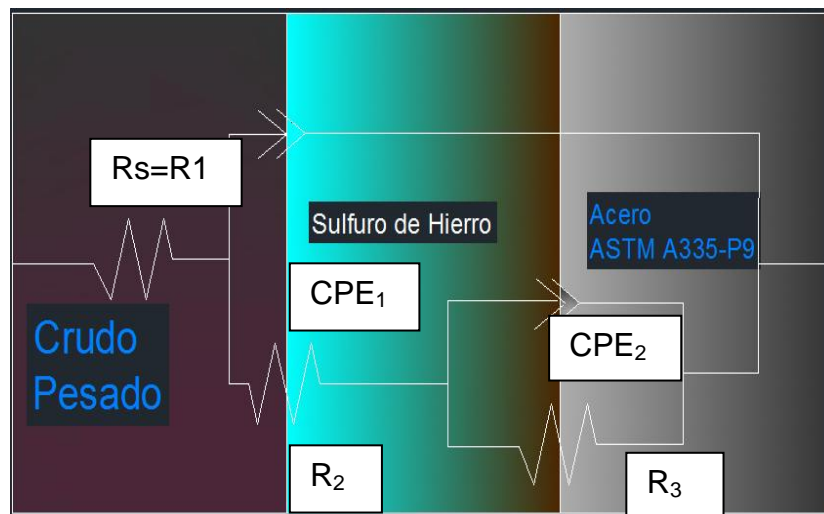
Fuente: El autor

El circuito equivalente, obtenido en condiciones de temperatura de 250 hasta 270°C, a diferencia del circuito equivalente anterior, evidencia la formación de algún tipo de película sobre el material, porque se necesitó adicionar un elemento de fase constante (CPE2) y su respectiva resistencia (R3), debido a las condiciones experimentales empleadas y los resultados obtenidos. Los componentes del circuito equivalente CPE1 hace referencia a las características eléctricas, obtenidas para la capa de sulfuro de hierro formada en la superficie metálica por efecto de la difusión de compuestos orgánicos en la superficie del acero ASTM A335-P9. En la figura 24, con lo observado en los ensayos y

consultas bibliográficas, se puede describir los elementos constituyentes del circuito equivalente como:

- $R_s=R_1$: Resistencia del electrolito o solución.
- CPE_1 y R_2 : Capacitancia asociada a la película de sulfuro de hierro, y su respectiva resistencia de la película de sulfuro de hierro.
- CPE_2 y R_3 : Capacitancia asociada a la doble capa eléctrica interfase sulfuro/acero y R_3 a la resistencia a la transferencia de carga.

Figura 24 Esquema del Circuito equivalente del sistema a temperaturas de 250 a 270°C.



Fuente: El autor

La tabla 9, especifica los datos calculados, en la cual se pueden observar las características eléctricas de los productos formados y de la doble capa electroquímica.

El análisis de los valores obtenidos en el elemento de fase constante CPE_1 -P, en la tabla 9, demuestra que todos los valores están en un rango de 0.5-1, lo que indica que el comportamiento eléctrico de la capa de sulfuro de hierro puede ser pasivo, evitando el paso de los compuestos orgánicos presentes en el crudo

pesado que puedan reaccionar sobre el metal base, lo que se traduce en una capa protectora sobre la superficie del acero ASTM A335-P9. Además, estos valores también hacen referencia a la información obtenida en diferentes artículos, donde se relaciona los valores del CPE-P. Por otro lado, se observa que la resistencia R2 presenta un valor menor que la resistencia R3 pero en un mismo rango, lo que indica que la capa posible capa de sulfuro de hierro en contacto con la superficie del metal, posiblemente es no homogénea.

Tabla 9 Valores de Resistencia y Capacitancia del Sistema a Temperaturas de 250 a 270°C.

Temperatura a (°C)	Rs=R1 (Ohm*cm ²)	CPE1 (F)		R2 (Ohm*cm ²)	CPE2 (F)		R3 (Ohm*cm ²)
		CPE1-T	CPE1-P		CPE2-T	CPE2-P	
250	166,6	6,5554E-11	0,97715	7,218E08	8,3578E-11	0,90905	4,6354E10
260	77,67	2,1247E-10	0,99395	2,4251E10	1,3205E-10	0,9968	2,4479E10
270	50,73	2,1159E-10	0,99624	1,9894E10	1,8757E-10	0,98417	3,0175E10

Fuente: El autor

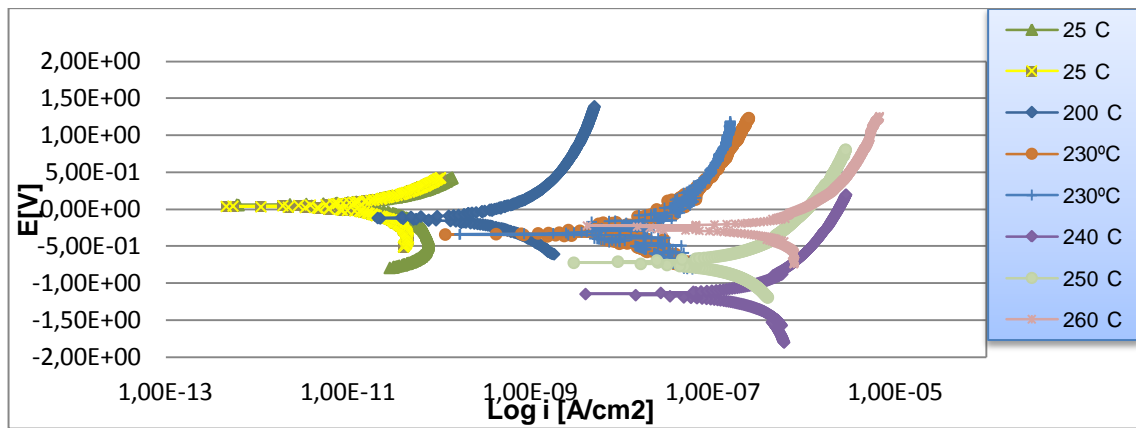
6.7.4 Extrapolación de Tafel

En un proceso electroquímico, la velocidad de corrosión de un acero viene dada por la corriente. En la figura 25, se muestran las curvas de Tafel obtenidas en las condiciones relacionadas en la tabla 3. Se detalla que a una temperatura de 200 hasta 240°C el potencial de corrosión pasa a valores más negativos y la densidad de corriente aumenta en el sistema. Este comportamiento indica un aumento en la velocidad de corrosión del acero ASTM A335-P9.

A una temperatura de 250°C se da un aumento en el potencial y disminuye la densidad de corriente, lo cual puede atribuirse a la posible formación de una capa de sulfuro de hierro en la superficie del acero ASTM A335-P9. Para temperaturas

de 260 hasta 270°C, se muestra que el potencial de corrosión nuevamente decae a la zona de potenciales activos y aumenta la densidad de corriente, lo cual indica que la probable capa de sulfuro formada en la superficie no es estable a través del tiempo a las condiciones operacionales en las que se realizaron los ensayos electroquímicos.

Figura 25 Curvas de Extrapolación de Tafel, temperaturas de 25 a 260°C.



Fuente: El Autor

Las gráficas obtenidas mediante la realización de las pruebas de extrapolación de Tafel permitieron obtener los valores de las pendiente anódicas y catódicas correspondientes a cada curva, el cálculo para la determinación de estos valores se realizó bajo la norma ASTM G-102. Para la determinación de los valores de velocidad de corrosión del acero (CR), correspondientes a la prueba electroquímica de extrapolación de Tafel se utilizó la siguiente ecuación (5):

$$\text{---} \quad (5)$$

$$K1 = 0.1288 * (\text{mpy} * \text{g} / \mu\text{A} * \text{cm})$$

$$\rho = 7,82 \text{ [g/cm}^3\text{]}$$

$$\text{EW} = 25.12 \text{ (peso equivalente)}$$

Tabla 10 Velocidades de corrosión obtenidos aplicando la técnica de extrapolación de Tafel.

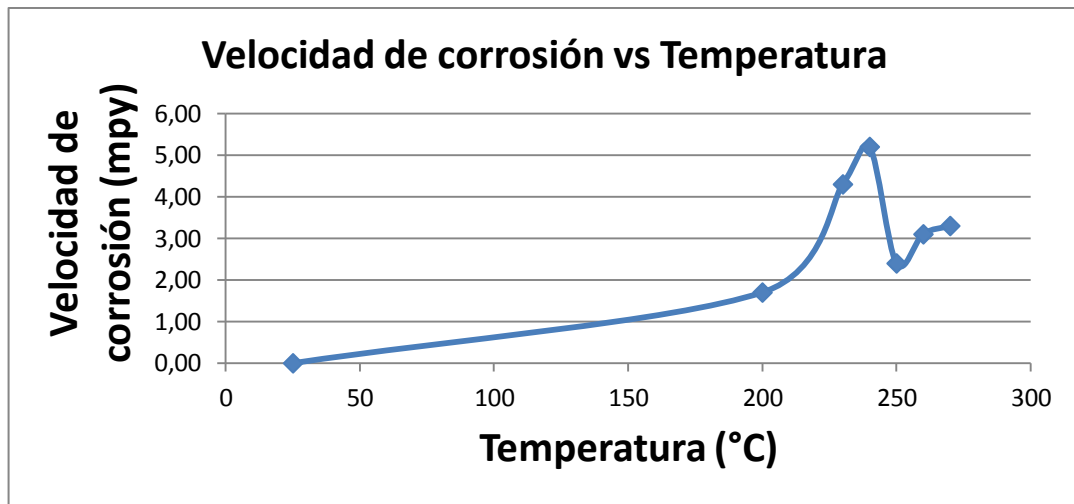
Temperatura	Ba	β_c	$i_{corr} \mu A/cm^2$	MPY
25°C	12,879	-119,13	5,37396E-12	2,48E-06
200°C	43,682	-114,68	6,11452E-11	1.7
230°C	2,8926	-117,16	6,21261E-09	4.3
240°C	71,507	-74,617	3,9482E-08	5.2
250°C	100,692	-105,32	1,0412E-08	2.4
260°C	14,069	-199,54	2,4655E-08	3.1
270°C	40,862	-127,42	2,852E-07	3.3

Fuente: El autor

A partir de los datos obtenidos de la técnica de extrapolación de Tafel relacionados en la tabla 10, se puede concluir, que la variable temperatura muestra una fuerte influencia en la posible formación una capa de sulfuro de hierro que protege la superficie del material. A partir de los datos de las pendientes anódicas y catódicas, se determina que la reacción en el sistema tiene un control por transferencia de carga para temperaturas de 200 a 230°C.

Para los otros valores el sistema se encuentra bajo un control mixto, ya que la velocidad de transferencia de carga tiene un valor similar a la velocidad de transferencia de masa, lo cual se puede comprobar con el análisis de la pendiente de la linealidad de Tafel que tiende a tener valores muy cercanos, detallados en la tabla 10. Este comportamiento hace referencia a la posible formación de una capa de sulfuro de hierro, la cual permite que se presente en el sistema difusión, y a su vez, permite el intercambio de electrones necesario para la formación del sulfuro de hierro en la superficie del acero ASTM A335-P9 en el sistema.

Figura 26 Comportamiento de la velocidad de corrosión del acero ASTM A335-P9 aplicando extrapolación de Tafel.



Fuente: El autor

La figura 26 muestra el comportamiento de los valores de las velocidades de corrosión del acero obtenidas aplicando la técnica de extrapolación de Tafel, se observó la posible formación de una capa protectora sobre la superficie del acero ASTM A335-P9, porque la velocidad de corrosión del material disminuyó a una temperatura de 240°C.

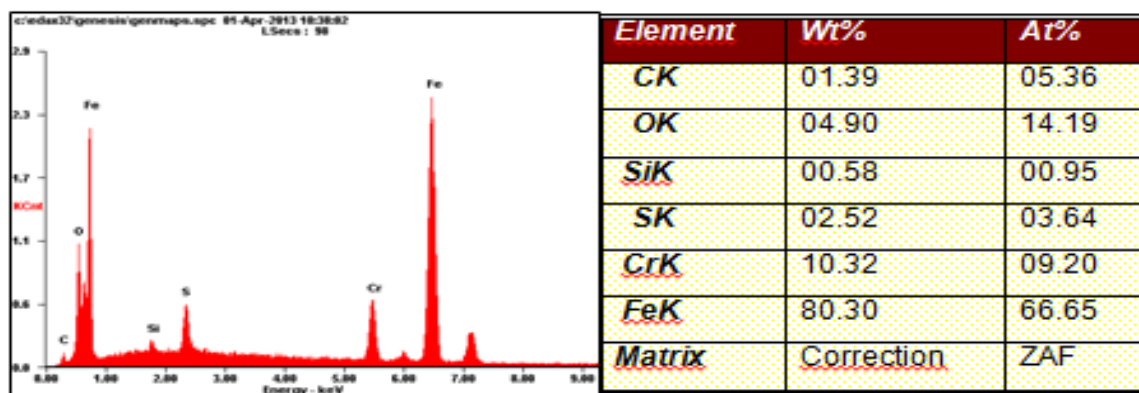
Al aumentar la temperatura en el proceso esta capa pierde estabilidad y causa que el acero ASTM A335-P9 pierda resistencia a la corrosión, en el sistema. Se encontró que las velocidades de corrosión halladas utilizando la técnica gravimétrica y las técnicas electroquímicas difieren en un valor de un 22% aproximadamente.

6.8 RESULTADOS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM-EDS) Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) DEL ACERO ASTM A335-P9 EN EL SISTEMA QUE SIMULA EL PROCESAMIENTO DE UN CRUDO PESADO.

6.8.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS)

El análisis de los resultados obtenidos de la técnica de microscopía electrónica de barrido, que fue aplicada a los cupones gravimétricos expuestos al crudo pesado a temperaturas de 250°C durante 20 horas. Estas muestras se analizaron, basándose en los resultados obtenidos de las pruebas electroquímicas y gravimétrica, donde se observó mitigación de la velocidad de la corrosión en el material, con el fin de encontrar mayores cambios en la morfología y composición de la superficie del acero ASTM A335-P9. En la figura 27, comparada con la tabla 5, indica que el acero ASTM A335-P9 antes del ensayo tenía un porcentaje menor a 0,150% de azufre, se puede observar un aumento en la cantidad de azufre en la superficie del acero ASTM A335-P9 hasta un valor de 2,52% de azufre.

Figura 27 SEM del acero ASTM A335-P9 a una Temperatura de 250°C y 20 horas de residencia en el sistema.



Fuente: Evaluación de la influencia del azufre en la velocidad de corrosión de un acero ASTM A335-P9, en ambientes que simulen el procesamiento de un crudo pesado por medio del método gravimétrico.

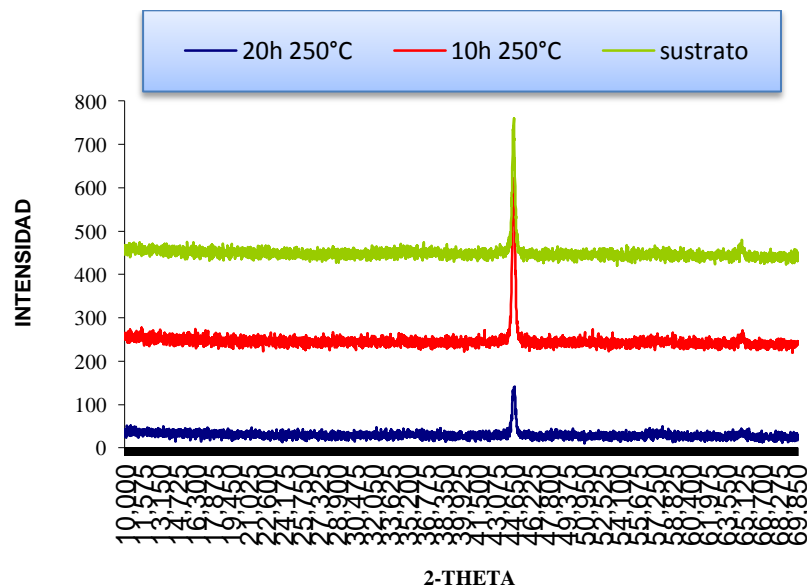
Con estos resultados se puede determinar que a medida que aumenta el tiempo de residencia hasta 20 horas a una temperatura 250°C en el sistema que simula el

procesamiento de un crudo pesado, aumenta el porcentaje de azufre en la superficie del acero ASTM A335-P9. A estas condiciones es posible que se pueda formar una capa no homogénea en la superficie del material, que tenga un comportamiento protector, y por lo tanto, disminuya la velocidad de corrosión en el acero.

6.8.2 Difracción de rayos X (DRX) del acero ASTM A335-P9 a una Temperatura de 250°C y 20 horas de residencia.

Mediante esta técnica se determinó la composición de la superficie de la muestra del acero ASTM A335-P9, expuesta a una temperatura de 250°C y un tiempo de residencia de 10 y 20 horas en el sistema.

Figura 28 DRX acero ASTM A335-P9 muestra #1 a 250°C 20 horas, muestra #2 a 250°C y 10 horas.

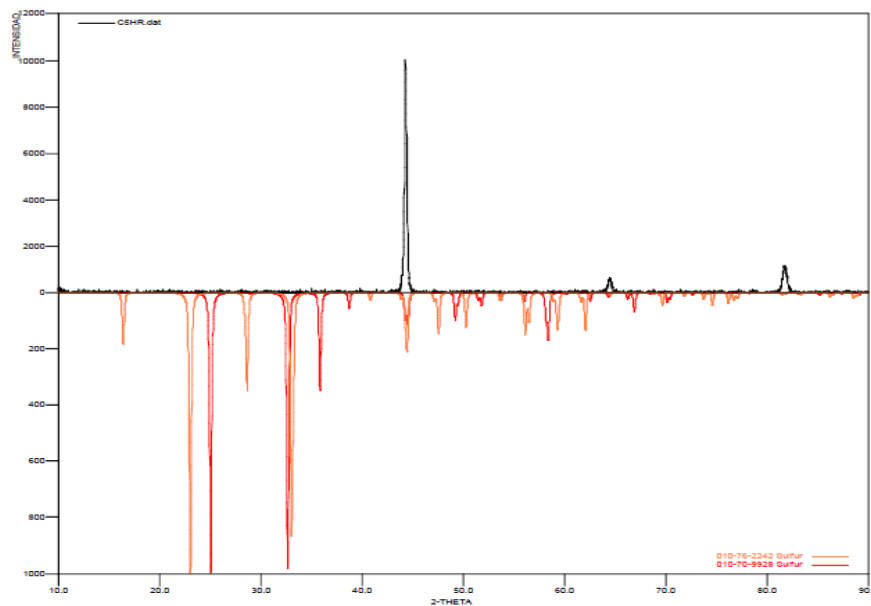


Fuente: Laboratorio de Difracción de Rayos-X, Universidad industrial de Santander, Guatiguará.

Los resultados obtenidos del difractograma figura 28, el nivel de intensidad de radiación fue disminuyendo, detectando únicamente por la técnica de haz rasante la fase cristalina Fe-Cr que corresponde al acero ASTM A335-P9.

El equipo utilizado analiza y caracteriza capas de compuestos, que se encuentran en un rango de tamaño, por consiguiente el haz incidente se introducirá más allá de las capas siendo imposible de caracterizar los compuestos producidos en la superficie del acero ASTM A335-P9, como se detalla en la figura 29. Otra circunstancia del porque no es posible caracterizar la capa de sulfuro de hierro, es debido a que la capa es no homogénea, esta estructura dificulta el análisis utilizando la técnica de difracción de rayos X (DRX), debido a que el haz incidente utilizado no se refracta en este tipo de estructuras [51].

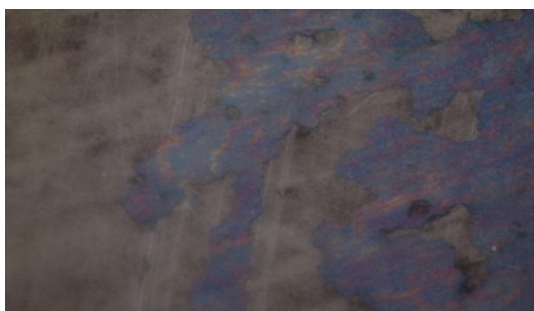
Figura 29 DRX acero ASTM A335-P9 muestra #2 250°C y 20 horas.



Fuente: Laboratorio de Difracción de Rayos-X, Universidad industrial de Santander, Guatiguará.

En la figura 30 y 31, muestran el cambio presentado en la superficie del material ocasionado por la formación de una capa no homogénea en la superficie del acero ASTM A335-P9 a unas condiciones operacionales de 250°C, un tiempo de residencia de 10 y 20 horas. Estos resultados coinciden con el comportamiento de las velocidades de corrosión halladas aplicando las pruebas de gravimetría y electroquímicas, donde se evidencia una disminución de la velocidad de corrosión del material a las condiciones antes descritas.

Figura 30 Micrografía acero ASTM A335-P9 a 250°C y 10 horas



Fuente: Laboratorio de metalografía, Universidad industrial de Santander, Guatiguará.

Figura 31 Micrografía acero ASTM A335-P9 a 250°C y 20 horas



Fuente: Laboratorio de metalografía, Universidad industrial de Santander, Guatiguará.

6.9 ENSAYOS GRAVIMÉTRICOS PARA UN ACERO ASTM A335-P9 EXPUESTO A UN CRUDO PESADO UTILIZANDO UN AUTOCLAVE DINÁMICO.

6.9.1 Efecto de la Presión en la formación de la capa de sulfuro de hierro

Con el fin de analizar el efecto de la presión en la formación de la capa de sulfuro de hierro en la superficie del acero ASTM A335-P9, embebido en un crudo pesado en el sistema diseñado y fabricado en vidrio, se realizaron pruebas de gravimetría en un autoclave dinámico, simulando las mismas condiciones de temperatura y tiempo del sistema detallado anteriormente, utilizando el mismo crudo pesado de trabajo. Se desarrollaron las pruebas gravimétricas a las condiciones donde se disminuyó la velocidad de corrosión en el sistema que simula el procesamiento de un crudo pesado, en la tabla 11 se relaciona la matriz de experimentos a utilizar en el autoclave dinámico.

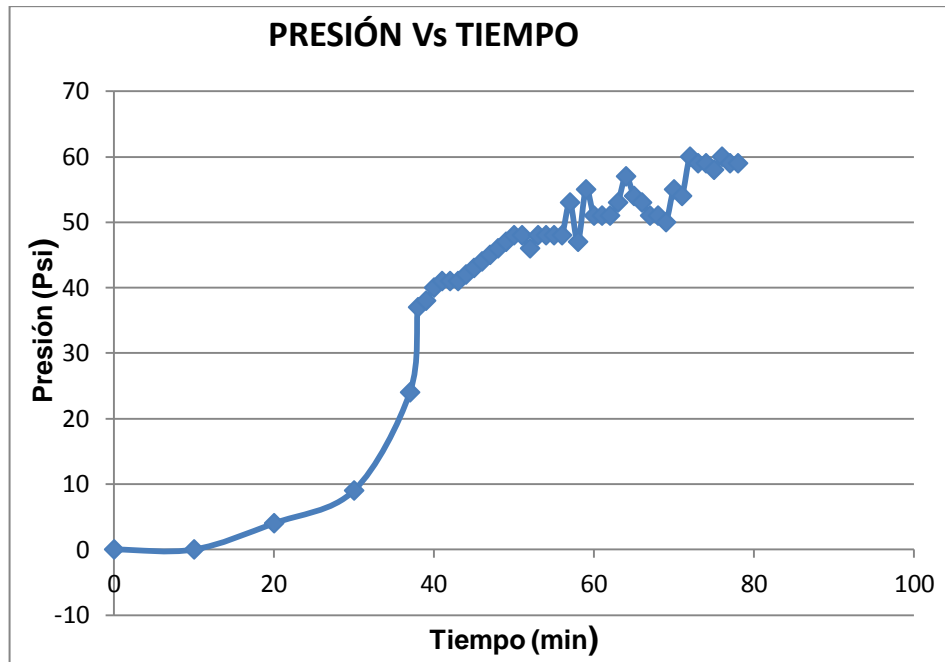
Tabla 11 Matriz de experimentos para un acero ASTM A335-P9 expuesto a un crudo pesado en autoclave dinámico.

Material	Variables			
	Temperatura [°C]	Tiempo [h]	% w/w de Azufre total	Velocidad de Agitación
Acero ASTM 335 P9	250	12	1,55	100 RPM
		24		
		36		
	Una prueba aleatoria	24	1,55	100 RPM

Fuente: El Autor

En la figura 32, se relaciona el perfil de la presión del autoclave dinámico, de la figura se puede analizar que el sistema en el autoclave dinámico alcanza una presión de 60 psi a 250°C cuando se está simulando el procesamiento de un crudo pesado, realizando la comparación del autoclave dinámico con el sistema diseñado, esta presión alcanzada no se puede mantener en este último, por lo que el sistema se puede volver inestable y peligroso.

Figura 32 Perfil de la presión a una temperatura de 250°C utilizando un autoclave dinámico.

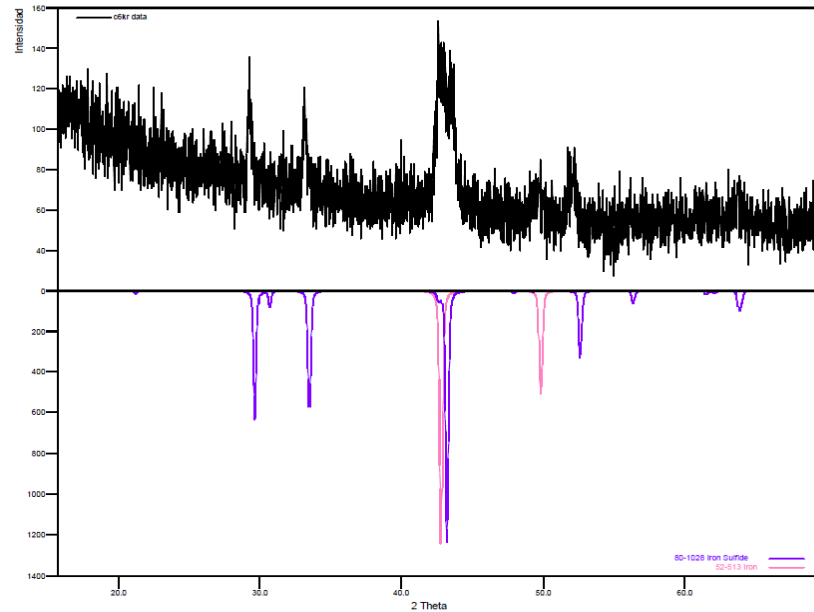


Fuente: El Autor

6.9.2 Resultados de difracción de rayos x (DRX) de la superficie del acero ASTM A335-P9 expuesto a un crudo pesado utilizando un autoclave dinámico.

Los resultados de difracción de rayos X, evidencian la formación de una capa homogénea de sulfuro de hierro, como se detalla en la figura 33, del análisis se determinó que la presión es una variable que influye en la formación de la capa de sulfuro en la superficie del acero ASTM A335-P9, cuando se utiliza el sistema anteriormente mencionado.

Figura 33 DRX acero ASTM A335-P9 muestra #2 250°C y 24 horas.



FASE		NOMBRE
Cristalinos	Fe	Hierro-gamma
	FeS	Sulfuro de Hierro

Fuente: Laboratorio de Difracción de Rayos-X, Universidad industrial de Santander, Guatiguará.

En la figura 34, muestra una capa no homogénea en la superficie del acero ASTM A335-P9 a unas condiciones operacionales de 250°C y 24 horas, condiciones utilizadas en el autoclave dinámico, de esta manera se puede validar las pruebas electroquímicas y gravimétricas realizadas en el anterior sistema, donde se corroboran los análisis electroquímicos que indicaban una disminución de la velocidad de corrosión en el acero ASTM A335-P9, debido a la formación de una posible capa protectora en la superficie del material.

Figura 34 Micrografía acero ASTM A335-P9 a 250°C y 24 horas.



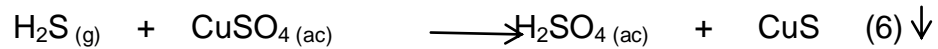
Fuente: Laboratorio de metalografía, Universidad industrial de Santander, Guatiguará.

6.10 COMPORTAMIENTO DEL SULFURO DE HIDRÓGENO (H₂S) EN EL SISTEMA QUE SIMULA EL PROCESAMIENTO DE UN CRUDO PESADO.

El sistema cuenta con tres frascos lavadores de gases, que tienen una capacidad de 250 ml cada uno, en los cuales se utilizó con una solución de sulfato de cobre con una concentración de 1M.

El sulfuro de hidrógeno (H₂S) posee un muy fuerte efecto inhibitor de la corrosión por ácidos nafténicos a una temperatura de 260°C [52]. El azufre aparece en muchas formas, tales como polisulfuros, mercaptanos, sulfuros alifáticos, disulfuros y tiofenos; estos compuestos de azufre reaccionan con la superficie del metal para formar sulfuros metálicos, complejos orgánicos, y H₂S [53]. El H₂S podría inhibir la corrosión por ácidos nafténicos sólo cuando el contenido de H₂S esté en el rango apropiado. Sin embargo, cuando el contenido de H₂S supera un cierto valor, las escamas protectoras de sulfuro de hierro son erosionadas por la alta velocidad del líquido que causa la corrosión por ácido nafténico acelerada [54].

La reacción que se presenta en los frascos lavadores de gases es la siguiente:



Para poder determinar el comportamiento del sulfuro de hidrógeno en el sistema, se procedió a calcular la cantidad de sulfuro de hidrógeno de forma indirecta a partir de la generación del sulfuro de cobre, que se está produciendo en las trampas anexadas a este sistema donde se simula el procesamiento de un crudo pesado, bajo las condiciones relacionadas en la tabla 1. Se realizaron varias pruebas a cada temperatura para corroborar resultados.

Teniendo la masa de sulfuro de cobre que ha precipitado, ver figura 35, se puede realizar el cálculo estequiométrico para determinar la masa de sulfuro de hidrógeno (H_2S) producido en el sistema, teniendo en cuenta la ecuación 6, en la tabla 12 se muestra la masa de sulfuro de hidrógeno producida en el sistema.

Se observa en la figura 36, un aumento normal en la cantidad de H_2S que se produce, hasta alcanzar una temperatura de 250°C , por lo que es probable que el sulfuro de hidrógeno beneficie para la formación en la capa de sulfuro de hierro en la superficie del acero ASTM A335-P9, también se concluye que a mayores temperaturas, la producción de sulfuro de hidrógeno en el sistema tiene un carácter corrosivo [54] por lo que se observa una alta producción de sulfuro de hidrógeno en el sistema, es probable que un agente iniciador para la formación de la capa de sulfuro de hierro sea el sulfuro de hidrógeno (H_2S).

El efecto de la sulfidación es muy severo para este tipo de acero logrando una degradación del material por acción del sulfuro de hidrógeno principalmente [55].

Figura 35 Precipitado obtenido de los frascos lavadores de gases.



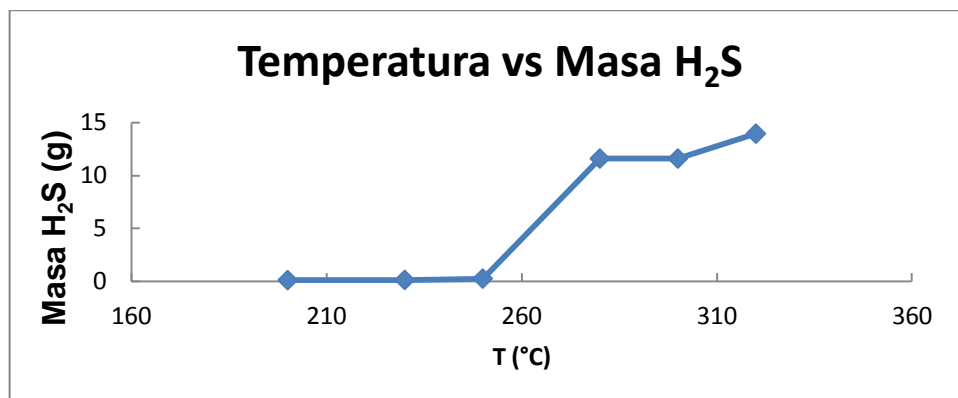
Fuente: El Autor.

Tabla 12 Formación de sulfuro de hidrógeno en los experimentos gravimétricos y electroquímicos en el sistema que simula el procesamiento de un crudo pesado.

T (°C)	Masa H ₂ S (g)
200	0.1015
200	0,1085
230	0,1251
230	0,1228
250	0,2582
250	0,2457
280	11,7434
280	11,4304
300	11,2834
300	11,8834
320	13,8834
320	13,9904

Fuente: El Autor

Figura 36 Gráfica comportamiento del Sulfuro de hidrógeno en el sistema que simula el procesamiento de un crudo pesado.



Fuente: El Autor.

7. CONCLUSIONES

- Los ensayos gravimétricos desarrollados en el sistema que simula el procesamiento de un crudo pesado, entre un rango de 10 hasta 20 horas de tiempo de residencia y temperaturas de 260 hasta 320°C, generó que la velocidad de corrosión del acero ASTM A335-P9 permanezca más o menos estable en este rango de tiempo a cada temperatura.
- Los resultados obtenidos aplicando las técnicas de impedancia de espectroscopia electroquímica y la extrapolación de Tafel en un sistema que simula el procesamiento de un crudo pesado, determinaron que a una temperatura de 250°C la velocidad de corrosión del acero ASTM A335-P9 disminuyó por la formación de una capa no homogénea en la superficie del acero.
- Los resultados de los ensayos electroquímicos y gravimétricos obtenidos del sistema diseñado y fabricado en vidrio que simula el procesamiento de un crudo pesado, concluye que la velocidad de corrosión calculada a partir de pruebas electroquímicas difieren en un 22% aproximadamente de la gravimétrica.
- Los circuitos equivalentes desarrollados se ajustaron a los componentes de la interfase metal-electrolito, donde se demostró la existencia de un componente capacitivo y resistivo, debido a la formación de una capa pasiva en la superficie del acero ASTM A335-P9, en el sistema que simula el procesamiento de un crudo pesado.

- Las pruebas gravimétricas realizadas en el autoclave dinámico, dilucidaron que la presión es una variable que influyó en la formación de la película de sulfuro de hierro formada en la superficie del acero ASTM A335-P9, caracterizando su morfología por medio de difracción de rayos X, bajo las condiciones operacionales del primer sistema utilizado.
- La celda electroquímica construida para la simulación del procesamiento de un crudo pesado, se puede considerar como una alternativa para el estudio de la velocidad de corrosión por medio de técnicas electroquímicas como: la espectroscopía de impedancia electroquímica, y la extrapolación de Tafel desde 200 hasta 320°C.

8. RECOMENDACIONES

- Desarrollar pruebas electroquímicas en un autoclave dinámico donde se pueda tener en cuenta la presión como una variable del sistema, con el objetivo de profundizar en los mecanismos de corrosión por crudos pesados.
- Realizar estudios de investigación en los cuales se pueda analizar la sinergia entre los ácidos nafténicos y el azufre en el sistema, con el fin de profundizar en su influencia en la velocidad de corrosión.

9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. D.R. QU, Y.G. ZHENG, H.M. JING, Z.M. YAO, W. KE. High temperature naphthenic acid corrosion and sulphidic corrosion of Q235 and 5Cr1/2Mo steels in synthetic refining media. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 62 Wencui Road, Shenyang 110016, P.R. China. Received 18 August 2004; accepted 22 August 2005, available online 13 October 2005. Available online: www.sciencedirect.com. pp. 1961-1962.
- [2]. GHEORGHE M. BOTA, DINGRONG QU AND SRDJAN NESIC. Naphthenic acid corrosion of mild steel in the presence of sulfide scales formed in crude oil fractions at high temperature. Institute for Corrosion and Multiphase Technology Ohio University Athens. Paper No 10353 (2010). Pp.2-4.
- [3]. JOANNA HUCIŃSKA. Influence of sulphur on high temperature degradation of steel structures in the refinery industry. Gdańsk University of Technology Department of Materials Science and Engineering Gdańsk, Poland. Advances in Materials Science Vol. 6, No. 1 (9), June 2006. Pp. 4-5.
- [4]. SERNA GIL José Aníbal, Oxidación, carburación y sulfidación de aleaciones ferríticas Fe-9Cr-1Mo modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550°C y 750°C. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de Ingenierías Químicas. Tesis de doctorado. Bucaramanga, Octubre de 2003.
- [5]. YÉPEZ Omar, Influence of different sulfur compounds on corrosion due to naphthenic acid. Department of Chemistry, Memorial University of New foundland.

Received 15 October 2003; revised 21 June 2004; accepted 12 August 2004.
Available online 9 September 2004. pp. 98.

[6]. D.R. QU, Y.G. ZHENG, H.M. JING, Z.M. YAO, W. KE. High temperature naphthenic acid corrosion and sulphidic corrosion of Q235 and 5Cr1/2Mo steels in synthetic refining media. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 62 Wencui Road, Shenyang 110016, P.R. China. Received 18 August 2004; accepted 22 August 2005, available online 13 October 2005. Available online: www.sciencedirect.com. pp. 1961-1962.

[7]. DURAN GONZÁLEZ Raúl, Evaluación Del Efecto Corrosivo De Crudos Pesados Sobre Los Aceros 5Cr-1/2Mo, AISI 316Ti Y Monel 400, Utilizados En Unidades De Destilación, Pagina 5, Bucaramanga 2007.

[8]. VIJAYA. KANUKUNTLA, DINGRONG QU, SRDJAN NESIC. Experimental Study of Concurrent Naphthenic Acid and Sulfidation Corrosion. Institute for Corrosion and Multiphase Technology Ohio University. Paper No.2764. (2009). pp. 5-6.

[9]. VIJAYA KANUKUNTLA. Formation of sulfide scales and their role in naphthenic acid corrosion of steels. Faculty of the Russ college of Engineering and Technology of Ohio University. March 2008. pp. 28-32.

[10]. P. ALVISI Paulo, F.C Vanessa. LINS. An overview of naphthenic acid corrosion in a vacuum distillation plant. Engineering Failure Analysis. Received 17 November 2010, received in revised form 19 March 2011, accepted 28 March 2011, available online 1 April 2011. Journal homepage: www.elsevier.com/locate/engfailanal. pp. 1404.

[11]. HEATHER D. DETTMAN, NANA LI, DHANUKA WICKRAMASINGHE, ZHENGRONG XU, XI NING CHEN, AND GLEN R. D. ELLIOTT. The influence of naphthenic Acid and Sulfur compound structure on global crude corrosivity under vacuum distillation conditions. Department of chemical & Materials Engineering, University of Alberta. (2012), pp. 2.

[12]. VELÁZQUEZ MONTIEL Enrique, Evaluación De La Corrosión En Altas Temperaturas De Aleaciones NiCrAl y NiSi En Ambiente De Carbonatos Fundidos, Pagina 18, Junio 2012.

[13]. PRADILLA PINEDA Jan Ender. Evaluación de la corrosión interna generada por el sistema $H_2S-CO_2-H_2O$ en gasoductos. Trabajo de investigación para optar el título de magister en Ingeniería de Materiales. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Bucaramanga. Enero 2012. Pp 19.

[14]. B.S. HUANG, W.F. YIN, D.H. SANG, Z.Y. JIANG. Synergy effect of naphthenic acid corrosion and sulfur corrosion in crude oil distillation unit. Received 15 July 2012, Accepted 17 July 2012, Available online 25 July 2012. Journal homepage: www.elsevier.com/locate/apsusc. Applied Surface Science 259 (2012) 664– 670. pp.1.

[15]. Perini N, Prado A, Castro E, Freitas M. Electrochemical impedance spectroscopy for in situ petroleum analysis and water-in-oil emulsion characterization. Received 29 November 2011, Accepted 29 June 2012, Available online 05 august 2012. Journal homepage: www.elsevier.com/locate/apsusc. Applied Surface Science 91 (2012) 224– 228. pp.1

[16]. Freitas S, Malacarne M, Romão W, Dalmaschio G, Castro E. Analysis of the heavy oil distillation cuts corrosion by electrospray ionization FT-ICR mass

spectrometry, electrochemical impedance spectroscopy, and scanning electron microscopy. Received 27 December 2011, Accepted 02 May 2012, Available online 18 May 2012. Journal homepage: www.elsevier.com/locate/apsusc. Applied Surface Science 104 (2013) 656–663.

BIBLIOGRAFÍA

Aihua Zhang and Qisheng. Naphthenic acid removal from crude oil through catalytic decarboxylation on magnesium oxide. *Applied Catalysis A: General* 303 (2006) 103 – 109.

Alvisi. P, Freitas. V and Lins. C. Acid salt corrosion in a hydrotreatment plant of a petroleum refinery. *Engineering Failure Analysis* 15 (2008) 1035–1041.

An Overview of naphthenic acid corrosion in a vacuum plant. *Engineering Failure Analysis* 18 (2011) 1403-1406.

Andres Bonola Hernandez, *Concretos Modificados Con Escoria De Soldadura De Arco Eléctrico SMAW: Caracterización De Las Propiedades Electroquímicas*, Pagina 47-48 Marzo De 2012.

BAGDASARIAN, A. et ali. “*Refining High Acid Crude*”, Chevron Texaco –High Acid Crude Seminar, Houston, USA, 2002.

Bernardez R. Comportamento de aços inoxidáveis comerciais e inconel na resistência à corrosão naftênica de petróleos nacionais: uma análise fenomenológica, Tesis, Ph.D. Rio de Janeiro (Brazil): Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

B.S. HUANG, W.F. YIN, D.H. SANG, Z.Y. JIANG. Synergy effect of naphthenic acid corrosion and sulfur corrosion in crude oil distillation unit. Received 15 July 2012, Accepted 17 July 2012, Available online 25 July 2012. Journal homepage: www.elsevier.com/locate/apsusc. *Applied Surface Science* 259 (2012) 664– 670. pp.1.

Cámara Colombiana de Servicios Petroleros – CAMPETROL. La Producción de los distintos tipos de crudo en Colombia. [Septiembre 23 de 2009]

<http://www.campetrol.org>.

CORTÉS, Ramón; RODRÍGUEZ, Regina; CAPRA, Andre. Caracterización de aceros alonizados resistentes a la corrosión utilizados en la industria del petróleo. Revista Facultad de Ingeniería, U.T.A. (CHILE), VOL. 12 N°1, 2004, PP. 40-45.

CORTÉS, Ramón; RODRÍGUEZ, Regina; CAPRA, Andre. Caracterización de aceros alonizados resistentes a la corrosión utilizados en la industria del petróleo. En Revista facultad de ingeniería, U.T.A. Chile. Vol. 12, N°1 (Abril, 2004); p 40-45.

Cynthia Edit Yañez Zamora, Síntesis Y Caracterización De Películas Delgadas Del Sistema $ZrO_2:8\%Y_2O_3$ Mediante La Técnica Sol-Gel, Pagina 28-30, Noviembre De 2005.

Dora Lucia Pabón Gutiérrez, Henry Aland Rodríguez Posada, Evaluación DE La Corrosión De Un Acero AISI 1020 En Mezclas De Gasolina-Bioetanol Del 5, 10, 15, 20 Y 100% Por Medio De Técnicas Gravimétrica Y Electroquímicas, Pagina 39, 2011.

D.R. QU, Y.G. ZHENG, H.M. JING, Z.M. YAO, W. KE. High temperature naphthenic acid corrosion and sulphidic corrosion of Q235 and 5Cr1/2Mo steels in synthetic refining media. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 62 Wencui Road, Shenyang 110016, P.R. China. Received 18 August 2004; accepted 22 August 2005, available online 13 October 2005. Available online: www.sciencedirect.com. pp. 1961-1962.

ECOPETROL, S.A. En línea <http://www.ecopetrol.com.co>.

Enrique Vera López, Uso De Métodos Electroquímicos Como Herramientas Para Evaluar Parámetros De Interfase En Sistemas Heterogéneos Metal/Medio acuoso, Pagina 247, Volumen XXXIV, Número 131-Junio De 2010.

Erick Ricardo Gamboa Y Yoly Milena Paez, Evaluación De La Corrosion Del Duraluminio En Mezclas De Gasolina Y Bioetanol Hasta El 20% Por Gravimetría Y Técnicas Electroquímicas, Pagina 61, 2010.

F. Albuquerque, R. Cintra, M. Silva. Estudio de Metodologías para Petróleos Nacionales. 3º Congreso Brasileiro de P&D. Petróleo y Gas Determinación de Ácidos Nafténicos de 2005.

GONZÁLEZ, Ricardo. A. Procesamiento de crudos de alto TAN Integridad - Herramientas para control de corrosión. ESSO P.A.S.R.L. 2002.

GRÁGEDA, Zegarra y MONTESINOS, Susana. Aplicaciones de microscopia electrónica de barrido (SEM). Facultad de ciencias físicas y matemáticas del programa de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería disponible en: <http://cabierta.uchile.cl/revista/28/articulos/pdf/edu3.pdf>

GHEORGHE M. BOTA, DINGRONG QU AND SRDJAN NESIC. Naphthenic acid corrosion of mild steel in the presence of sulfide scales formed in crude oil fractions at high temperature. Institute for Corrosion and Multiphase Technology Ohio University Athens. Paper No 10353 (2010). Pp.2-4.

HERNANDEZ, Juan Andres. Software Para Estimar Velocidad de Corrosion Basado en la Tecnica de Espectroscopia de impedancia Electroquimica (EIS), para la Corporacion para la Investigacion de la Corrosion (CIC).

H.M. Shalaby. Refining Of Kuwait's Heavy Crude Oil: Materials Challenges. Workshop on Corrosion and Protection of Metals. Arab School for Science and Technology. December 3-7, Kuwait.

H. P. E. Helle, corrosion control in crude units, corrosion control. nu 1993.

Instituto Colombiano del Petróleo. Tecnología de Materiales. Fenómenos de corrosión en unidades de crudo. Volumen III. Corrosión por ácidos nafténicos.

J. A. SERNA GIL. Oxidación, carburación y sulfidación de aleaciones ferríticas Fe-9Cr-1Mo modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550 y 750°C. Octubre de 2003.

Jan Ender Pradilla Pineda, Evaluación De La Corrosion Interna Generada Por El Sistema H₂S – CO₂ – H₂O En Gasoductos, Tesis de Maestria. UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER 2012.

JOANNA HUCIŃSKA GDAŃSK, Influence of sulphur on high temperature degradation of steel structures in the refinery industry, advances in materials science vol. 6, No. 1, pag 16-19 June 2006

JOHNSON, David; McATEER, Greg. The Safe Processing of High Naphthenic Acid Content Crude Oils - Refinery Experience and Mitigation Studies. NACE International, Paper 03645, 2003.

JOSÉ ANÍBAL SERNA GIL. Oxidación, carburación y sulfidación de aleaciones ferríticas fe-9cr-1mo modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550°C y 750°C. Octubre de 2003.

Laredo. G, López. C, Castillo. A and Cano. J. Identification of Naphthenic Acids and Other Corrosivity - Related Characteristics in Crude Oil and Vacuum Gas Oils from a Mexican Refinery. Energy & Fuels 2004, 18, 1687-1694.

LAREDO, Georgina; LÓPEZ, Carla; CASTILLO, Jesús and CANO, José. Identification of Naphthenic Acids and Other Corrosivity-Related Characteristics in Crude Oil and Vacuum Gas Oils from a Mexican Refinery. Energy & Fuels 2004, 18, p 1687-1694.

María Del Pilar Jaimes Silva, Evaluación De La Corrosión De Cobre Comercialmente Puro En Mezclas De bioetanol Al 5, 10, 15, 20, Y 100% De Etanol Mediante Pruebas Gravimétricas Y Electroquímicas, 2010.

Marroquín. G. Formación de sedimentos durante el hidrotratamiento catalítico de crudos pesados. Instituto Politécnico Nacional. Tesis Doctoral. México, 2007.

Messer B., Tarlenton B., Beaton M. Compositions, configurations and methods of reducing naphthenic acid corrosivity. USO164137A1 (2009)

Mendoza. J and Marin. J. Corrosion Behavior of Titanium and Nickel-based Alloys in HCl and HCl + H₂S Environments. Int. J. Electrochem. Sci., 3 (2008) 346 – 355.

Naphthenic Acid Bearing Refinery Feedstocks and Corrosion Abatement. (s.f.). Recuperado el 24 de abril del 2010 de <http://www.aiche-chicago.org/symposium06/haynes.pdf>

N.B. PILLING AND R.E. BEDWORTH, Inst.Metal, 1923, pp 29, 529.

Norma API 571, Damage mechanisms affecting fixed equipment in the refining industry. 2003.

OMAR YEPEZ, Influence of different sulfur compounds on corrosion due to naphthenic acid. Pag 98, Received 15 October 2003; revised 21 June 2004; accepted 12 August 2004.

ORTIZ, Harrison, MARTINEZ Fermín. Evaluación de la Corrosión en una Aleación ALSICO A380 en Contacto con Mezclas de Gasolina y Bioetanol (5% - 20%) por Técnicas Gravimétricas y Electroquímicas.

PABÓN MENDOZA, Carlos Andrés. Determinación de la corrosividad por ácido nafténico en un acero ASTM A-106 grado B, bajo condiciones de fluido dinámico. Bucaramanga, 2008, 63 p. Tesis (Ingeniería Metalúrgica). Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas.

PENUETA, Leomar. Stainless steels versus naphthenic acid corrosion in petroleum refining. Venezuela.1999; p 549-554.

RUSSELL D. KANE. High Temperature Crude Oil Corrosivity: Where Sulfur and Naphthenic Acid Chemistry and Metallurgy Meet, paper 4A, corrosion solutions proceedings page 138, NACE International, Houston TX 77067 conference 2011

Sergio Kapusta, Frans van den Berg, Rinus Daane, Morris C. Place. The Impact of Oil Field Chemicals on Refinery Corrosion Problems.

SLAVCHEVA, E. Factors controlling naphthenic acid corrosion. Corrosión, Vol. 54, Número 11, NACE International, Paper 579; Junio de 1998.

STRANFFORD K.N. Metallurgical reviews, reviews 138, pp. 153-174, 1969

VIJAYA. KANUKUNTLA, Dingrong Qu, Srdjan Nestic. Experimental Study of Concurrent Naphthenic Acid and Sulfidation Corrosion, Paper 2764.

VIJAYA KANUKUNTLA, Formation of sulfide scales and their role in naphthenic acid corrosion of steels, page 30-53, March 2008.

VIJAYA KANUKUNTLA. Formation of sulfide scales and their role in naphthenic acid corrosion of steels. Faculty of the Russ college of Engineering and Technology of Ohio University. March 2008. pp. 28-32.

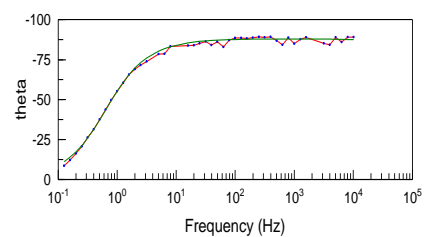
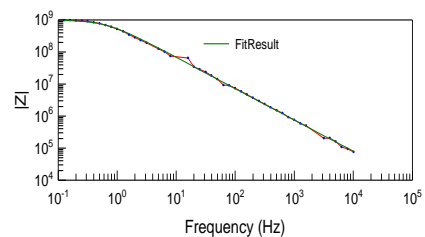
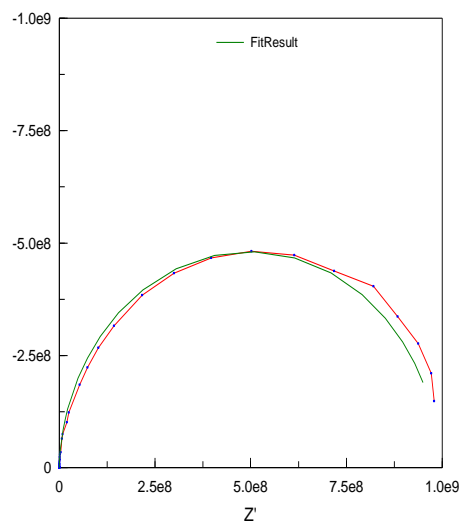
White. S and Barletta. T. Refiners processing heavy crudes can experience crude distillation problems. Tony Barletta Process Consulting Services Inc Houston. Oil & Gas Journal. 2002.

Yanzhen Wang, Zhaosheng Chu, Bo Qiu, Chenguang Liu, Yongning Zhang. Removal of naphthenic acids from a vacuum fraction oil with an ammonia solution of ethylene glycol. Fuel 85 (2006) 2489–2493.

Yépez O. Measuring naphthenic acid corrosion potential with the Fe powder test. Rev. Metal. Madrid Vol. Extr. (2003) 116-123.

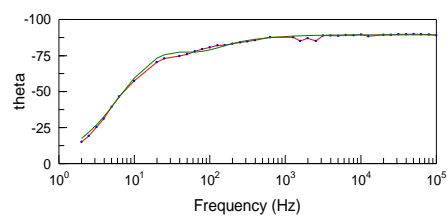
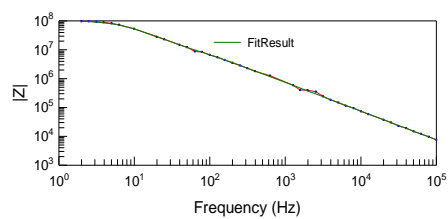
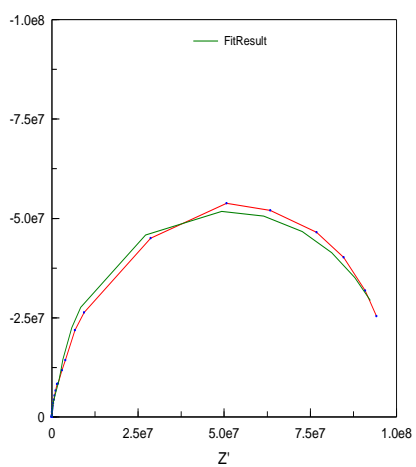
ANEXOS

Anexo A Simulación circuitos equivalente temperatura 25°C.



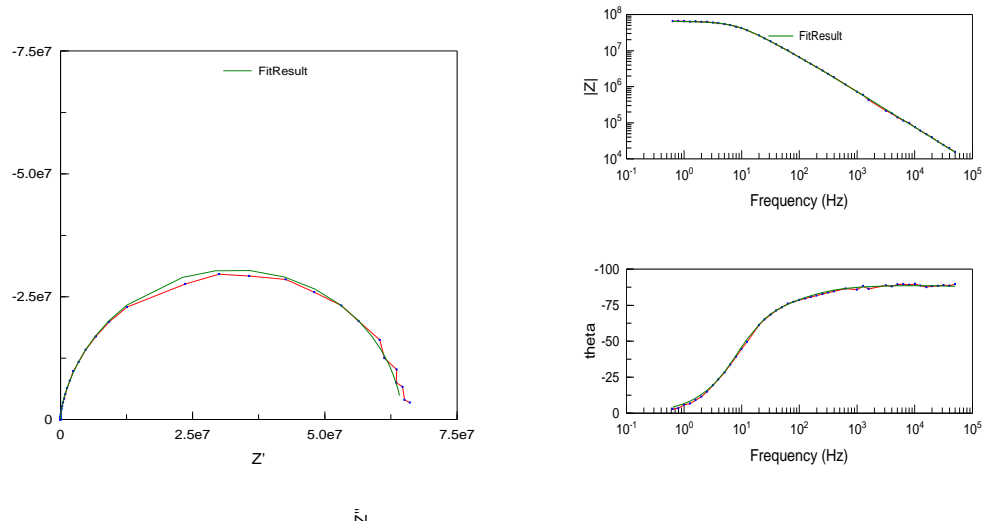
\bar{N}

Anexo B Simulación circuitos equivalente temperatura 200 °C.

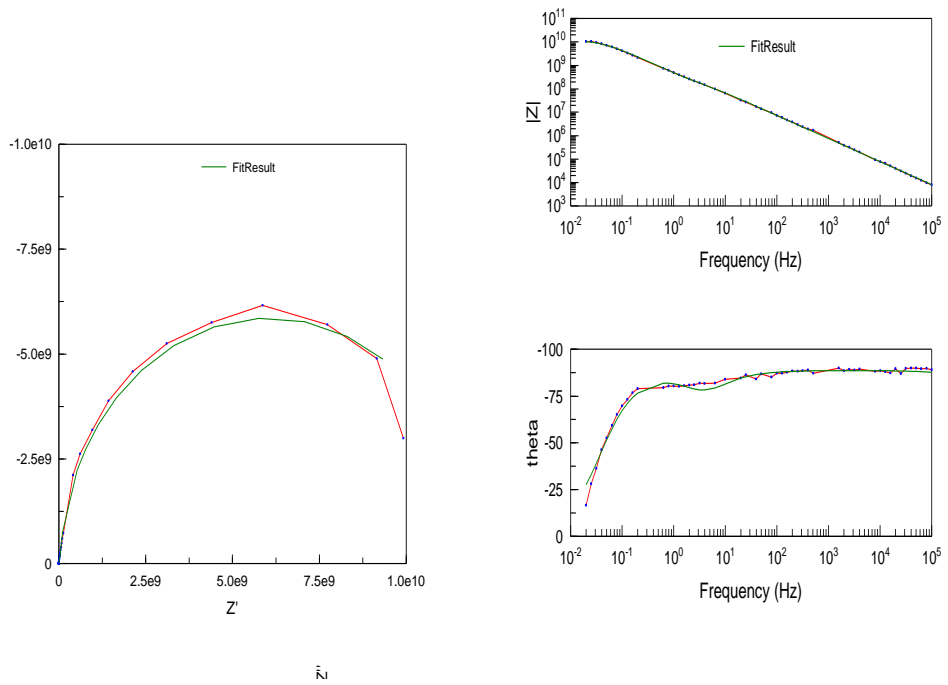


\bar{N}

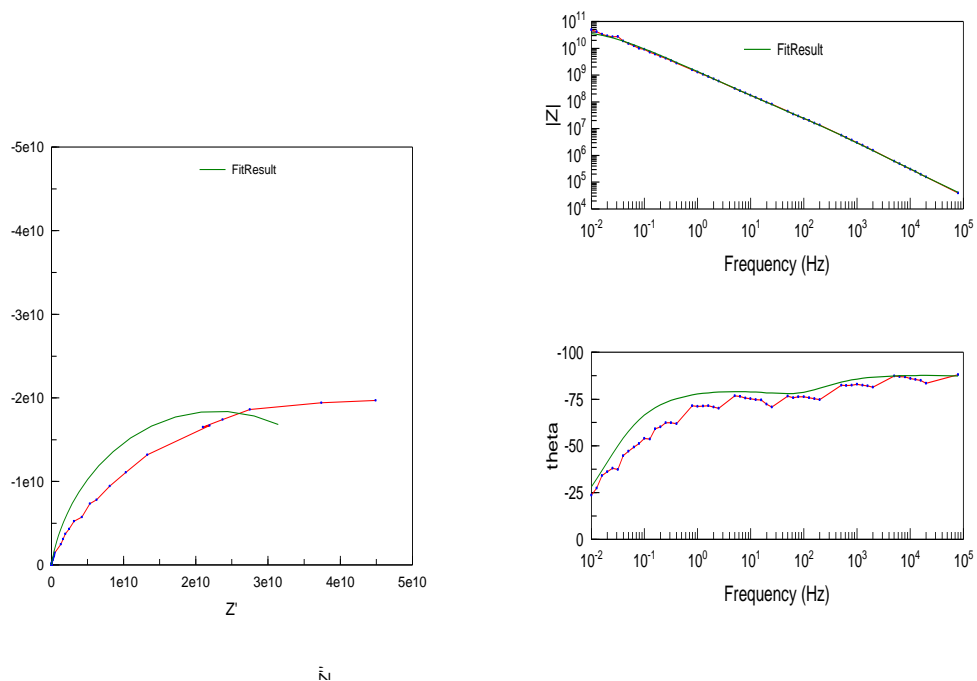
Anexo C Simulación circuitos equivalentes temperatura 230°C.



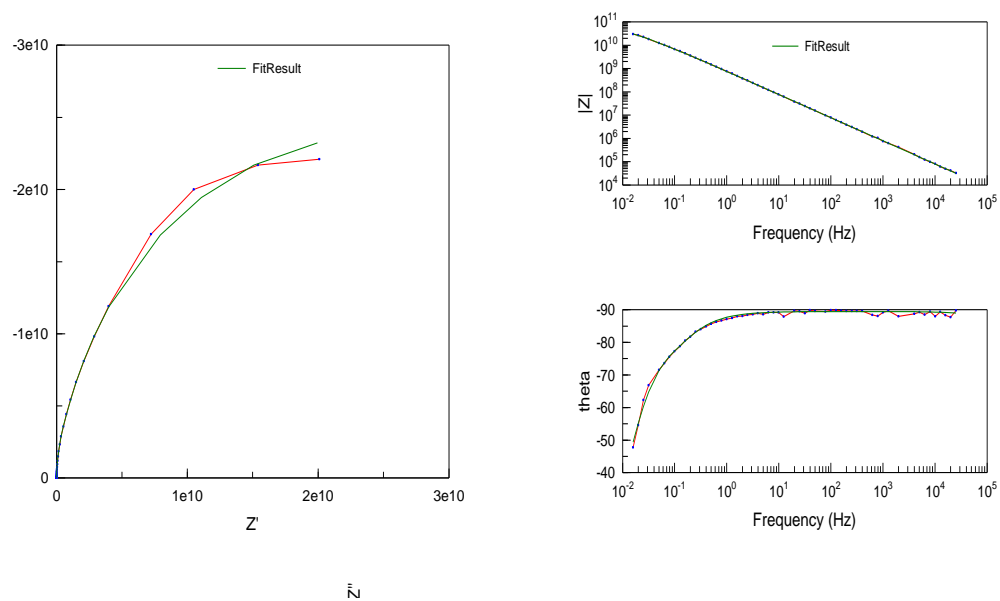
Anexo D Simulación circuitos equivalentes temperatura 240°C



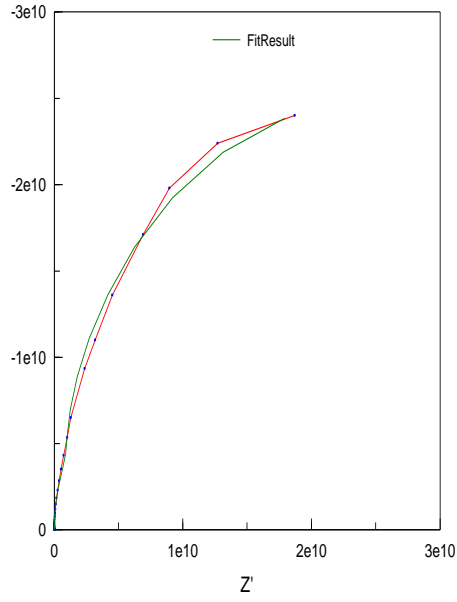
Anexo E Simulación circuito equivalente temperatura 250°C.



Anexo F Simulación circuito equivalente temperatura 260°C.



Anexo G Simulación circuito equivalente temperatura 270°C.



Z''

