

MODELADO DEL MECANISMO DE CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS
EN SINERGIA CON CORROSIÓN SULFÍDICA SOBRE UN ACERO ASTM A335
(P5) IMPLEMENTANDO TECNICAS ELECTROQUIMICAS

KELY MARGARITA ESCORCIA ROJAS

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUIMICA
BUCARAMANGA

2016

MODELADO DEL MECANISMO DE CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS
EN SINERGIA CON CORROSIÓN SULFÍDICA SOBRE UN ACERO ASTM A335
(P5) IMPLEMENTANDO TECNICAS ELECTROQUIMICAS

KELY MARGARITA ESCORCIA ROJAS

Trabajo de investigación para optar por el título de
MAGÍSTER EN INGENIERÍA QUÍMICA

DIRECTOR:

DIONISIO A. LAVERDE CATAÑO

Ingeniero Metalúrgico, PhD

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

2016

DEDICATORIA

A mis padres y hermanos por el apoyo incondicional que me han brindado en cada uno de los proyectos de mi vida...

Con amor,

Kely M.

AGRADECIMIENTOS

Al Profesor Dionisio A. Laverde Cataño, Director de tesis y docente vinculado a la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander, por su apoyo técnico e intelectual.

Al PhD. Helmuth Sarmiento K. por sus asesorías y valiosa colaboración en el desarrollo de las pruebas electroquímicas.

Al Grupo de Investigaciones en Corrosión-GIC dirigido por el profesor Darío Y. Peña Ballesteros, por todo el apoyo técnico brindado.

A Colciencias y Ecopetrol S.A por el apoyo financiero otorgado para desarrollar el presente proyecto.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	21
1. ESTADO DEL ARTE	22
1.1 PREDICCIÓN DE LA CORROSIVIDAD DE LOS CRUDOS DE OPORTUNIDAD	22
1.2 CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS.....	23
1.3 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS.....	26
1.3.1 Estructura Química	27
1.3.2 Concentración de los ácidos nafténicos.....	28
1.3.3 Temperatura	31
1.3.4 Tiempo de exposición	33
1.3.5 Velocidad de flujo.....	34
1.3.6 Metalurgia: efecto de la composición del acero y de la adición de elementos aleantes (Cr, Mo)	36
1.3.7 Compuestos sulfurados	39
2. PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN	42
2.1 HIPÓTESIS	45
2.2 OBJETIVO GENERAL.....	45
2.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	46
3. METODOLOGÍA	47
3.1 FASE I: AJUSTES TÉCNICOS INICIALES	48
3.2 FASE II: ESTUDIO DEL MECANISMO DE CORROSIÓN NAFTÉNICA Y SU SINERGI A CON EL MECANISMO DE CORROSIÓN SULFÍDICA	49
3.2.1 Medidas Electroquímicas	50
3.2.2 Diseño de experimentos	53
3.2.3 Estudio sinérgico de los mecanismos de corrosión nafténica y sulfídica.....	55
3.3 FASE III: MODELADO DEL MECANISMO SINÉRGICO DE CORROSIÓN	57
4. RESULTADOS EXPERIMENTALES	58
4.1 DEFINICIÓN DEL TIEMPO DE EXPERIMENTACIÓN.....	58
4.1.1 Análisis por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica-EIE	58
4.1.2 Análisis por Curvas de Polarización Potenciodinámicas	60
4.1.3 Caracterización de las muestras de acero ASTM A335 P5.....	62
4.1.3.1 Análisis de las muestras por Difracción de Rayos X (DRX)	62
4.1.3.2 Análisis de las muestras por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) ..	64

4.2 CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS.....	66
4.2.1 Análisis por Espectrometría de Impedancia electroquímica-EIE	66
4.2.2 Análisis por Curvas de polarización Potenciodinámicas.....	74
4.2.3 Caracterización de las muestras de acero ASTM A335 P5.....	81
4.2.3.1 Análisis de las muestras por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) ..	81
4.2.3.2 Análisis de las muestras por Difracción de Rayos X (DRX)	89
4.3 MODELADO DEL MECANISMO DE CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS.....	92
4.3.1 Análisis Estadístico.....	92
4.3.2 Modelo estadístico.....	97
4.4 EFECTO SINÉRGICO DE LA CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS Y LA CORROSIÓN SULFÍDICA	101
4.4.1 Análisis por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica-EIE	101
4.4.2 Análisis por Curvas de Polarización Potenciodinámicas	108
4.4.2.1 Control general del proceso corrosivo.....	112
4.4.3 Caracterización de las muestras de acero ASTM A335 P5.....	114
4.4.3.1 Análisis de las muestras por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) ..	114
4.4.3.2 Análisis de las muestras por Difracción de Rayos X (DRX)	123
4.5 MODELADO DEL MECANISMO DE CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS EN SINERGIAS CON EL MECANISMO DE CORROSIÓN SULFÍDICA	126
4.5.1 Mecanismo de corrosión propuesto.....	126
4.5.2 Análisis Estadístico.....	128
4.5.3 Modelo estadístico.....	132
5. CONCLUSIONES.....	137
6. RECOMENDACIONES	139
REFERENCIAS	140
BIBLIOGRAFIA.....	146
ANEXOS.....	152

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1.1 Factores que influyen en la corrosión por ácidos nafténicos.....	26
Figura 1.2 Velocidades de corrosión del acero al carbono para muestras líquidas de ácidos nafténicos con diferentes estructuras moleculares, expuestas a 300°C, TAN=5.0 mg KOH/g	27
Figura 1.3 Influencia de la concentración de ácidos nafténicos (TAN) para fases líquida y vapor en un acero 5Cr1/2Mo y Q235. b.) Relación entre la concentración de ácidos nafténicos y la velocidad de corrosión.....	29
Figura 1.4 Influencia de la concentración de ácidos nafténicos (TAN) para fases líquida y vapor en diferentes materiales: a.) acero al carbono. b.) acero inoxidable.	30
Figura 1.5 Cinética de corrosión de un acero en función de la temperatura. a-b.) Resultados reportados por Qu et. al.. c.) Resultados reportados por Yu et. al.	31
Figura 1.6 Influencia del tiempo en la corrosión por ácidos nafténicos de un acero al carbono 1018 y un acero 5Cr-0.5Mo, expuestos a un ambiente simulado: aceite mineral +0.25 mol/l de ácidos nafténicos comerciales o bien CHCA (ciclohexano).	34
Figura 1.7 Efecto de la velocidad de flujo en líneas de transferencia a 622°F, 1.5%S-TAN 1.5 mgKOH/g. Reportado por: Tebbal, S., 1999 como parte de la investigación desarrollada por J.L. Hau et al., 1996.	35

Figura 1.8 Velocidades de corrosión para aceros con diferente contenido de Cromo. La composición de las mezclas analizadas o “Blend” se detalla en la tabla adjunta	36
Figura 1.9 Relación entre la velocidad de corrosión de un acero al carbono y el contenido de Mo.	37
Figura 1.10 Casos de corrosión nafténica para diferentes aceros. a.) ppmw de Fe disuelto a diferentes concentraciones de ácidos nafténicos evaluado tanto en Fe puro como en aleaciones. b.) Velocidades de corrosión para diferentes aceros expuestos a corrosión nafténica.	38
Figura 1.11 Resultados de prueba de Fe disuelto (FeNCOR) para RCOOH= 0.14 M en presencia de diferentes concentraciones de H ₂ S.....	40
Figura 2.1 Diagrama de Unidad de destilación de crudos.....	44
Figura 3.1 Metodología implementada en la investigación	47
Figura 3.2 Posición de los electrodos en la celda electroquímica configurada en el autoclave dinámico. (a) vista lateral (b) vista inferior.	51
Figura 4.1 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica obtenidas para las muestras de acero ASTM A335 P5 a diferentes tiempos de exposición. (a) Diagramas de Nyquist (b). Ampliación Figura a. (c). Diagrama de Bode-modulo (d) Diagrama de Bode-ángulo.	59
Figura 4.2 Curvas de polarización potenciodinámicas obtenidas para las muestras de acero ASTM A335 P5 a diferentes tiempos de exposición y T=190°C, 100RPM, TAN 2.0 mg KOH/g. (a) 2h (b). 4h (c). 6h (d) 10h.....	61
Figura 4.3 Espectros de difracción RX obtenidos para las muestras de acero ASTM A335 P5 a T=190°C, 100RPM, TAN 2.0 mg KOH/g y diferentes tiempos de exposición. (a) 0 h (b). 2h (c). 4h (d) 6h.....	63

Figura 4.4 SEM. (1000X) Morfología del acero ASTM A 335 P5 expuesto a T=190°C, 100RPM, TAN 2.0 mg KOH/g. y tiempos de (a). 2h (b). 4h (c) 6h.....	64
Figura 4.5 Resultados obtenidos en las pruebas de impedancia electroquímica del mecanismo de corrosión nafténica a una velocidad de agitación de 100 RPM y diferentes condiciones de temperatura y concentración de ácidos.....	67
Figura 4.6 Resultados obtenidos en las pruebas de impedancia electroquímica del mecanismo de corrosión nafténica a una velocidad de agitación de 400 RPM y diferentes condiciones de temperatura y concentración de ácidos.....	72
Figura 4.7 Curvas de polarización potenciodinámicas obtenidas a diferentes condiciones de concentración de ácidos nafténicos, velocidades de agitación y temperatura: (a). T=180°C. (b). T=230°C.	74
Figura 4.8 Curvas de polarización potenciodinámicas obtenidas a diferentes condiciones de temperatura, velocidades de agitación y concentración de ácidos nafténicos: (a). TAN=1.0. (b). TAN=3.0 mgKOH/g.....	76
Figura 4.9 Curvas de polarización potenciodinámicas obtenidas a diferentes condiciones de concentración de ácidos nafténicos, temperaturas y velocidades de agitación: (a). V=100 RPM. (b). V=400 RPM.	77
Figura 4.10 Configuración del eje de agitación en autoclave dinámico para desarrollar pruebas electroquímicas.	80
Figura 4.11 SEM-EDS (1000x + ZOOM 8000x) para las muestras de acero ASTM A335 P5 expuestas a corrosión nafténica. T=180°C. a. TAN 1.0 mgKOH/g-400RPM. b. TAN 1.0 mgKOH/g-100RPM. c. TAN 3.0-400RPM. d. TAN 3.0 mgKOH/g-100RPM.....	82
Figura 4.12 SEM-EDS para las muestras de acero ASTM A335 P5 expuestas a corrosión nafténica. T=230°C. a. TAN 3.0 mgKOH/g-400 RPM. b. TAN 1.0	

mgKOH/g-400 RPM. c. TAN 1.0 mgKOH/g-100 RPM. d. TAN 3.0 mgKOH/g-100 RPM.....	84
Figura 4.13 SEM-Muestras de acero ASTM A335 P5 expuestas a corrosión nafténica detallando las geometrías del ataque evidenciado en la superficie del acero. a. (4000x) TAN 3.0 mgKOH/g-230°C-400RPM. b. (8000x) TAN 3.0 mgKOH/g-230°C-100RPM.....	86
Figura 4.14 SEM-Morfologías de ataque por ácidos nafténicos reportadas por Qu et. al, para muestras de acero 5Cr-1/2Mo expuestas por 8h y pulido hasta lija SiC 800. a. TAN 2.0 mgKOH/g -270°C. b. TAN 14.51 mgKOH/g -270°C.	87
Figura 4.15 SEM-Morfologías de ataque por ácidos nafténicos reportadas por Hass et. al., para muestras de acero AISI 316 expuestas a 120°C. a.) TAN 1.5 mgKOH/g. b.) TAN 2.5 mgKOH/g.....	88
Figura 4.16 Espectros de Difracción de Rayos X para las muestras de acero ASTM A335 P5 expuestas a corrosión nafténica.....	90
Figura 4.17 Efectos principales y de interacción de las variables operacionales estudiadas en la velocidad de corrosión por ácidos nafténicos de un acero ASTM A335 P5. a.) Efectos principales individuales. b.) Efectos de interacción entre las variables	93
Figura 4.18 Superficie de respuesta estimada para los niveles de temperatura, velocidades de agitación y concentración de ácidos: a.) TAN=1.0 mgKOH/g. b.) TAN=3.0 mgKOH/g.....	96
Figura 4.19 EIS para el mecanismo de corrosión por ácidos nafténicos combinado con el mecanismo de corrosión sulfídica. T: 230°C. Velocidad de agitación: 100 RPM. DDS: 0.5 % v DDS. a.) Diagramas de Nyquist. b.) Diagramas de Bode-Modulo. c.) Diagramas de Bode- Ang	102

Figura 4.20 EIS para el mecanismo de corrosión por ácidos nafténicos combinado con el mecanismo de corrosión sulfídica. T: 230°C. Velocidad de agitación: 100 RPM. DDS: 1.0 % v DDS. a.) Diagramas de Nyquist y circuito equivalente. b.) Bode-Modulo. c.)Bode- Angulo 105

Figura 4.21 Curvas de polarización potenciodinámicas obtenidas a temperatura de T=230°C y velocidad de agitación de 100 RPM, modificando la concentración de ácidos nafténicos en presencia de dimetil disulfuro: a.) DDS (1.0%v). b.) DDS (0.5%v). 108

Figura 4.22 Velocidades de corrosión del acero ASTM A 335 P5 expuesto a tres medios corrosivos, bajo una temperatura de T=230°C y velocidad de agitación de 100 RPM. 112

Figura 4.23 SEM-EDS para muestra de acero ASTM A 335 P5 expuesta a TAN: 3.0 mgKOH/g y 0.5 v % DDS. a.) SEM-500X. b.) SEM-1000X. c.) SEM-4000X. d.) SEM-8000X. e.) EDS-depósitos superficiales-Amarillo. f.) EDS-depósitos superficiales-Rojo. Fuente: Autor 115

Figura 4.24 SEM-EDS para muestra de acero ASTM A 335 P5 expuesta a TAN: 1.0 mgKOH/g y 0.5 v % DDS. a.) SEM-500X. b.) SEM-1000X. c.) SEM-4000X. d.) SEM-8000X. e.) EDS-depósitos superficiales-Amarillo. f.) EDS-depósitos superficiales-Rojo. Fuente: Autor 116

Figura 4.25 SEM-EDS para muestra de acero ASTM A 335 P5 expuesta a TAN: 0.0 mgKOH/g y 0.5 v % DDS. a.) SEM-500X. b.) SEM-1000X-zona externa de la muestra. c.) SEM-1000X-zona interna de la muestra. d.) SEM-4000X-depósitos superficiales en C. e) EDS-Depósitos superficiales en B. f.) EDS-Depósitos superficiales en d. 117

Figura 4.26 SEM-EDS para muestra de acero ASTM A 335 P5 expuesta a TAN: 0.0 mgKOH/g y 1.0 v % DDS. a.) SEM-500X. b.) SEM-1000X. c.) SEM-4000X. d.) EDS-depósitos superficiales.	118
Figura 4.27 SEM-EDS para muestra de acero ASTM A 335 P5 expuesta a TAN: 1.0 mgKOH/g y 1.0 v % DDS. a.) SEM-500X. b.) SEM-1000X. c.) SEM-4000X. d.) SEM-8000X. e.) EDS-depósitos superficiales. Fuente: Autor	119
Figura 4.28 SEM-EDS para muestra de acero ASTM A 335 P5 expuesta a TAN: 3.0 mgKOH/g y 1.0 v % DDS. a.) SEM-1000X. b.) EDS para zona cubierta. c.) SEM-4000X para zona descubierta. d.) EDS parazona descubierta seleccionada en b-amarillo.e.) EDS para zona descubierta seleccionada en b-azul. f.) SEM-4000X/EDS de depósitos superficiales en zona cubierta.....	120
Figura 4.29 Difractogramas de superficies de acero ASTM A335 P5 expuestas a: a.) TAN: 3.0 mgKOH/g y 1.0 v % DDS. b.) TAN: 3.0 mgKOH/g y 0.5 v % DDS SEM-1000X. c.) TAN: 0.0 mgKOH/g y 1.0 v % DDS.....	124
Figura 4.30 Mecanismo de corrosión nafténica en sinergia con el mecanismo de corrosión sulfídica propuesto para el sistema de estudio.	127
Figura 4.31 Efectos principales y de interacción de las variables estudiadas en la velocidad de corrosión por ácidos nafténicos en sinergia con la corrosión sulfídica de un acero ASTM A335 P5. a.) Efectos principales individuales. b.) Efectos de interacción entre las variables. c.) Diagramas de Pareto estandarizados.....	130
Figura 4.32 Diagrama de Pareto estandarizado para los efectos principales y de interacción de las variables estudiadas en la velocidad de corrosión por ácidos nafténicos en sinergia con la corrosión sulfídica de un acero ASTM A335 P5. ...	131
Figura 4.33 Superficie de respuesta estimada para los niveles de concentración de ácidos nafténicos y dimetil-disulfuro estudiados.	132

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1.1 Relación de intensidad en valores porcentuales (%) y cantidad de ácidos nafténicos, determinados por técnica GC/qMS (cromatografía de gases), modo de escaneo	25
Tabla 1.2 Tipos de sulfuro de hierro que se pueden formar como producto de la corrosión sulfídica.	40
Tabla 3.1 Composición del acero ASTM A335 (P5) obtenida por Espectrometría de emisión óptica.	49
Tabla 3.2 Diseño de experimentos para pruebas preliminares de tiempo	54
Tabla 3.3 Diseño Factorial 2 ³ para analizar la influencia de la temperatura, la velocidad de agitación y la concentración de ácidos nafténicos en la corrosión nafténica de lacero ASTM A335 P5.	55
Tabla 3.4 Diseño de experimentos para análisis sinérgico del mecanismo de corrosión nafténico y sulfídico. T=230°C, 100 RPM.....	56
Tabla 4.1 Parámetros de corrosión obtenidos por curvas de polarización potenciodinámicas para las muestras de acero ASTM A335 P5 a diferentes tiempos de exposición y T=190°C, 100RPM, TAN 2.0 mg KOH/g.	62
Tabla 4.2 Resultados del ajuste (fitting) por circuitos equivalentes para los datos obtenidos en las pruebas de impedancia electroquímica del mecanismo de corrosión nafténica a 230°C, TAN: 3.0 y velocidad de agitación 100 RPM.....	69
Tabla 4.3 Resultados del ajuste (fitting) por circuitos equivalentes para los datos obtenidos en las pruebas de impedancia electroquímica del mecanismo de	

corrosión nafténica a diferentes condiciones de temperatura, concentración y velocidad de agitación	70
Tabla 4.4 Resultados del ajuste (fitting) por circuitos equivalentes para los datos obtenidos en las pruebas de impedancia electroquímica del mecanismo de corrosión nafténica a 180°C de temperatura, concentración de ácidos TAN: 3.0 y velocidad de agitación. 400 RPM.....	73
Tabla 4.5 Parámetros Cinéticos obtenidos para la corrosión por ácidos nafténicos de un acero ASTM A335 P5 sometido a diferentes condiciones de temperatura, agitación y concentración de ácidos.	78
Tabla 4.6 Efectos principales y de interacción calculados para las variables estudiadas en el diseño de experimentos de corrosión por ácidos nafténicos.	92
Tabla 4.7 ANOVA para el diseño de experimentos 2 ³ contemplado para estudiar el mecanismo de corrosión nafténica en un acero ASTM A335 P5.	95
Tabla 4.8 Datos experimentales usados para el desarrollo del modelo estadístico obtenidos a diferentes concentraciones de DDS y ácidos nafténicos a Temperatura de 230°C y Velocidad de agitación de 100RPM.	97
Tabla 4.9 Comparación de valores reales (obtenidos experimentalmente) con los valores calculados (estimados con el modelo estadístico).	99
Tabla 4.10 Parámetros estadísticos de correlación para el modelo desarrollado..	99
Tabla 4.11 Análisis de varianza (ANOVA) para el modelo de regresión desarrollado en donde la velocidad de corrosión se encuentra en función de la concentración de los ácidos nafténicos, la temperatura y la velocidad de agitación.....	100
Tabla 4.12 Resultados del ajuste (fitting) por circuitos equivalentes para los datos obtenidos en las pruebas de impedancia electroquímica del mecanismo de corrosión nafténica en sinergia con corrosión sulfídica (0.5 % v DDS).....	104

Tabla 4.13 Resultados del ajuste (fitting) por circuitos equivalentes para los datos obtenidos en las pruebas de impedancia electroquímica del mecanismo de corrosión nafténica en sinergia con corrosión sulfídica (1.0 % v DDS).....	107
Tabla 4.14 Parámetros cinéticos obtenidos para la corrosión por ácidos nafténicos vs. Corrosión sulfídica de un acero ASTM A335 P5 sometido a una temperatura T=230°C y velocidad e agitación V=100 RPM.	110
Tabla 4.15 Efectos principales y de interacción calculados para las variables estudiadas en el diseño de experimentos de corrosión por ácidos nafténicos en sinergia con corrosión sulfídica.....	129
Tabla 4.16 ANOVA para el diseño de experimentos contemplado para estudiar el mecanismo de corrosión nafténica en sinergia con corrosión sulfídica en un acero ASTM A335 P5.	131
Tabla 4.17 Datos experimentales usados para el desarrollo del modelo estadístico obtenidos a diferentes concentraciones de DDS y ácidos nafténicos a Temperatura de 230°C y Velocidad de agitación de 100RPM.	133
Tabla 4.18 Comparación de valores reales (obtenidos experimentalmente) con los valores calculados (estimados con el modelo estadístico).	134
Tabla 4.19 Parámetros estadísticos de correlación para el modelo desarrollado.	135
Tabla 4.20 Análisis de varianza (ANOVA) para el modelo de regresión desarrollado en donde la velocidad de corrosión se encuentra en función de la concentración de los compuestos corrosivos.....	136

LISTA DE ANEXOS

	pág.
ANEXO A: INTERFERENCIAS Y LIMITACIONES ASOCIADAS A LA CELDA ELECTROQUÍMICA.....	153
ANEXO B: SIMULACIONES EN SOFTWARE ZVIEW PARA MECANISMO DE CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS	180
ANEXO C: SIMULACIONES EN SOFTWARE ZVIEW PARA MECANISMO DE CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS EN PRESENCIA DE DIMETIL DISULFURO	189

RESUMEN

TÍTULO: MODELADO DEL MECANISMO DE CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS EN SINERGIA CON CORROSIÓN SULFÍDICA SOBRE UN ACERO ASTM A335 (P5) IMPLEMENTANDO TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS*

AUTOR: KELY MARGARITA ESCORCIA ROJAS**

PALABRAS CLAVES: corrosión por ácidos nafténicos, alta temperatura, técnicas electroquímicas, sinergia, corrosión sulfídica.

En miras a satisfacer la demanda global de energía, las refinerías están interesadas en los crudos de oportunidad. Sin embargo, el procesamiento de estos crudos puede generar diferentes ataques corrosivos tales como la corrosión por ácidos nafténicos (NAP) y corrosión sulfídica. Para mantener el control de los procesos de corrosión se usan reglas de dedo basadas en las experiencias de refinerías, que no son efectivas para predecir mecanismos de corrosión, razón por la cual, el desarrollo de modelos basados en condiciones operacionales, propiedades del crudo, etc, están siendo desarrollados. En la presente investigación, se desarrolló un modelo de corrosión nafténica en sinergia con corrosión sulfídica implementando técnicas electroquímicas a altas temperaturas, simulando las condiciones operacionales de los hornos atmosféricos en tren de precalentamiento de las unidades de destilación. Muestras de acero ASTM A 335 (P5) fueron expuestas a soluciones de aceite mineral-ácidos nafténicos a TAN 0.0-TAN 3.0 mgKOH/g, 180°C-230°C, 100RPM-400RPM, durante 4 horas. Con el incremento de la temperatura y la concentración NAP las pruebas electroquímicas evidencian una reducción en la resistencia a la polarización (R_p). En contraste, el incremento de la velocidad de agitación incrementa la R_p - reduce la velocidad de corrosión. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en esta fase se escogieron las condiciones de 230°C, TAN 1.0-3.0 mgKOH/g y 100 RPM para realizar el estudio sinérgico entre corrosión NAP y sulfídica: se adicionaron diferentes concentraciones de dimetil disulfuro (DDS), se calcularon las velocidades de corrosión y al analizar el mecanismo de corrosión se concluyó que el mecanismo de corrosión por ácidos nafténicos es quien lleva el control general del proceso de corrosión. Los resultados obtenidos fueron compilados en un modelo empírico que predice la velocidad de corrosión en función de la concentración de NAP y DDS. Los resultados fueron complementados con caracterizaciones superficiales por SEM y EDX.

* Trabajo de Investigación de Maestría en Ingeniería Química.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Dionisio A. Laverde Cataño, Ph.D.

ABSTRACT

TITLE: MODELLING OF NAPHTHENIC ACID CORROSION MECHANISM IN SYNERGY WITH SULPHIDIC CORROSION OF ASTM A 335 (P5) STEEL BY ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES*

AUTOR: KELY MARGARITA ESCORCIA ROJAS**

KEYWORDS: Naphthenic acid corrosion, high temperature, electrochemical techniques, synergy, sulphidic corrosion.

In order to satisfy the global energy demand, refineries are interested in opportunities crudes. However, opportunities crudes processing may cause different aggressive corrosive attacks such as naphthenic acid and sulphidic corrosion. To maintain the control of corrosion processes, primarily experience-based rules are used, however, these tools are not effective to predict and prevent these corrosion mechanisms. For that reason, working in corrosion models that take into account operational conditions, properties of crudes and steels are being developed. In this research, a synergetic model of naphthenic acid (NAP) and sulphidic corrosion was developed by using electrochemical techniques at high temperatures, simulating operational conditions of atmospheric furnaces in the preheating section of distillation units. Samples of ASTM A 335 (P5) steel were exposed to mineral oil-naphthenic acids solutions to different concentrations (TAN 0.0-TAN 3.0 mgKOH/g), temperatures (180°C-230°C) and stirring rates (100RPM-400RPM) for 4 hours. With the increase of temperature and NAP concentration, electrochemical tests reveal a reduction in the electrochemical polarization resistance (R_p) as a response of a vast concentration of NAPs can be active to produce corrosion. By contrast, increasing stirring rates raise up R_p and reduce the corrosion rate. According to the results obtained in this phase, 230°C, TAN 1.0-3.0 mgKOH/g and 100 RPM conditions were selected to carry out the study of synergy between NAP and sulphidic corrosion mechanisms: with the addition of different concentrations of dimethyl disulfide (DDS), synergetic environment was simulated. Corrosion rates were calculated and with the analysis of corrosion mechanism was possible to conclude NAPs have the general control of the corrosion process on the steel, in the majority of cases. These results were compiled in an empirical model that predicts the corrosion rate of as a funtion of NAP and DDS concentration. These results were complemented with surfaces characterizations by SEM and EDX.

* M.Sc. Chemical Engineering Research Work.

** Physical chemistry Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Advisor: Dionisio Antonio Laverde Cataño, Ph.D.

INTRODUCCIÓN

Los crudos de oportunidad también denominados crudos pesados se han convertido en una alternativa para responder a la amplia demanda energética a nivel mundial. Para un país como Colombia, estos crudos son particularmente importantes teniendo en cuenta las amplias reservas que posee y el impacto que el procesamiento y venta de los mismos podría generar a nivel económico. Sin embargo, el procesamiento de estos crudos implica la disminución del tiempo de vida media de los equipos y líneas de transferencia que hacen parte de las unidades de refinación a causa de los diferentes mecanismos de daño que ocurren durante su procesamiento, entre los cuales se pueden citar los mecanismos de corrosión por ácidos nafténicos, sales, ácido clorhídrico, compuestos sulfurados, etc.

En la presente investigación se estudió electroquímicamente el efecto de la temperatura, la velocidad de agitación y la concentración en el mecanismo de corrosión por ácidos nafténicos y su sinergia con el mecanismo de corrosión sulfídica, simulando algunas de las condiciones operacionales en las que estos mecanismos ocurren en los hornos atmosféricos de las unidades de refinación.

En el primer y segundo capítulo se presentan, el estado de arte y el problema de investigación. Posteriormente, se detalla la metodología experimental y se continúa con la presentación y discusión de los resultados obtenidos. Finalmente, se presentan los análisis estadísticos respectivos y el modelado de la velocidad de corrosión en función de las variables estudiadas.

1. ESTADO DEL ARTE

A. PREDICCIÓN DE LA CORROSIVIDAD DE LOS CRUDOS DE OPORTUNIDAD

La corrosión a alta temperatura de los sistemas que conforman las unidades de refinación de crudos de oportunidad ha sido investigada desde la década de los años 50. Aunque se han obtenido progresos en esta temática, estos no han sido suficientes para lograr de forma efectiva la predicción y el control de la corrosividad generada por los ácidos nafténicos y compuestos sulfurados presentes en los crudos, motivo por el cual la industria petrolera sigue implementando herramientas empíricas como las experiencias en refinería con crudos que tengan propiedades similares, reglas de dedo simples de acidez (TAN) y curvas de McConomy [1-4].

En los últimos años, las investigaciones que se han desarrollado a escala piloto y laboratorio se han enfocado en la búsqueda de parámetros de operación críticos y metodologías de monitoreo, usualmente bajo la implementación de técnicas de corrosión como la gravimetría, cuyo fundamento es la pérdida de masa que experimenta el acero después de ser expuesto durante un tiempo prolongado a un medio corrosivo [5-7]. Aunque a través de esta técnica se ha obtenido información relevante respecto a los mecanismos de daño que se presentan durante el procesamiento de crudos de oportunidad, los resultados obtenidos no brindan información detallada de las cinéticas de corrosión, tales como las velocidades de reacción interfaciales e instantáneas, densidades de corriente de intercambio, resistencias a la transferencia de carga tanto de parte del crudo como del acero a corroer, entre otros, que podrían ayudar a obtener modelos más predictivos y proactivos para el control de los procesos corrosivos.

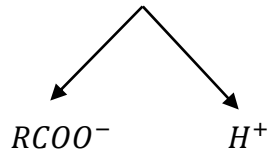
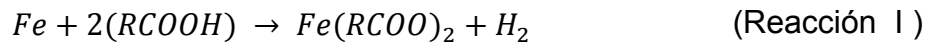
Teniendo en cuenta lo anterior, una nueva apuesta al estudio de estos mecanismos es la implementación de técnicas electroquímicas, cuya aplicación lleva inmersa un sin número de dificultades asociadas tanto a la alta resistividad que tienen los crudos de oportunidad y/o medios no acuosos que se usan para simular este tipo de ambientes como también a las altas temperaturas. Técnicas como: ruido electroquímico, espectroscopía de impedancia electroquímica, curvas de polarización potenciodinámicas y potencioestáticas constituyen el nuevo reto científico para obtener un conocimiento más detallado de las cinéticas de los mecanismos de corrosión en crudos pesados. [8-11]

B. CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS

Los ácidos nafténicos son un grupo de moléculas orgánicas con estructuras alifáticas y cicloalifáticas unidas a un grupo carboxilo (COOH): su fórmula química general es RCOOH donde R puede ser una cadena alifática sencilla o bien una o múltiples estructuras anilladas como ciclopentanos, ciclohexanos, etc. Este tipo de ácidos aunque representan menos del 3%wt del contenido total de un crudo han sido identificados como la principal especie corrosiva en crudos ácidos [12]. Cuando los crudos son procesados, las altas temperaturas y el tiempo de procesamiento entre otros factores operacionales influyen en la disminución de la acidez del crudo, disminución que se encuentra justificada por el consumo de estos ácidos en las reacciones de corrosión, procesos de descarboxilación térmica o bien pérdidas por evaporación [13].

Cuando los ácidos nafténicos entran en contacto con un acero, reaccionan con el Fe presente en el mismo para formar naftenátos de Fe: tal como lo describe la ecuación I, para dar lugar a la formación de naftenátos de hierro, los ácidos nafténicos en un fluido aprótico se descomponen en un ligando orgánico $RCOO^-$ y

H^+ . Cuando el ligando orgánico entra en contacto con el hierro del acero produce los naftenátos de hierro e hidrógeno [14]. Dichos naftenátos son solubles en el crudo y por ende no tienden a formar capas de pseudo-pasivación en la superficie del acero.

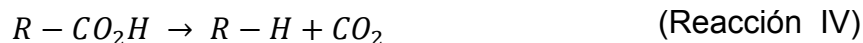


Si este mecanismo de corrosión ocurre en un ambiente en donde igualmente existen compuestos sulfurados como el sulfuro de Hidrógeno, dependiendo de las condiciones operacionales y de las concentraciones que se manejen de cada una de las sustancias reactantes, los productos sulfurados obtenidos del proceso de corrosión sulfídica (reacción II) pueden llegar a disolver los naftenátos de hierro, liberando de nuevo los ácidos nafténicos al crudo y produciendo más sulfuro de hierro que se depositará en la superficie del acero, tal como se detalla en la reacción III [15-17].



En adición al consumo de ácidos nafténicos en el proceso corrosivo, se encuentra el proceso de descarboxilación o descomposición térmica en donde los ácidos nafténicos, al ser expuestos a altas temperaturas, reaccionan para formar CO_2 tal como se detalla en la reacción IV [15, 18]. Este proceso normalmente tiene lugar en etapas de procesamiento de crudos que se encuentran a temperaturas tan altas como $400^\circ C$ como es el caso de las torres de destilación o bien a temperaturas

inferiores ($250^{\circ}\text{C} \leq T \leq 400^{\circ}\text{C}$) dependiendo de las propiedades químicas de los ácidos nafténicos [18, 19].



Los ácidos nafténicos comerciales marca Aldrich implementados en la presente investigación están constituidos por 46 moléculas alifáticas ($Z=0$) que contienen de 6 a 9 átomos de carbono y 9 monocíclicas ($Z=-2$) que contienen de 10 a 14 átomos de carbono, donde la mayoría de los alifáticos contienen 9-11 carbonos y representan el 72.44% del total de los ácidos identificados, tal como se detalla en la tabla 1.1 [20].

Tabla 1.1 Relación de intensidad en valores porcentuales (%) y cantidad de ácidos nafténicos, determinados por técnica GC/qMS (cromatografía de gases), modo de escaneo

Sigma Aldrich		
Número de Carbonos	Z=0	Z=-2
C6	0,09 (1)*	
C8	9,38 (3)	
C9	25,03 (8)	
C10	34,65 (14)	2,61 (5)
C11	12,76 (8)	1,79 (2)
C12	2,71 (3)	1,02 (1)
C14	7,20 (6)	1,36 (1)
C16	0,56 (1)	
C18	0,04 (1)	
C19	0,8 (1)	
Subtotal	93,22 (46)	6,78 (9)
Total	100 (55)	100 (104)

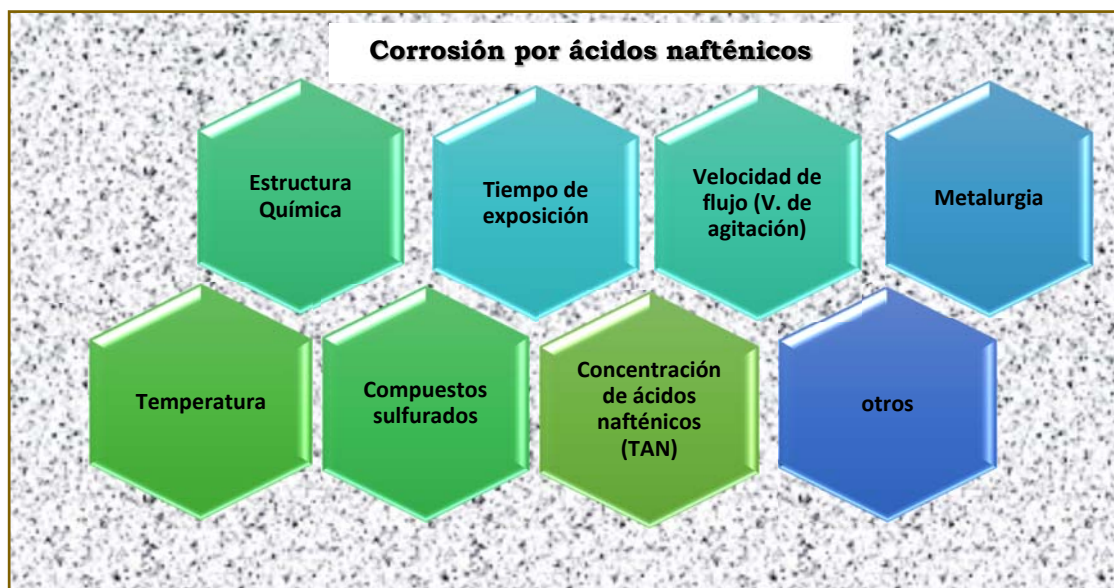
Nota: () % de área (número de picos de ácidos nafténicos con el mismo número de átomos de carbono).*

Fuente: Damasceno, F. et. al., 2013. [20]

C. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS

Muchos son los factores que influyen en el mecanismo de corrosión por ácidos nafténicos, algunos de ellos son propiamente operacionales (temperatura, tiempo de exposición, velocidad de flujo etc.) mientras otros son proporcionados directamente por el crudo (estructura química de los ácidos nafténicos, compuestos sulfurados etc.). La Figura 1.1 presenta los factores más influyentes en el proceso corrosivo, lo cuales se detallan a continuación.

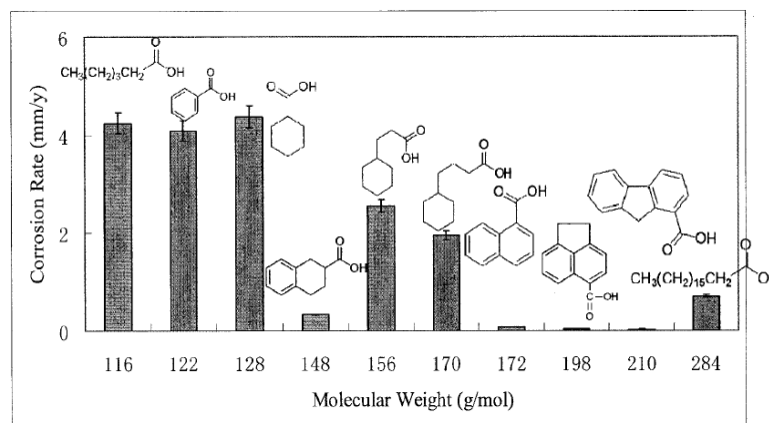
Figura 1.1 Factores que influyen en la corrosión por ácidos nafténicos



1.3.1 Estructura Química

En muchas ocasiones los crudos de oportunidad o crudos ácidos son erróneamente clasificados como crudos de alta corrosividad por la concentración de ácidos nafténicos (TAN) que manejan. Sin embargo, un alto nivel de acidez no necesariamente implica alta corrosividad, pues la agresividad del ataque corrosivo no solo se encuentra directamente relacionada con la concentración de los ácidos nafténicos en el crudo y los factores operacionales sino también a la estructura química y peso molecular de los compuestos [21, 22]. Para que un crudo sea altamente corrosivo, desde el punto de vista de su acidez, la mayor parte de los ácidos nafténicos que posee deben tener estructuras químicas de baja complejidad (cadenas alifáticas, estructuras monocíclicas, bicíclicas) además de bajos pesos moleculares, tal como se observa en la Figura 1.2, pues en la medida en que se hace más compleja la estructura es más difícil que puedan llegar a disociarse, activarse para generar corrosión y difundirse hacia la superficie del material [3, 23].

Figura 1.2 Velocidades de corrosión del acero al carbono para muestras líquidas de ácidos nafténicos con diferentes estructuras moleculares, expuestas a 300°C, TAN=5.0 mg KOH/g.



Fuente: Nana Li, 2009 [3].

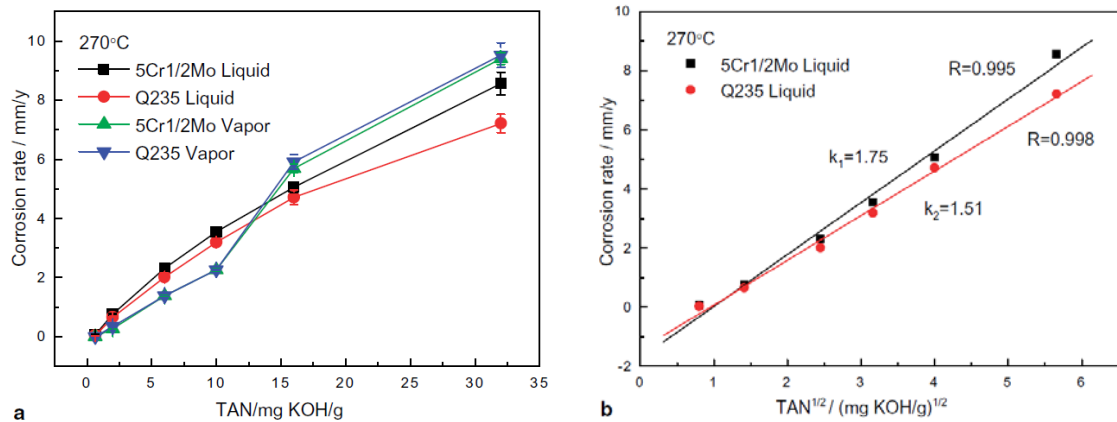
Teniendo en cuenta lo anterior, se ha planteado una clasificación de los ácidos nafténicos, en dos grupos según su peso molecular [21]:

- Ácidos nafténicos tipo A (o α). Tienen pesos moleculares en el rango de 125 a 425 au, con puntos de ebullición por encima de 385°C. La reacción de estos ácidos con el metal generan naftenátos de hierro de alta solubilidad y por lo tanto no producen películas protectoras sobre la superficie del acero. Normalmente se consideran altamente corrosivos.
- Ácidos nafténicos tipo B (o β). Tienen pesos moleculares en el rango de 325 a 900 au, con puntos de ebullición cercanos a 357°C. La reacción de estos ácidos con el metal podrían generar películas protectoras en la superficie del acero. Este tipo de ácidos no se consideran tan agresivos como los ácidos tipo A.

1.3.2 Concentración de los ácidos nafténicos

La corrosión por ácidos nafténicos usualmente se evidencia en crudos que poseen una concentración de ácidos nafténicos igual o superior a TAN=1.5 mgKOH/g, sin embargo, crudos con concentraciones de ácidos de TAN= 0.5 mgKOH/g han reportado corrosión nafténica, corrosión que es posible porque el contenido de azufre de los crudos es menor a 0.5% [24]. A concentraciones de ácidos bajas (≤ 1.0 mgKOH/g) existe linealidad entre la velocidad de corrosión y la concentración de los ácidos [13]. En la medida en que se incrementa la concentración de los ácidos la linealidad se pierde y la concentración se relaciona con la velocidad de corrosión mediante expresiones logarítmicas y a través de raíces cuadradas, tal como lo han citado y reportado Qu et. al., ver Figura 1.3 [25].

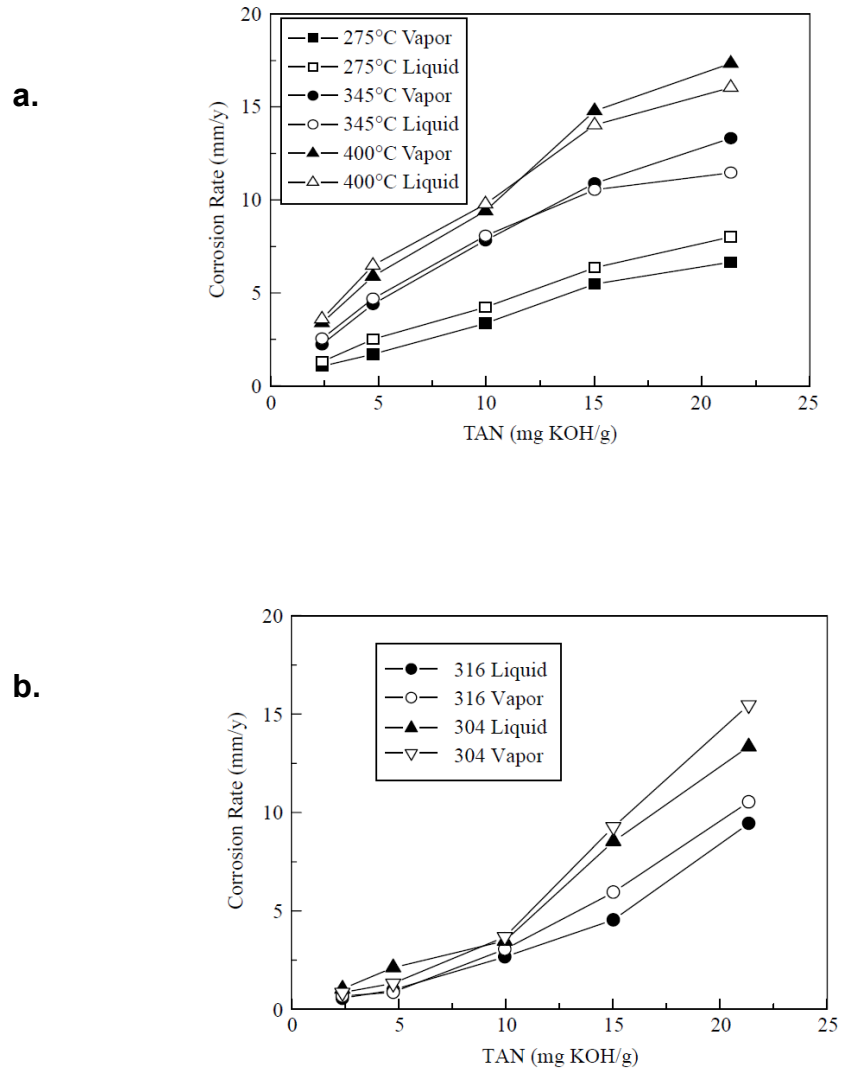
Figura 1.3 Influencia de la concentración de ácidos nafténicos (TAN) para fases líquida y vapor en un acero 5Cr1/2Mo y Q235. b.) Relación entre la concentración de ácidos nafténicos y la velocidad de corrosión.



Fuente: Qu et. al., 2006. [25]

Adicionalmente, la concentración de los ácidos y por ende la velocidad de corrosión mantienen una relación con la fase en la cual se lleve a cabo el proceso de corrosión nafténica: según las experiencias de laboratorio, la velocidad de corrosión por ácidos nafténicos que experimenta el acero en fase líquida es mucho mayor que la encontrada en fase vapor, aún bajo la misma concentración de ácidos. Dicha tendencia normalmente se mantiene hasta concentraciones de ácidos nafténicos entre 10-15 mgKOH/g. A niveles de concentración superiores la velocidad de corrosión es mayor en fase vapor que en fase líquida, sin embargo, el cambio en la magnitud de la velocidad de corrosión entre una fase y otra está relacionada igualmente con el tipo de acero y la temperatura de operación, tal como se observa en la Figura 1.3-a y 1.4 para algunas experiencias de laboratorio [25, 26].

Figura 1.4 Influencia de la concentración de ácidos nafténicos (TAN) para fases líquida y vapor en diferentes materiales: a.) acero al carbono. b.) acero inoxidable.



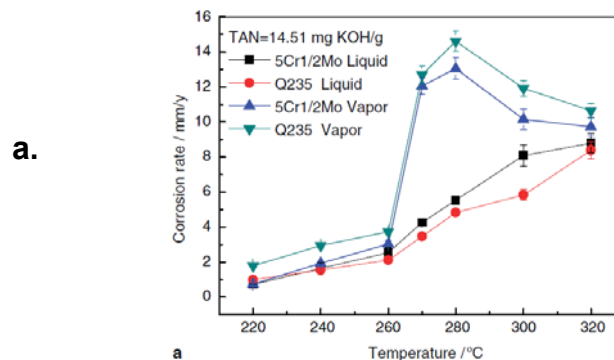
Fuente: Yu, J, 2008 [26].

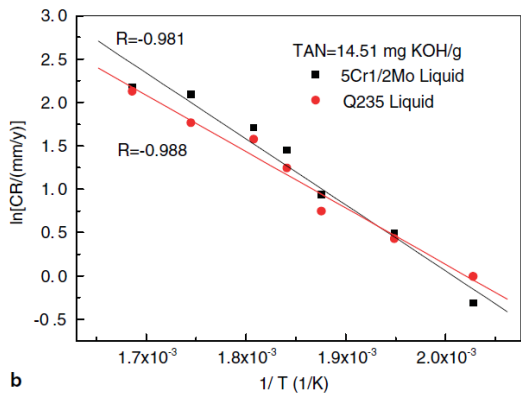
1.3.3 Temperatura

La corrosión nafténica ocurre principalmente en las áreas de las unidades de refinación de crudos que operan a temperaturas entre 200°C-400°C (430°F-750°F), donde el inicio del proceso corrosivo se presenta entre 200-220°C, alcanzando un máximo de velocidad de corrosión cerca de los 370°C [13]. A temperaturas superiores a 400°C (750°F) normalmente no se encuentra corrosión nafténica en la superficie del material probablemente por la formación de coque [27], sin embargo, algunos autores reportan que en refinerías es posible encontrar este tipo de corrosión entre 400-430°C como también a temperaturas inferiores a 200°C [8, 28], de lo cual se puede concluir que la corrosión nafténica se presentará en un sistema determinado dependiendo de las condiciones operacionales y de la estructura química de los ácidos nafténicos involucrados en el proceso corrosivo.

Tal como se observa en la Figura 1.5-a al aumentar la temperatura se incrementa la velocidad de corrosión. Esto se debe a que con la temperatura se incrementa la disociación de los ácidos nafténicos en iones $RCOO^-$ y H^+ acelerando las reacciones electroquímicas de corrosión [8]. Además del consumo de ácidos en dichas reacciones, el nivel de acidez de crudo se disminuye por la vaporización de los ácidos que se hace más fuerte con el incremento de la temperatura [13, 26].

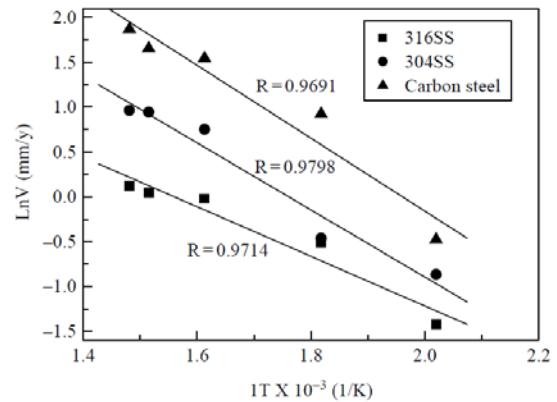
Figura 1.5 Cinética de corrosión de un acero en función de la temperatura. a-b.) Resultados reportados por Qu et. al.. c.) Resultados reportados por Yu et. al.





b

b.



c.

Fuente: Qu et. al. [25]. & Yu et. al. [26].

La cinética de corrosión de un acero en función de la temperatura puede ser representada por una ecuación tipo Arrhenius, ver Figura 1.5-b-c. El rango de temperaturas en la que esta relación es válida es entre 210°C y 400°C [13, 25, 26], tal como inicialmente fue reportado por Gutzeit¹, quien adicionalmente sugirió que la velocidad de corrosión de un acero se triplica con cada incremento de 55°C en la temperatura y que el proceso es controlado por un mecanismo de quimisorción, teoría que fue confirmada por Yu, J. et al y Qu, D.R. et. al. [25, 26] y refutada por Slavcheva et. al [13], quien sugiere que la composición del crudo es el factor más influyente en la energía de activación y que por ende es quien controla la cinética de corrosión: un incremento en el número de grupos $-(CH_2)_n$ con $n > 3$ incrementa la velocidad de corrosión, explicación que es completamente consistente para aceros 1018 y parcialmente para aceros 5Cr-0.5Mo.

Un factor importante al modelar la cinética de corrosión a través de una ecuación tipo Arrhenius es la energía de activación. Entre mayor sea la concentración de

¹ Gutzeit, J. Naphthenic Acid Corrosion in Oil Refineries, 1977, Citado por SLAVCHEVA, E., TURNBULL, A., SHONE, B. Factors Controlling Naphthenic Acid Corrosion. CORROSION/98. NACE INTERNATIONAL.

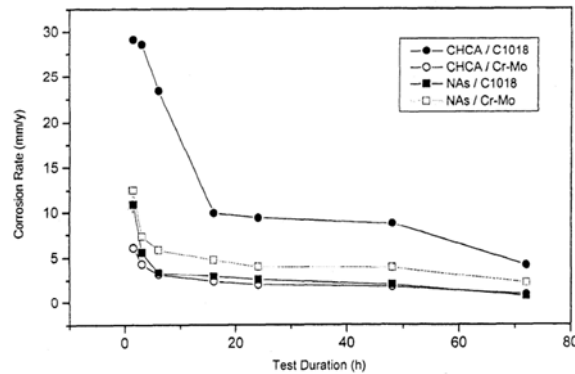
elementos aleantes como el Cr, Mo, Ni, Mn en un acero menor será la energía de activación, lo que indica que con el incremento de la temperatura el aumento de la velocidad de corrosión no será tan significativo como el que evidenciará un acero al carbono, tal como fue reportado por Yu et. al. (ver Figura 1.5-c) [26]. Sin embargo, aceros como el 5Cr-0.5Mo presentan un comportamiento dual: bajo cierto rango de temperaturas ($\leq 260^{\circ}\text{C}$) suelen reportar velocidades de corrosión más bajas que las obtenidas para aceros que no contienen Cr, Mo o Ni como es el caso del acero Q235, por lo cual evidencian una energía de activación más baja, pero al aumentar la temperatura ($>260^{\circ}\text{C}$) la energía de activación aumenta, llegando a ser superior a la de aceros con menor resistencia a la corrosión, ver Figura 1.5-b [25].

1.3.4 Tiempo de exposición

En consideración al tiempo de exposición, la corrosión por ácidos nafténicos normalmente se muestra activa durante las primeras horas de exposición, tal como se observa en la Figura 1.6. En la medida en que el tiempo se incrementa la corrosión que experimenta el acero tiende a disminuirse, hasta llegar a estabilizarse alrededor de un valor de corrosión determinado [13, 25, 26]. Esto se debe a que con el tiempo la acidez del crudo o bien del ambiente simulado decae significativamente a causa de:

- Disociación de los ácidos nafténicos en iones RCOO^- y H^+ para ser consumidos en las reacciones de corrosión durante las primeras horas de reacción.
- Descomposición térmica de los ácidos.
- Pérdidas de los ácidos por evaporación.

Figura 1.6 Influencia del tiempo en la corrosión por ácidos nafténicos de un acero al carbono 1018 y un acero 5Cr-0.5Mo, expuestos a un ambiente simulado: aceite mineral +0.25 mol/l de ácidos nafténicos comerciales o bien CHCA (ciclohexano).



Fuente: Slavcheva et. al., 1998. [13]

Adicionalmente, la velocidad de corrosión que reporta el acero a un tiempo determinado está relacionada directamente con su composición. Así, si se trata de aceros aleados con elementos como Mo, Cr, Ni y Mn que otorgan mayor resistencia a la corrosión, las velocidades de corrosión que reportará el sistema serán menores que las evidenciadas en aceros al carbono [21, 29].

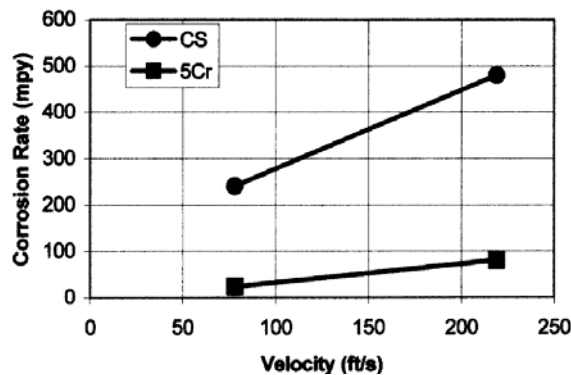
1.3.5 Velocidad de flujo

Estudiar el efecto de la velocidad de flujo en la corrosión por ácidos nafténicos carece de poder predictivo y en algunas ocasiones obtener conclusiones objetivas al respecto resulta ser una tarea complicada a escala laboratorio, pues bajo la implementación de un autoclave dinámico es muy difícil obtener fenómenos de flujo comparables con los que se presentan en las unidades de refinación [30]. Tal como lo ha reportado Tebbal et. al., la velocidad de flujo en sí misma no es el parámetro apropiado para comparar la corrosión de un acero bajo diferentes condiciones flujo dinámicas. Dicho parámetro debe ser reemplazado por parámetros de flujo de

fluidos tales como esfuerzos de corte y número de Reynold's que al estar relacionados directamente con las propiedades del fluido y la geometría del reactor permitirían obtener una mejor predicción de la velocidad de flujo [2, 30].

Por su parte, las experiencias en refinería revelan que la velocidad de flujo es directamente proporcional al grado de vaporización del crudo y que un incremento de la velocidad de flujo aumenta el ataque corrosivo de los ácidos nafténicos, tal como fue reportado por Tebbal et. al. (ver Figura 1.7) [31].

Figura 1.7 Efecto de la velocidad de flujo en líneas de transferencia a 622°F, 1.5%S-TAN 1.5 mgKOH/g. Reportado por: Tebbal, S., 1999 como parte de la investigación desarrollada por J.L. Hau et al., 1996.



Fuente: Tebbal, S., 1999 [31]

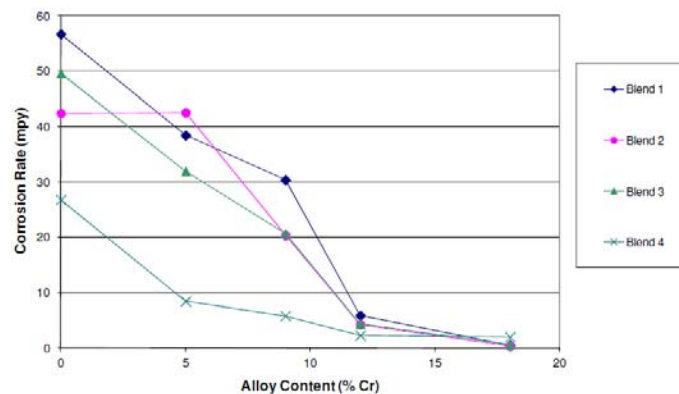
El régimen de flujo y el grado de vaporización tienen un efecto significativo en el proceso de corrosión nafténica, en especial en los hornos atmosféricos. Generalmente, entre mayor es el contenido de ácido, más sensible es el fenómeno corrosivo a la velocidad de flujo; de hecho, en algunas ocasiones es posible obtener velocidades de corrosión muy altas, aun a bajos niveles de ácidos nafténicos (por

ejemplo, TAN= 0,3) y bajos contenidos de azufre combinados con altos efectos de temperatura y velocidad [27].

1.3.6 Metalurgia: efecto de la composición del acero y de la adición de elementos aleantes (Cr, Mo)

Además de los factores anteriormente analizados, la composición del acero se considera un factor determinante para contrarrestar el ataque corrosivo que podrían generar los ácidos nafténicos, pues dependiendo del porcentaje de elementos como el cromo, el molibdeno, el níquel entre otros, se puede mejorar la resistencia a la corrosión nafténica.

Figura 1.8 Velocidades de corrosión para aceros con diferente contenido de Cromo. La composición de las mezclas analizadas o “Blend” se detalla en la tabla adjunta



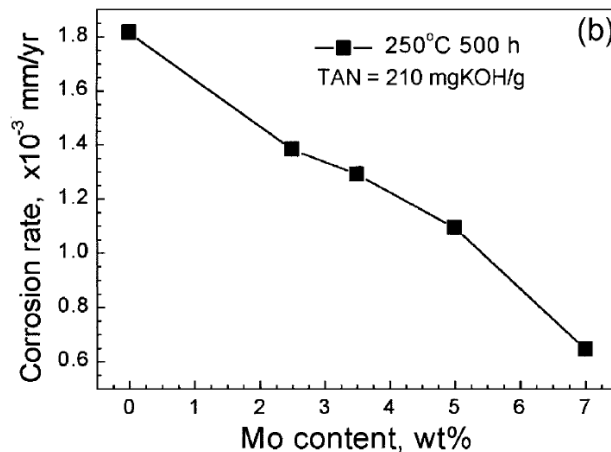
Results of negative ion fast-atom bombardment mass spectrometry (FAB-MS).

Acid Name	MW Range	MW _n	Straight -Chain	Mono-cyclics	Di-cyclics	Tri-cyclics	Tetra-cyclics	Penta-cyclics	Other
Blend 1	110-365	221	29.46%	37.15%	23.25%	4.86%	2.39%	1.69%	1.20%
Blend 2	120-400	266	58.42%	21.34%	11.24%	2.76%	1.01%	0.50%	4.73%
Blend 3	134-406	272	67.29%	15.21%	7.24%	3.35%	1.17%	0.90%	4.85%
Blend 4	120-345	222	14.43%	42.35%	33.63%	5.82%	2.26%	1.05%	0.46%

Fuente: Chambers B. et al. [21]

Los aceros usados normalmente en la industria petrolera tienen una concentración de cromo que oscila entre 0.0%-20.0%. Independientemente del tipo de ácidos nafténicos al que sea expuesto el acero, cuando éste contiene más de un 12.0%Cr la velocidad de corrosión que experimenta el acero es casi nula, tal como fue reportado por Chambers et. al., y como se presenta en la figura 1.8 [21]. Por su parte, el Molibdeno aleado a concentraciones mucho más bajas que el Cromo también genera efectos favorables en la resistencia a la corrosión nafténica, ver Figura 1.9. [29]

Figura 1.9 Relación entre la velocidad de corrosión de un acero al carbono y el contenido de Mo.

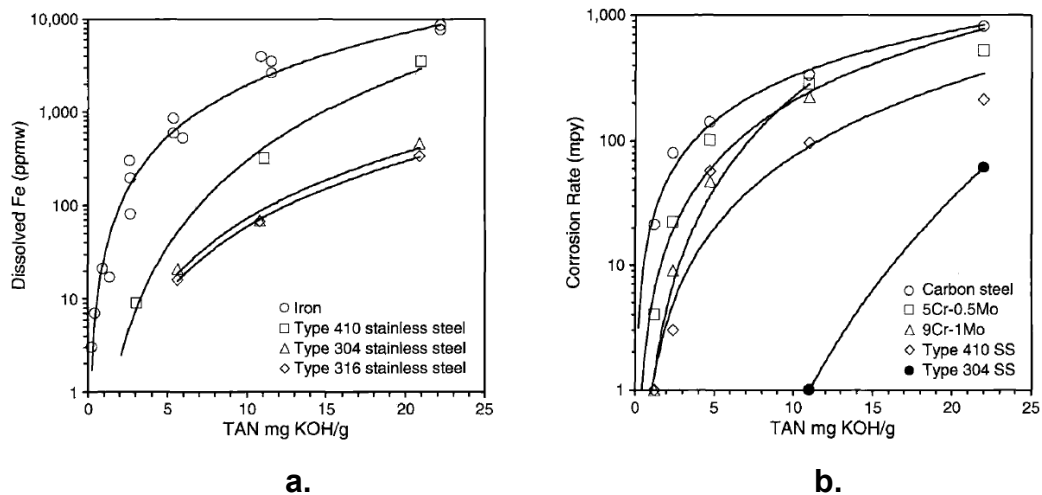


Fuente: Wu et. al., 2004 [29]

Esto se debe a que la presencia de los aleantes (Cr, Mo, Ni, Mn) no solo aumenta la resistencia a la fluencia y la dureza del acero sino que también limita la disolución de Fe que pueden generar los ácidos nafténicos a una concentración determinada: teniendo en cuenta que los aleantes Cr, Mo, Mn, y Ni y sus respectivos iones Cr^{3+} , Mo^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} tienen una menor afinidad con el ligando orgánico $RCOO^{-}$

para formar naftenatos, la adición de estos elementos al acero disminuye los sitios activos ricos en hierro, retardando la unión entre los iones de Fe^{2+} y el ligando orgánico [14, 29]. Así, en la medida en que un acero posee mayor contenido de Cr, Mo, Ni, etc. la cantidad de hierro que puede ser disuelta por los ácidos nafténicos será mucho menor y por ende el acero reflejará una menor velocidad de corrosión, tal como se observa en la Figura 1.10 [4, 32-34]. Adicionalmente, la alta resistencia a la corrosión de aceros aleados con Cr y Mo se atribuye a la rápida formación de una delgada, estable y protectora película pasiva constituida por diferentes tipos de óxidos de Cr, Mo y Fe principalmente, la cual juega un papel importante en la determinación del tiempo de vida de las tuberías y los equipos fabricados con este tipo de materiales, pues las películas con este tipo de composición ofrecen una alta resistencia a la corrosión por picadura [35].

Figura 1.10 Casos de corrosión nafténica para diferentes aceros. a.) ppmw de Fe disuelto a diferentes concentraciones de ácidos nafténicos evaluado tanto en Fe puro como en aleaciones. b.) Velocidades de corrosión para diferentes aceros expuestos a corrosión nafténica.



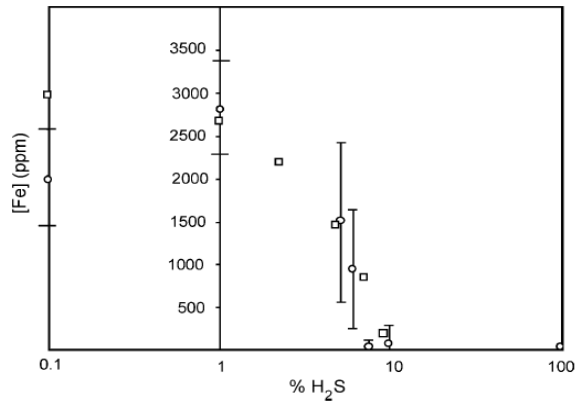
Fuente: Hau, J., 2009. [4]

Teniendo en cuenta lo anterior, aceros al carbono, aleaciones de 5Cr, 9Cr, 12Cr, 410SS, 316SS, entre otras son usadas normalmente en las unidades de refinación (torres de destilación, hornos atmosféricos, calentadores, intercambiadores de calor y líneas de transferencia), donde su aplicación depende de las condiciones operacionales y de las propiedades fisicoquímicas del fluido a procesar [27].

1.3.7 Compuestos sulfurados

En forma general, cuando un crudo posee ácidos nafténicos y compuestos sulfurados y se procesa a condiciones en las cuales ambos mecanismos pueden atacar agresivamente el acero es muy difícil diferenciar entre corrosión nafténica y corrosión sulfídica. Para que la corrosión sulfídica tenga lugar se requiere cierto nivel de concentración de compuestos sulfurados, como el sulfuro de hidrógeno (H_2S), que provoquen el desprendimiento del Fe de la superficie del metal, tal como se observa en la Figura 1.11: a 100% H_2S se presenta Fe disuelto, sin embargo, cuando se manejan concentraciones $\leq 6.0\%$ se empiezan a obtener cantidades apreciables (>1000 ppm) [36]. Como producto de esta reacción se obtienen sulfuros de hierro que forman capas de pseudo-pasivación, cuya estructura cristalina (o amorfa) depende de las condiciones operacionales [37]. Un listado de los sulfuros de hierro posibles se detalla en la tabla 1.2 [38].

Figura 1.11 Resultados de prueba de Fe disuelto (FeNCOR) para RCOOH= 0.14 M en presencia de diferentes concentraciones de H₂S.



Fuente: Yépez O., 2005. [36]

Tabla 1.2 Tipos de sulfuro de hierro que se pueden formar como producto de la corrosión sulfídica.

Tipo de Compuesto	Fórmula	Estructura
Amorfa	FeS	No cristalina
Cúbica	FeS	Tipo esfarelita
Troilita	FeS	Tipo nicolita distorsionada
Mackinawita	FeS	Material de capas de 2D
Pirrotita	FeS _{1+x} (o Fe _{1-x} S)	Tipo nicolita distorsionada
Smithita	Fe ₃ S ₄	Tipo nicolita distorsionada
Greigita	Fe ₃ S ₄	Tioespinel (tipo magnetita)
Sulfuro Férrico	Fe ₂ S ₃	Tioespinel con laguna de cationes
Pirita	FeS ₂	Derivado de sal gema
Marcasita	FeS ₂	isoestructural con CaCl ₂

Fuente: Nesic, s. et. al., 2012 [38]

Elementos aleantes como el Cromo, el Molibdeno, el Níquel, etc., forman igualmente sulfuros (sulfuros de Cr, Mo, Ni, respectivamente) cuya estabilidad es mucho mayor que la que posee el sulfuro de hierro, hecho que mejora la resistencia de las capas de pseudo-pasivación formadas en la superficie del material y por ende mantendrá al acero protegido de nuevos ataques nafténicos [25, 39]. En adición, la estabilidad e integridad de dichas capas se ve afectada por diferentes factores operacionales tales como la temperatura, el tiempo, la velocidad de flujo y la concentración de los ácidos nafténicos [40].

En el caso de la temperatura, el craqueo térmico debilita la adherencia de la capa a la superficie del material y dependiendo de la temperatura de trabajo podría llevar al desprendimiento total de la capa, exponiendo la superficie al ataque por ácidos nafténicos nuevamente. Por su parte, cuando el tiempo de exposición del acero es relativamente corto (inferior a 24 h) y las condiciones de operación generales no son tan agresivas (altas temperaturas, altas concentraciones de compuestos sulfurados) se obtienen compuestos completamente amorfos como producto de la corrosión sulfídica. Adicionalmente, dependiendo de la concentración de los ácidos nafténicos, existirá un control unilateral del proceso corrosivo general que experimenta el acero (bien sea control sulfídico o nafténico) o en su defecto ambos mecanismos de corrosión contribuirán de forma sinérgica al aumento de la velocidad de corrosión [25, 34, 41, 42].

Finalmente, bajo condiciones severas de flujo y presencia de compuestos sulfurados las capas protectoras de (FeS) sulfuro de hierro pueden ser físicamente removidas por los esfuerzos de corte generados, exponiendo de nuevo la superficie del metal al ataque nafténico. Adicionalmente, en la medida en que un crudo contenga altas concentraciones de ácidos nafténicos y de compuestos sulfurados, el grado de vaporización será menor y en consecuencia las capas pseudo-pasivas serán más sensibles al efecto de la velocidad [2, 30, 32, 43].

2. PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

La amplia demanda de recursos petroleros no solo a nivel nacional sino también a nivel mundial ha aumentado la necesidad de explotación de crudos. Sin embargo, la disponibilidad de crudos convencionales ha disminuido en los últimos años, por lo cual la industria petrolera ha empezado a explorar nuevas alternativas orientadas hacia aquellos crudos que al ser llamados “crudos de oportunidad” significan un alto riesgo para la producción y refinación.

Los crudos de oportunidad son aquellos que se encuentran devaluados a nivel comercial con respecto a un crudo de referencia por su alta viscosidad, alto contenido de ácidos nafténicos, azufre, sales inorgánicas y/o metales pesados, que al ser procesados en las unidades de refinación generan mecanismos de corrosión que comprometen no sólo la integridad de los equipos sino también la integridad y seguridad de las personas involucradas en su procesamiento.

Teniendo en cuenta sus bajos costos a nivel comercial, estos crudos se convierten en un incentivo económico para las refinerías, sin embargo, su procesamiento ha incrementado el nivel de alimentaciones desconocidas y de baja calidad que atacan fuertemente los equipos y tuberías que conforman las unidades de refinación a través de mecanismos corrosivos cuyo comportamiento aún no es fácil de predecir: la frecuente variación de las propiedades de los crudos de oportunidad procesados adicionado a la singularidad en las condiciones de proceso y materiales de construcción incrementa el problema de correlacionar la corrosión de una unidad a un cierto tipo de crudo. [31]

El conocimiento y adecuado control de los mecanismos corrosivos asociados a este tipo de crudos podría generar ventajas económicas para el país, teniendo en cuenta

la devaluación comercial que manejan y la disponibilidad de estos recursos a nivel nacional principalmente en las Cuencas del Magdalena Medio y los Llanos Orientales.

Los crudos de oportunidad están constituidos por diferentes compuestos que podrían generar corrosión, no obstante, los mecanismos corrosivos más importantes a alta temperatura, teniendo en cuenta el impacto que generan son los mecanismos de corrosión por ácidos nafténicos y H₂S y no existe una delimitación real entre cada uno de los mecanismos, pues ambos son interdependientes e importantes en materia de corrosividad de crudos a alta temperatura [3, 31]. Estos mecanismos son altamente agresivos en las secciones de las unidades de crudo que operan a temperaturas entre 250°C-400°C tales como: hornos atmosféricos, las líneas de transferencia entre los hornos de calentamiento y las unidades de destilación atmosférica y de vacío, líneas y equipos en contacto con Gasóleos liviano y pesado, y con kerosene caliente [27].

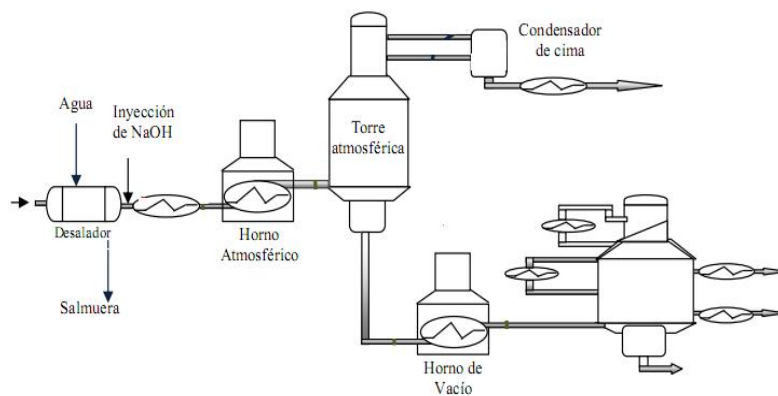
La corrosión en unidades de refinación incrementa el riesgo de paradas no programadas por daños en los equipos de proceso. Desde el punto de vista económico, la ruptura por corrosión interna (mecanismo de corrosión sulfídica y corrosión nafténica) o por termofluencia de corto tiempo de un tubo de la sección de convección o de radiación de un Horno atmosférico según herramientas de análisis de riesgo de Ecopetrol, puede generar una parada no programada de planta por 271 horas, equivalente a una pérdida de producción por 2,5 millones de dólares².

Los hornos atmosféricos hacen parte del tren de precalentamiento de las unidades de destilación, por lo cual son uno de los primeros sistemas en los que se realiza tratamiento térmico al crudo, iniciándose la descomposición de los ácidos nafténicos y los compuestos sulfurados, promoviendo el ataque corrosivo y la

² Citado por Ecopetrol S.A en Convenio 672-2011: *MODELADO DE LOS MECANISMOS DE DAÑO QUE SE PRESENTAN DURANTE EL PROCESAMIENTO DE CRUDOS DE OPORTUNIDAD.*

competencia entre los dos mecanismos. Estos mecanismos de corrosión se ven igualmente promovidos por las altas condiciones de flujo y grado de vaporización que manejan las unidades, pues operan a temperaturas entre 40°C-150°C por encima de la temperatura del crudo.

Figura 2.1 Diagrama de Unidad de destilación de crudos



Fuente: ICP. Tecnología de Materiales. Fenómenos de corrosión en unidades de crudo. Volumen III. Corrosión por ácidos nafténicos.

De acuerdo a lo anterior, la dinámica de estudio de este sistema es bastante compleja, sin embargo, el control, la cuantificación y cualificación de los impactos corrosivos generados por la presencia de H_2S y ácidos nafténicos son muy importantes para minimizar el daño que estos compuestos podrían generar a los sistemas subsecuentes que componen la unidad de destilación, (ver Figura 2.1) y al mismo tiempo para poder definir condiciones operacionales que le permitan a la industria petrolera colombiana procesar de forma segura este tipo de crudos. Para lograrlo, es necesario comprender el comportamiento sinérgico de estos dos mecanismos corrosivos.

En la presente investigación se simularon en un autoclave dinámico las condiciones a las cuales se encuentra expuesto el acero ASTM A335 P5 en los tubos de los hornos atmosféricos de las unidades de destilación para estudiar la dinámica del mecanismo de corrosión nafténica en sinergia con la corrosión sulfídica, esta última simulada con dimetil-disulfuro. Con la implementación de técnicas electroquímicas se obtuvo información relevante sobre la cinética de estos mecanismos de corrosión que fueron finalmente estructuradas en un modelo empírico que permite predecir la velocidad de corrosión en función de la concentración de los agentes corrosivos. La hipótesis y los objetivos programados para desarrollar la presente investigación fueron:

2.1 HIPÓTESIS

Es posible modelar la corrosión por ácidos nafténicos en sinergia con la corrosión sulfídica sobre un acero ASTM A335 P5 simulando condiciones de altas temperaturas y régimen de flujo.

2.2 OBJETIVO GENERAL

Desarrollar un modelo empírico que permita comprender la sinergia entre los procesos de corrosión sulfídica y nafténica que se presenta durante el tratamiento de crudos de oportunidad expuesto a condiciones de flujo y altas temperaturas.

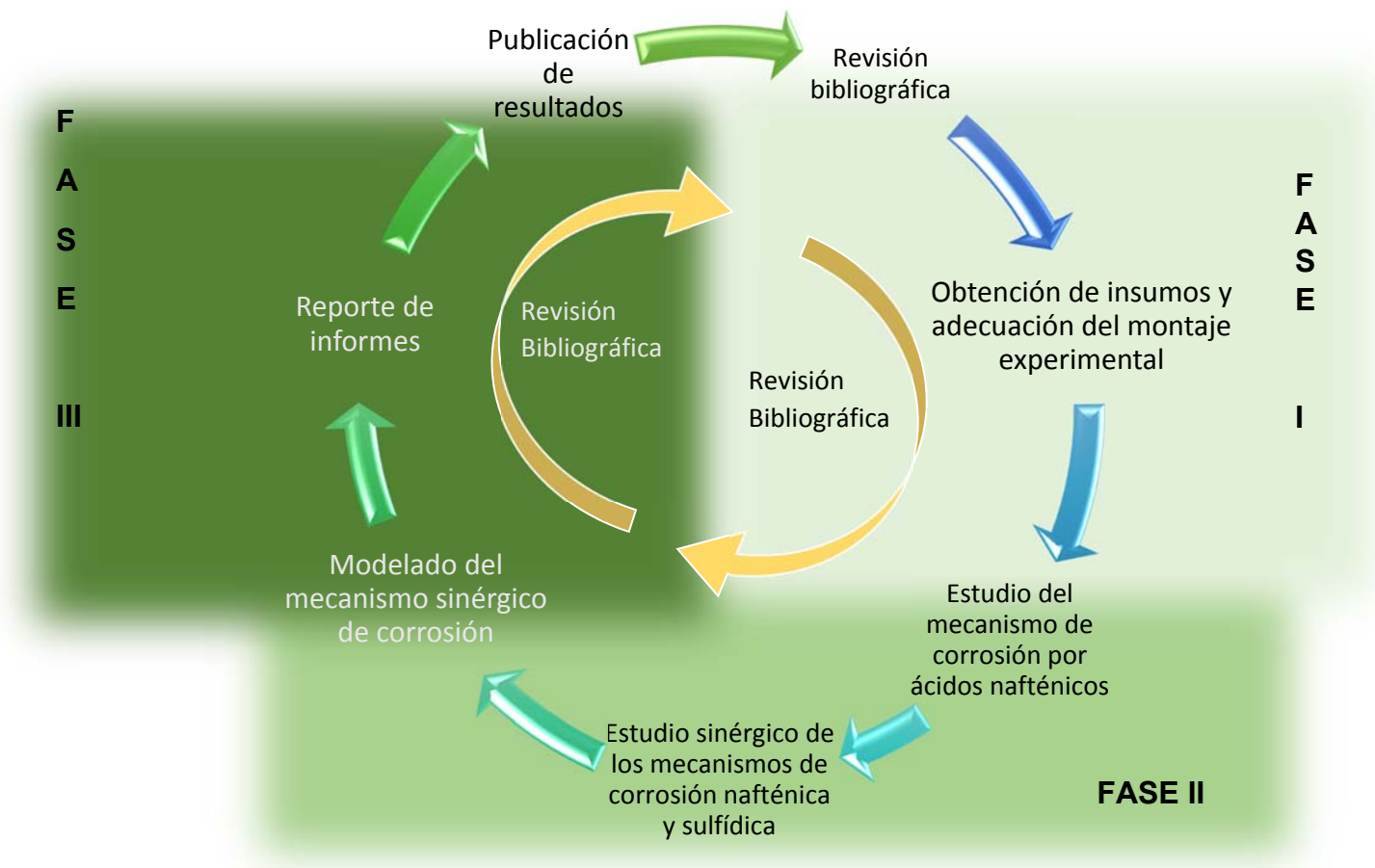
2.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. Evaluar la influencia de la temperatura, la concentración y la velocidad de agitación en el mecanismo de corrosión por ácidos nafténicos en un acero ASTM A335 (P5).

- II. Desarrollar modelos empíricos de los mecanismos de corrosión nafténica y sulfídica a partir de la influencia de las variables estudiadas en cada proceso corrosivo.

3. METODOLOGÍA

Figura 3.1 Metodología implementada en la investigación



3.1 FASE I: AJUSTES TÉCNICOS INICIALES

Tal como lo especifica la Figura 3.1, el proceso de investigación inició con una revisión bibliográfica para identificar los estudios que se han realizado en el área de corrosión nafténica en sinergia con la corrosión sulfídica. Con esta revisión se identificaron las variables que afectan los procesos de corrosión, materiales (aceros), condiciones simuladas, tipos de análisis de corrosión, etc. Posteriormente se obtuvieron los insumos requeridos para desarrollar el estudio: se trabajó con una mezcla comercial de ácidos nafténicos, marca Aldrich y se decidió no simular el ambiente Nafténico-Sulfídico con sulfuro de Hidrógeno (H_2S), esto último debido a que el Grupo de Investigaciones en Corrosión, GIC no cuenta con una infraestructura para manejar de forma segura la inyección gaseosa de reactivos con tan alto nivel de toxicidad y la disposición de los productos de reacción luego de realizar la experimentación. Por tal motivo, para simular el ambiente sulfurado se trabajó con dimetil disulfuro (DDS), que por sus propiedades fisicoquímicas implica menor riesgo de manipulación.

La celda electroquímica requerida para evaluar el sistema se adecuó en un autoclave dinámico Parr acoplado a un potencióstato Gamry Reference 3000 que funciona en serie con una computadora. Las condiciones a las cuales se realizaron las mediciones y la configuración de la celda electroquímica implementada son detalladas en las sesiones siguientes.

3.2 FASE II: ESTUDIO DEL MECANISMO DE CORROSIÓN NAFTÉNICA Y SU SINERGIA CON EL MECANISMO DE CORROSIÓN SULFÍDICA

El mecanismo de corrosión nafténica y su sinergia con la corrosión sulfídica fueron estudiados en un acero ASTM A335 (P5), material con el que se fabrican los tubos de los hornos atmosféricos de las unidades de destilación de la refinería de Barrancabermeja, Ecopetrol S.A, cuya composición se detalla en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Composición del acero ASTM A335 (P5) obtenida por Espectrometría de emisión óptica.

COMPOSICIÓN DEL ACERO ASTM A335 P5	
Elemento	% Wt
Cr	4.057
Mo	0.449
Mn	0.480
Si	0.236
C	0.099
P	0.041
Ni	0.107
Cu	0.175
Fe	94.170
Ti	0.006
Co	0.016
Al	<0.005
Si	<0.010
Densidad (g/cm ³)	5.350
Peso Equivalente	27.440

Las muestras de acero utilizadas en este estudio fueron completamente sumergidas en una solución que se ha denominado “crudo simulado”, donde el solvente era aceite mineral USP (aceite mineral de grado farmacéutico y alimenticio) y los solutos fueron los ácidos nafténicos y el dimetil disulfuro,

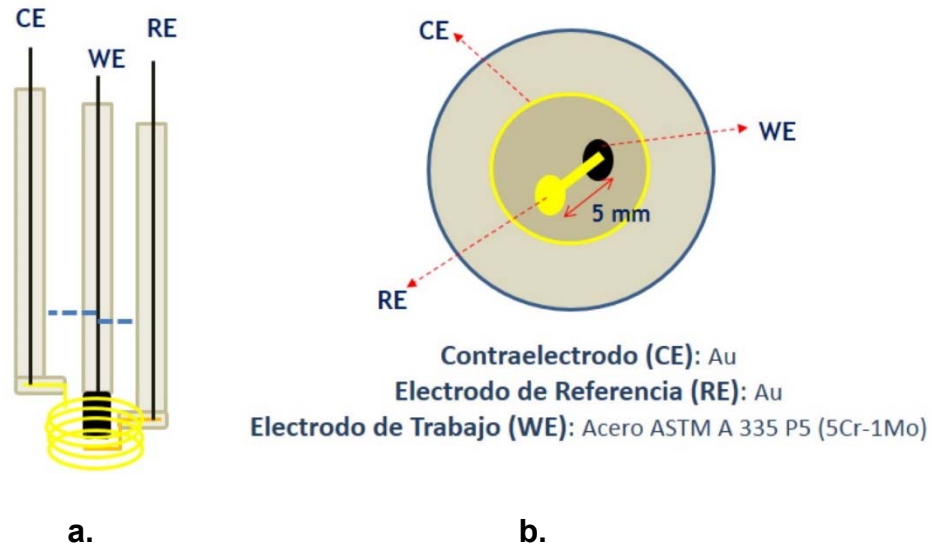
respectivamente. El uso de un “crudo simulado” en lugar de un crudo pesado colombiano fue necesario con el fin de poder aislar los mecanismos de corrosión nafténica y sulfídica de otros mecanismos corrosivos que tienen lugar a las mismas condiciones y que eventualmente podrían afectar significativamente las respuestas corrosivas de interés.

Con la experimentación realizada se analizó el efecto de la temperatura, la velocidad de agitación y la concentración tanto de ácidos nafténicos como de dimetil disulfuro sobre la velocidad de corrosión del acero ASTM A335 P5. Inicialmente el estudio de estas variables comprendía condiciones de alto grado de vaporización y régimen de flujo turbulento, sin embargo, teniendo en cuenta las diferentes limitaciones experimentales a las que estuvo sometido el montaje electroquímico, dichas condiciones no se lograron y se realizó todo el estudio a condiciones en las cuales se consideraba estable y seguro para mantener el montaje electroquímico.

3.2.1 Medidas Electroquímicas

Los ensayos se realizaron en una celda electroquímica de tres electrodos: el electrodo de referencia y el contraelectrodo fueron alambres de oro de alta pureza con una relación de área de 1:5 respectivamente. Tal como se muestra en la Figura 3.2, el electrodo de referencia se ubicó a 5 mm de distancia del electrodo de trabajo y lo bordeaba hasta su parte inferior mientras el contraelectrodo se encontraba alrededor de los mismos en forma de espiral. El electrodo de trabajo fue una probeta cilíndrica de 0.7 cm² de área total expuesta del acero ASTM A335 P5. Dichos muestras se prepararon a pulido 600 con lijas SiC y fueron sometidas a baño ultrasónico por 15 minutos con acetona.

Figura 3.2 Posición de los electrodos en la celda electroquímica configurada en el autoclave dinámico. (a) vista lateral (b) vista inferior.



Para poder realizar las conexiones entre la celda y el potenciostato Gamry 3000 los electrodos tenían extensiones en acero AISI-SAE 316L, como era el caso del contraelectrodo y electrodo de referencia, y en aleación Hastelloy para el caso del electrodo de trabajo, ver figura 3.2a. Para evitar distorsiones en las mediciones, dichas áreas fueron recubiertas con teflón sólido (*politetrafluoroetileno- PTFE*). De esta manera, los únicos elementos que se encontraban en contacto directo con la solución de estudio eran los electrodos de la celda.

Antes de iniciar las pruebas electroquímicas el sistema se sometía a tres presurizaciones de 200 psi de 20 min c/u con nitrógeno analítico 5.0 para asegurar atmósferas inertes (libres de oxígeno), esto debido a que la presencia de oxígeno modifica los mecanismos de corrosión de estudio y por ende su respuesta electroquímica. [36, 44].

El estudio electroquímico realizado en la presente investigación está constituido por pruebas de potencial a circuito abierto (OCP), espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) y curvas de polarización potenciodinámicas. Al iniciar, el sistema era sometido a una prueba de potencial a circuito abierto de 1800 segundos aproximadamente, obteniendo potenciales de estabilización alrededor de los -110 mV Vs. pseudoelectrodo de referencia Au; posteriormente, se realizaron las mediciones por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) con barridos de frecuencia entre 10000 Hz - 0.1 Hz y 10 mV rms AC para finalmente someter el material a pruebas de polarización potenciodinámica haciendo un barrido de potencial desde -0.5 mV a 1.6 mV con respecto al potencial de circuito abierto a una velocidad de polarización de 1.0 mV/s.

Teniendo en cuenta la alta resistividad eléctrica del medio y las condiciones evaluadas en el presente trabajo (Ver sesión siguiente), la implementación de las técnicas electroquímicas resultó muy compleja, pues el sistema fue sensible a interferencias externas provenientes de equipos alternos, campos eléctricos, entre otros, tal como se detalla en el anexo A. Al evaluar los escenarios posibles para controlar y/o restringir la influencia de dichas interferencias se concluyó que la configuración más segura para el desarrollo de las pruebas era aquella en la cual la celda electroquímica adecuada en el autoclave tenía su polo flotante conectado a la jaula de Faraday y el polo a tierra del potencióstato conectado al tomacorriente. Posteriormente, al tener todo el montaje experimental adecuado se procede a encender todos los equipos y luego de llegar a las condiciones dadas durante el tiempo requerido, los equipos son apagados y se inician las mediciones electroquímicas.

3.2.2 Diseño de experimentos

El mecanismo de corrosión por ácidos nafténicos sobre el acero ASTM A335 P5 se estudió analizando la influencia de la temperatura, la concentración de los ácidos y la velocidad de agitación. Teniendo en cuenta las condiciones de temperatura en las cuales ocurre la corrosión nafténica y su relación con la estructura química de los ácidos, las concentraciones de ácidos nafténicos que normalmente manejan los crudos pesados colombianos (TAN 0.5 mgKOH/g-3.0 mgKOH/g), la influencia de la velocidad de flujo en el proceso y las limitaciones experimentales (asociadas a los equipos usados en el desarrollo experimental) se definieron los niveles de las variables estudiadas, así:

- Temperatura: 180°C, 230°C.
- Concentración de ácidos nafténicos: TAN 1.0 mgKOH/g, 3.0 mgKOH/g.
- Velocidad de agitación: 100 RMP, 400 RPM.

En primer lugar se realizaron pruebas preliminares para determinar el tiempo durante el cual el acero se corroe activamente, tal como se detalla en la Tabla 3.2. Estudiar el efecto del tiempo es de particular importancia para la investigación pues, teniendo en cuenta que el objetivo central de la misma es analizar la respuesta electroquímica del sistema cuando el acero se encuentra expuesto a dos mecanismos de corrosión en conjunto, esto es, nafténico y sulfídico respectivamente, si no se garantiza la actividad del mecanismo de corrosión nafténica en esta primera fase, posteriormente al combinarlo con el mecanismo de corrosión sulfídica se podría estar incurriendo en analizar solamente la actividad sulfídica, hecho que conduciría a respuestas y conclusiones erróneas en la investigación.

Tabla 3.2 Diseño de experimentos para pruebas preliminares de tiempo

Tiempo	Temperatura (°C)	Concentración ácidos nafténicos (TAN)	Velocidad de agitación (Rpm)
2 h	190	2.0	100
4 h	190	2.0	100
6 h	190	2.0	100
10 h	190	2.0	100

Posteriormente, se trabajó un diseño factorial 2^3 para analizar la influencia de la temperatura, la concentración de los ácidos y la velocidad de agitación (tres variables, dos niveles) con algunos duplicados, puntos al centro y puntos blancos, tal como se detalla en la Tabla 3.3. El objetivo de este diseño de experimentos es obtener información fundamental sobre el comportamiento del mecanismo de corrosión por ácidos nafténicos, analizando el grado de influencia de dichas variables para tomar las decisiones pertinentes respecto a la segunda parte de esta investigación.

Tabla 3.3 Diseño Factorial 2³ para analizar la influencia de la temperatura, la velocidad de agitación y la concentración de ácidos nafténicos en la corrosión nafténica de lacero ASTM A335 P5.

Prueba No.	Temperatura (°C)	Concentración ácidos nafténicos (TAN)	Velocidad de agitación (Rpm)
1	230	3.0	400
2	180	3.0	100
3	180	3.0	400
4	230	1.0	400
5	230	1.0	100
6	180	1.0	400
7	180	1.0	100
8	230	3.0	100

3.2.3 Estudio sinérgico de los mecanismos de corrosión nafténica y sulfídica

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la fase anterior, se diseñó un nuevo conjunto factorial de experimentos en este caso 3², a través del cual se analizó la interacción del mecanismo de corrosión nafténica con el mecanismo de corrosión sulfídica. Para lograrlo, se agregó dimetil disulfuro a diferentes concentraciones en el electrolito de estudio que corresponden a concentraciones de azufre comunes en los crudos pesados colombianos, ver Tabla 3.4. Debido a los riesgos que implica el manejo del dimetil disulfuro (DDS) en el laboratorio y tomando en cuenta recomendaciones previas de seguridad, se trabajó hasta una concentración de 1.0 %v DDS, lo que significa que por cada litro de solución fueron agregados 10 ml de DDS de los cuales 6.8 ml corresponden al azufre (S), por tanto 1.0% v DDS agregado a la solución representa 0.68% v netos de azufre (S).

Tabla 3.4 Diseño de experimentos para análisis sinérgico del mecanismo de corrosión nafténico y sulfídico. T=230°C, 100 RPM.

Prueba No.	Concentración ácidos nafténicos (TAN)	Concentración de dimetil disulfuro (DDS)
1	0.0	0.0
2	0.0	0.5
3	0.0	1.0
4	1.0	0.0
5	1.0	0.5
6	1.0	1.0
7	3.0	0.0
8	3.0	0.5
9	3.0	1.0

Toda la experimentación anteriormente detallada fue complementada con caracterizaciones tanto de las muestras líquidas como de las muestras sólidas utilizando técnicas como: difracción de rayos X (DRX), Microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplado a Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS).

3.3 FASE III: MODELADO DEL MECANISMO SINÉRGICO DE CORROSIÓN

Las respuestas electroquímicas obtenidas en la experimentación anteriormente expuesta fueron modeladas de dos formas:

- *Modelado electroquímico por circuitos equivalentes:* las respuestas electroquímicas obtenidas por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE) fueron modeladas como circuitos equivalentes usando el software Zview. En este aspecto se tuvo especial cuidado a la hora de escoger el circuito que mejor se ajustaba a los datos obtenidos, pues existen muchos circuitos que pueden representar muy bien un conjunto de datos pero los elementos del mismo no guardan una relación lógica con la fenomenología del sistema analizado[45].
- *Modelado estadístico:* se desarrollan dos modelos de correlación a partir de los datos empíricos obtenidos en la presente investigación. El primero de ellos predice la velocidad de corrosión del acero ASTM A 335 P5 en función de la concentración de los ácidos nafténicos (TAN: mgKOH/g), la temperatura y la velocidad de agitación. Teniendo en cuenta el impacto que genera la corrosión sulfídica sobre la nafténica, el segundo modelo predice la velocidad de corrosión en un ambiente en donde ambos mecanismos corrosivos están presentes, bajo las condiciones que según la primera parte de la experimentación se consideran más críticas para los procesos corrosivos.

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

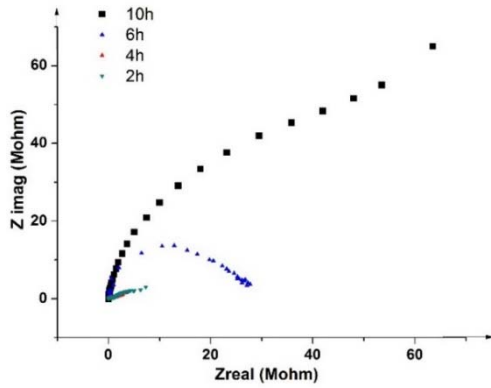
4.1 DEFINICIÓN DEL TIEMPO DE EXPERIMENTACIÓN

4.1.1 Análisis por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica-EIE

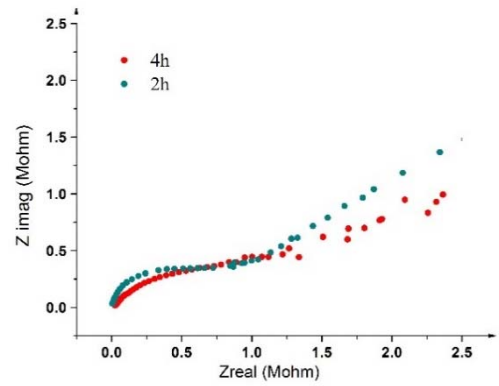
Para determinar el tiempo durante el cual el acero se corroe activamente al estar expuesto a un ambiente con ácidos nafténicos se realizaron pruebas de impedancia electroquímica y se evaluaron tiempos entre 2h-10h. Tal como se observa en la Figura 4.1, a medida que el tiempo de experimentación es mayor la resistencia a la polarización (R_p) aumenta, reflejando una disminución en la velocidad de corrosión, por lo cual, trabajar a tiempos iguales o superiores a 6h no resulta conveniente. Teniendo en cuenta que todas las muestras fueron expuestas a las mismas condiciones de temperatura, agitación y concentración este comportamiento puede asociarse a la pérdida de acidez que experimenta el electrolito de estudio a través del tiempo como producto de la descomposición térmica de los ácidos y el consumo de los mismos en las reacciones de corrosión, tal como lo demostró Turnbull et al. [13].

Al analizar los diagramas de Nyquist obtenidos para tiempos de 2h y 4h (ver Figura 4.1-b) no se observaron cambios tan significativos como los evidenciados a otros tiempos, pero podría resultar más conveniente trabajar a 4h si se considera el hecho de que a este tiempo el material tendrá más posibilidad de reflejar el efecto de las variables que se estudiarán posteriormente. Sin embargo, partiendo del hecho de que tanto las pruebas de impedancia electroquímica como el sistema en general son bastante sensibles se realizaron curvas de polarización potenciodinámicas y caracterizaciones tanto por difracción de rayos X (DRX) como por microscopía electrónica de barrido (SEM) para tomar la decisión más favorable.

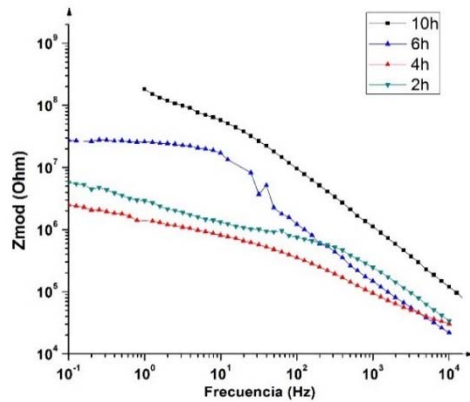
Figura 4.1 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica obtenidas para las muestras de acero ASTM A335 P5 a diferentes tiempos de exposición. (a) Diagramas de Nyquist (b). Ampliación Figura a. (c). Diagrama de Bode-modulo (d) Diagrama de Bode-ángulo.



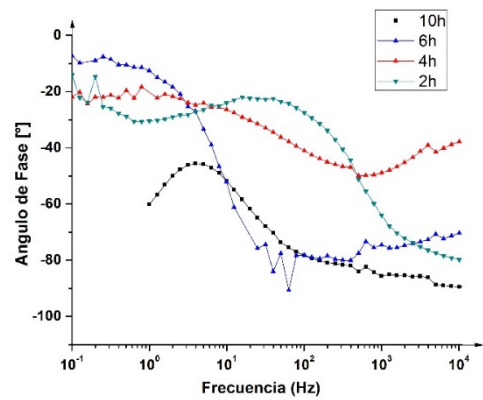
a.



b.



c.



d.

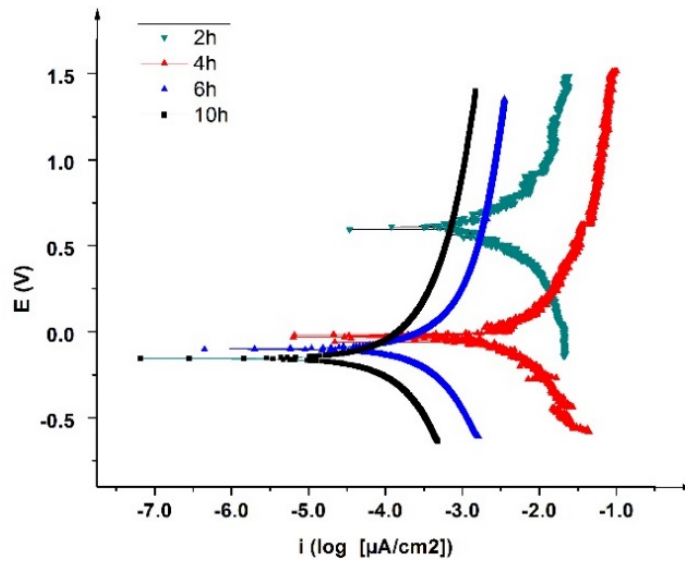
4.1.2 Análisis por Curvas de Polarización Potenciodinámicas

Adicionalmente, se realizaron curvas de polarización potenciodinámicas en las que fue evidente el efecto del tiempo en los diferentes parámetros de corrosión. En primer lugar, tal como se observa en la Figura 4.2, al aumentar el tiempo de experimentación el potencial de corrosión (E_{corr}) se hace más negativo (desde 0.594 V hasta -0.106 V). Si se tiene en cuenta que el valor de un potencial de corrosión está influenciado por los procesos anódicos y los procesos catódicos, la disminución del mismo puede deberse a que con el tiempo se promueven los procesos anódicos en la superficie del material o a que los procesos catódicos se estén restringiendo [46].

Al analizar los parámetros de corrosión obtenidos para las pruebas de tiempo (ver tabla 4.1) se evidencia un aumento en las pendientes de Tafel indicando que el tiempo contribuye tanto a los procesos anódicos como a los procesos catódicos, sin embargo, el impacto que ejerce el tiempo sobre los procesos anódicos es mayor. Adicionalmente se observa una disminución en la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) desde $2.562E-03 \mu A/cm^2$ hasta $7.15E-05 \mu A/cm^2$ y un aumento en la resistencia a la polarización (R_p) que podría conducir a la idea de que con el aumento del tiempo el material se pasiva, tal como lo reportó Jianfei Yu et al. al estudiar la corrosión por ácidos nafténicos sobre un acero al carbono por técnicas gravimétricas [26].

Figura 4.2 Curvas de polarización potenciodinámicas obtenidas para las muestras de acero ASTM A335 P5 a diferentes tiempos de exposición y T=190°C, 100RPM, TAN 2.0 mg KOH/g. (a) 2h (b). 4h (c). 6h (d) 10h.

a.



b.

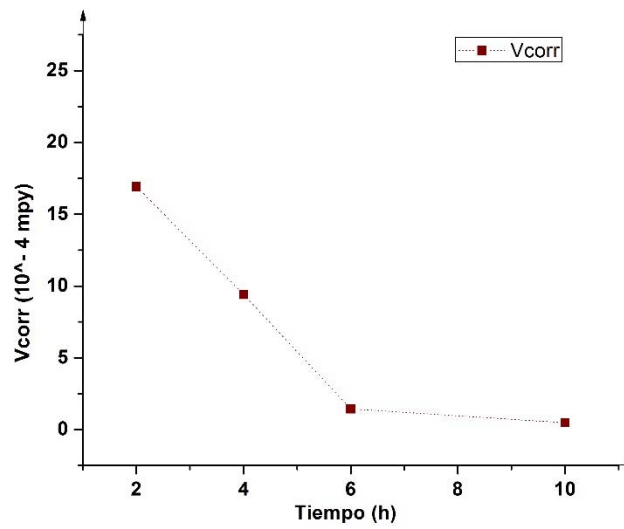


Tabla 4.1 Parámetros de corrosión obtenidos por curvas de polarización potenciodinámicas para las muestras de acero ASTM A335 P5 a diferentes tiempos de exposición y T=190°C, 100RPM, TAN 2.0 mg KOH/g.

Tiempo (h)	E _{corr} (V)	I _{corr} (μA/cm ²)	B _{anódica} (V/ década)	B _{catódica} (V/ década)	R _p (Ω)	V _{corr} (10 ⁻⁴ *mpy)
2	0.594	2.562E-03	0.180	0.417	3.05E+07	16.924
4	0.0392	1.420E-03	0.168	0.223	4.19E+07	9.410
6	-0.101	2.188E-04	0.482	0.476	6.79E+08	1.445
10	-0.156	7.150E-05	0.484	0.473	1.90E+09	0.472

Según lo observado, la velocidad de corrosión (V_{corr}) que reporta el sistema disminuye con el tiempo de forma exponencial una vez los procesos anódicos se han promovido con el tiempo. Dicha tendencia se encuentra acorde a lo reportado por Turnbull et al., quienes evaluaron la influencia del tiempo en la velocidad de corrosión para un acero 5Cr1/2Mo expuesto a una mezcla comercial de ácidos usando técnicas gravimétricas [13]. Sin embargo, no se encuentran del todo acorde con los resultados obtenidos por Qu D.R et al., quienes reportaron un aumento de la velocidad de corrosión durante las primeras 10h de exposición [25].

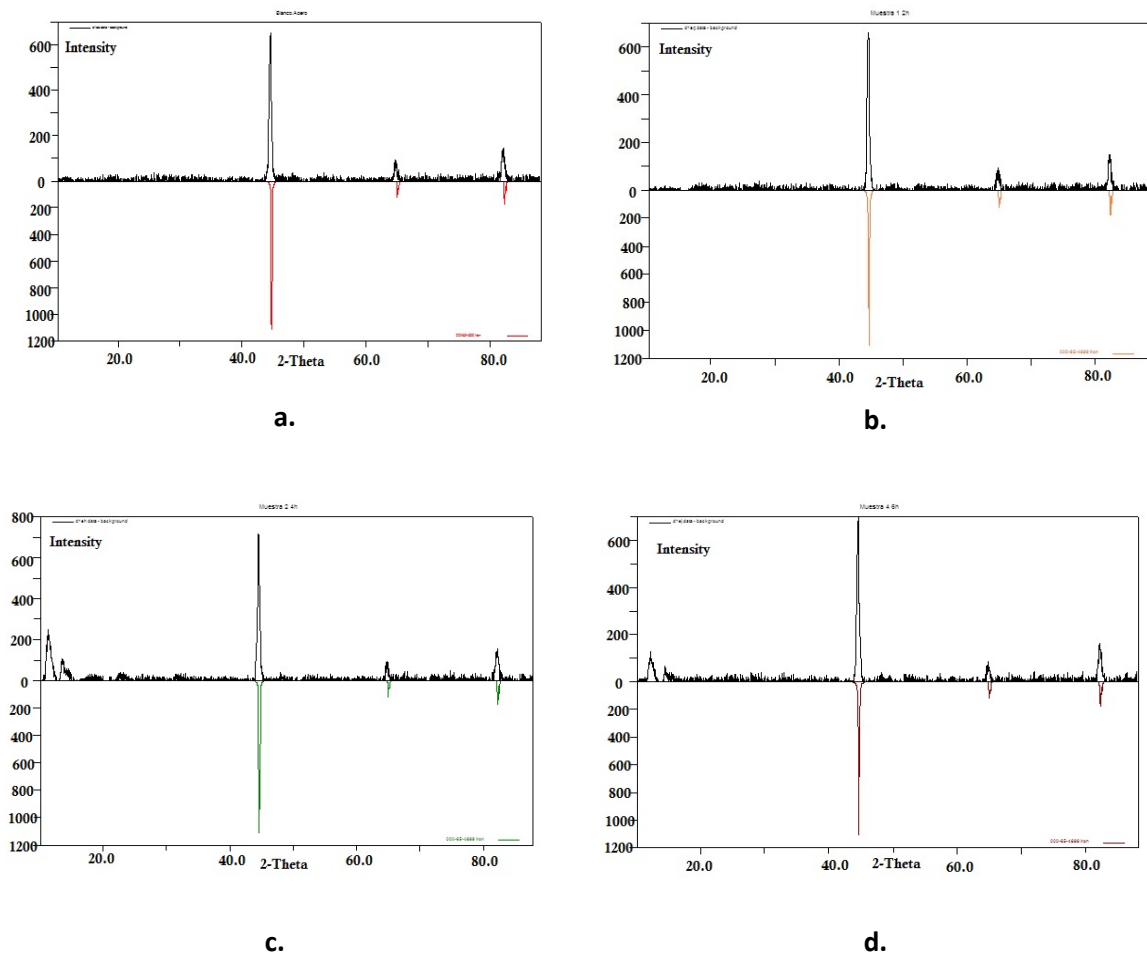
4.1.3 Caracterización de las muestras de acero ASTM A335 P5

4.1.3.1 Análisis de las muestras por Difracción de Rayos X (DRX)

Las muestras de acero ASTM A335 P5 usadas en las pruebas de tiempo de 2h-6h fueron analizadas cualitativamente por difracción de rayos X, tal como se observa en la Figura 4.3. Al comparar los espectros obtenidos se observa que a 2h no hay cambios significativos con respecto al espectro obtenido para una muestra que no fue expuesta al ambiente corrosivo, sin embargo, entre 4h-6h se presentan algunas

señales en el intervalo de 0° - 30° que podrían relacionarse con ácidos nafténicos que se han absorbido en la superficie del acero para formar naftenatos, compuestos que se pueden obtener como producto del mecanismo de corrosión.

Figura 4.3 Espectros de difracción RX obtenidos para las muestras de acero ASTM A335 P5 a $T=190^{\circ}\text{C}$, 100RPM, TAN 2.0 mg KOH/g y diferentes tiempos de exposición. (a) 0 h (b). 2h (c). 4h (d) 6h.



Si se toma en cuenta que la intensidad de las señales brinda una idea general de la concentración, se puede concluir que a 4h se evidencia mayor concentración de especies absorbidas producto de la alta actividad corrosiva que presenta el sistema con el aumento de las reacciones catódicas que tienen lugar en la superficie del material, por tanto, resulta un tiempo favorable para realizar la experimentación.

4.1.3.2 Análisis de las muestras por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las muestras de acero obtenidas para las pruebas preliminares de tiempo fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido en las cuales se observó una disminución del ataque corrosivo en la medida en que aumenta el tiempo de exposición, ver Figura 4.4. Para ninguno de los tiempos estudiados se evidencia claramente algún tipo de capa de pasivación pero sí se observan ataques en la superficie del acero de poca profundidad que fueron consistentes con el tipo de ataque reportado por Qu D.R et al. en un acero 5Cr1/2Mo a una concentración de ácidos de TAN 2.0 mgKOH/g y una temperatura de 270°C [25].

Figura 4.4 SEM. (1000X) Morfología del acero ASTM A 335 P5 expuesto a T=190°C, 100RPM, TAN 2.0 mg KOH/g. y tiempos de (a). 2h (b). 4h (c) 6h.

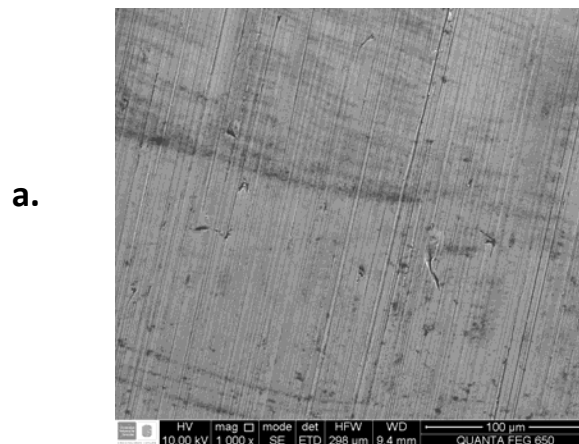
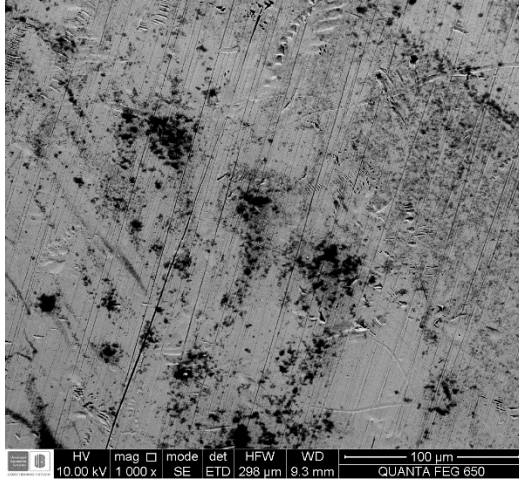
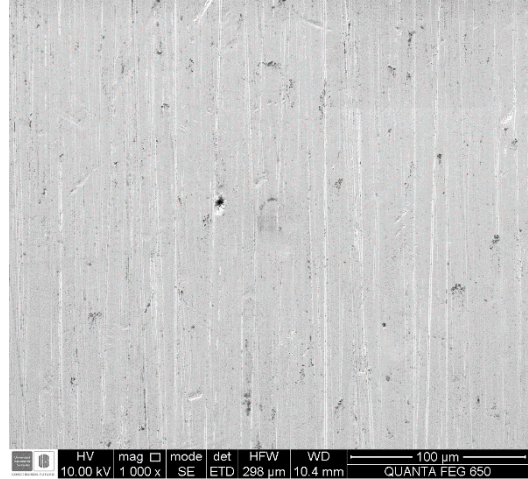


Figura 4.4. (Continuación)



b.



c.

Así, teniendo en cuenta los resultados obtenidos en las pruebas preliminares, se decide trabajar a 4h por ser el tiempo en el que se observa una mayor actividad por corrosión nafténica reflejada no solo en el deterioro del material sino también en la cantidad de especies orgánicas que se absorben en la superficie tal como fue demostrado previamente por Chakravarti, et. al., en 2013 [47] quienes al estudiar la relación entre el tiempo y la formación de naftenatos de Fe concluyen que durante las primeras cuatro horas de exposición se logran las mayores concentraciones de naftenatos de Fe. Resultados similares fueron reportados por Patrick, B. en 2015 [48] al evaluar la corrosión nafténica en un medio sintético.

4.2 CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS

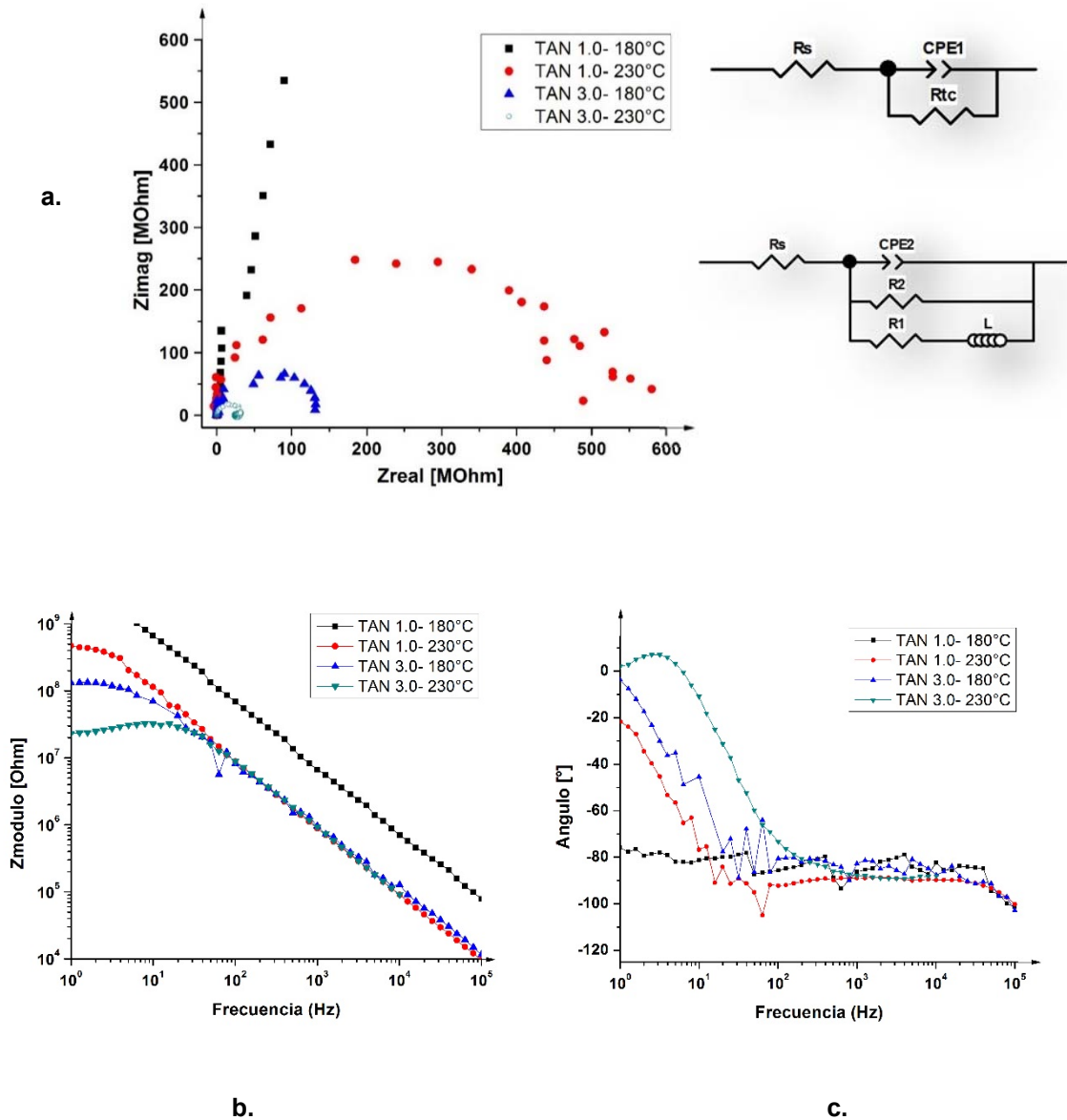
4.2.1 Análisis por Espectrometría de Impedancia electroquímica-EIE

El efecto de la temperatura, la velocidad de agitación y la concentración de los ácidos nafténicos fue evaluado implementando pruebas espectroscopía de impedancia electroquímica-EIE. Los resultados obtenidos se presentan en las Figuras 4.5 - 4.6 y los detalles de las simulaciones realizadas a través del software Zview se presentan en el Anexo B del presente trabajo.

Tal como se observa en la Figura 4.5-a el diagrama de impedancia posee variaciones significativas dependiendo de las condiciones de temperatura y concentración de ácidos nafténicos a la que haya sido expuesto el acero. En primer lugar, cuando el acero fue expuesto a un electrolito a una temperatura de 180°C y concentración de ácidos nafténicos en TAN 1.0 mgKOH/g, el sistema evidencia niveles de impedancia que se encuentran muy por encima de los obtenidos para los demás casos (ver igualmente diagramas de Bode, Figura 4.5-b); en muchas ocasiones este comportamiento puede asociarse a la formación de capas pasivas y compactas en la superficie del acero, sin embargo, en el caso de estudio se considera que se debe a la poca actividad que el electrolito posee a las condiciones estudiadas. Por su parte, para los sistemas expuestos a temperatura de 230°C-TAN 1.0 mgKOH/g y 180°C-TAN 3.0 mgKOH/g el sistema evidencia un arco capacitivo que se distribuye a lo largo del intervalo de frecuencia estudiado, cuyo diámetro fue mayor cuando se trabajó a una temperatura de 230°C y concentración de ácidos en TAN 1.0 mgKOH/g, de lo cual se puede concluir que aunque un crudo sea expuesto a altas temperaturas se requieren concentraciones de ácidos nafténicos por encima de TAN 1.0 mgKOH/g para generar una mayor corrosión del material. En complemento a lo anterior, se observó que aun a la temperatura más baja (180°C) el acero puede experimentar altas velocidades de corrosión siempre

y cuando el electrolito o en forma general los crudos contengan altas concentraciones de ácidos nafténicos.

Figura 4.5 Resultados obtenidos en las pruebas de impedancia electroquímica del mecanismo de corrosión nafténica a una velocidad de agitación de 100 RPM y diferentes condiciones de temperatura y concentración de ácidos.



Así, si las condiciones de altas temperaturas (230°C) son combinadas con altas concentraciones de ácidos nafténicos (TAN 3.0 mgKOH/g) es de esperarse que la corrosión que experimente el acero sea significativamente mayor a la presentada en los anteriores casos, en donde no solo se presentan magnitudes de impedancias más bajas sino también un cambio de pendiente bastante pronunciado en el intervalo de frecuencia entre 1.0 -100 Hz (ver diagrama de Bode-Modulo, Figura 4.5-b) que define una constante de tiempo asociada a un arco inductivo que se define en el intervalo de frecuencia especificado y que se asocia a procesos de adsorción-desorción en la superficie del acero.

Tomando en cuenta lo anterior, los diagramas de impedancia obtenidos responden al comportamiento simulado por los circuitos que se presentan en la Figura 4.5-a, en donde para la mayoría de los casos estudiados el comportamiento del sistema se puede simular mediante un circuito tipo Randles en donde se reemplaza la capacitancia de la doble capa por un elemento de fase constante CPE_1 y en donde R_s y R_{tc} representan la resistencia de la solución y la resistencia a la transferencia de carga del acero.

Por su parte, para el caso en el que un arco inductivo fue evidenciado en el sistema, un circuito integrado por los elementos descritos anteriormente además de un elemento inductivo L_o y su respectiva resistencia R_o representa el comportamiento obtenido para este caso. Las magnitudes calculadas para cada uno de los parámetros especificados se detallan en las tablas 4.2 y 4.3 respectivamente.

Tabla 4.2 Resultados del ajuste (fitting) por circuitos equivalentes para los datos obtenidos en las pruebas de impedancia electroquímica del mecanismo de corrosión nafténica a 230°C, TAN: 3.0 y velocidad de agitación 100 RPM.

Ác. nafténicos (TAN)	3,0
Temperatura (°C)	230
Velocidad de agitación (RPM)	100
$R_{sln} (\Omega)$	3399 (42,87%)
$CPE_1 (F)$	$1,7006 \times 10^{-10}$ (2,024%)
n_1	1,000 (0,239%)
$R_0 (\Omega)$	$6,956 \times 10^7$ (3,1416%)
L (H)	$3,299 \times 10^6$ (6,4532%)
$R_{tc} (\Omega)$	$3,434 \times 10^7$ (1,16%)
χ^2	0,006

Nota: los valores en paréntesis para cada una de las magnitudes representan el porcentaje de error asociado a cada parámetro.

Tabla 4.3 Resultados del ajuste (fitting) por circuitos equivalentes para los datos obtenidos en las pruebas de impedancia electroquímica del mecanismo de corrosión nafténica a diferentes condiciones de temperatura, concentración y velocidad de agitación

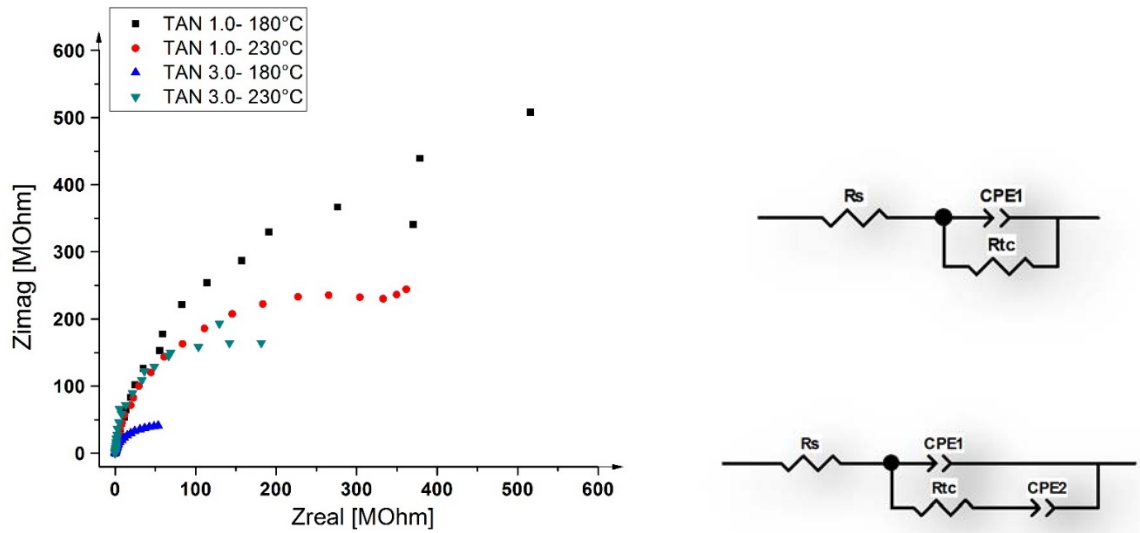
Ác. nafténicos (TAN)	Temperatura (°C)	Velocidad de agitación (RPM)	$R_{sln} (\Omega)$	$CPE_1 (F)$	n_1	$R_{tc} (\Omega)$	χ^2
3,0	230	400	2547 (129,31%)	$2,144 \times 10^{-9}$ (3,91%)	0,899 (0,639%)	$4,043 \times 10^8$ (9,70%)	0,009
3,0	180	100	3818 (161,76%)	$2,627 \times 10^{-10}$ (4,90%)	0,948 (0,649%)	$1,4538 \times 10^8$ (4,55%)	0,004
1,0	230	100	5467 (53,96%)	$1,319 \times 10^{-10}$ (3,43%)	1,031 (0,44%)	$4,835 \times 10^8$ (2,31%)	0,006
1,0	180	400	3976 (32,65%)	$1,446 \times 10^{-9}$ (2,33%)	0,935 (0,354%)	$6,11 \times 10^7$ (6,54%)	0,003
1,0	180	100	5668 (154,27%)	$2,340 \times 10^{-11}$ (8,864%)	0,956 (0,463%)	$4,8 \times 10^{10}$ (22,61%)	0,329
1,0	230	400	3611 (129,91%)	$1,539 \times 10^{-10}$ (2,28%) *	-----	$4,25 \times 10^8$ (4,83%)	0,019

Nota: el valor presentado en este caso corresponde a una capacitancia perfecta. Los valores en paréntesis que acompañan a las variables representan el porcentaje de error asociado a cada parámetro.

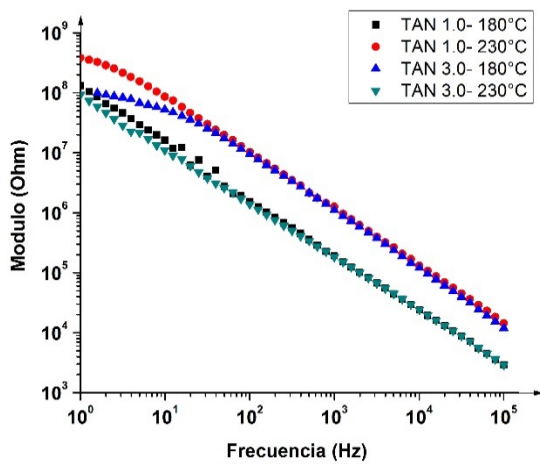
Cuando el sistema fue expuesto a una velocidad de agitación de 400 RPM se presentaron igualmente arcos capacitivos a lo largo de todo el intervalo de frecuencia estudiado (ver Figura 4.6-a), sin embargo, estos evidencian un diámetro mucho mayor al presentado para las mismas condiciones de temperatura y concentración de ácidos evaluados a una velocidad de agitación de 100 RPM, por lo cual es de esperarse que para los sistemas sometidos a 400 RPM las velocidades de corrosión sean menores. Además, las magnitudes del módulo de impedancia para estos sistemas se encuentran en el rango de 10^8 - 10^9 Ohm, magnitudes que para algunos de los casos estudiados a 100 RPM resultan mayores, tal como se observa en las Figuras 4.5-b; 4.6-b.

Adicionalmente, cuando el sistema fue sometido a altas concentraciones de ácidos nafténicos (TAN 3.0 mgKOH/g mgKOH/g) no se observaron cambios significativos en la magnitud de los ángulos de fase y los máximos ángulos alcanzados estuvieron alrededor de -75° , por lo cual se confirma que para estos sistemas no existe un control difusional del proceso de corrosión, ver Figura 4.6-c. Contrario a lo anterior, para sistemas en los que las concentraciones de ácidos nafténicos fueron de TAN 1.0mgKOH/g se presentaron cambios significativos en el ángulo de fase para el intervalo de frecuencia entre 1.0-100 Hz, alcanzando un ángulo máximo que se encuentra alrededor de los -45° , hecho que podría indicar la presencia de un control difusional en el sistema. Sin embargo, teniendo en cuenta que este comportamiento normalmente se presenta en los últimos puntos medidos en el rango de frecuencia entre 1.0-10 Hz y que en la mayor parte del rango de frecuencia analizado el sistema describe un arco de impedancia, este comportamiento no se tiene en cuenta para la simulación realizada por circuitos equivalentes y se deja como un aspecto que se debe profundizar para futuras investigaciones.

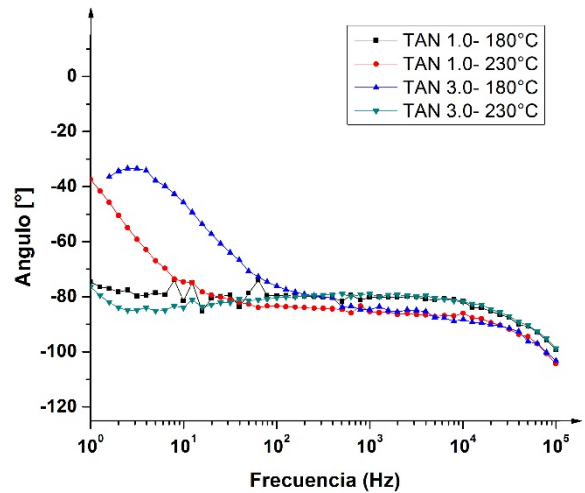
Figura 4.6 Resultados obtenidos en las pruebas de impedancia electroquímica del mecanismo de corrosión nafténica a una velocidad de agitación de 400 RPM y diferentes condiciones de temperatura y concentración de ácidos.



a.



b.



c.

El comportamiento obtenido en el análisis electroquímico presentado en la Figura 4.6 corresponde igualmente a un circuito tipo Randles, tal como fue reportado por B. G. Santos et. al [44]. Sin embargo, para el caso en el que la temperatura de trabajo fue de 180°C a una concentración de ácidos de TAN 3.0mgKOH/g (vel. de agitación 400 RPM), un nuevo elemento de fase constante CPE_2 es adicionado al circuito (ver Figura 4.6-a). Los parámetros de impedancia obtenidos para estas simulaciones se presentan igualmente en las tablas 4.3 y 4.4 para el caso con dos elementos de fase constante.

Tabla 4.4 Resultados del ajuste (fitting) por circuitos equivalentes para los datos obtenidos en las pruebas de impedancia electroquímica del mecanismo de corrosión nafténica a 180°C de temperatura, concentración de ácidos TAN: 3.0 y velocidad de agitación. 400 RPM

Ác. nafténicos (TAN)	3,0
Temperatura (°C)	180
Velocidad de agitación (RPM)	400
$R_{sln} (\Omega)$	15470 (177,83%)
$CPE_1 (F)$	$2,424 \times 10^{-10}$ (5,32%)
n_1	0,936 (12,351%9)
$CPE_2 (F)$	$6,544 \times 10^{-9}$ (15,429%)
n_2	0,471 (20,32%)
$R_{tc} (\Omega)$	$6,437 \times 10^7$ (12,35%)
χ^2	0,0002

Nota: las magnitudes de los parámetros se encuentran acompañadas por valores en paréntesis. Estos últimos representan el porcentaje de error asociado al parámetro simulado.

4.2.2 Análisis por Curvas de polarización Potenciodinámicas

Cuando la concentración de ácidos nafténicos aumenta de TAN 1.0 mgKOH/g a TAN 3.0 mgKOH/g el sistema experimenta un incremento en la disponibilidad de ácidos que a las temperaturas de estudio pueden estar activos para generar corrosión, hecho que refleja el sistema con el aumento de las densidades de corriente tanto de disolución anódica como de formación catódica de hidrógeno a las temperaturas de estudio y mayoritariamente a una velocidad de agitación de 100 RPM, tal como se observa en la Figura 4.7 a y b, por lo cual se esperaría que a mayor concentración de ácidos nafténicos mayor sea la corrosión que experimente el sistema, tal como ha sido reportado en la literatura por diversos autores [4].

Figura 4.7 Curvas de polarización potenciodinámicas obtenidas a diferentes condiciones de concentración de ácidos nafténicos, velocidades de agitación y temperatura: (a). T=180°C. (b). T=230°C.

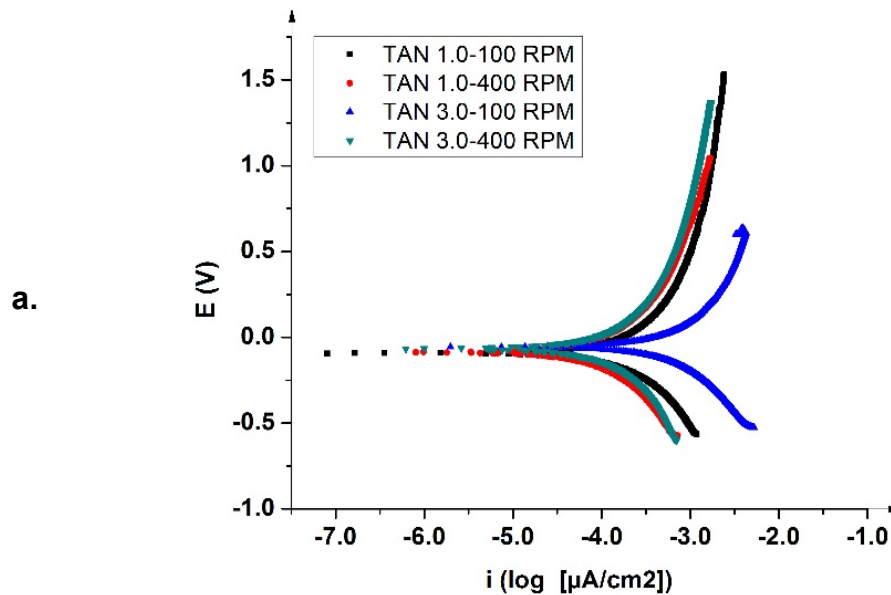
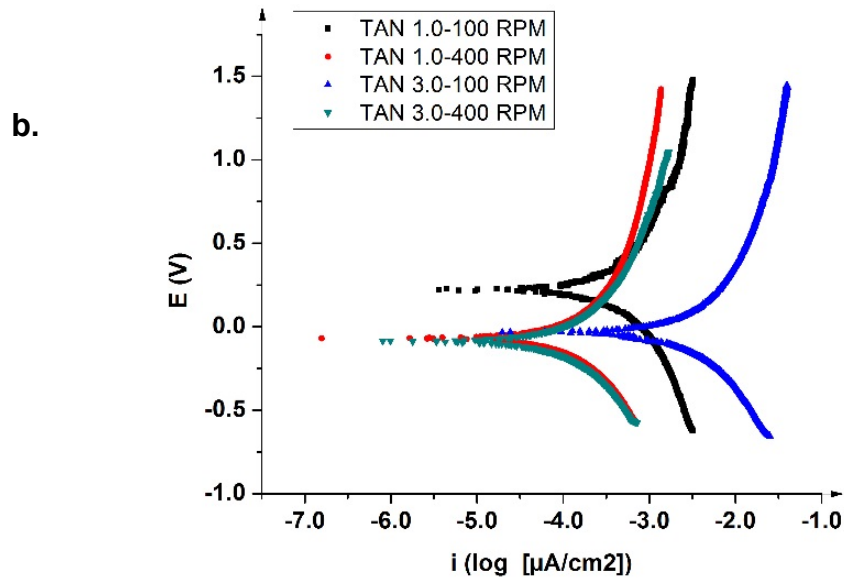
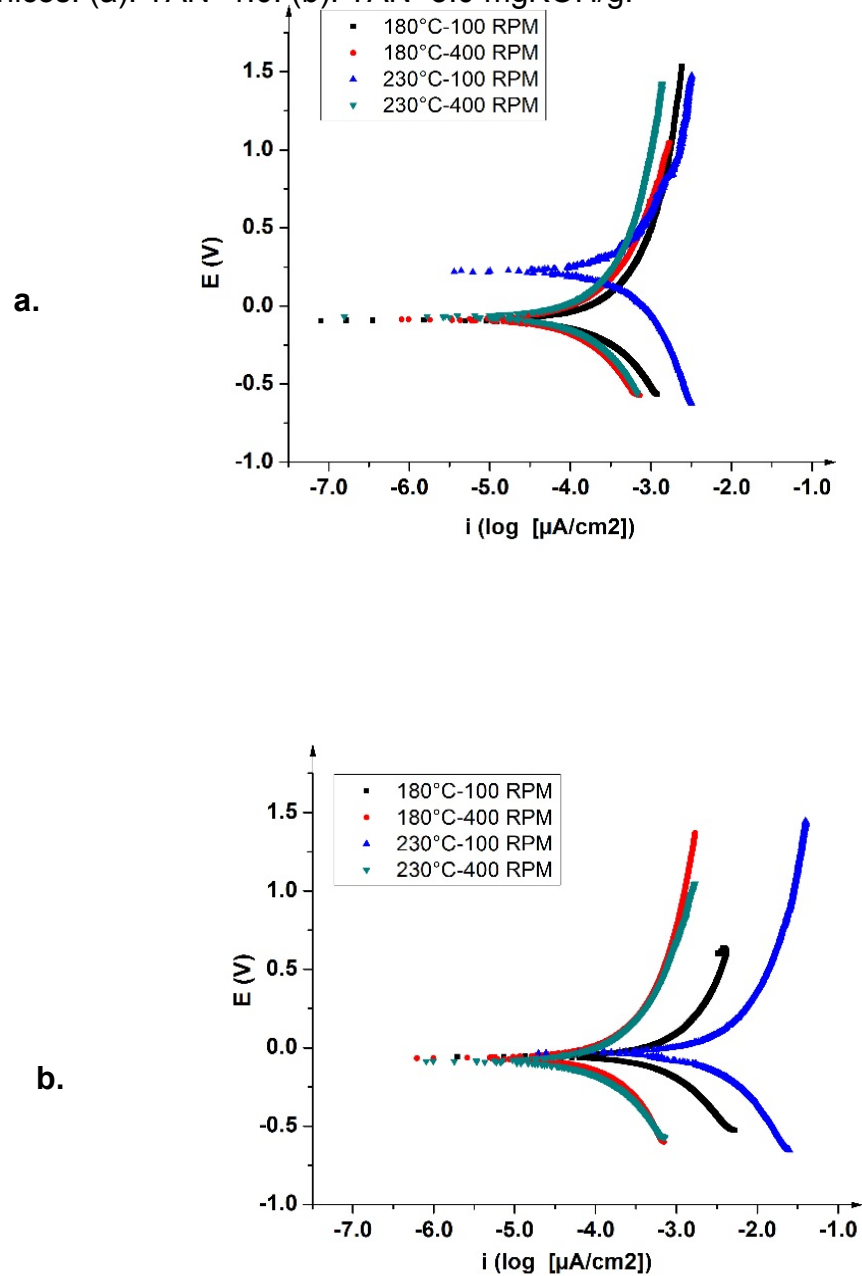


Figura 4.7. (Continuación)



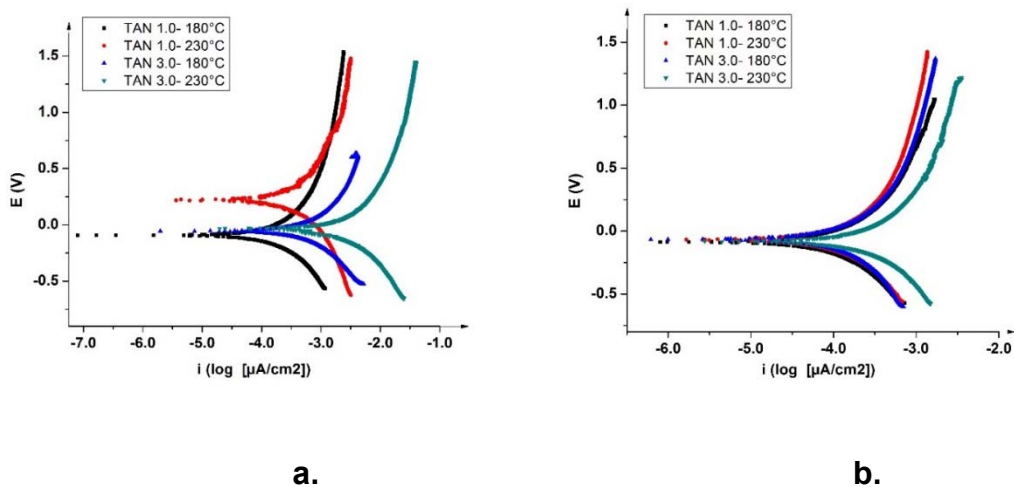
Adicionalmente se observó que la concentración de los ácidos nafténicos no es un factor suficiente para garantizar altas velocidades de corrosión en el material, pues un crudo puede tener alto nivel de acidez pero si se procesa a temperaturas inferiores a aquellas en las cuales se puede lograr la activación de los ácidos el acero nunca sufrirá corrosión nafténica, hecho que evidencia que la temperatura es un factor controlante de alta importancia en el proceso corrosivo cuyo efecto predomina sobre el efecto de la concentración de los ácidos nafténicos, tal como lo obtuvo Hass et. al [8]. De acuerdo a lo observado en la Figura 4.8 (ver página siguiente), se requieren altos niveles de concentración acompañados de altas temperaturas para disminuir la resistencia a la polarización del material y garantizar la corrosión del acero por ácidos nafténicos.

Figura 4.8 Curvas de polarización potenciodinámicas obtenidas a diferentes condiciones de temperatura, velocidades de agitación y concentración de ácidos nafténicos: (a). TAN=1.0. (b). TAN=3.0 mgKOH/g.



Tal como se observa en las curvas de polarización potenciodinámicas de la Figura 4.9, cuando la temperatura aumenta de 180°C a 230°C el acero experimenta en forma general una mayor velocidad de corrosión. Esto se debe a que con el aumento de la temperatura una mayor proporción de ácidos logran activarse y disociarse en $R(CH_2)_nCOO^-$ y H^+ produciendo un aumento en la velocidad de las reacciones anódicas y catódicas que se ve reflejado en el cambio de magnitud de las densidades de corriente con el incremento de la temperatura [8]. Adicionalmente, el sistema migra hacia valores de potencial de corrosión más positivos que podrían sugerir la formación de capas de pseudo-pasivación no homogéneas formadas por óxidos de Fe. Todas estas tendencias se observan claramente para los casos en los que el sistema se encuentra sometido a una velocidad de agitación de 100 RPM y se hacen menos significativas en la medida en que la velocidad de agitación asciende a 400 RPM, hecho que podría ser una consecuencia de la configuración experimental (posición de la probeta) o bien de un cambio en la actividad del electrolito, tal como se explicará posteriormente.

Figura 4.9 Curvas de polarización potenciodinámicas obtenidas a diferentes condiciones de concentración de ácidos nafténicos, temperaturas y velocidades de agitación: (a). V=100 RPM. (b). V=400 RPM.



Lo anterior se ratifica al comparar las curvas de polarización potenciodinámicas obtenidas a velocidades de agitación de 100 RPM y 400 RPM respectivamente, tal como se presenta en la Figura 4.9. En la mayoría de los casos en los que el sistema se encuentra a 400 RPM las pendientes de Tafel son muy similares entre sí y las variaciones en la densidad de corriente ocasionadas por el aumento de la concentración y la temperatura son poco evidentes, por lo cual los cambios en el E_{corr} no son significativos dando como resultado bajas velocidades de corrosión respecto a las encontradas cuando el sistema trabaja a 100 RPM, ver tabla 4.5. Dichos resultados son completamente opuestos a las experiencias de refinería y a su vez a los reportados por Tebbal et al., quienes por técnicas gravimétricas encontraron que para un acero 5Cr la velocidad de agitación incrementa la corrosión por ácidos nafténicos[2, 27].

Tabla 4.5 Parámetros Cinéticos obtenidos para la corrosión por ácidos nafténicos de un acero ASTM A335 P5 sometido a diferentes condiciones de temperatura, agitación y concentración de ácidos.

CONDICIONES			DATOS CINETICOS					
Concentración Ác. Nafténicos (TAN: mgKOH/g)	Temperatura (°C)	Agitación (RPM)	E_{corr} (V)	I_{corr} $\mu A/cm^2$	$B_{anódica}$ (V/ década)	$B_{catódica}$ (V/ década)	R_p (Ω)	V_{corr} (10^{-4} *mpy)
3.0	230	400	-0,083	2,027E-04	0,4815	0,4636	7,236E+08	1,339
3.0	180	100	-0,056	5,040E-04	0,5213	0,4288	2,900E+08	3,329
3.0	180	400	-0,068	9,416E-05	0,4683	0,4706	1,548E+09	0,622
1.0	230	400	-0,069	8,651E-05	0,4897	0,448	1,680E+09	0,607
1.0	230	100	0,218	2,620E-04	0,3999	0,4575	5,059E+08	1,731
1.0	180	400	-0,088	7,745E-05	0,4507	0,4343	1,774E+09	0,512
1.0	180	100	-0,095	1,452E-04	0,4787	0,4281	9,664E+08	0,960
3.0	230	100	-0,034	1,591E-03	0,4806	0,3682	8,137E+07	10,513

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos respecto a la velocidad de agitación algunas razones que podrían ayudar a justificar esta respuesta del sistema son:

- Formación de un vórtice (vacío) entre la probeta de acero ASTM A335 P5 y el electrolito.
- Poco tiempo de contacto entre la probeta y el electrolito
- Pérdida de actividad/desactivación del electrolito

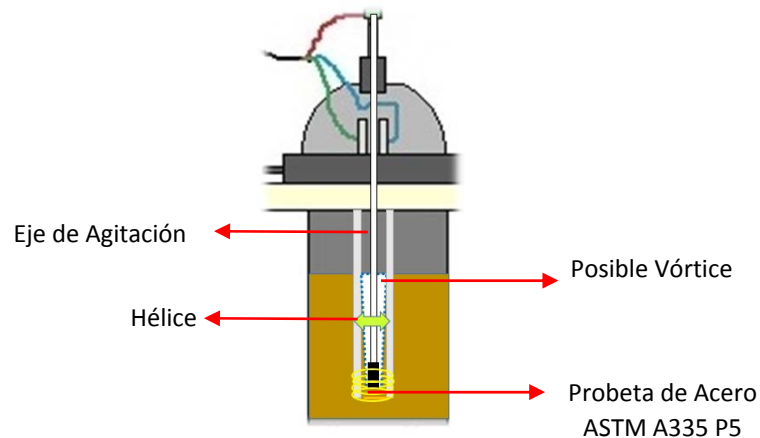
Formación de un vórtice (vacío) entre la probeta de acero ASTM A335 P5 y el electrolito. Este razonamiento se puede considerar válido teniendo en cuenta que el sistema usado para la presente investigación funciona bajo el esquema de un cilindro rotatorio en donde el soporte para el electrodo de trabajo (acero ASTM A335 P5) es el mismo eje de agitación al cual se le ha acoplado una hélice de aspas para inducir un mayor corte (turbulencia) del fluido. Tal como se muestra en la Figura 4.10 dicha hélice podría estar formando un vórtice entre la muestra y el electrolito, restringiendo el efecto corrosivo que en su totalidad podría estar generando un electrolito con temperaturas y concentraciones de ácidos altas.

Sin embargo, al realizar un ensayo con un vaso de precipitado que permite replicar la geometría del reactor se comprueba que al inducir una velocidad de agitación de 400 RPM no se forma ningún tipo de vórtice o vacío entre la probeta y el electrolito y se corrobora que al aumentar la agitación, en presencia de la hélice se logra un movimiento más distorsionado del electrolito.

Poco tiempo de contacto entre la probeta y el electrolito. Inicialmente se consideró que probablemente las bajas velocidades de corrosión reportadas por el sistema cuando se aumenta la velocidad de agitación se debe a que el tiempo de contacto entre la superficie del acero y los ácidos nafténicos es demasiado bajo, hecho que podría estar limitando la transferencia de masa e impedía que ocurrieran adecuadamente las reacciones de corrosión. Sin embargo, este razonamiento no se considera completamente válido, pues de ser así los resultados reportados en la

literatura [2, 27] y las experiencias en refinería estarían acordes a los resultados que se han obtenido en la presente investigación.

Figura 4.10 Configuración del eje de agitación en autoclave dinámico para desarrollar pruebas electroquímicas.



Pérdida de actividad/desactivación del electrolito. Teniendo en cuenta que las mediciones electroquímicas se inician una vez el sistema ha sido expuesto a 4h continuas de agitación y calentamiento, es posible que las altas velocidades de agitación en sinergia con la temperatura estén contribuyendo a una descomposición más acelerada de los ácidos, lo que llevaría a disminuir el tiempo de actividad del electrolito. Por ende, al iniciar las pruebas electroquímicas el sistema refleja poca actividad corrosiva independientemente de la concentración de ácidos que haya sido cargada al electrolito y en algunos casos de la temperatura a la cual haya sido expuesto. Esta situación podría controlarse si el electrolito de estudio fuera renovado de forma continua en el sistema para mantener el nivel de acidez, tal como lo reportaron diversos autores que han implementado un cilindro rotatorio conectado a una planta piloto para suministrar de forma continua un crudo nafténicamente

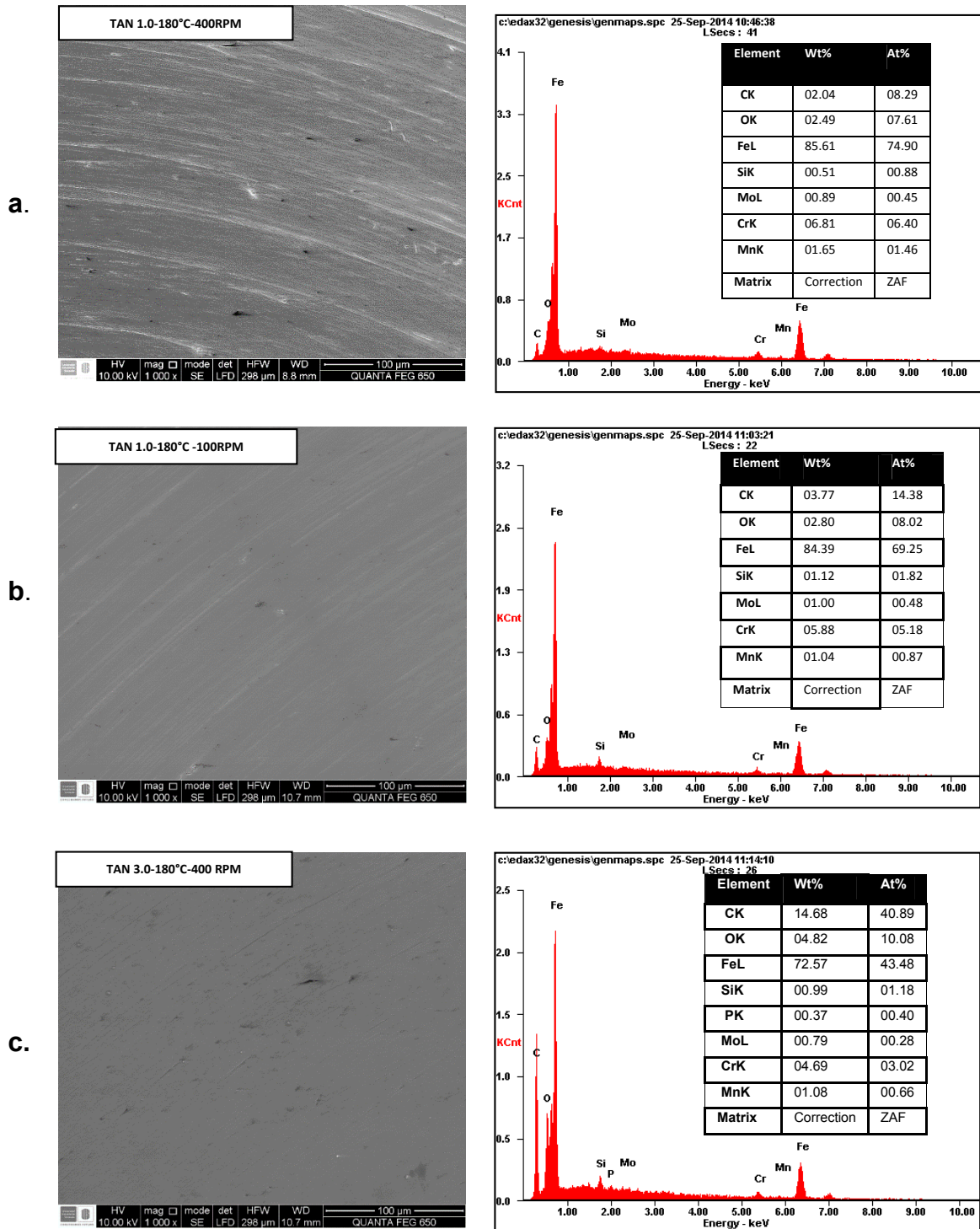
activo, por lo cual el efecto de la velocidad de agitación estaría más enfocado a la transferencia de masa. [30, 43]

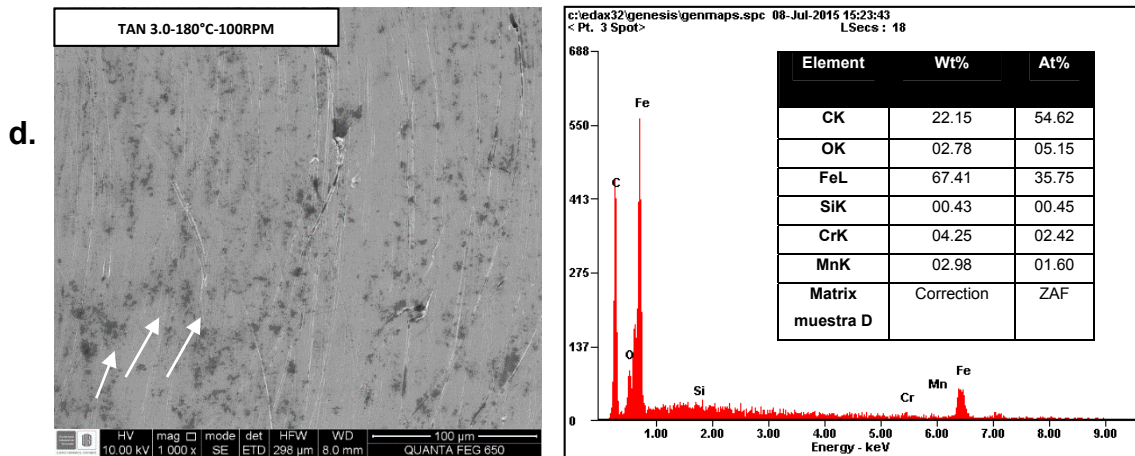
4.2.3 Caracterización de las muestras de acero ASTM A335 P5

4.2.3.1 Análisis de las muestras por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las muestras de acero ASTM A 335 P5 usadas en las pruebas de corrosión nafténica fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido acoplado a EDS-medido en las zonas en donde el metal se ve atacado. Tal como se observa en la Figura 4.11 cuando la concentración de ácidos nafténicos aumenta de TAN 1.0 mgKOH/g A TAN 3.0 mgKOH/g el sistema reporta mayores concentraciones de carbono y a su vez variaciones en el nivel de oxígeno a causa de que se ha triplicado la concentración de ácidos que a 180 °C se pueden activar para generar corrosión. En respuesta a lo anterior, el sistema experimenta una mayor actividad corrosiva evidenciada en la mayor proporción de ácidos adsorbidos en la superficie del acero.

Figura 4.11 SEM-EDS (1000x) para las muestras de acero ASTM A335 P5 expuestas a corrosión nafténica. T=180°C. a. TAN 1.0 mgKOH/g-400RPM. b. TAN 1.0 mgKOH/g-100RPM. c. TAN 3.0-400RPM. d. TAN 3.0 mgKOH/g-100RPM.

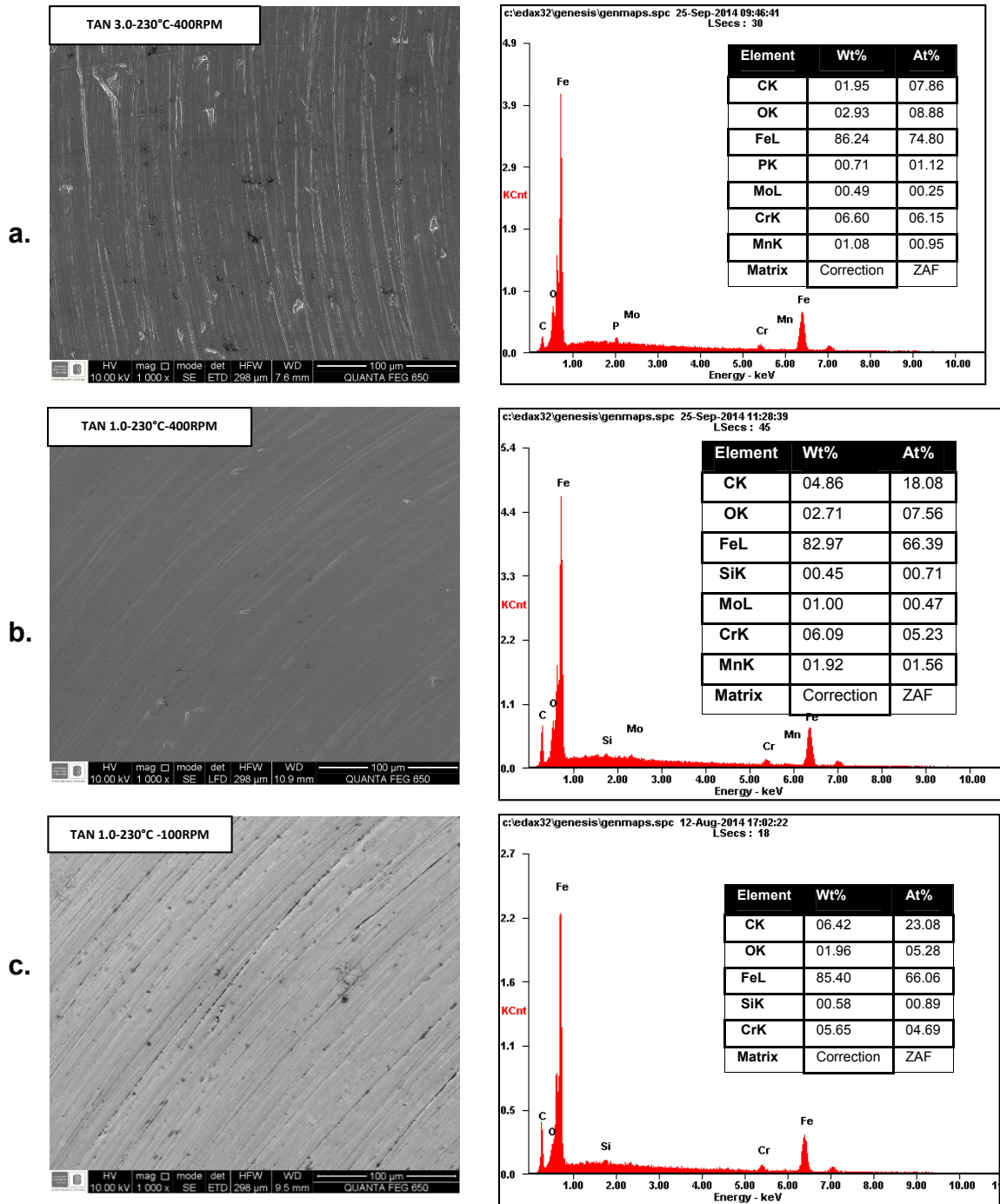


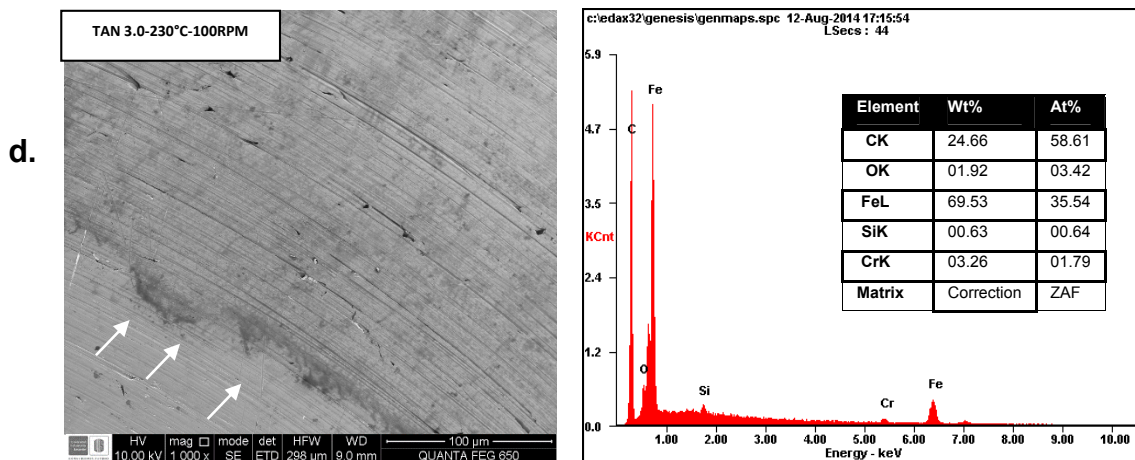


Al comparar las superficies de las muestras de acero expuestas a 180°C y 230°C, ver Figuras 4.11-4.12, se evidencia nuevamente el impacto de la temperatura en el proceso corrosivo: cuando la temperatura se incrementa a 230°C, ver Figura 4.12, el acero es atacado agresivamente como respuesta a que la proporción de ácidos que se logran activar y disociarse para generar corrosión es mucho mayor que la obtenida a 180°C. A razón de lo anterior, una mayor actividad nafténica se presenta en la superficie del material y se aumenta la concentración de especies orgánicas adsorbidas.

Por su parte, la velocidad de agitación también juega un papel fundamental en el proceso al observar que el aumento de la velocidad de agitación reduce el ataque que podrían estar generando los ácidos en la superficie del acero y al mismo tiempo limita la adsorción de especies en la superficie. Por lo anterior es de esperarse que a una velocidad de agitación de 400RPM los ataques evidenciados en el acero sean más dispersos, de geometrías pequeñas y poca profundidad tal como se observa en las Figuras 4.11-4.12.

Figura 4.12 SEM-EDS para las muestras de acero ASTM A335 P5 expuestas a corrosión nafténica. T=230°C. a. TAN 3.0 mgKOH/g-400 RPM. b. TAN 1.0 mgKOH/g-400 RPM. c. TAN 1.0 mgKOH/g-100 RPM. d. TAN 3.0 mgKOH/g-100 RPM



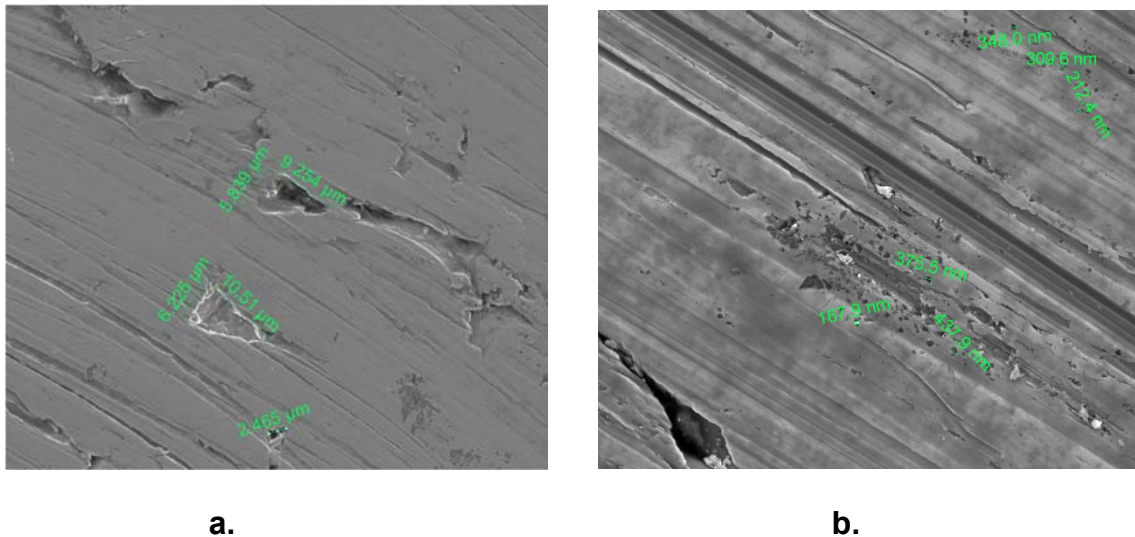


En general, cuando el acero ASTM A335 P5 se expone a los ácidos nafténicos, las muestras evidencian superficies perforadas o con hoyuelos de muy poca profundidad con tamaños promedio que oscilan entre 150.0 nm y 11.0 μm , como se observa en la Figura 4.13. Tal como se explicó anteriormente, en un fluido aprótico, como es el caso del aceite mineral, los ácidos nafténicos se disocian en $R(\text{CH}_2)_n\text{COO}^-$ y H^+ , en donde el anión $R(\text{CH}_2)_n\text{COO}^-$ al entrar en contacto con el acero formará naftenátos como producto de la corrosión por ácidos nafténicos. Para formarlos, dicho ligando orgánico tomará de la superficie del acero Fe, Cr, Mo, Ni o Mn en sus formas iónicas (Fe^{2+} , Cr^{3+} , Mo^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+}). Sin embargo es de esperarse que el ataque reflejado en las muestras de acero ASTM A335 P5 sea producto de la formación de naftenátos de Fe teniendo en cuenta que el hierro no solo se encuentra en mayor concentración en la superficie del acero sino que también tiene una mayor afinidad con el anión orgánico $R(\text{CH}_2)_n\text{COO}^-$, tal como lo reportó Alvisi et. al. [14]

Adicionalmente, dependiendo de las condiciones de estudio el acero no solo refleja la dinámica del ataque localizado sino también zonas oscuras que dan indicio de procesos de adsorción en la superficie, cuya presencia se nota ampliamente cuando es expuesto a una temperatura de 230°C, TAN 3.0 mgKOH/g y velocidad de

agitación de 100 RPM, ver figura 4.12-d. Teniendo en cuenta lo anterior, es posible que se trate de óxidos de Fe que se han formado como producto de la descomposición de los naftenátos, tal como lo reportó Redl F.X. et. al.[49]. Sin embargo, dada la concentración de carbono evidenciada en los EDS realizados a las probetas no se emiten conclusiones al respecto y se hace necesario recurrir a otras técnicas de caracterización como la difracción de rayos X para conocer la naturaleza de estos compuestos.

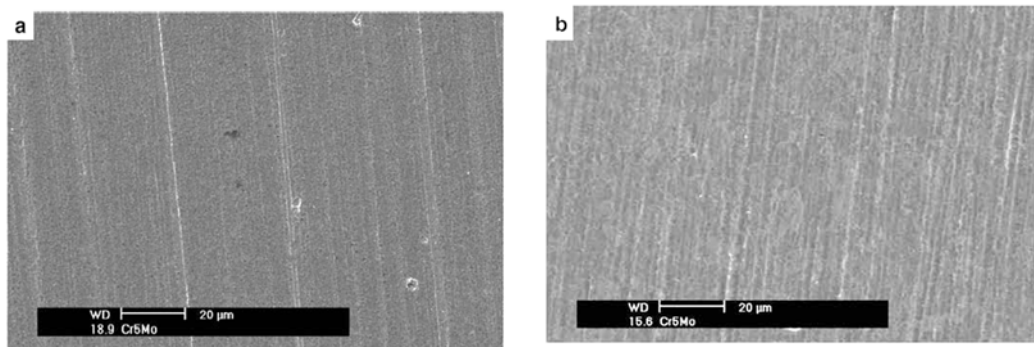
Figura 4.13 SEM-Muestras de acero ASTM A335 P5 expuestas a corrosión nafténica detallando las geometrías del ataque evidenciado en la superficie del acero. a. (4000x) TAN 3.0 mgKOH/g-230°C-400RPM. b. (8000x) TAN 3.0 mgKOH/g-230°C-100RPM.



Ataques similares al encontrado en la presente investigación fueron reportados por Qu et. al. para un acero 5Cr-1/2Mo [25]. Teniendo en cuenta que el contenido de molibdeno es mayor en el acero ASTM A 335 P5 (1.0% Mo) es de esperarse que el acero de estudio refleje un ataque nafténico menor al obtenido por Qu et al., sin embargo, al comparar las morfologías de las superficies de la Figura 4.14 con las

presentadas en las Figuras 4.11-4.12 se evidencia lo contrario. Este comportamiento se asocia a la naturaleza del fluido al cual fue expuesto el acero, pues para el caso de Qu et. al., el acero fue expuesto a un medio sintético (aceite de transformador) al cual le adicionaron una mezcla de ácidos nafténicos comerciales con un rango de temperatura de ebullición entre 240°C-360°C (0.9 atm) lo cual da una idea de la complejidad de las estructuras químicas que hacen parte del electrolito de estudio, mientras que para el caso de la presente investigación fueron usados ácidos nafténicos comerciales Sigma Aldrich cuya temperatura inicial de ebullición es de 106.4°C (0.9 atm).

Figura 4.14 SEM-Morfologías de ataque por ácidos nafténicos reportadas por Qu et. al, para muestras de acero 5Cr-1/2Mo expuestas por 8h y pulido hasta lija SiC 800. a. TAN 2.0 mgKOH/g -270°C. b. TAN 14.51 mgKOH/g -270°C.



Fuente: Qu et. al.[25]

El ataque localizado del acero ASTM A335 P5 también se encuentra acorde a lo reportado por Hass et. al., quienes evaluaron la corrosión nafténica en un acero AISI 316 usando técnicas de ruido electroquímico y ácidos nafténicos de baja complejidad estructural [8]. Tal como se observa en la Figura 4.15 las superficies fueron atacadas por los ácidos nafténicos de forma localizada, aumentando la

profundidad del ataque en la medida en que se incrementa la concentración de los ácidos similar a como ocurre en la presente investigación.

Sin embargo, el ataque corrosivo producto de la exposición de un acero a un medio nafténico no siempre se presenta de esta manera, pues tal como lo han reportado diversos autores existen casos en los que capas de pasivación se pueden formar en la superficie del material como es el caso de algunos aceros al carbono [26, 44], puede manifestarse como un ataque generalizado sobre la superficie como es el caso del acero ASTM A106-B [50] o bien puede presentarse en sitios activos específicos como es el caso del acero Q235 [25]. De lo cual se puede concluir que el tipo de morfología de daño causada por los ácidos nafténicos no solo está sujeto a las condiciones experimentales a las que sea expuesto el acero sino también a su metalurgia.

Figura 4.15 SEM-Morfologías de ataque por ácidos nafténicos reportadas por Hass et. al., para muestras de acero AISI 316 expuestas a 120°C. a.) TAN 1.5 mgKOH/g. b.) TAN 2.5 mgKOH/g.

a.

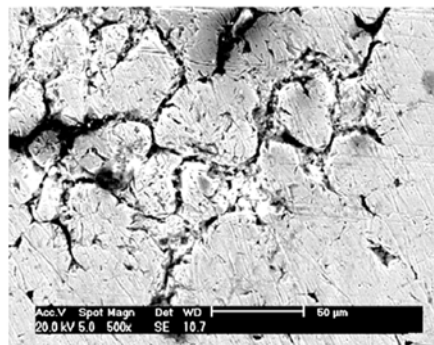
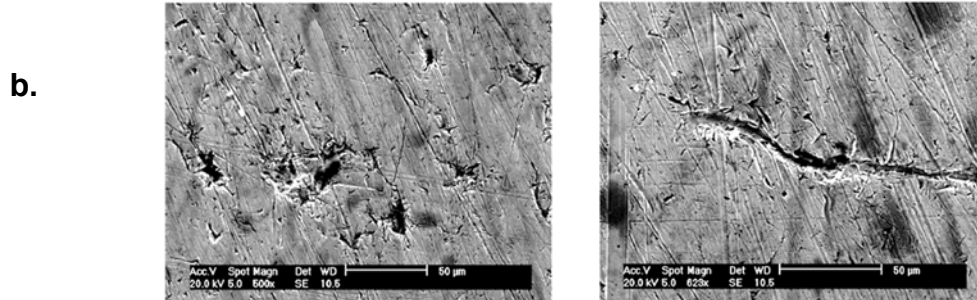


Figura 4.15. (Continuación)

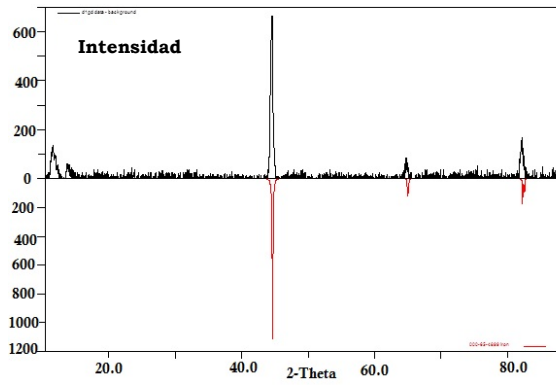


Fuente: Hass et. al., [8]

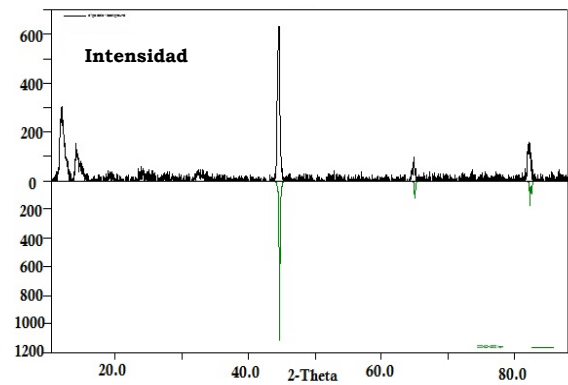
4.2.3.2 Análisis de las muestras por Difracción de Rayos X (DRX)

La Figura 4.16 muestra los difractogramas obtenidos para algunas de las muestras de acero ASTM A335 P5 expuestas a diferentes temperaturas, velocidades de agitación y concentraciones de ácidos. Cuando el sistema fue expuesto a condiciones moderadas de temperatura (180°C) y concentración de ácidos (TAN 1.0 mgKOH/g), tal como sucedió para los casos *c.* y *d.* no se evidenciaron productos de corrosión adsorbidos en la superficie del acero independientemente de la velocidad de agitación a la que haya sido expuesto, por lo cual la ausencia de dichos productos se atribuye a la poca actividad corrosiva que el sistema experimenta a estas condiciones tal como se evidenció en las pruebas electroquímicas.

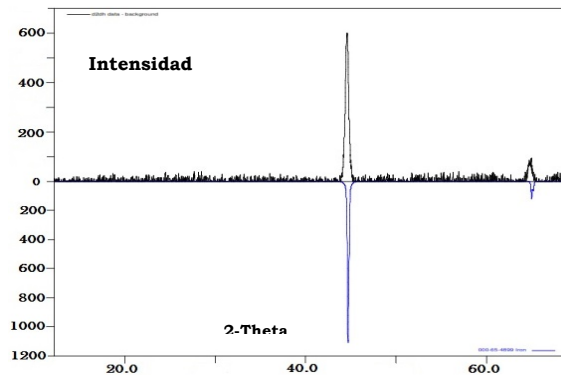
Figura 4.16 Espectros de Difracción de Rayos X para las muestras de acero ASTM A335 P5 expuestas a corrosión nafténica. Las condiciones de las muestras se especifican en la tabla adjunta.



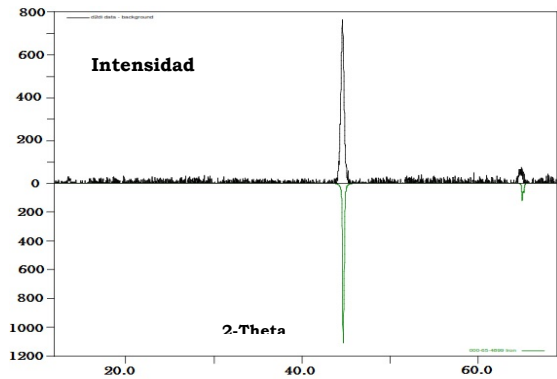
a.



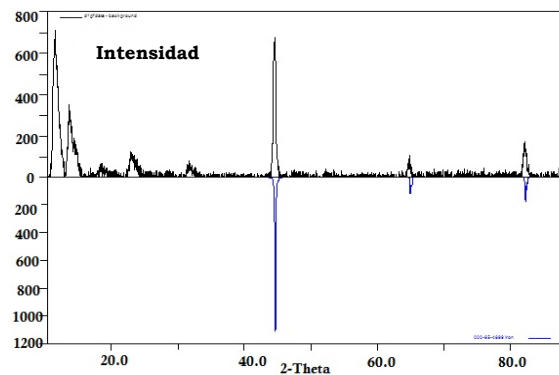
b.



c.



d.



e.

Prueba	Temperatura (°C)	Concentración (TAN)	Vel. de agitación (RPM)
a.	230	3.0	400
b.	230	1.0	100
c.	180	1.0	400
d.	180	1.0	100
e.	230	3.0	100

Al comparar los difractogramas obtenidos para las muestras expuestas a una temperatura de 180°C (*c.* y *d.*) y 230°C (*a.*, *b.* y *e.*) se observa que con el aumento de la temperatura se incrementa la concentración de sustancias adsorbidas en la superficie del acero que por el rango en el que aparecen en los difractogramas dan noción de ser compuestos orgánicos de grupo funcional COOH. Los productos adsorbidos en las muestras *a.*, *b.* y *e.* dan evidencia de la alta actividad corrosiva que experimenta el sistema por la activación de una mayor proporción de ácidos nafténicos. Este hecho, unido a altos niveles de acidez (TAN 3.0 mgKOH/g) y bajas velocidades de agitación (100 RPM) contribuyen a una mayor adsorción de productos en la superficie.

Teniendo en cuenta el efecto de la temperatura y la concentración de los ácidos es de esperarse que para el caso de la muestra *a.* el sistema reporte alta concentración de compuestos adsorbidos en la superficie del acero, sin embargo, la velocidad de agitación disminuye la concentración de sustancias adsorbidas con respecto a las encontradas en *b.* y *e.* Esto es de esperarse teniendo en cuenta que la velocidad de agitación no solo ejerce influencia sobre el fenómeno de transferencia de masa sino también sobre los productos adsorbidos en la superficie del acero, pues tal como se ha reportado en la literatura las altas velocidades de agitación promueven la desestabilización y posterior desprendimiento de los productos de corrosión adsorbidos sobre la superficie [30]

4.3 MODELADO DEL MECANISMO DE CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS

4.3.1 Análisis Estadístico

Tal como se evidenció en el análisis electroquímico tanto la temperatura como la velocidad de agitación y la concentración de los ácidos influyen en el mecanismo de corrosión por ácidos nafténicos evaluado en un acero ASTM A335 P5. En la Tabla 4.6 se detallan las variables estudiadas y el efecto estimado tanto de forma individual como por interacción entre ellas (AB, BC, AC). Si se toma en cuenta el valor absoluto de los efectos estimados, el efecto individual de la variable *velocidad de agitación* es mayor en comparación al producido por la temperatura y la concentración de los ácidos en forma individual y si se analizan los efectos de interacción, el efecto conjunto de la *velocidad de agitación* y la *concentración de ácidos* resulta ser el más significativo.

Tabla 4.6 Efectos principales y de interacción calculados para las variables estudiadas en el diseño de experimentos de corrosión por ácidos nafténicos.

Efecto	Efecto Estimado ($1 \cdot 10^{-4}$)	Error Estd. ($1 \cdot 10^{-5}$)	V.I.F.*
Promedio	2,277	3,322	
A: Temperatura	2,821	6,644	1
B: Concentración	2,633	6,644	1
C: Vel. de Agitación	-2,908	6,644	1
AB	2,005	6,644	1
AC	-1,958	6,644	1
BC	-2,431	6,644	1

Nota: Los errores estándar fueron calculados basados en el error total con 9 grados de libertad.

**V.I.F: Factor de inflación de varianzas=1 para el caso de estudio implica que no hay confusión entre los efectos de las variables.*

Al igual que la magnitud, los signos que acompañan los efectos calculados resultan importantes a la hora de analizar la forma en que las variables estudiadas impactan el proceso corrosivo por ácidos nafténicos: la *temperatura* y la *concentración de los ácidos* tienen efectos con signos positivos que conducen a la idea de que al aumentar los niveles de estas variables se logra promover la corrosión nafténica del acero, tal como se observa en la Figura 4.17 a-b. Por su parte, los signos negativos evidenciados en los efectos estimados que involucran la variable *velocidad de agitación* permiten concluir que si bien el efecto de esta variable es mayor en comparación con el generado por la temperatura y la concentración de los ácidos, su impacto es completamente opuesto al disminuir la velocidad de corrosión tanto en forma individual como en combinación con otras variables estudiadas. Lo anterior se ve reflejado igualmente en el diagrama de Pareto estandarizado que se presenta en la Figura 4.17-c obtenido para el diseño de experimentos 2³ que se contempló para esta sesión.

Figura 4.17 Efectos principales y de interacción de las variables operacionales estudiadas en la velocidad de corrosión por ácidos nafténicos de un acero ASTM A335 P5. a.) Efectos principales individuales. b.) Efectos de interacción entre las variables

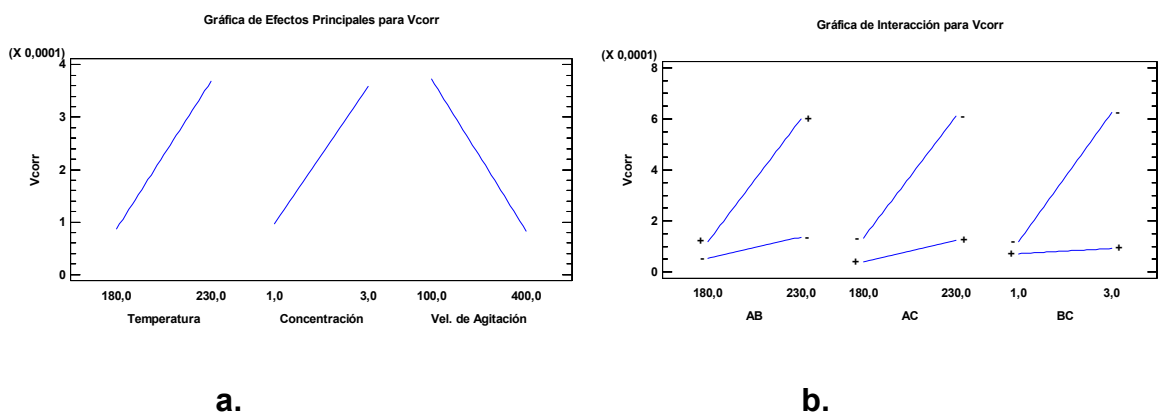
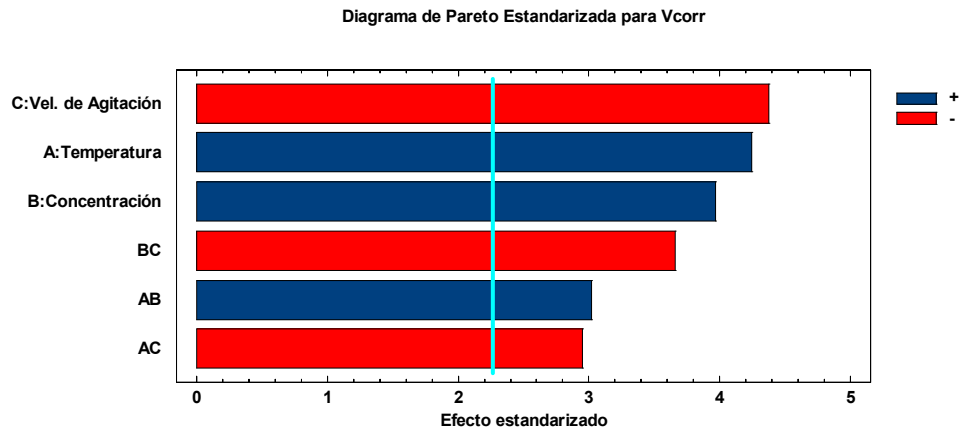


Figura 4.17. (Continuación)



C.

Sin embargo, para saber si estos efectos son estadísticamente significativos se realizó un análisis de varianza (ANOVA), tal como se detalla en la tabla 4.7. Se encontró que tanto los efectos de las variables individuales como los efectos de interacción tienen un valor- p inferior a 0.05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0%, de lo cual se puede concluir que todas las variables estudiadas y sus interacciones generan efectos estadísticamente significativos.

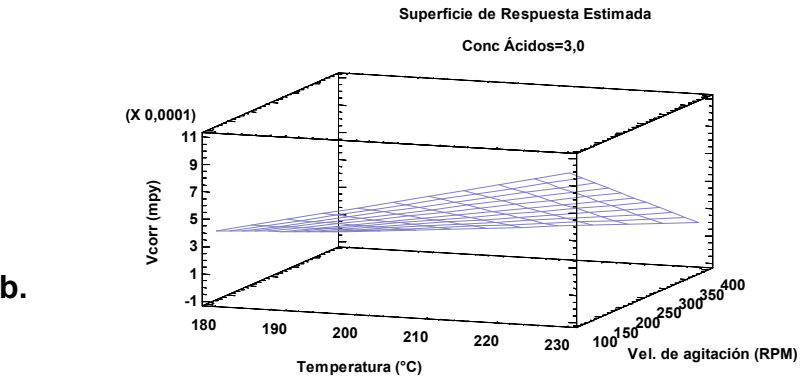
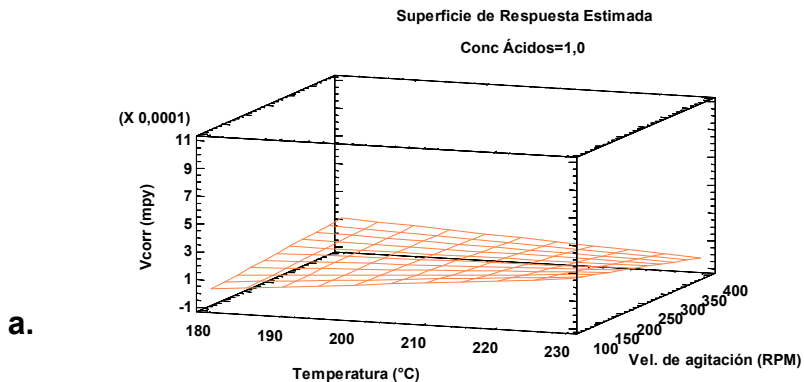
Tabla 4.7 ANOVA para el diseño de experimentos 23 contemplado para estudiar el mecanismo de corrosión nafténica en un acero ASTM A335 P5.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Temperatura	3,183E-07	1	3,183E-07	18,030	0,002
B:Concentración	2,773E-07	1	2,773E-07	15,710	0,003
C:Vel. de Agitación	3,383E-07	1	3,383E-07	19,160	0,002
AB	1,607E-07	1	1,607E-07	9,100	0,015
AC	1,534E-07	1	1,534E-07	8,690	0,016
BC	2,363E-07	1	2,363E-07	13,380	0,005
Error total	1,589E-07	9	1,765E-08		
Total (corr.)	1,643E-06	15			

Nota: R-cuadrada = 90,331 %. R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 83,8851 %. Error estándar del est.= 0,000132871.

Teniendo en cuenta que el objetivo de esta etapa experimental es determinar el escenario en el que la corrosión por ácidos nafténicos se maximiza en el acero ASTM A335 P5 se concluye que resulta conveniente trabajar a una velocidad de agitación de 100 RPM y una temperatura de 230°C tal como lo reflejan los diagramas de superficie presentados en la Figura 4.18 para los dos niveles de concentración estudiados.

Figura 4.18 Superficie de respuesta estimada para los niveles de temperatura, velocidades de agitación y concentración de ácidos: a.) TAN=1.0 mgKOH/g. b.) TAN=3.0 mgKOH/g.



4.3.2 Modelo estadístico

Los resultados obtenidos en el análisis del mecanismo de corrosión por ácidos nafténicos se modelan a partir de una regresión que se desarrolla implementando las herramientas *solver* y *ANOVA* de software *Excel*. Para realizar el modelo se tienen en cuenta únicamente las velocidades de corrosión que comprenden el diseño de experimentos 2^3 y los duplicados realizados (en algunas pruebas) para analizar el margen de error. Los datos implementados para desarrollar el modelo se presentan en la tabla 4.8.

Tabla 4.8 Datos experimentales usados para el desarrollo del modelo estadístico obtenidos a diferentes concentraciones de DDS y ácidos nafténicos a Temperatura de 230°C y Velocidad de agitación de 100RPM.

Prueba	CONDICIONES			Vcorr (mpy)	Vcorr (mpy) DUPLICADO
	Concentración de Ácidos Nafténicos (TAN)	Temperatura (°C)	Agitación (RPM)		
1	3	230	400	1,339E-04	1,665E-04
2	3	180	100	3,329E-04	7,011E-05
3	3	180	400	6,220E-05	7,215E-06
4	1	230	400	6,066E-05	1,408E-04
5	1	230	100	1,731E-04	NA
6	1	180	400	5,116E-05	3,618E-05
7	1	180	100	9,595E-05	3,778E-05
8	3	230	100	1,051E-03	NA

Teniendo en cuenta los resultados del análisis estadístico presentado previamente en donde los efectos individuales de las variables analizadas son estadísticamente significativos y mayores en grado de influencia respecto a los efectos duales, el modelo empírico que permite predecir la velocidad de corrosión por ácidos nafténicos para un acero ASTM A335 P5 en función de las concentración de ácidos nafténicos, la temperatura y la velocidad de agitación, a un tiempo de 4h es el siguiente:

$$V_{corr}(mpy) = -6.73 * 10^{-4} + 1.50 * 10^{-4} * [TAN] + 4.38 * 10^{-6} * [T] - 1.12 * 10^{-6} [V]$$

Donde:

V_{corr} (mpy): es la velocidad de corrosión del acero ASTM A335 P5, en mpy.

TAN: Concentración de los ácidos nafténicos, TAN= mgKOH/g

T: Temperatura, °C

V: Velocidad de agitación, RPM

Para evaluar la predicción del modelo se comparan los valores reales con los calculados, obteniendo los resultados que se muestran en la tabla 4.9. Al realizar el análisis estadístico se observa que el modelo presenta un ajuste del 63% respecto a los datos obtenidos en la experimentación, sin embargo, el $R^2_{ajustado}$ es sólo de 34%, tal como se detalla en la tabla 4.10. Teniendo en cuenta lo anterior y, que el valor-p para la regresión es superior a 0.05 (ver tabla 4.11), se concluye que se necesita realizar un diseño de experimentos mucho más amplio para obtener un modelo con mayor capacidad predictiva y calidad estadística.

Tabla 4.9 Comparación de valores reales (obtenidos experimentalmente) con los valores calculados (estimados con el modelo estadístico).

Prueba	CONDICIONES			Vcorr (mpy)	Vcorr (mpy) ESTIMADOS	ERROR ²
	Concentración de Ácidos Nafténicos (TAN)	Temperatura (°C)	Agitación (RPM)			
1	3	230	400	1,339E-04	3,365E-04	4,1044E-08
2	3	180	100	3,329E-04	4,537E-04	1,4577E-08
3	3	180	400	6,220E-05	1,173E-04	3,0402E-09
4	1	230	400	6,066E-05	3,664E-05	5,7709E-10
5	1	230	100	1,731E-04	3,730E-04	3,9958E-08
6	1	180	400	5,116E-05	-1,825E-04	5,462E-08
7	1	180	100	9,595E-05	1,538E-04	3,3451E-09
8	3	230	100	1,051E-03	6,729E-04	1,4324E-07
SCE						3,004E-07

Tabla 4.10 Parámetros estadísticos de correlación para el modelo desarrollado.

Estadísticos de la regresión	
Coefficiente de correlación múltiple	0,79
Coefficiente de determinación R²	0,63
R² ajustado	0,34
Error típico	2,74E-04
Observaciones	8

Tabla 4.11 Análisis de varianza (ANOVA) para el modelo de regresión desarrollado en donde la velocidad de corrosión se encuentra en función de la concentración de los ácidos nafténicos, la temperatura y la velocidad de agitación.

ANÁLISIS DE VARIANZA	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	P _R	1-P _R	F crítico
Regresión	3	5,022E-07	1,674E-07	2,229	0,227	0,773	6,591
Residuos	4	3,004E-07	7,510E-08				
Total	7	8,026E-07					

Nota: R-cuadrada = 63,0 %. R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 34,0 %. Error estándar del est. = 0,00274

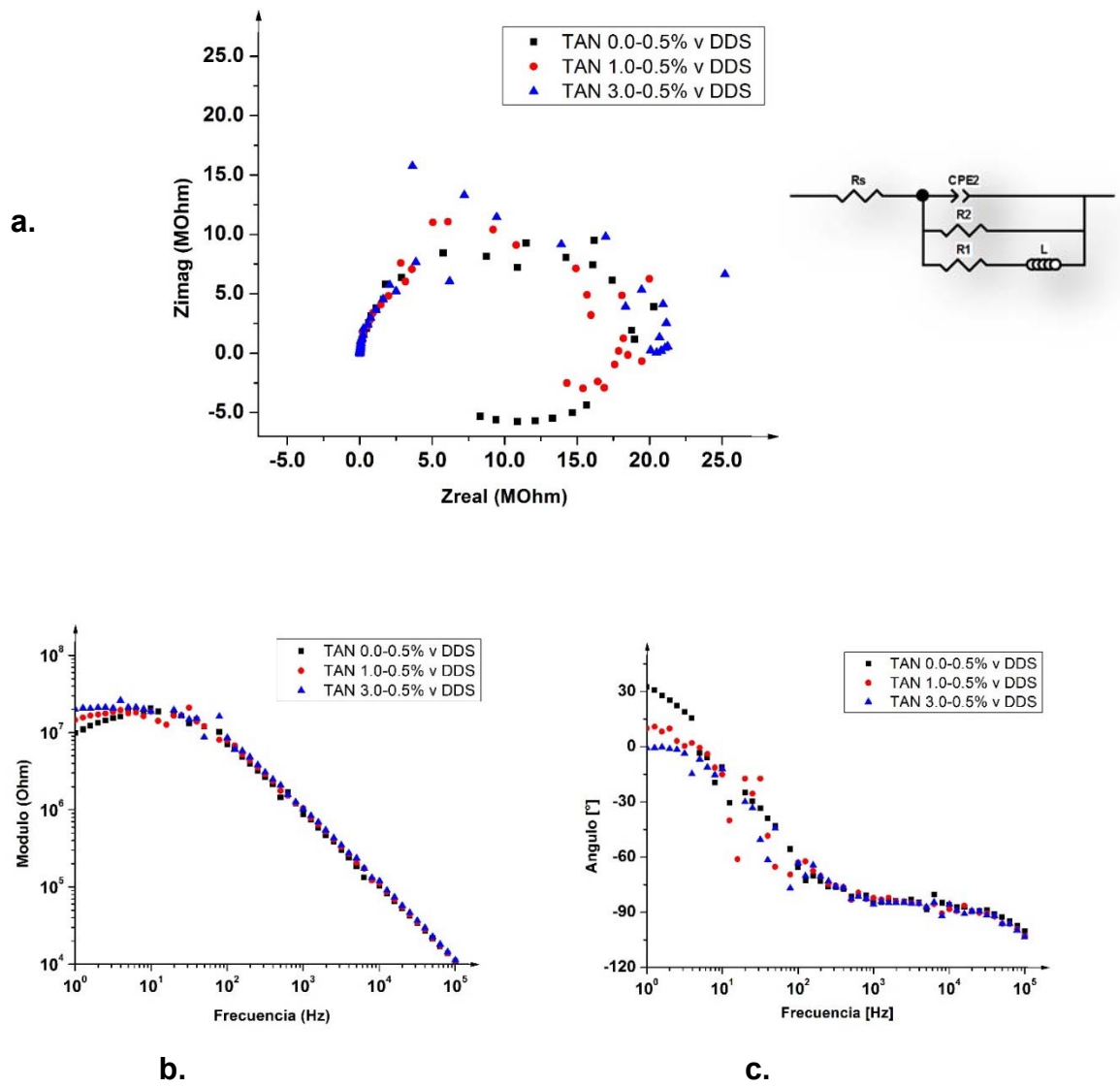
4.4 EFECTO SINÉRGICO DE LA CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS Y LA CORROSIÓN SULFÍDICA

4.4.1 Análisis por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica-EIE

La Figura 4.19 muestra los diagramas de impedancia obtenidos para un sistema con concentración de DDS en 0.5 %v y diferentes concentraciones de ácidos nafténicos. Tal como se observa en la Figura 4.19-a, el diagrama de impedancia definido por estos sistemas está constituido por un arco capacitivo que comprende la región de altas y medias frecuencias unido a un arco inductivo que se refleja a bajas frecuencias, cuya presencia se hace más evidente en la medida en que se disminuye la concentración de los ácidos nafténicos, llegando a ser más significativo en ausencia de los mismos. El arco capacitivo que se define se asocia a la disolución del metal mientras el arco inductivo se asocia a los procesos de adsorción-desorción de especies en la superficie del electrodo, fenómenos que afectan directamente el potencial del electrodo y la velocidad de corrosión del metal.

Al analizar los diagramas de Bode, ver Figura 4.19-b-c, se observa que entre los sistemas estudiados no existen diferencias significativas en las impedancias, salvo en el intervalo entre 1.0-100 Hz donde se observan variaciones en la pendiente asociadas a una constante de tiempo que está directamente relacionada a los productos de la corrosión sulfídica, hecho que igualmente se refleja en el incremento del ángulo que experimenta el sistema en el mismo rango de frecuencias. En adición a lo anterior, teniendo en cuenta que el ángulo de fase máximo obtenido para cada uno de los escenarios estudiados no es de -45° se confirma que el mecanismo de corrosión no es controlado por un proceso de difusión.

Figura 4.19 EIS para el mecanismo de corrosión por ácidos nafténicos combinado con el mecanismo de corrosión sulfídica. T: 230°C. Velocidad de agitación: 100 RPM. DDS: 0.5 % v DDS. a.) Diagramas de Nyquist. b.) Diagramas de Bode-Modulo. c.) Diagramas de Bode- Ang



Los espectros de impedancia presentados en la Figura 4.19 obedecen al comportamiento simulado por un circuito constituido por elementos que conforman un lazo inductivo y capacitivo, tal como se presenta en la Figura 4.19-a. En este circuito el elemento de fase constante CPE_2 representa la capacitancia de la doble capa y la resistencia R_1 es la resistencia del acero a la transferencia de carga. Por su parte los elementos L_o y R_o reflejan la inductancia de los productos de corrosión sulfídica adsorbidos/desorbidos en el acero y su respectiva resistencia y R_s representa la resistencia de la solución. Las magnitudes para cada uno de los parámetros se muestran en la tabla 4.12, en la cual se evidencia que el elemento de fase constante CPE_2 posee un valor $0.9 < n < 1$ asemejándose a un condensador [51]. Los detalles de las simulaciones realizadas en Zview se detallan en el anexo C.

Es importante tener en cuenta que circuitos equivalentes que modelen la sinergia de los mecanismos de corrosión estudiados no han sido reportados en la literatura. Teniendo en cuenta la discusión realizada previamente sobre el mecanismo de corrosión nafténica se puede deducir que los fenómenos de adsorción-desorción de especies que se reflejan en los diagramas de impedancia electroquímica de la figura 4.19 están asociados al mecanismo de corrosión sulfídica y se encuentran acordes a los reportados por H. Ma et. al. en 1998 [52], quienes a través de análisis AC estudiaron la disolución anódica de hierro en soluciones que contienen ácido sulfúrico y H_2S .

Tabla 4.12 Resultados del ajuste (fitting) por circuitos equivalentes para los datos obtenidos en las pruebas de impedancia electroquímica del mecanismo de corrosión nafténica en sinergia con corrosión sulfídica (0.5 % v DDS).

Ác. nafténicos (TAN)	0,0	1,0	3,0
DDS (% v)	0,5	0,5	0,5
R_{sln} (Ω)	3320 (168,9%)	2381 (361,47%)	3044 (813,4%)
R₁ (Ω)	8,974 X 10 ⁶ (9,59%)	3,361 X 10 ⁷ (16,55%)	3,26 X10 ⁸ (155,06%)
CPE₂ (F)	2,6197 X 10 ⁻¹⁰ (5,45%)	2,4852 X10 ⁻¹⁰ (4,17%)	2,1962 X 10 ⁻¹⁰ (14,53%)
n₂	0,954 (0,69%)	0,948 (0,54%)	0,961 (1,87%)
R₂ (Ω)	1,925 X 10 ⁷ (2,34%)	1,867 X10 ⁷ (1,47%)	2,212 X10 ⁷ (5,39%)
L (H)	1,944 X 10 ⁶ (4,77%)	6,814 X10 ⁶ (8,43%)	3,029 X 10 ⁷ (225,44%)
Chi²	0,011	0,004	0,145

Nota: los valores en paréntesis corresponden al porcentaje de error asociado a la magnitud.

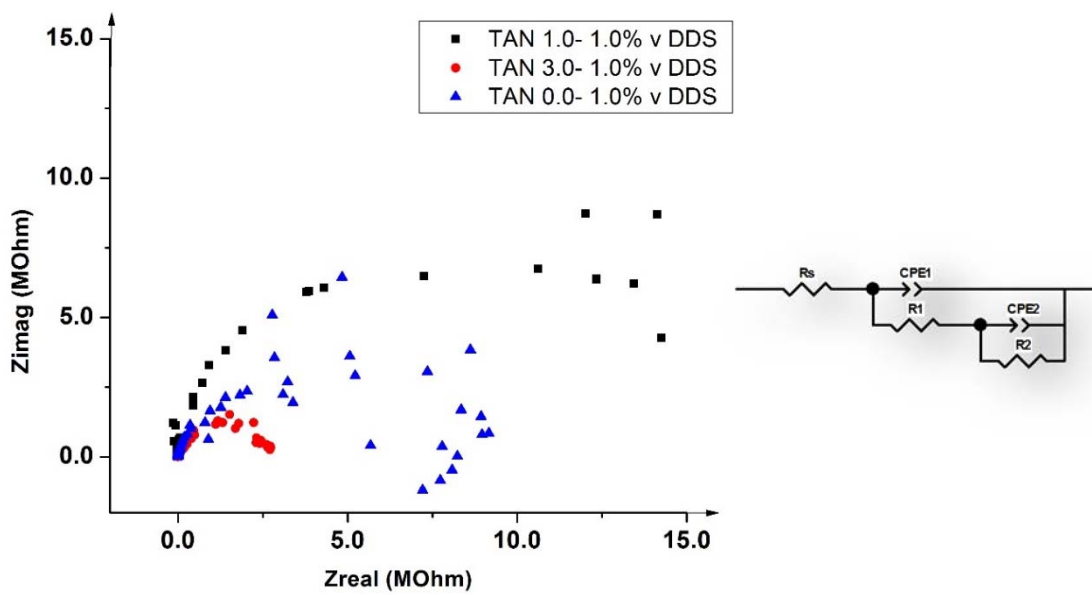
En contraste a lo anterior, al aumentar la concentración de DDS los elementos inductivos tienden a desaparecer y el sistema evidencia dos arcos capacitivos sobrepuestos, tal como se observa en la Figura 4.20-a y como también se reflejó en las simulaciones realizadas con el software Zview para esta sesión experimental, ver anexo C. El arco capacitivo que se define a bajas frecuencias se asocia a la adsorción de productos sulfídicos en la superficie del electrodo que intentan formar una capa de pseudo-pasivación y que se obtienen a partir de la reacción del H₂S (formado a partir del DDS) con el acero, mientras el arco que se define a altas frecuencias se asocia a la disolución del metal.

Al comparar los arcos obtenidos a altas frecuencias, ver anexo C, se observa que cuando la concentración de los ácidos nafténicos es de TAN 3.0 mg KOH/g el diámetro del arco capacitivo es mucho más pequeño que el evidenciado en los casos de TAN 1.0 mgKOH/g y TAN 0.0 mgKOH/g respectivamente. Este hecho unido a la frecuencia máxima que reflejan los arcos, dan evidencia de que existe una mayor corrosión del metal cuando la acidez es TAN 3.0 mgKOH/g. En contraste a lo anterior, los arcos capacitivos que se definen a bajas frecuencias presentan

diámetros cada vez mayores, lo que significa que los productos de corrosión obtenidos por la reacción del H_2S con los iones de Hierro y Cromo tienen una baja resistencia a la transferencia de carga y por ende poseen poca capacidad protectora.

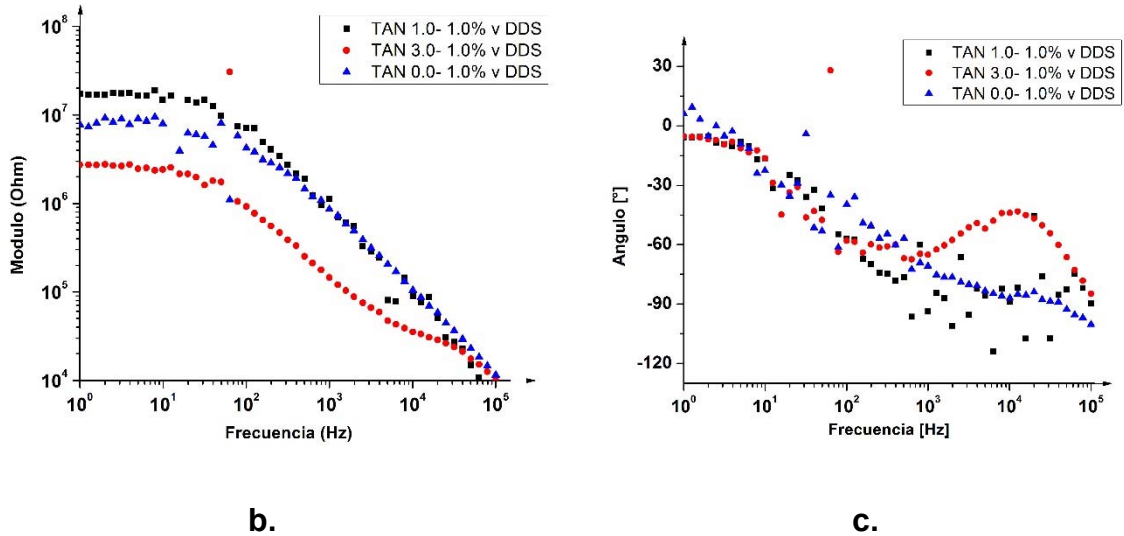
Al analizar los diagramas de Bode-Modulo, se observa que para el sistema TAN 1.0 mgKOH/g – 1.0% v DDS los valores de impedancia son más altos que los reflejados cuando el electrolito posee únicamente 1.0% v DDS. Este hecho unido a lo manifestado en el diagrama de Nyquist permite concluir que en este punto los ácidos nafténicos están restringiendo significativamente la corrosión sulfídica.

Figura 4.20 EIS para el mecanismo de corrosión por ácidos nafténicos combinado con el mecanismo de corrosión sulfídica. T: 230°C. Velocidad de agitación: 100 RPM. DDS: 1.0 % v DDS. a.) Diagramas de Nyquist y circuito equivalente. b.) Bode-Modulo. c.) Bode- Angulo



a.

Figura 4.21 (Continuación)



Adicionalmente, en la Figura 4.20-b se puede observar que el sistema TAN 3.0 mgKOH/g–1.0%v DDS refleja dos constantes de tiempo claramente definidas (cambios en las pendientes), las cuales no solo podrían estar relacionados con los sulfuros de Fe y Cr productos de la corrosión sulfídica sino también a compuestos orgánicos adsorbidos en la superficie (como se sugirió anteriormente) u óxidos de Fe, consideración que se verifica posteriormente a través de la caracterización de los productos superficiales. Finalmente, tal como se observa en la Figura 4.20-c no se presentan procesos de control por difusión.

Los espectros de impedancia definidos en la Figura 4.20 poseen un comportamiento que corresponde a un circuito integrado por dos elementos de fase constante y tres resistencias, tal como fue reportado Houyi Ma et. al. y Tang J. et. al., [52, 53]. En este circuito el elemento de fase constante CPE_1 representa la capacitancia de la doble capa y la resistencia R_1 es la resistencia del acero a la transferencia de carga. Por su parte los elementos CPE_2 y R_2 reflejan la capacitancia de los productos de corrosión sulfídica adsorbidos en el acero y su respectiva resistencia a la

transferencia de carga y R_s representa la resistencia de la solución. Las magnitudes para cada uno de los parámetros se muestran en la tabla 4.13.

Tabla 4.13 Resultados del ajuste (fitting) por circuitos equivalentes para los datos obtenidos en las pruebas de impedancia electroquímica del mecanismo de corrosión nafténica en sinergia con corrosión sulfídica (1.0 % v DDS).

Ác. nafténicos (TAN)	0,0	1,0	3,0
DDS (% v)	1,0	1,0	1,0
$R_{sln} (\Omega)$	4688 (1149%)	2140 (66,65%)	301,1 (452%)
$CPE_1 (F)$	$2,857 \times 10^{-10}$ (122,42%)	$7,88 \times 10^{-11}$ (307,53%)	$4,77 \times 10^{-9}$ (7,92%)
n_1	0,94 (13,899%)	1,072 (20,89%)	0,83 (1,08%)
$R_1 (\Omega)$	$3,821 \times 10^6$ (80,6%)	$4,15 \times 10^5$ (2014,9%)	$2,83 \times 10^6$ (2,1%)
$CPE_2 (F)$	$8,989 \times 10^{-10}$ (122,4%)	$9,360 \times 10^{-10}$ (251,6%)	$2,87 \times 10^{-11}$ (96,4%)
n_2	0,906 (32,40%)	0,639 (84,35%)	1,129 (7,1%)
$R_2 (\Omega)$	$4,8424 \times 10^6$ (66,59%)	$1,757 \times 10^7$ (4,059%)	29953 (12,1%)
χ^2	0,108	0,21	0,003

Nota: los valores en paréntesis corresponden al porcentaje de error asociado a la magnitud.

4.4.2 Análisis por Curvas de Polarización Potenciodinámicas

De acuerdo a lo detallado anteriormente, el aumento de la concentración de los ácidos nafténicos produce un incremento de las densidades de corriente tanto anódicas como catódicas, traslada el E_{corr} hacia valores más negativos, disminuye la R_p e incrementa la V_{corr} dando evidencia de que la superficie siempre se encuentra libre para recibir el ataque corrosivo de los ácidos nafténicos, tal como se ha reportado previamente en la literatura [13, 25, 31]. Por su parte, el incremento de la concentración de un compuesto sulfurado normalmente traslada el E_{corr} hacia valores más positivos, disminuye la R_p e incrementa tanto la I_{corr} como la V_{corr} y en respuesta de lo anterior se evidencian superficies con depósitos que pueden llegar a formar capas de pseudo-pasivación [25, 53, 54]. Sin embargo, cuando el acero fue expuesto a un proceso de corrosión mixto (nafténico y sulfídico de forma simultánea), una interacción muy particular se observó entre ambos mecanismos de corrosión, ver Figura 4.21, produciendo cambios en la cinética, tal como se detalla a continuación.

Figura 4.22 Curvas de polarización potenciodinámicas obtenidas a temperatura de $T=230^{\circ}\text{C}$ y velocidad de agitación de 100 RPM, modificando la concentración de ácidos nafténicos en presencia de dimetil disulfuro: a.) DDS (1.0%v). b.) DDS (0.5%v).

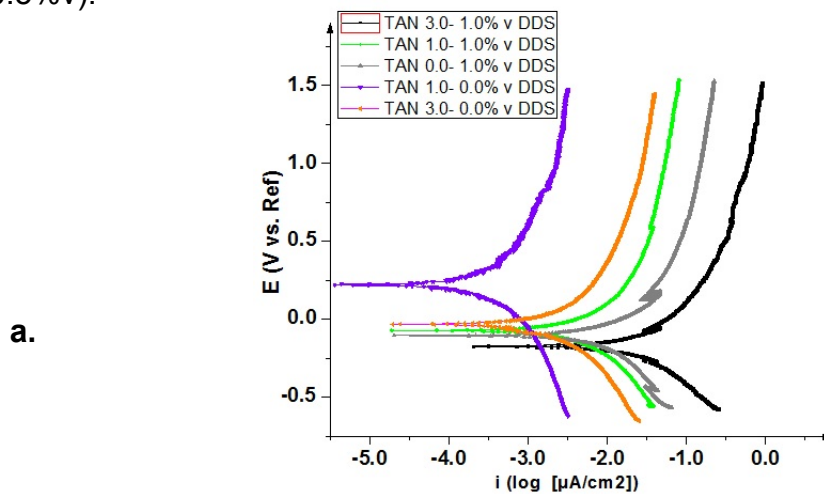
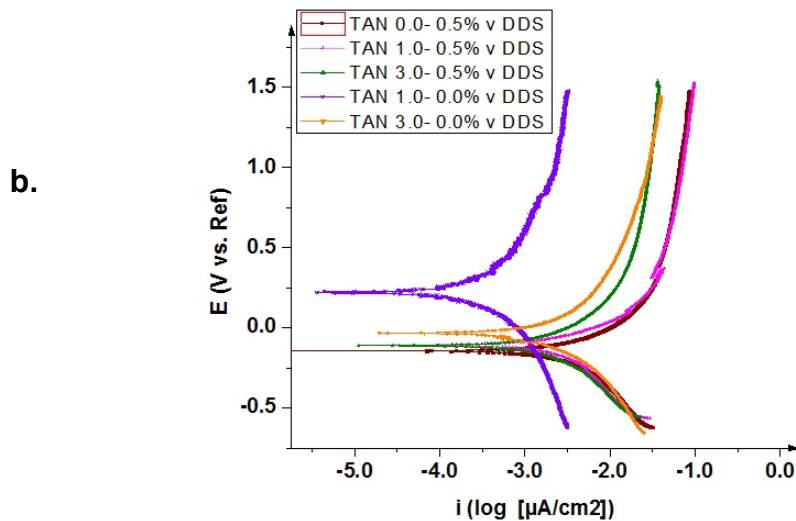


Figura 4.21. (Continuación)



Al analizar los resultados mostrados en la Figura 4.21-a se observa que el E_{corr} que presenta el acero cuando se encuentra bajo un ambiente sulfídico de 1.0 %v es mucho más bajo que el E_{corr} reportado cuando el acero se encuentra expuesto únicamente a corrosión nafténica, lo cual unido a las magnitudes de las densidades de corriente anódicas y catódicas dan evidencia de que el proceso de corrosión sulfídica es más agresivo para corroer el material bajo las condiciones estudiadas. Lo anterior podría deberse a que por la complejidad estructural de los ácidos nafténicos el porcentaje de activación de los mismos no es suficiente para generar un impacto corrosivo tan agresivo como el generado por el compuesto sulfurado o bien porque el compuesto sulfurado posee una mayor afinidad con los iones de Fe y Cr, hipótesis que para ser comprobada implica un estudio que va más allá del alcance de la presente investigación.

Teniendo en cuenta lo anterior, al agregar dimetil disulfuro al ambiente nafténico se produce una disminución en el E_{corr} hasta tal punto que llega a ser menor que el encontrado en un sistema plenamente sulfídico como consecuencia de que se han acelerado los procesos de disolución anódica del acero y de formación catódica de hidrógeno, tal como se detalla en la tabla 4.14. Así, cuando el acero es expuesto a un ambiente mixto logra reportar velocidades de corrosión de hasta 14 veces la obtenida cuando se expuso a las condiciones más agresivas de corrosión nafténica (TAN 3.0 mgKOH/g-230°C-100RPM).

Tabla 4.14 Parámetros cinéticos obtenidos para la corrosión por ácidos nafténicos vs. Corrosión sulfídica de un acero ASTM A335 P5 sometido a una temperatura $T=230^{\circ}\text{C}$ y velocidad e agitación $V=100$ RPM.

CONDICIONES		DATOS CINÉTICOS					
(Ácidos Nafténicos) TAN	(DDS) % V	E_{corr} (V)	I_{corr} (μA)/ cm^2	B (anódica) V/ década	B (catódica) V/ década	R_p (Ω)	V_{corr} (10^{-3} *mpy)
3,0	1,0%	-1,74E-01	2,17E-02	0,3622	0,3611	5,166E+06	14,362
1,0	1,0%	-7,31E-02	4,65E-03	0,4597	0,4590	3,067E+07	3,072
0,0	0,5%	-1,43E-01	3,30E-03	0,3248	0,4750	3,632E+07	2,179
1,0	0,5%	-1,06E-01	2,60E-03	0,1281	0,5091	2,446E+07	1,717
3,0	0,5%	-1,12E-01	2,23E-03	0,4024	0,4663	6,014E+07	1,474
0,0	1,0%	-1,05E-01	7,81E-03	0,1425	0,4354	8,537E+06	5,160
3,0	0,0%	-3,39E-02	1,59E-03	0,4806	0,3682	8,137E+07	1,051
1,0	0,0%	2,18E-01	2,62E-04	0,3999	0,4575	5,059E+08	0,173

En contraste a lo anterior, cuando se agrega 0.5%v de DDS al medio nafténico, tal como se observa en la Figura 4.21-b, el Ecorr se traslada igualmente hacia valores más negativos pero la variación producida no fue tan significativa como cuando se trabajó en ambientes mixtos en donde la concentración de DDS fue de 1.0%v: tal como se observa en la tabla 4.14 el cambio de Ecorr entre el sistema expuesto a TAN 1.0mgKOH/g- 0.5%v DDS y el sistema TAN 3.0 mgKOH/g -0.5%v DDS fue únicamente de 6.0 mV, una variación muy pequeña en comparación a la obtenida en los casos en que bajo la presencia de ácidos nafténicos se trabajó con una concentración de 1.0 %v de DDS. En adición a la pequeña variación del potencial, el acero ofrece una mayor Rp y en consecuencia se disminuye la Icorr desde $2.60 \times 10^{-3} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ hasta $2.23 \times 10^{-3} \mu\text{A}/\text{cm}^2$, reflejando una disminución de la Vcorr del 14% cuando la concentración de ácidos nafténicos se incrementa de TAN 1.0 mgKOH/g a 3.0 mgKOH/g.

Resultados similares a los obtenidos cuando se trabajó con una concentración de DDS de 0.5%v en presencia de ácidos nafténicos fueron reportados por Kanukuntla et. al., quienes manejaron concentraciones de azufre total, iguales e inferiores a 0.38% S_{total} . Dichos investigadores reportan una disminución de la velocidad de corrosión con el incremento de la concentración de los ácidos nafténicos (TAN) en presencia de compuestos sulfurados, comportamiento que se mantiene hasta un nivel de concentración de ácidos, considerado un nivel “crítico” de TAN en donde ambos mecanismos de corrosión contribuyen al daño del material y se producen incrementos significativos en la velocidad de corrosión. Dicho nivel “critico” de acidez está condicionado directamente por la concentración de azufre total. [55]

4.4.2.1 Control general del proceso corrosivo

Teniendo en cuenta el poder corrosivo que tienen tanto los ácidos nafténicos como el dimetil disulfuro sobre el acero ASTM A335 P5, resulta de particular importancia, desde el punto de vista de las refinerías, conocer cuál de estos mecanismos al estar en un mismo ambiente ejerce el control en el proceso de corrosión o bien, bajo qué condiciones ambos contribuyen de forma sinérgica al aumento de la misma, pues dependiendo de ello se podrían definir las alimentaciones de crudos de oportunidad en las unidades de refinación y controlar el deterioro del acero por este tipo de mecanismos.

Al comparar los escenarios evaluados en la presente investigación, ver Figura 4.22, se observa que la corrosión que experimenta el acero cuando se expone a un ambiente mixto (nafténico vs. sulfídico) es menor que la corrosión que este refleja cuando se expone a un ambiente plenamente sulfídico y a su vez mayor a la corrosión producida por los ácidos nafténicos. Lo anterior indica que los ácidos nafténicos están restringiendo la corrosión sulfídica en el acero y por ende son ellos quienes mantienen el control sobre el proceso de corrosión en general.

Figura 4.23 Velocidades de corrosión del acero ASTM A 335 P5 expuesto a tres medios corrosivos, bajo una temperatura de $T=230^{\circ}\text{C}$ y velocidad de agitación de 100 RPM.

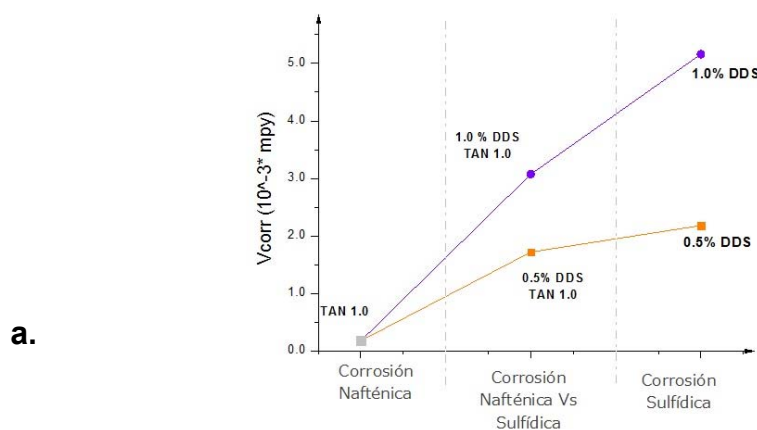
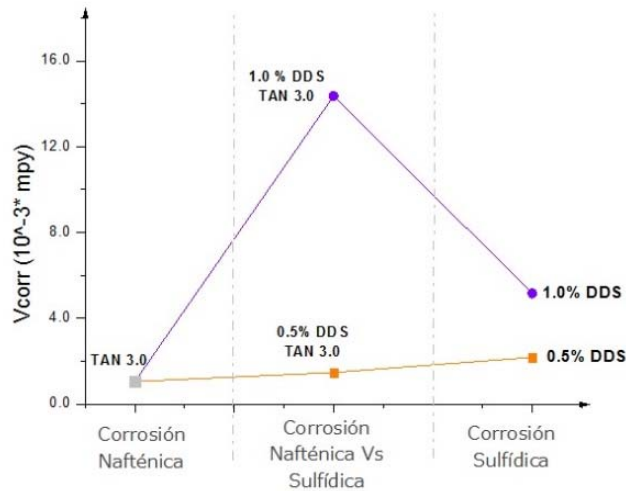


Figura 4.24. (continuación)

b.



Resultados similares fueron reportados por Qu et. al., quienes además comprobaron, bajo un estudio más amplio de niveles de concentración de ácidos nafténicos, que no siempre el mecanismo de corrosión nafténico es quien ejerce el control del proceso de corrosión en general para un acero 5Cr-0.5Mo, pues bajo ciertos niveles de concentración de ácidos el control puede llegar a ser plenamente sulfídico, reflejado en velocidades de corrosión negativas que evidencian la ganancia de masa como producto de la formación de una capa pseudo-pasiva. [25]

Un comportamiento completamente diferente se observa al analizar los tres escenarios definidos por una concentración de ácidos nafténicos de TAN 3.0 mgKOH/g y 1.0%v de DDS, tal como se observa en la Figura 4.22-b. En este caso, al combinar los mecanismos de corrosión se produce un efecto sinérgico que aumenta V_{corr} a un valor significativamente mayor al obtenido cuando el acero se expone únicamente a corrosión nafténica o bien a corrosión sulfídica. Teniendo en cuenta lo anterior, bajo estas condiciones de concentración se puede concluir que ambos mecanismos tienen control sobre el proceso general de corrosión del acero. Estos resultados se encuentran acordes a los reportados por Peng Jin & Srdjan

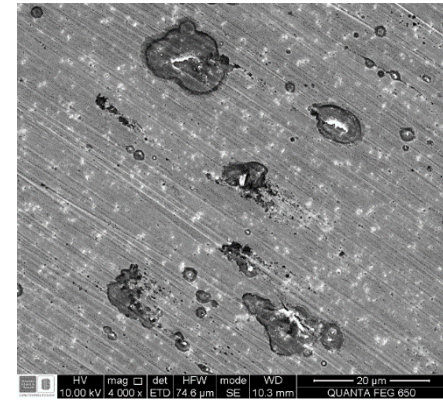
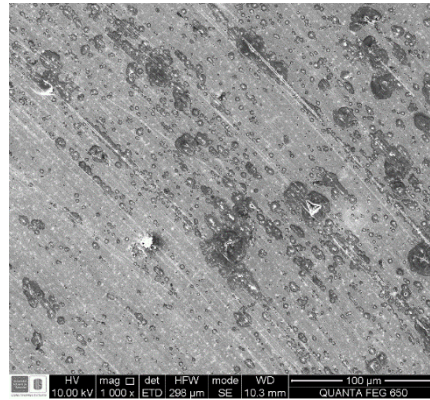
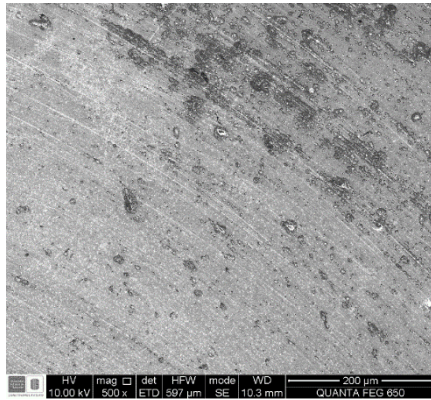
Nesic para un acero A182-F5 (5Cr), quienes bajo la implementación de técnicas gravimétricas a una temperatura de 316°C y 24 horas de exposición encontraron que tanto la corrosión nafténica como la corrosión sulfídica en forma individual producen un ataque corrosivo mucho menor que el reflejado sobre el acero cuando ambos mecanismos actúan de forma conjunta en un mismo ambiente. [42]

4.4.3 Caracterización de las muestras de acero ASTM A335 P5

4.4.3.1 Análisis de las muestras por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las muestras de acero ASTM A335 P5 usadas en las pruebas de corrosión nafténica en sinergia con el mecanismo de corrosión sulfídica fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido acoplado al análisis EDS, tal como se muestra en las Figuras 4.23- 4.28. Cuando las muestras de acero fueron expuestas a un ambiente sulfídico, depósitos superficiales constituidos principalmente por S, Fe, Cr se observan en la superficie de una forma más densa en la medida en que se aumenta la concentración de dimetil disulfuro, ver Figuras 4.25-4.26. . Adicionalmente, al trabajar con una concentración de 0.5 %v DDS la superficie no solo muestra especies adsorbidas sino también un descascaramiento generalizado. Estos resultados se encuentran acorde a lo reportado por diferentes autores quienes dependiendo de las condiciones de estudio (temperatura, tiempo de exposición, presión, tipo de acero, concentración de compuestos sulfurados, etc.) han obtenido productos adsorbidos como también agrietamientos en la superficie. [25, 33, 56]

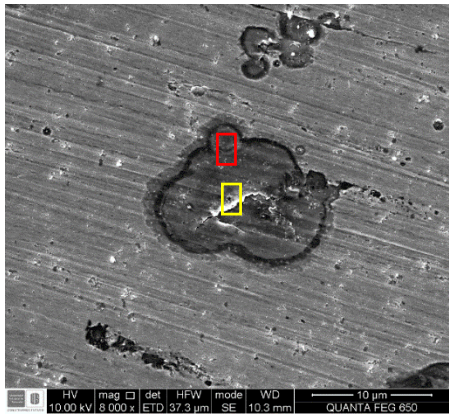
Figura 4.25 SEM-EDS para muestra de acero ASTM A 335 P5 expuesta a TAN: 3.0 mgKOH/g y 0.5 v % DDS. a.) SEM-500X. b.) SEM-1000X. c.) SEM-4000X. d.) SEM-8000X. e.) EDS-depósitos superficiales-Amarillo. f.) EDS-depósitos superficiales-Rojo.



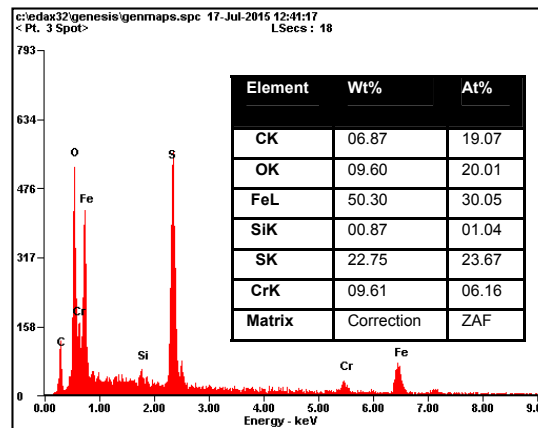
a.

b.

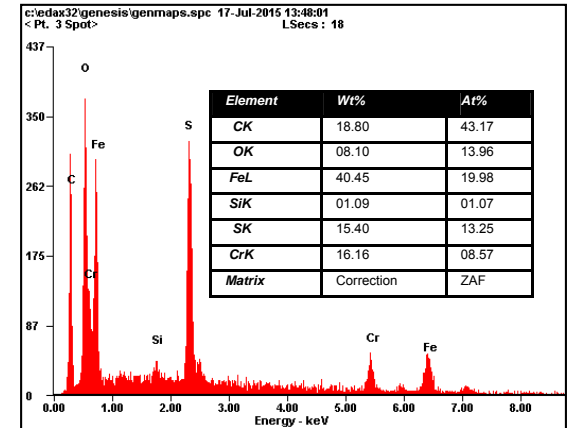
c.



d.

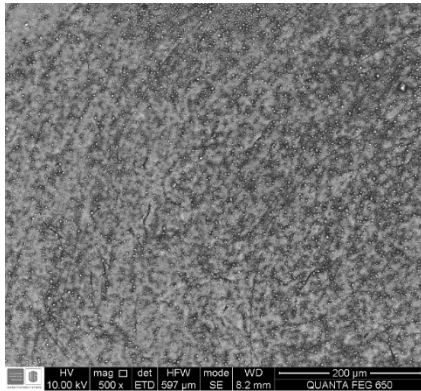


e.

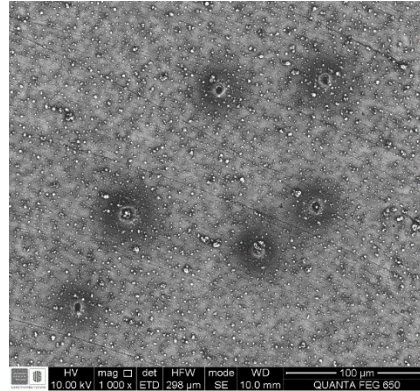


f.

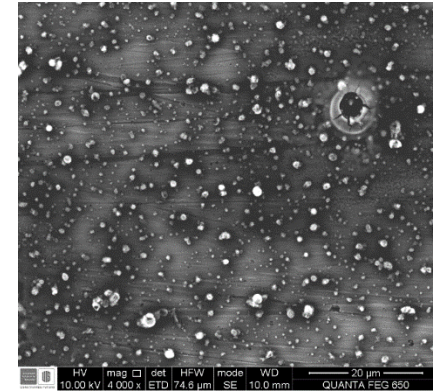
Figura 4.26 SEM-EDS para muestra de acero ASTM A 335 P5 expuesta a TAN: 1.0 mgKOH/g y 0.5 v % DDS. a.) SEM-500X. b.) SEM-1000X. c.) SEM-4000X. d.) SEM-8000X. e.) EDS-depósitos superficiales-Amarillo. f.) EDS-depósitos superficiales-Rojo.



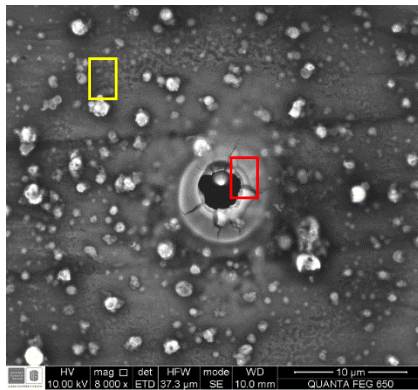
d.



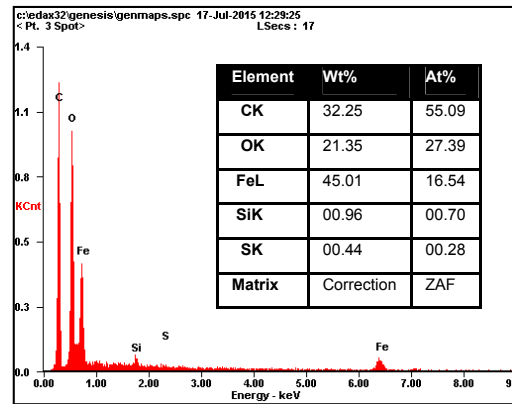
e.



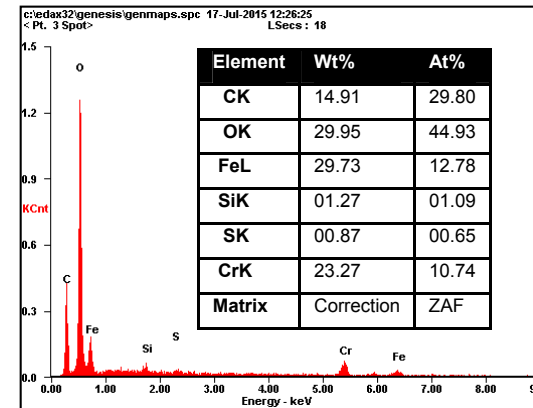
f.



d.

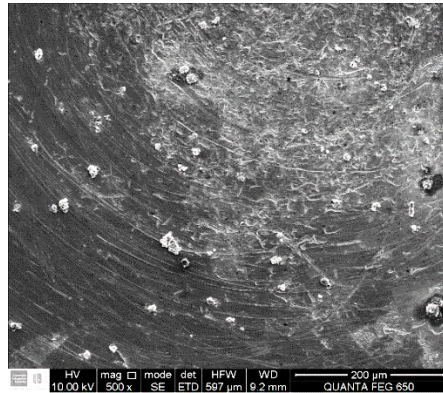


e.

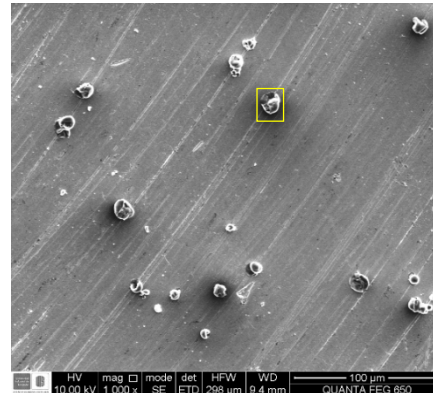


f.

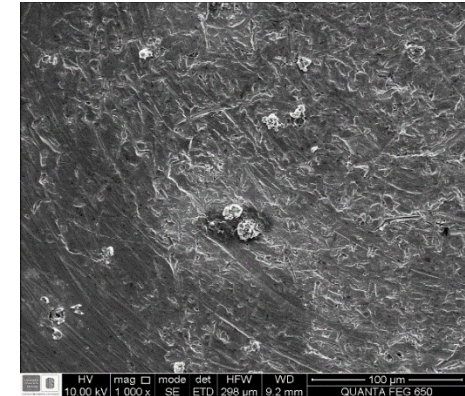
Figura 4.27 SEM-EDS para muestra de acero ASTM A 335 P5 expuesta a TAN: 0.0 mgKOH/g y 0.5 v % DDS. a.) SEM-500X. b.) SEM-1000X-zona externa de la muestra. c.) SEM-1000X-zona interna de la muestra. d.) SEM-4000X-depósitos superficiales en C. e) EDS-Depósitos superficiales en B. f.) EDS-Depósitos superficiales en d.



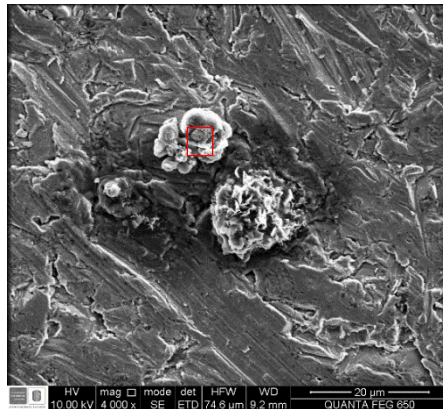
a.



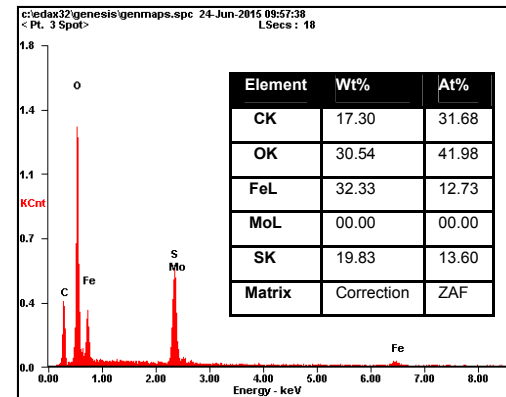
b.



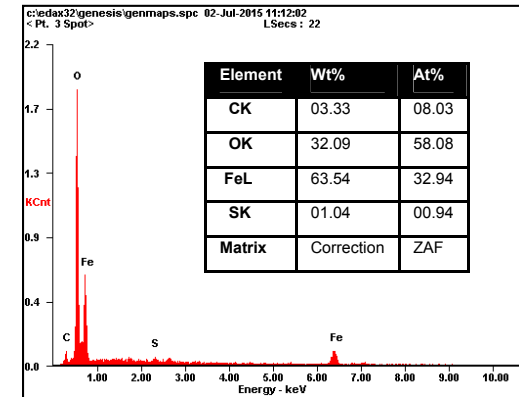
c.



d.

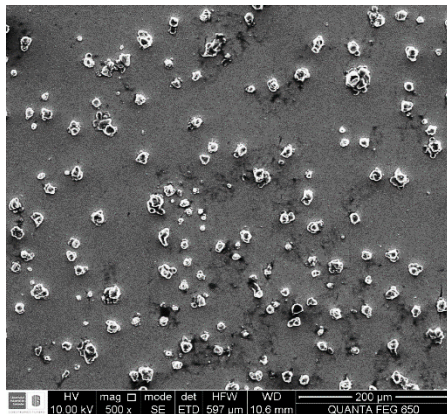


e.

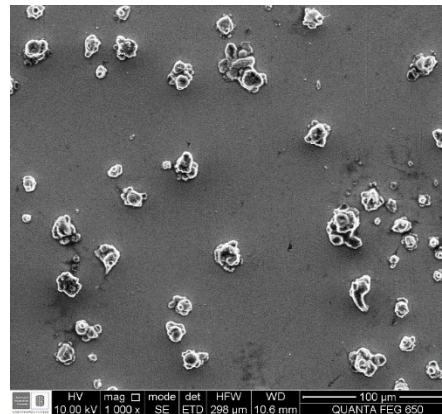


f.

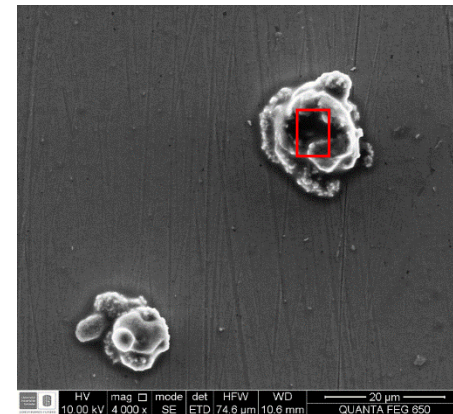
Figura 4.28 SEM-EDS para muestra de acero ASTM A 335 P5 expuesta a TAN: 0.0 mgKOH/g y 1.0 v % DDS. a.) SEM-500X. b.) SEM-1000X. c.) SEM-4000X. d.) EDS-depósitos superficiales.



a.



b.



c.

d.

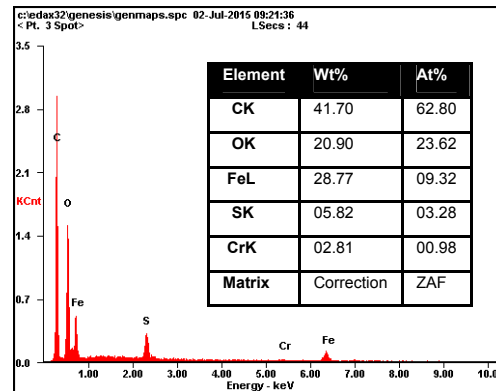
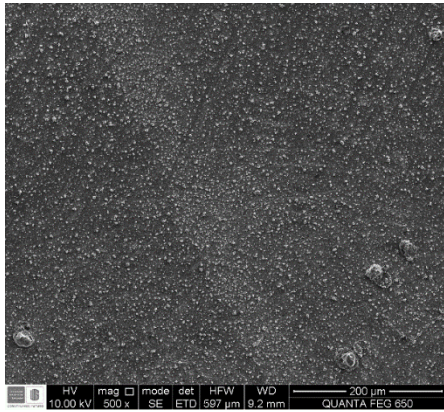
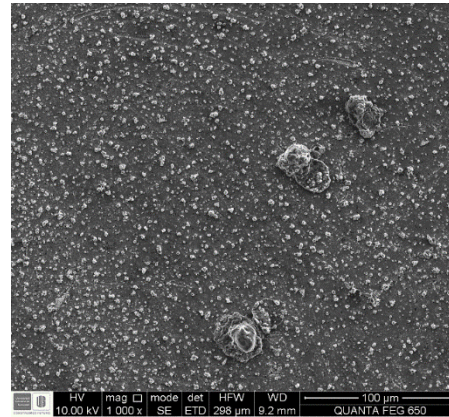


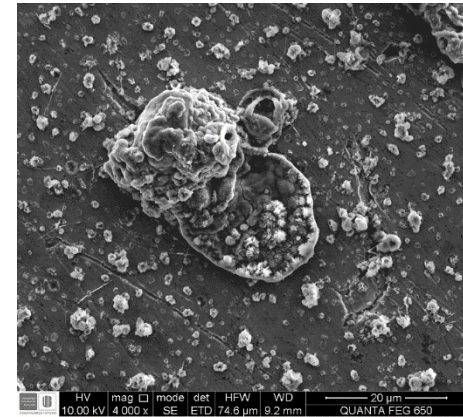
Figura 4.29 SEM-EDS para muestra de acero ASTM A 335 P5 expuesta a TAN: 1.0 mgKOH/g y 1.0 v % DDS. a.) SEM-500X. b.) SEM-1000X. c.) SEM-4000X. d.) SEM-8000X. e.) EDS-depósitos superficiales.



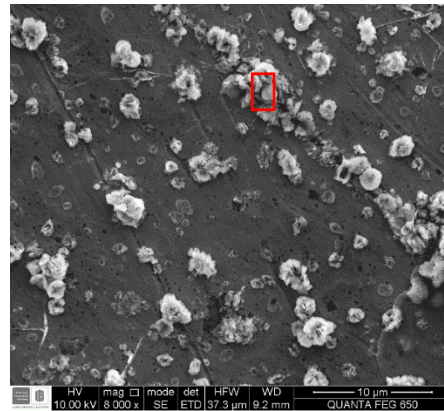
a.



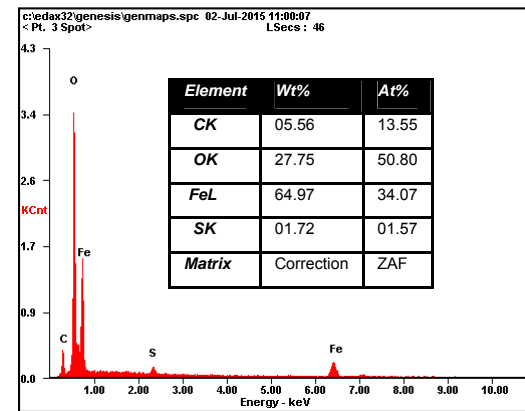
b.



c.

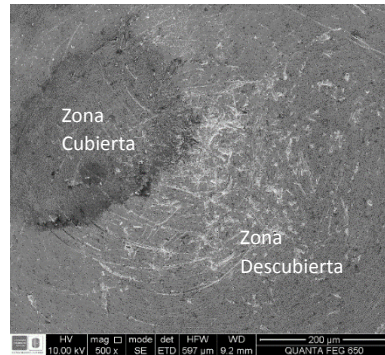


d.

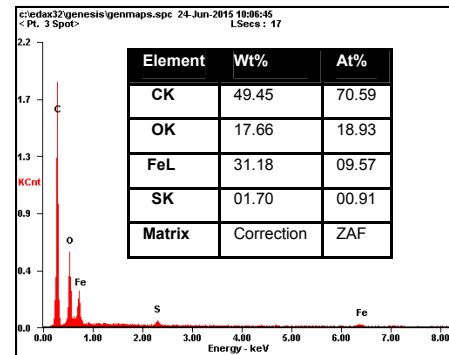


e.

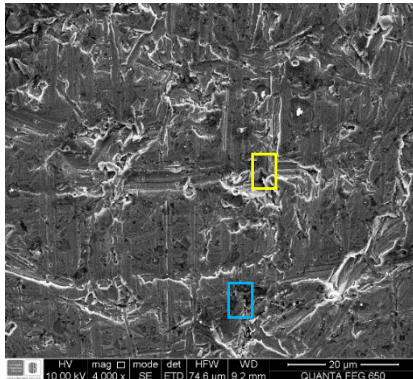
Figura 4.30 SEM-EDS para muestra de acero ASTM A 335 P5 expuesta a TAN: 3.0 mgKOH/g y 1.0 v % DDS. a.) SEM-1000X. b.) EDS para zona cubierta. c.) SEM-4000X para zona descubierta. d.) EDS para zona descubierta seleccionada en b-amarillo.e.) EDS para zona descubierta seleccionada en b-azul. f.) SEM-4000X/EDS de depósitos superficiales en zona cubierta.



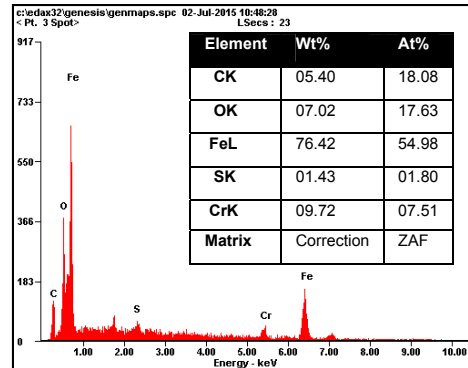
a.



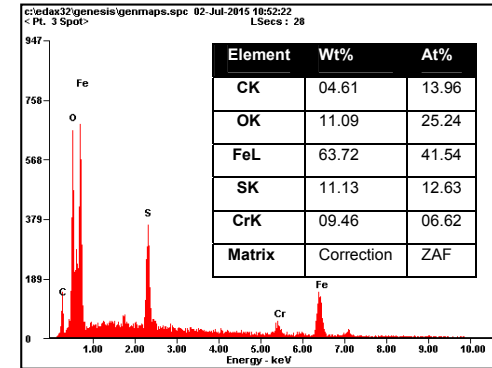
b.



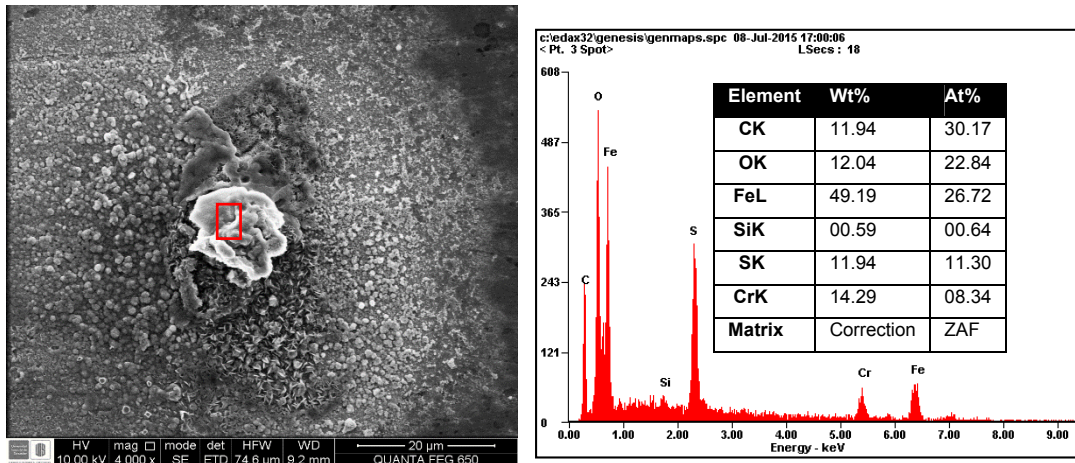
c.



d.



e.



f.

Posteriormente, al agregar ácidos nafténicos a una concentración de TAN 1.0 mgKOH/g a los medios sulfídicos, se observan depósitos superficiales mucho más pequeños que los evidenciados cuando el acero fue expuesto únicamente a corrosión sulfídica, ver Figuras 4.24-4.27. Adicionalmente, la relación de concentraciones *ácidos nafténicos vs. DDS* juega un rol fundamental en la morfología de ataque que evidencia el material pues cuando la relación de concentraciones fue de *TAN 1.0 mgKOH/g : 0.5 % v DDS* se observan hoyuelos en la superficie (Fig. 4.24), mientras que cuando la relación fue de *TAN 1.0 mgKOH/g : 1.0 % v DDS* se observan algunos depósitos de mayor volumen (Fig. 4.27). Esto se debe al hecho de que al duplicar la concentración de DDS se aumenta la cantidad de compuestos sulfurados adsorbidos en la superficie que deben ser disueltos por los ácidos nafténicos y no a que la capacidad que tienen los ácidos nafténicos para disolver compuestos sulfurados se disminuya con el aumento de la concentración de DDS, pues la capacidad de disolución está asociada a la concentración de ácidos que a esas condiciones de temperatura y agitación se logran activar para generar corrosión.

Al aumentar aún más la acidez en el crudo simulado, los depósitos superficiales producto de la corrosión sulfídica tienden a ser mucho más pequeños hasta el punto

en que prácticamente desaparecen cuando se trabaja a una concentración de ácidos de TAN 3.0 mg KOH/g, tal como se muestra en las Figuras 4.23 y 4.28. Lo anterior refleja el control que el mecanismo de corrosión nafténica está ejerciendo en el proceso corrosivo general del acero al restringir el impacto corrosivo que de forma individual puede generar el mecanismo de corrosión sulfídica. Estos resultados se encuentran acorde a lo reportado en la literatura tanto para estudios que se han realizado sobre crudos pesados colombianos como también para análisis sobre medios sintéticos implementando técnicas gravimétricas [25, 57].

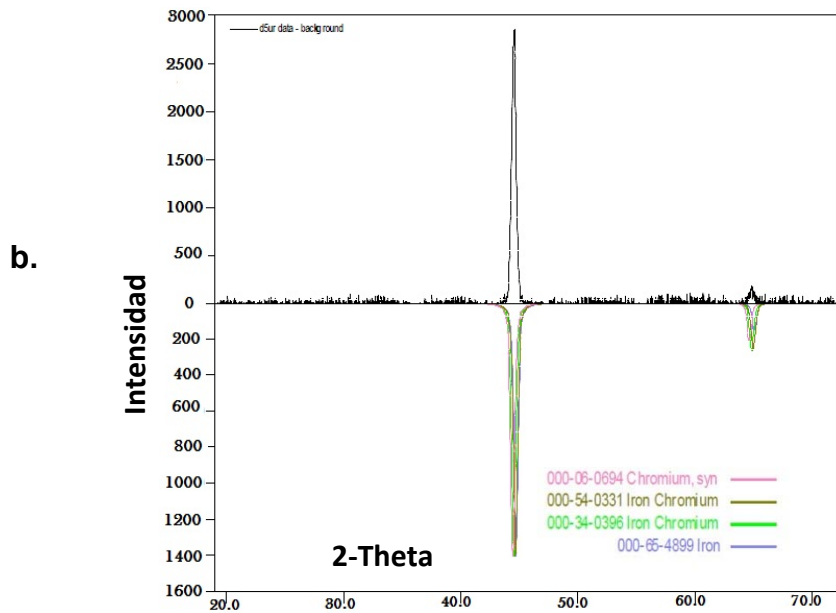
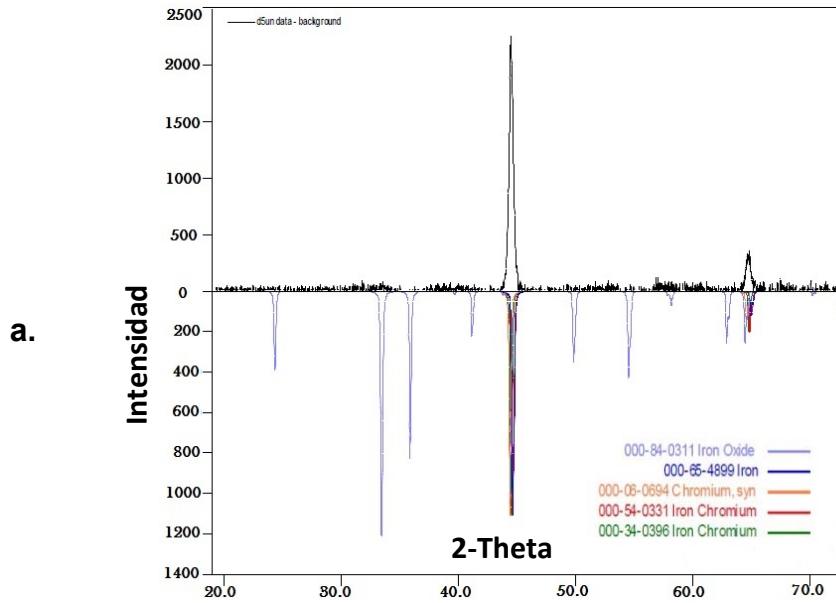
Cuando la superficie del acero ASTM A335 P5 se expone a una concentración de ácidos de TAN 3.0 mgKOH/g y 1.0% DDS se observa una pequeña zona recubierta, tal como se muestra en la Figura 4.28-a. Por la concentración de los elementos que reporta el análisis EDS se puede considerar que se trata de un óxido de Hierro formado como producto de la descomposición de los naftenátos de Hierro, tal como fue propuesto inicialmente por Redl F.X. et. al., y confirmado posteriormente por Jin P. & Nesic S. [42, 49]. Sin embargo, debido al alto contenido de carbono no es posible emitir conclusiones al respecto. Adicionalmente, pequeños depósitos de especies adsorbidas tales como el mostrado en la Figura 4.28-f son observados en esta zona.

4.4.3.2 Análisis de las muestras por Difracción de Rayos X (DRX)

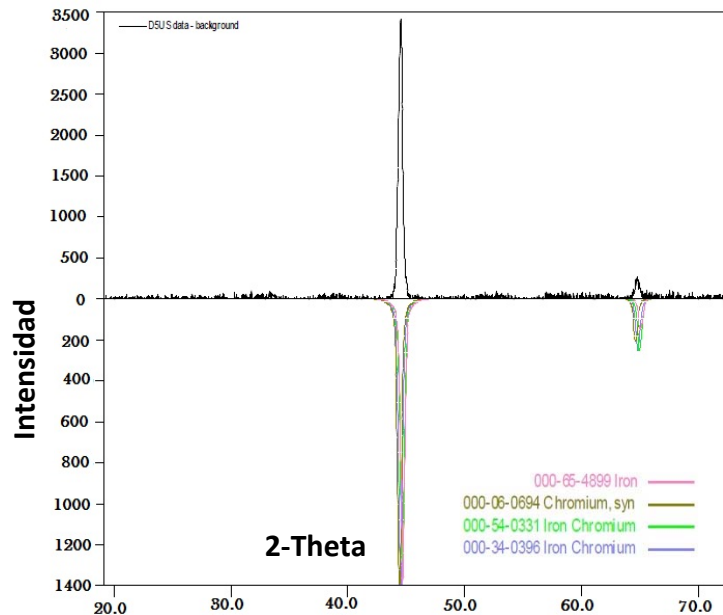
Las muestras de acero ASTM A335 P5 usadas en este diseño fueron igualmente caracterizadas por DRX. Tal como se evidenció en la caracterización por SEM acoplado a EDS las superficies muestran la presencia de azufre como respuesta a la corrosión sulfídica a la cual han sido expuestos, por lo cual es de esperarse que como productos de la corrosión sulfídica se presenten sulfuros de Hierro y Cromo. Sin embargo, en ninguno de los casos estudiados se evidenció la presencia de los mismos. La Figura 4.29 muestra algunos de estos casos.

La ausencia de estos compuestos en los espectros de difracción puede deberse a una de dos razones. En primer lugar, es posible que estos compuestos no se reflejen en los difractogramas por que las condiciones de estudio solo permiten obtener estructuras amorfas, pues tal como fue reportado por Smith et. al, la cristalinidad de compuestos sulfurados como el sulfuro de hierro es una función del tiempo de exposición de las muestras al medio corrosivo, la temperatura y la presión parcial de agentes sulfurados como el H_2S [37]. Para el caso de la corrosión nafténica en sinergia con la corrosión sulfídica diversos autores han reportado, bajo el uso de técnicas gravimétricas, la presencia de fases cristalinas de sulfuro de Hierro y Cromo a temperaturas entre $280^{\circ}C$ - $350^{\circ}C$, tiempos de exposición superiores o iguales a 24h y concentraciones de azufre entre 1.0-6.0% wt [33, 39]. En forma general estos estudios manejan condiciones de operación más agresivas que las trabajadas en la presente investigación y que no han sido aplicadas por las diferentes limitaciones operacionales asociadas al montaje experimental y a la implementación de las técnicas electroquímicas en sí mismas.

Figura 4.31 Difractogramas de superficies de acero ASTM A335 P5 expuestas a:
a.) TAN: 3.0 mgKOH/g y 1.0 v % DDS. b.) TAN: 3.0 mgKOH/g y 0.5 v % DDS SEM-1000X. c.) TAN: 0.0 mgKOH/g y 1.0 v % DDS.



c.



En segundo lugar, es posible que aun siendo cristalinos la concentración en la que se encuentren estos compuestos adsorbidos en la superficie del acero sea casi imperceptible. Esta posibilidad está ligada no solo a la concentración del azufre en la solución sino también a la alta resistencia a la corrosión que posee el acero ASTM A335 P5 debido a la presencia de Cromo y Molibdeno en su metalurgia [35], pues tal como se ha presentado anteriormente los depósitos superficiales no forman capas densas y aunque el acero experimenta corrosión, las velocidades de corrosión no exceden los 1.436×10^{-2} mpy.

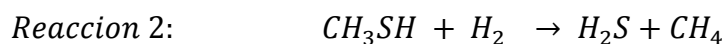
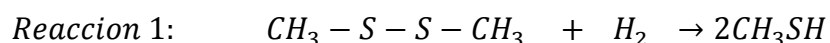
Adicionalmente, para el caso de la muestra de acero expuesta a una concentración de ácidos de TAN 3.0 mg KOH/g y 1.0 %V DDS se intentó caracterizar la composición de la zona sombreada o cubierta que se evidenció en la micrografía presentada en la Figura 4.28-a. Tal como se muestra en la Figura 4.29-a es posible que el compuesto en la superficie sea Fe_2O_3 formado como producto de la corrosión nafténica, tal como lo han demostrado diversos autores [42, 49]. Sin embargo, no existe absoluta certeza al respecto porque las señales que evidencia el difractograma están casi al nivel de las señales de ruido que en general presenta la muestra.

4.5 MODELADO DEL MECANISMO DE CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS EN SINERGI A CON EL MECANISMO DE CORROSIÓN SULFÍDICA

4.5.1 Mecanismo de corrosión propuesto

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos y lo reportado previamente en la literatura, los mecanismos de corrosión sulfídica y nafténica ocurren de forma simultánea cuando se encuentran en un mismo ambiente (crudo) y el control general del proceso corrosivo producido en el acero ASTM A335 P5 es mantenido por los ácidos nafténicos, en la mayoría de los casos estudiados. Tomando como referencia lo anterior, se propone el siguiente mecanismo de corrosión:

- *Los compuestos reaccionantes se activan para generar las reacciones características de corrosión.* Tal como se observa en la Figura 4.30, los ácidos nafténicos se activan para generar corrosión y se descomponen en un ligando orgánico $RCOO^-$ y H^+ que al entrar en contacto con el Fe presente en el acero producen los naftenátos de Hierro característicos, además de H_2 [14]. De forma simultánea, el dimetil disulfuro (DDS) reacciona con el Hidrógeno (producto de la corrosión nafténica) para formar sulfuro de hidrógeno, tal como se detalla en las reacciones 1 y 2 [36, 58]:



en cuenta lo anterior, los ácidos nafténicos que se encuentran activos para generar corrosión empiezan a disolver el FeS como camino alternativo para adquirir el Hierro que necesitan para formar los respectivos naftenátos, reduciendo la concentración de depósitos en la superficie, dejándola nuevamente disponible para ser atacada tanto sulfídica como nafténicamente.

4.5.2 Análisis Estadístico

Tal como se evidenció en el análisis electroquímico tanto la concentración de ácidos nafténicos como la concentración de dimetil disulfuro influyen en la corrosión de un acero ASTM A335 P5 con una interacción muy particular entre ellos. Teniendo en cuenta la hipótesis planteada en este estudio, se procede a realizar el análisis estadístico de las variables para posteriormente obtener un modelo empírico del mecanismo de corrosión nafténica en sinergia con la corrosión sulfídica.

En la Tabla 4.15 se detallan las variables estudiadas y el efecto estimado tanto de forma individual como por interacción entre ellas (AB, AA): todos los efectos encontrados tienen signo positivo indicando que las variables y sus interacciones están contribuyendo al aumento de la corrosión del acero. Por su parte, las magnitudes de los efectos reflejan que el mecanismo de corrosión sulfídica simulado con dimetil disulfuro tiene en forma individual un efecto mayor al producido por el mecanismo de corrosión nafténica, cuya significancia estadística se comprobará con el análisis de varianza.

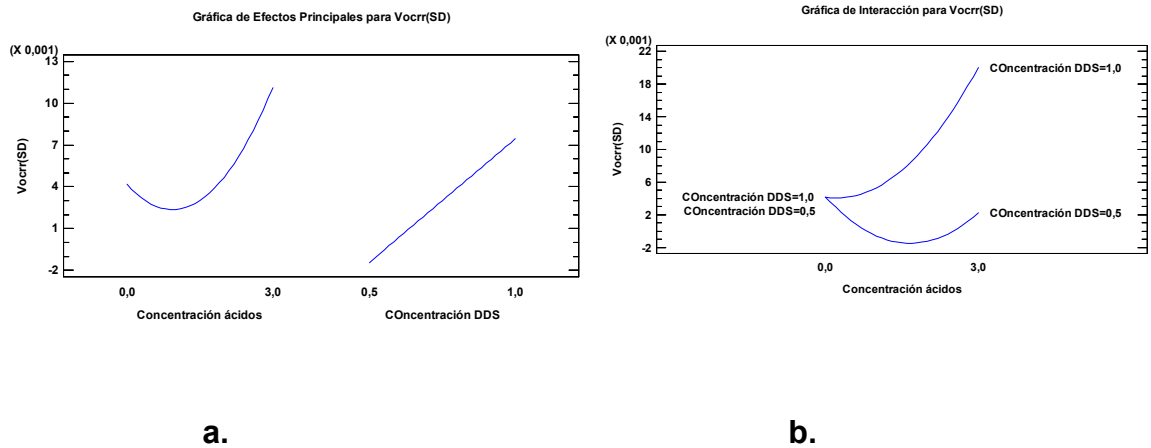
Tabla 4.15 Efectos principales y de interacción calculados para las variables estudiadas en el diseño de experimentos de corrosión por ácidos nafténicos en sinergia con corrosión sulfídica.

Efecto	Efecto Estimado ($1 \cdot 10^{-3}$)	Error Estd. ($1 \cdot 10^{-3}$)	V.I.F.
promedio	3,015	2,510	
A:Concentración ácidos	6,949	3,062	1,03704
B:Concentración DDS	8,886	2,522	1,01786
AA	9,280	6,076	1,03704
AB	8,923	3,007	1,01786

*Nota: Los errores estándar fueron calculados basados en el error total con 7 grados de libertad. *V.I.F: Factor de inflación de varianza. El V.I.F más grande es igual a 1,03704 por lo cual se garantiza que no hay confusión entre los efectos de las variables.*

En lo relacionado a los efectos de interacción no solo se encontró el efecto esperado entre las dos variables estudiadas sino también un efecto doble de la variable *concentración de ácidos nafténicos*, que entre otras cosas es el más significativo. La aparición de este efecto es el reflejo de que la concentración de los ácidos nafténicos influye en la velocidad de corrosión del acero ASTM A335 P5 de forma no lineal, tal como se muestra en la Figura 5.31. Aunque su magnitud es mayor al efecto de interacción producido por la concentración de los ácidos nafténicos y el dimetil disulfuro su significancia estadística se visualiza claramente en el posterior análisis de varianza.

Figura 4.33 Efectos principales y de interacción de las variables estudiadas en la velocidad de corrosión por ácidos nafténicos en sinergia con la corrosión sulfídica de un acero ASTM A335 P5. a.) Efectos principales individuales. b.) Efectos de interacción entre las variables.



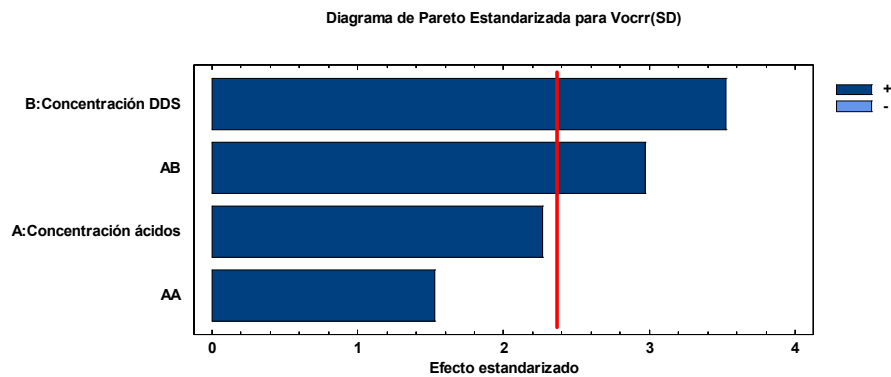
Al realizar el análisis de varianza (ANOVA), ver tabla 4.16, se encontró que el efecto de la *concentración de dimetil disulfuro* y el efecto de interacción de dicha variable con la *concentración de ácidos nafténicos* son los únicos efectos estadísticamente significativos: al evidenciar valores-*p* inferiores a 0.05, estos efectos indican que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0%. Caso contrario se evidenció para los efectos asociados únicamente a la *concentración de ácidos nafténicos* (individual y por interacción propia) que con *valores-p* superiores a 0.05 no brindan evidencia suficiente para concluir que realmente tiene un efecto controlante en el proceso sinérgico de corrosión. Lo anterior se refleja igualmente en el diagrama de Pareto estandarizado que se presenta en la Figura 4.32.

Tabla 4.16 ANOVA para el diseño de experimentos contemplado para estudiar el mecanismo de corrosión nafténica en sinergia con corrosión sulfídica en un acero ASTM A335 P5.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Concentración ácidos	9,658E-05	1	9,658E-05	5,150	0,0575
B:Concentración DDS	2,327E-04	1	2,327E-04	12,410	0,0097
AA	4,374E-05	1	4,374E-05	2,330	0,1705
AB	1,651E-04	1	1,651E-04	8,810	0,0209
Error total	1,312E-04	7	1,875E-05		
Total (corr.)	6,544E-04	11			

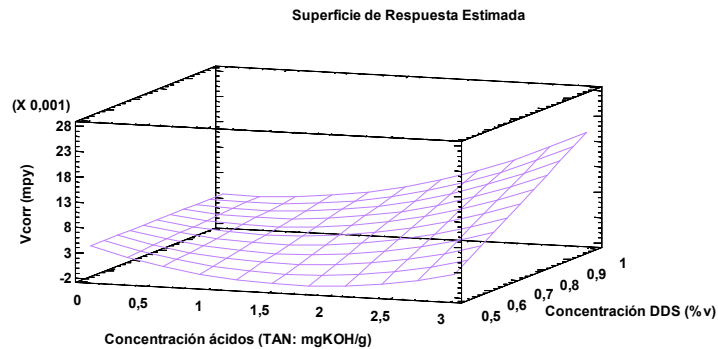
Nota: R-cuadrada = 79,943 %. R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 68,4818 %. Error estándar del est. = 0,00433005. Fuente: Autor

Figura 4.34 Diagrama de Pareto estandarizado para los efectos principales y de interacción de las variables estudiadas en la velocidad de corrosión por ácidos nafténicos en sinergia con la corrosión sulfídica de un acero ASTM A335 P5.



Al analizar la superficie de respuesta obtenida para la experimentación realizada, ver Figura 4.33, se puede concluir que un crudo sulfurado y al mismo tiempo de alta acidez genera una corrosión acelerada del acero. Según lo analizado electroquímicamente y a través de las técnicas de caracterización, esta tendencia se debe a la dificultad de mantener/formar productos depositados en la superficie que lo puedan proteger de nuevos ataques corrosivos, lo que conduce a concluir que crudos con estas condiciones son los menos apropiados para procesar en equipos y tuberías que se fabriquen en acero ASTM A335 P5.

Figura 4.35 Superficie de respuesta estimada para los niveles de concentración de ácidos nafténicos y dimetil-disulfuro estudiados.



4.5.3 Modelo estadístico

Los resultados obtenidos en el análisis del mecanismo de corrosión por ácidos nafténicos en presencia de corrosión sulfídica (simulada con DDS) se modelan a partir de una regresión que se desarrolla implementando las herramientas *solver* y *ANOVA* de software *Excel*. En este modelo se tienen en cuenta dos pruebas correspondientes al diseño de experimentos desarrollado para analizar la corrosión nafténica, con el fin de obtener un escenario más completo bajo las condiciones estudiadas ($T = 230^{\circ}\text{C}$ -Velocidad de agitación 100RPM). Los resultados del bloque de duplicados solamente se tienen en cuenta para analizar la variabilidad

experimental de los resultados. Los datos implementados para desarrollar el modelo se resumen en la tabla 4.17.

Tabla 4.17 Datos experimentales usados para el desarrollo del modelo estadístico obtenidos a diferentes concentraciones de DDS y ácidos nafténicos a Temperatura de 230°C y Velocidad de agitación de 100RPM.

CONDICIONES		Vcorr (mpy)	Vcorr (mpy) DUPLICADO
(Ácidos Nafténicos) TAN	(DDS) % v		
3,0	1,0%	1,436E-02	2,747E-02
1,0	1,0%	3,072E-03	2,300E-03
0,0	0,5%	2,179E-03	2,696E-03
1,0	0,5%	1,717E-03	2,401E-03
3,0	0,5%	1,474E-03	1,214E-03
0,0	1,0%	5,160E-03	6,687E-03
3,0	0,0%	1,051E-03	NA
1,0	0,0%	1,731E-04	NA

Teniendo en cuenta los resultados del análisis estadístico presentado previamente en donde el efecto conjunto de los compuestos corrosivos y el efecto individual del dimetil disulfuro son los efectos estadísticamente significativos, el modelo empírico que permite predecir la velocidad de corrosión del acero ASTM A335 P5 en función de las concentraciones de los compuestos corrosivos a las condiciones de estudio (Temperatura 230°C-Velocidad de agitación 100RPM), es el siguiente:

$$V_{corr}(mpy) = -4.41 * 10^{-4} + 2.66 * 10^{-1} * [TAN * DDS] + 3.72 * 10^{-1} * [DDS]$$

Donde:

V_{corr} (mpy): es la velocidad de corrosión del acero ASTM A335 P5, en mpy.

TAN: Concentración de los ácidos nafténicos, TAN= mgKOH/g

DDS: Concentración de dimetil disulfuro, en (%v/100)

Para evaluar la predicción del modelo se comparan los valores reales con los calculados, obteniendo los resultados que se muestran en la tabla 4.18. Al realizar el análisis estadístico se observa que presenta un ajuste del 72% respecto a los datos obtenidos en la experimentación, mientras el $R^2_{ajustado}$ es del 61%, tal como se detalla en la tabla 4.19.

Tabla 4.18 Comparación de valores reales (obtenidos experimentalmente) con los valores calculados (estimados con el modelo estadístico).

CONDICIONES		Vcorr (mpy) REALES	Vcorr (mpy) ESTIMADOS	ERROR ²
(Ácidos Nafténicos) TAN	(DDS) % V			
3,0	1,0%	1,436E-02	1,126E-02	9,5962E-06
1,0	1,0%	3,072E-03	5,943E-03	8,2376E-06
0,0	0,5%	2,179E-03	1,420E-03	5,7553E-07
1,0	0,5%	1,717E-03	2,751E-03	1,0684E-06
3,0	0,5%	1,474E-03	5,411E-03	1,5505E-05
0,0	1,0%	5,160E-03	3,282E-03	3,529E-06
3,0	0,0%	1,051E-03	-4,411E-04	2,2274E-06
1,0	0,0%	1,731E-04	-4,411E-04	3,7725E-07
SCE				4,1116E-05

Tabla 4.19 Parámetros estadísticos de correlación para el modelo desarrollado.

Estadísticos de la regresión	
Coefficiente de correlación múltiple	0,85
Coefficiente de determinación R²	0,72
R² ajustado	0,61
Error típico	2,87E-03
Observaciones	8

Teniendo en cuenta lo anterior y el análisis de varianza (ANOVA) presentado en la tabla 4.20 que evidencia un valor-p para la regresión inferior a 0.05, se puede concluir que los efectos incluidos en el modelo son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0% y que el modelo presentado es estadísticamente confiable para predecir la velocidad de corrosión que experimenta el acero ASTM A335-P5 bajo las condiciones estudiadas, con lo cual se da cumplimiento a la hipótesis planteada en el presente trabajo, pues se ha demostrado que es posible modelar el mecanismo de corrosión por ácidos nafténicos en sinergia con la corrosión sulfídica. Sin embargo, es importante tener en cuenta que el modelo se encuentra condicionado al hecho de que los datos experimentales fueron obtenidos después de exponer el sistema a altas temperaturas y velocidades de agitación.

Tabla 4.20 Análisis de varianza (ANOVA) para el modelo de regresión desarrollado en donde la velocidad de corrosión se encuentra en función de la concentración de los compuestos corrosivos.

ANOVA	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	P_R	$F_{critico}$
Regresión (SCR)	2	1,057E-04	5,286E-05	6,428	0,041	5,786
Residuos (SCE)	5	4,112E-05	8,223E-06			
Total (SCT)	7	1,468E-04				

Nota: R-cuadrada = 72,04 %. R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 61,0 %. Error estándar del est. = 0,00287.

5. CONCLUSIONES

- La temperatura, la velocidad de agitación y la concentración de los ácidos nafténicos ejercen un amplio impacto en el proceso de corrosión por ácidos nafténicos. Mientras las temperaturas elevadas en sinergia con altas concentraciones de ácidos aumentan significativamente la corrosión del material al aumentar la disponibilidad de ácidos activos para generar corrosión sobre el acero ASTM A 335 (P5), el incremento de la velocidad de agitación (flujo) contribuye a la disminución de la misma para el sistema estudiado.
- Aunque un crudo en general posea alta concentración de ácidos nafténicos, esta no es condición suficiente para considerarlo altamente corrosivo, pues tal como se evidenció en el presente trabajo, aunque un crudo tenga altos niveles de concentración de ácidos nafténicos, estos no generarán niveles de corrosión significativos sino se exponen a temperaturas elevadas.
- Las velocidades de corrosión del acero ASTM A335 P5 obtenidas en la presente investigación son significativamente pequeñas, hecho que se encuentra directamente relacionado al contenido de elementos aleantes como Cromo y Molibdeno que le confieren al material mayor resistencia a la transferencia de carga.
- Bajo las condiciones estudiadas, al combinar el mecanismo de corrosión por ácidos nafténicos con la corrosión sulfídica se observó que el proceso de corrosión general del acero ASTM A335 P5 es controlado por el mecanismo de corrosión nafténica, pues al incrementar la concentración de los ácidos nafténicos la corrosión sulfídica que experimenta el acero se limita y los

depósitos superficiales propios de este mecanismo de corrosión tienden a desaparecer.

- Pruebas electroquímicas desarrolladas en celdas que involucran el uso de un autoclave dinámico y la implementación de electrolitos de alta resistividad eléctrica son altamente sensibles a la influencia de agentes externos, entre los cuales se pueden citar los armónicos en la corriente eléctrica producidos por equipos alternos, campos eléctricos, entre otros. En forma general, las pruebas de impedancia electroquímica fueron más sensibles a este tipo de agentes externos.
- En referencia a la hipótesis planteada en el presente trabajo se concluye que es posible modelar el mecanismo de corrosión nafténica en sinergia con corrosión sulfídica sobre un acero ASTM A335 P5 en un sistema que se somete, por un periodo específico de tiempo, a altas temperaturas y condiciones de flujo. Sin embargo, no se descarta la posibilidad de que en condiciones de exposición continua se pueda modelar la sinergia de los mecanismos estudiados, pues las interferencias encontradas fueron de naturaleza externa, que al ser controladas apropiadamente permitirían obtener datos experimentales más cercanos a la fenomenología en estudio.

6. RECOMENDACIONES

Teniendo en cuenta el corto tiempo de actividad del electrolito o “crudo simulado” implementado en la presente investigación, se recomienda vincular el autoclave dinámico Parr a una planta piloto que permita suministrar, de forma continua, la solución de estudio al autoclave para poder garantizar una mayor actividad corrosiva en el sistema y obtener información electroquímica más detallada, manejando tiempos más amplios.

Para investigaciones futuras que implementen celdas electroquímicas acopladas a un autoclave dinámico se recomienda realizar un estudio detallado de la red eléctrica que estará vinculada a los equipos e implementar medidas de corrección pertinentes en la misma que permitan aislar el efecto de corrientes parásitas y armónicos producidos por equipos circundantes. Esto con el fin de poder realizar mediciones electroquímicas sobre un sistema que se encuentre sometido de forma constante a condiciones de temperatura y agitación.

Antes de iniciar cualquier medición electroquímica con celdas como la implementada en el presente trabajo, se recomienda que el investigador se someta a una descarga electrostática previa para evitar modificaciones en las mediciones electroquímicas y la sobrecarga del potencióstato.

Para modelar mecanismos de corrosión bajo las condiciones en las cuales se desarrolló la presente investigación, se recomienda ejecutar un diseño de experimentos en donde las variables se analicen en más de dos niveles para obtener una mayor diferenciación en los efectos de las variables.

REFERENCIAS

- [1] M. J. Nugent and J. D. Dobis, "Experience With Naphthenic Acid Corrosion in Low Tan Crudes."
- [2] S. Tebbal and R. D. Kane, "Assessment of Crude Oil Corrosivity."
- [3] N. Li, "Laboratory Study of High Temperature Corrosion in Petroleum Refineries," Dissertations & Theses: The Sciences and Engineering Collection, Department of chemical and materials engineering of Alberta University, University of Alberta, 2009.
- [4] J. Hau, "Predicting Sulfidic and Naphthenic Acid Corrosion," *Corrosion*, vol. 65, pp. 831-844, 2009/12/01 2009.
- [5] "ASTM G1-03(2011) Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens," ed: ASTM International, 2011.
- [6] N. International, "Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations," ed: NACE International.
- [7] "ASTM NACE/ASTMG31-12a Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals," ed, 2012.
- [8] F. Hass, A. C. T. G. Abrantes, A. N. Diógenes, and H. A. Ponte, "Evaluation of naphthenic acidity number and temperature on the corrosion behavior of stainless steels by using Electrochemical Noise technique," *Electrochimica Acta*, vol. 124, pp. 206-210, 4/1/ 2014.
- [9] B. N. Patrick, R. Chakravarti, and T. M. Devine, "Dynamic measurements of corrosion rates at high temperatures in high electrical resistivity media," *Corrosion Science*, vol. 94, pp. 99-103, 5// 2015.
- [10] S. Freitas, M. M. Malacarne, W. Romão, G. P. Dalmaschio, E. V. R. Castro, V. G. Celante, *et al.*, "Analysis of the heavy oil distillation cuts corrosion by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry, electrochemical impedance spectroscopy, and scanning electron microscopy," *Fuel*, vol. 104, pp. 656-663, 2// 2013.

- [11] J. Sanabria, D. A. Laverde Cataño, C. Vasquez, C. Blanco, and H. Quiroga, "Evaluación del efecto del contenido de azufre en la velocidad de corrosión del acero grado A335-P9 en un crudo pesado," *Revista ION*, vol. 27(1), pp. 35-41, 2014.
- [12] M. P. Barrow, J. V. Headley, K. M. Peru, and P. J. Derrick, "Data Visualization for the Characterization of Naphthenic Acids within Petroleum Samples," *Energy & Fuels*, vol. 23, pp. 2592-2599, 2009/05/21 2009.
- [13] A. Turnbull, E. Slavcheva, and B. Shone, "Factors Controlling Naphthenic Acid Corrosion," *Corrosion*, vol. 54, pp. 922-930, 1998/11/01 1998.
- [14] P. P. Alvisi and V. F. C. Lins, "An overview of naphthenic acid corrosion in a vacuum distillation plant," *Engineering Failure Analysis*, vol. 18, pp. 1403-1406, 7// 2011.
- [15] J. G. Speight, "Chapter 3 - Corrosion by High Acid Crude Oil," in *High Acid Crudes*, J. G. Speight, Ed., ed Boston: Gulf Professional Publishing, 2014, pp. 57-75.
- [16] E. Slavcheva, B. Shone, and A. Turnbull, "Review of naphthenic acid corrosion in oilrefining," *British Corrosion Journal*, vol. 34, pp. 125-131, 1999/02/01 1999.
- [17] E. Babaian-Kibala, H. L. J. Craig, G. L. Rusk, K. V. Blanchard, T. J. Rose, B. L. Uehlein, *et al.*, "Naphthenic acid corrosion in refinery settings," *Journal Name: Materials Performance; (United States); Journal Volume: 32:4*, pp. Medium: X; Size: Pages: 50-55, 1993.
- [18] O. Yépez, "On the chemical reaction between carboxylic acids and iron, including the special case of naphthenic acid," *Fuel*, vol. 86, pp. 1162-1168, 5// 2007.
- [19] J. G. Speight, "Chapter 2 - Mechanism of Acid Corrosion," in *High Acid Crudes*, J. G. Speight, Ed., ed Boston: Gulf Professional Publishing, 2014, pp. 31-55.
- [20] F. C. Damasceno, L. D. Gruber, A. M. Geller, M. C. V. de Campos, A. O. Gomes, R. C. Guimarães, *et al.*, "Characterization of naphthenic acids using

- mass spectroscopy and chromatographic techniques: study of technical mixtures," *Analytical Methods*, vol. 6, pp. 807-816, 2014.
- [21] B. D. Chambers, S. Srinivasan, R. Kane, and M. A. Blades, "An Experimental Method for Evaluation of Crude Corrosivity-Naphthenic Acid and Sulfidic Corrosion of Oil Fractions," in *CORROSION 2012*, 2012.
- [22] H. D. Dettman, N. Li, and J. Luo, "Refinery Corrosion, Organic Acid Structure, And Athabasca Bitumen."
- [23] Q. Ding-Rong, Z. Yu-Gui, J. Xiu, and K. Wei, "Correlation between the corrosivity of naphthenic acids and their chemical structuresnull," *Anti-Corrosion Methods and Materials*, vol. 54, pp. 211-218, 2007/07/03 2007.
- [24] M. J. Nugent and J. D. Dobis, "Experience With Naphthenic Acid Corrosion in Low Tan Crudes," 1998.
- [25] D. R. Qu, Y. G. Zheng, H. M. Jing, Z. M. Yao, and W. Ke, "High temperature naphthenic acid corrosion and sulphidic corrosion of Q235 and 5Cr1/2Mo steels in synthetic refining media," *Corrosion Science*, vol. 48, pp. 1960-1985, 8// 2006.
- [26] Y. Jianfei, J. Li, and G. Fuxing, "High temperature naphthenic acid corrosion of steel in high TAN refining media," *Anti-Corrosion Methods and Materials*, vol. 55, pp. 257-263, 2008/09/12 2008.
- [27] S. Tebbal and R. D. Kane, "Review of Critical Factors Affecting Crude Corrosivity."
- [28] H. L. J. Craig, "Temperature and velocity effects in naphthenic acid corrosion," *NACE International*, 1996.
- [29] X. Q. Wu, H. M. Jing, Y. G. Zheng, Z. M. Yao, and W. Ke, "Resistance of Mo-bearing stainless steels and Mo-bearing stainless-steel coating to naphthenic acid corrosion and erosion–corrosion," *Corrosion Science*, vol. 46, pp. 1013-1032, 4// 2004.
- [30] A. M. Pritchard, A. J. Graham, and A. Rance, "Use of a Rotating Cylinder System to Determine the Corrosivities of Acid Crudes."
- [31] S. Tebbal, "Critical Review of Naphthenic Acid Corrosion."

- [32] R. D. Kane and M. S. Cayard, "A Comprehensive Study on Naphthenic Acid Corrosion," 2002.
- [33] G. I. D. Poveda, E. A. Morantes, N. E. M. Cajicá, and D. Y. P. Ballesteros, "Sulfidation and Naphthenic Acid Corrosion of UNS S31603, UNS S31703 and UNS S44400 Series Stainless Steels in Crude Processing."
- [34] G. Bota and S. Nestic, "Naphthenic Acid Challenges to Iron Sulfide Scales Generated In-Situ From Model Oils on Mild Steel at High Temperature," 2013.
- [35] A. Borruto, G. Narducci, and P. Pietrosanti, "Analysis of the causes of failure in 5Cr-1Mo pipes mounted in a preheating furnace," *Fracture and Structural Integrity; No 20: April 2012*, 03/19/ 2012.
- [36] O. Yépez, "Influence of different sulfur compounds on corrosion due to naphthenic acid," *Fuel*, vol. 84, pp. 97-104, 1// 2005.
- [37] S. N. Smith, B. Brown, and W. Sun, "Corrosion At Higher H₂S Concentrations And Moderate Temperatures."
- [38] W. sun and S. Nestic, "Un modelo mecanicista de corrosión uniforme del sulfuro de hidrógeno/ dióxido de carbono en acero dulce," *Petrotecnia*, vol. 2-2012, pp. 66-75, 2012.
- [39] B. S. Huang, W. F. Yin, D. H. Sang, and Z. Y. Jiang, "Synergy effect of naphthenic acid corrosion and sulfur corrosion in crude oil distillation unit," *Applied Surface Science*, vol. 259, pp. 664-670, 10/15/ 2012.
- [40] V. Kanukuntla, "Formation of sulfide scales and their role in naphthenic acid corrosion of steels. ," Master Research Faculty of the Russ College of Engineering and Technology of Ohio University, Ohio University, 2008.
- [41] G. M. Bota, D. Qu, S. Nestic, and H. A. Wolf, "Naphthenic Acid Corrosion Of Mild Steel In The Presence Of Sulfide Scales Formed In Crude Oil Fractions At High Temperature."
- [42] J. Peng, H. A. Wolf, and N. Srdjan, "Analysis of Corrosion Scales Formed on Steel at High Temperatures in Hydrocarbons Containing Model Naphthenic Acids and Sulfur Compounds."

- [43] N. R. Smart, A. P. Rance, and A. M. Pritchard, "Laboratory Investigation of Naphthenic Acid Corrosion Under Flowing Conditions."
- [44] B. G. Santos and F. King, "Corrosion Of Carbon Steel In Petrochemical Environments."
- [45] R. A. Cottis, S. Turgoose, and R. Neuman, *Corrosion testing made easy: Impedance and noise analysis*, 1999.
- [46] J. Liu, Y. Lin, X. Yong, and X. Li, "Study of Cavitation Corrosion Behaviors and Mechanism of Carbon Steel in Neutral Sodium Chloride Aqueous Solution," *Corrosion*, vol. 61, pp. 1061-1069, 2005/11/01 2005.
- [47] R. Chakravarti, B. N. Patrick, M. Barney, G. Kusinski, and T. M. Devine, "Toward the Mechanism of Corrosion in Crude Oil: A Study Using Vibrational Spectroscopic Techniques at Elevated Temperatures," *Energy & Fuels*, vol. 27, pp. 7905-7914, 2013/12/19 2013.
- [48] B. N. Patrick, "Understanding Naphthenic Acid Corrosion in Refinery Settings," ed, 2015.
- [49] F. X. Redl, C. T. Black, G. C. Papaefthymiou, R. L. Sandstrom, M. Yin, H. Zeng, *et al.*, "Magnetic, Electronic, and Structural Characterization of Nonstoichiometric Iron Oxides at the Nanoscale," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, pp. 14583-14599, 2004/11/01 2004.
- [50] D. Y. Peña B. and C. A. Pabón Mendoza, "Determinación de la corrosividad por ácido nafténico en un acero ASTM A106-grado B en condiciones fluidinámicas mediante gravimetría " Proyecto de Grado Investigación Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales Universidad Industrial de Santander Bucaramanga, 2008.
- [51] E. Barrera, O. Fernández, E. Vera, and C. Ortíz, "SIMULACIÓN DE FUNCIONES DE TRANSFERENCIA PARA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)," *REVISTA COLOMBIANA DE FÍSICA*, vol. VOL. 38, No. 3, pp. 1331-1334, 04 de Oct. 2006) 2006.
- [52] H. Ma, X. Cheng, S. Chen, C. Wang, J. Zhang, and H. Yang, "An ac impedance study of the anodic dissolution of iron in sulfuric acid solutions

- containing hydrogen sulfide," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 451, pp. 11-17, 7/1/ 1998.
- [53] J. Tang, Y. Shao, J. Guo, T. Zhang, G. Meng, and F. Wang, "The effect of H₂S concentration on the corrosion behavior of carbon steel at 90 °C," *Corrosion Science*, vol. 52, pp. 2050-2058, 6// 2010.
- [54] L. Zhang, X. Wang, Z. Wen, Z. Liu, X. Li, and M. Lu, "Interactive Effects of H₂S And Elemental Sulfur On Corrosion of Steel."
- [55] V. Kanukuntla, D. Qu, and S. Nestic, "Experimental study of concurrent Naphthenic Acid and Sulfidation corrosion," *NACE International*, 2009.
- [56] H. Sun, H. Fang, J. Davis, and R. Hudgins, "Investigation of Effects of Iron Sulfide On Corrosion And Inhibition of Carbon Steel In H₂S Containing Conditions."
- [57] D. Y. Peña B., R. González, H. Quiroga, and A. Serna, "Evaluación del efecto corrosivo de los crudos pesados sobre el acero 5Cr-1/2Mo utilizado en las unidades de destilación. ," *Revista ION*, vol. 23, pp. 99-110, 2009 2009.
- [58] Y. Zhou, *1991 International Conference on Coal Science Proceedings: Proceedings of the International Conference on Coal Science, 16–20 September 1991, University of Newcastle-Upon-Tyne, United Kingdom: Elsevier Science*, 2013.
- [59] J. P. Vega and E. Vera, "Estudio paramétrico de variables de corrosión en fluidos acuosos que contienen CO₂," Msc. Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales Investigación, Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, Universidad Pedagógica y tecnológica de Colombia. , Tunja, Colombia, 2012.

BIBLIOGRAFIA

1. A. Borruto, G. Narducci, and P. Pietrosanti. "Analysis of the causes of failure in 5Cr-1Mo pipes mounted in a preheating furnace,". *Fracture and Structural Integrity; No 20: April 2012, 03/19/ 2012.*
2. A. C Hass, T. G. Abrantes, A. N. Diógenes, and H. A. Ponte, "Evaluation of naphthenic acidity number and temperature on the corrosion behavior of stainless steels by using Electrochemical Noise technique," *Electrochimica Acta*, vol. 124, pp. 206-210, 4/1/ 2014.
3. A. Cottis, S. Turgoose, and R. Neuman, *Corrosion testing made easy: Impedance and noise analysis*, 1999.
4. A. Turnbull, E. Slavcheva, and B. Shone. "Factors Controlling Naphthenic Acid Corrosion," *Corrosion J.*, vol. 54, pp. 922-930, 1998/11/01 1998.
5. B. Kibala, H. L. J. Craig, G. L. Rusk, K. V. Blanchard, T. J. Rose, B. L. Uehlein, *et al.*, "Naphthenic acid corrosion in refinery settings," *Journal Name: Materials Performance; (United States); Journal Volume: 32:4*, pp. Medium: X; Size: Pages: 50-55, 1993.
6. C. Damasceno, L. D. Gruber, A. M. Geller, M. C. V. de Campos, A. O. Gomes, R. C. Guimarães, *et al.*, "Characterization of naphthenic acids using mass spectroscopy and chromatographic techniques: study of technical mixtures," *Analytical Methods*, vol. 6, pp. 807-816, 2014.
7. D. Chambers, S. Srinivasan, R. Kane, and M. A. Blades. "An Experimental Method for Evaluation of Crude Corrosivity-Naphthenic Acid and Sulfidic Corrosion of Oil Fractions," in *CORROSION 2012*, 2012.
8. D. Dettman, N. Li, and J. Luo, "Refinery Corrosion, Organic Acid Structure, And Athabasca Bitumen." NACE CORROSION/2009. NACE INTERNATIONAL.
9. D. Kane and M. S. Cayard, "A Comprehensive Study on Naphthenic Acid Corrosion," NACE CORROSION/2002. NACE INTERNATIONAL.

10. D. Rong, Z. Yu-Gui, J. Xiu, and K. Wei, "Correlation between the corrosivity of naphthenic acids and their chemical structuresnull," *Anti-Corrosion Methods and Materials*, vol. 54, pp. 211-218, 2007/07/03 2007.
11. D. Y. Peña B. and C. A. Pabón Mendoza, "Determinación de la corrosividad por ácido nafténico en un acero ASTM A106-grado B en condiciones fluidinámicas mediante gravimetría " Proyecto de Grado Investigación Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales Universidad Industrial de Santander Bucaramanga, 2008.
12. D. Y. Peña B., R. González, H. Quiroga, and A. Serna, "Evaluación del efecto corrosivo de los crudos pesados sobre el acero 5Cr-1/2Mo utilizado en las unidades de destilación. ," *Revista ION*, vol. 23, pp. 99-110, 2009 2009.
13. E. Barrera, O. Fernández, E. Vera, and C. Ortiz, "SIMULACIÓN DE FUNCIONES DE TRANSFERENCIA PARA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)," *REVISTA COLOMBIANA DE FÍSICA*, vol. VOL. 38, No. 3, pp. 1331-1334, 04 de Oct. 2006) 2006.
14. E. Slavcheva, B. Shone, and A. Turnbull, "Review of naphthenic acid corrosion in oilrefining," *British Corrosion Journal*, vol. 34, pp. 125-131, 1999/02/01 1999.
15. G. M. Bota, D. Qu, S. Nestic, and H. A. Wolf, "Naphthenic Acid Corrosion Of Mild Steel In The Presence Of Sulfide Scales Formed In Crude Oil Fractions At High Temperature." NACE CORROSION/2010. NACE INTERNATIONAL
16. G. Santos and F. King. "Corrosion Of Carbon Steel In Petrochemical Environments." NACE CORROSION/2008. NACE INTERNATIONAL
17. G. Speight, "Chapter 2 - Mechanism of Acid Corrosion," in *High Acid Crudes*, J. G. Speight, Ed., ed Boston: Gulf Professional Publishing, 2014, pp. 31-55.
18. G. Speight, "Chapter 3 - Corrosion by High Acid Crude Oil," in *High Acid Crudes*, J. G. Speight, Ed., ed Boston: Gulf Professional Publishing, 2014, pp. 57-75.
19. H. Ma, X. Cheng, S. Chen, C. Wang, J. Zhang, and H. Yang, "An ac impedance study of the anodic dissolution of iron in sulfuric acid solutions

- containing hydrogen sulfide," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 451, pp. 11-17, 7/1/ 1998.
20. H. Sun, H. Fang, J. Davis, and R. Hudgins, "Investigation of Effects of Iron Sulfide On Corrosion And Inhibition of Carbon Steel In H₂S Containing Conditions."
21. I. D. Poveda, E. A. Morantes, N. E. M. Cajicá, and D. Y. P. Ballesteros, "Sulfidation and Naphthenic Acid Corrosion of UNS S31603, UNS S31703 and UNS S44400 Series Stainless Steels in Crude Processing." NACE CORROSION/2013. NACE INTERNATIONAL
22. J. Hau, "Predicting Sulfidic and Naphthenic Acid Corrosion," *Corrosion J.*, vol. 65, pp. 831-844, 2009/12/01 2009.
23. J. Liu, Y. Lin, X. Yong, and X. Li, "Study of Cavitation Corrosion Behaviors and Mechanism of Carbon Steel in Neutral Sodium Chloride Aqueous Solution," *Corrosion*, vol. 61, pp. 1061-1069, 2005/11/01 2005.
24. J. Nugent and J. D. Dobis, "Experience With Naphthenic Acid Corrosion in Low Tan Crudes," NACE CORROSION/98. NACE INTERNATIONAL.
25. J. P. Vega and E. Vera, "Estudio paramétrico de variables de corrosión en fluidos acuosos que contienen CO₂," Msc. Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales Investigación, Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, Universidad Pedagógica y tecnológica de Colombia. , Tunja, Colombia, 2012.
26. J. Peng, H. A. Wolf, and N. Srdjan, "Analysis of Corrosion Scales Formed on Steel at High Temperatures in Hydrocarbons Containing Model Naphthenic Acids and Sulfur Compounds."
27. J. Sanabria, D. A. Laverde Cataño, C. Vasquez, C. Blanco, and H. Quiroga, "Evaluación del efecto del contenido de azufre en la velocidad de corrosión del acero grado A335-P9 en un crudo pesado," *Revista ION*, vol. 27(1), pp. 35-41, 2014.

28. J. Tang, Y. Shao, J. Guo, T. Zhang, G. Meng, and F. Wang, "The effect of H₂S concentration on the corrosion behavior of carbon steel at 90 °C," *Corrosion Science*, vol. 52, pp. 2050-2058, 6// 2010.
29. L. J. Craig, "Temperature and velocity effects in naphthenic acid corrosion," *NACE International*, 1996.
30. L. Zhang, X. Wang, Z. Wen, Z. Liu, X. Li, and M. Lu, "Interactive Effects of H₂S And Elemental Sulfur On Corrosion of Steel." ." NACE CORROSION/2012-1575. NACE INTERNATIONAL.
31. M. M. Malacarne, W. Romão, G. P. Dalmaschio, E. V. R. Castro, V. G. Celante, *et al.*, "Analysis of the heavy oil distillation cuts corrosion by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry, electrochemical impedance spectroscopy, and scanning electron microscopy," *Fuel*, vol. 104, pp. 656-663, 2// 2013.
32. M. Pritchard, A. J. Graham, and A. Rance. "Use of a Rotating Cylinder System to Determine the Corrosivities of Acid Crudes." NACE CORROSION/2001. NACE INTERNATIONAL.
33. N. Li, "Laboratory Study of High Temperature Corrosion in Petroleum Refineries," Dissertations & Theses: The Sciences and Engineering Collection, Department of chemical and materials engineering of Alberta University, University of Alberta, 2009.
34. N. Patrick, R. Chakravarti, and T. M. Devine, "Dynamic measurements of corrosion rates at high temperatures in high electrical resistivity media," *Corrosion Science*, vol. 94, pp. 99-103, 5// 2015.
35. N. Patrick. "Understanding Naphthenic Acid Corrosion in Refinery Settings," ed, 2015. Disponible en: <http://www.escholarship.org/uc/item/40x9d0x7>.
36. N. Smith, B. Brown, and W. Sun, "Corrosion At Higher H₂S Concentrations And Moderate Temperatures."
37. O. Yépez, "Influence of different sulfur compounds on corrosion due to naphthenic acid," *Fuel*, vol. 84, pp. 97-104, 1// 2005.

38. O. Yépez, "On the chemical reaction between carboxylic acids and iron, including the special case of naphthenic acid," *Fuel*, vol. 86, pp. 1162-1168, 5// 2007.
39. P. Alvisi and V. F. C. Lins, "An overview of naphthenic acid corrosion in a vacuum distillation plant," *Engineering Failure Analysis*, vol. 18, pp. 1403-1406, 7// 2011.
40. P. Barrow, J. V. Headley, K. M. Peru, and P. J. Derrick, "Data Visualization for the Characterization of Naphthenic Acids within Petroleum Samples," *Energy & Fuels*, vol. 23, pp. 2592-2599, 2009/05/21 2009.
41. Q. Wu, H. M. Jing, Y. G. Zheng, Z. M. Yao, and W. Ke. En: "Resistance of Mo-bearing stainless steels and Mo-bearing stainless-steel coating to naphthenic acid corrosion and erosion–corrosion," *Corrosion Science*, vol. 46, pp. 1013-1032, 4// 2004.
42. R. Chakravarti, B. N. Patrick, M. Barney, G. Kusinski, and T. M. Devine, "Toward the Mechanism of Corrosion in Crude Oil: A Study Using Vibrational Spectroscopic Techniques at Elevated Temperatures," *Energy & Fuels*, vol. 27, pp. 7905-7914, 2013/12/19 2013.
43. R. Qu, Y. G. Zheng, H. M. Jing, Z. M. Yao, and W. Ke, "High temperature naphthenic acid corrosion and sulphidic corrosion of Q235 and 5Cr1/2Mo steels in synthetic refining media," *Corrosion Science*, vol. 48, pp. 1960-1985, 8// 2006.
44. R. Smart, A. P. Rance, and A. M. Pritchard, "Laboratory Investigation of Naphthenic Acid Corrosion Under Flowing Conditions."
45. S. Huang, W. F. Yin, D. H. Sang, and Z. Y. Jiang, "Synergy effect of naphthenic acid corrosion and sulfur corrosion in crude oil distillation unit," *Applied Surface Science*, vol. 259, pp. 664-670, 10/15/ 2012.
46. S. Nestic and Bota "Naphthenic Acid Challenges to Iron Sulfide Scales Generated In-Situ From Model Oils on Mild Steel at High Temperature," 2013.

47. S. Netic and Sun. En: "Un modelo mecanicista de corrosión uniforme del sulfuro de hidrógeno/ dióxido de carbono en acero dulce," *Petrotecnia*, vol. 2-2012, pp. 66-75, 2012.
48. S. Tebbal and R. D. Kane, "Assessment of Crude Oil Corrosivity." NACE CORROSION/98. NACE INTERNATIONAL.
49. S. Tebbal and R. D. Kane, "Review of Critical Factors Affecting Crude Corrosivity." NACE CORROSION/96. NACE INTERNATIONAL.
50. S. Tebbal, "Critical Review of Naphthenic Acid Corrosion."
51. V. Kanukuntla, "Formation of sulfide scales and their role in naphthenic acid corrosion of steels. ," Master Research Faculty of the Russ College of Engineering and Technology of Ohio University, Ohio University, 2008.
52. V. Kanukuntla, D. Qu, and S. Netic, "Experimental study of concurrent Naphthenic Acid and Sulfidation corrosion," *NACE International*, 2009.
53. X. Redl, C. T. Black, G. C. Papaefthymiou, R. L. Sandstrom, M. Yin, H. Zeng, *et al.*, "Magnetic, Electronic, and Structural Characterization of Nonstoichiometric Iron Oxides at the Nanoscale," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, pp. 14583-14599, 2004/11/01 2004.
54. Y. Jianfei, J. Li, and G. Fuxing. En: "High temperature naphthenic acid corrosion of steel in high TAN refining media," *Anti-Corrosion Methods and Materials*, vol. 55, pp. 257-263, 2008/09/12 2008.
55. Y. Zhou, *1991 International Conference on Coal Science Proceedings: Proceedings of the International Conference on Coal Science, 16–20 September 1991, University of Newcastle-Upon-Tyne, United Kingdom: Elsevier Science*, 2013.

ANEXOS

**ANEXO A: INTERFERENCIAS Y LIMITACIONES ASOCIADAS A LA CELDA
ELECTROQUÍMICA**

A. INTERFERENCIAS Y LIMITACIONES ASOCIADAS A LA CELDA ELECTROQUÍMICA

Durante muchos años, las técnicas electroquímicas han sido ampliamente usadas en electrolitos acuosos y no-acuosos para estudiar la cinética de las reacciones de corrosión de diversos metales y aleaciones. La implementación de estas técnicas resulta más compleja en la medida en que se trabaja a altas temperaturas ($>100^{\circ}\text{C}$) y con medios de alta resistividad eléctrica. Para el caso de estudio, los mecanismos de corrosión nafténica y sulfídica han sido evaluados a temperaturas entre 180°C - 230°C usando aceite mineral como medio para simular un crudo, cuya resistividad eléctrica se encuentra alrededor de 10^{15} Ohm-cm. En un sistema como este, las medidas de corriente son muy pequeñas y se presenta una alta sensibilidad a ruidos y campos eléctricos producidos por equipos que se usan de forma simultánea, tales como: controladores de temperatura, bombas, motores de agitación entre otros, convirtiéndose en un verdadero desafío implementar estas técnicas para estudiar los mecanismos de corrosión a alta temperatura.

A continuación se presenta un análisis detallado de las interferencias encontradas en el sistema de estudio y diferentes alternativas que se evaluaron para controlar la influencia de las mismas en el sistema.

A.1 Pruebas preliminares en sistema de vidrio

La celda electroquímica usada en el presente trabajo fue configurada inicialmente en un vaso de precipitado para conocer las medidas de potencial características del sistema aceite mineral-ácidos nafténicos, tanto a temperatura ambiente como a altas temperaturas.

En primer lugar se realizaron mediciones de potencial a circuito abierto. Los perfiles de potencial encontrados iniciaban alrededor de 800mV y terminaban cerca de los 2000mV (Vs. pseudoelectrodo de ref. Au), sin embargo, en algunas oportunidades

se observó que el sistema iniciaba con un potencial alrededor de los -100 mV Vs. pseudoelectrodo de ref. Au, pero una vez el investigador se aproximaba a la celda o entraba en contacto con algún elemento de la misma, el potencial cambiaba de forma inmediata, elevándose hasta llegar a 2000 mV. Por lo anterior, se tomaron algunas precauciones tales como, procurar la previa descarga electrostática del investigador con un elemento puesto a tierra y ubicar los cables del potencióstato en la configuración recomendada para procurar su descarga al finalizar la experimentación. Luego de conocer el rango de potencial característico del sistema (alrededor de -100 mV Vs. pseudoelectrodo de ref. Au), se realizaron pruebas de impedancia electroquímica y se procedió a ubicar la celda en el autoclave dinámico.

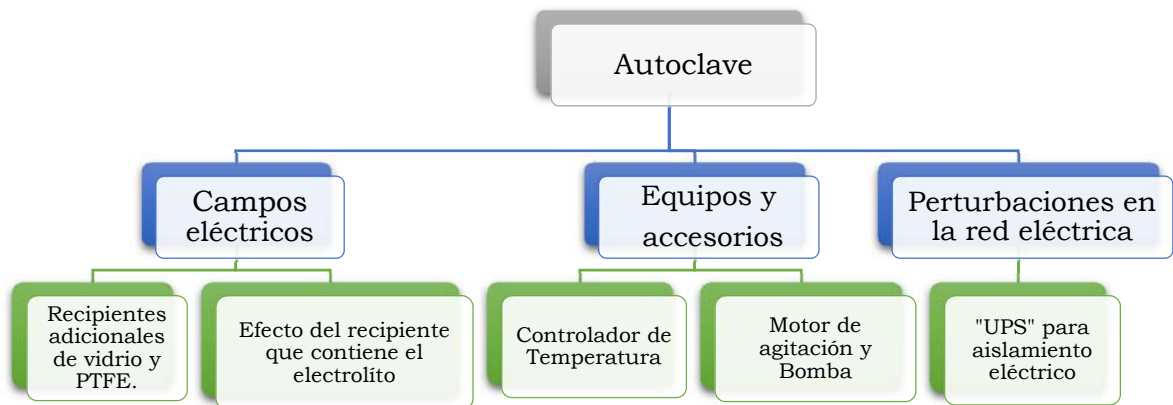
El montaje electroquímico en el autoclave dinámico está asociado a diversos equipos que garantizan las condiciones de operación requeridas para las pruebas, estos son:

- Potencióstato Gamry Reference 3000
- Computador
- Controlador Parr 4843 con módulo PID –*Proporcional, integral y derivativo*– para el control de temperatura. Dicho controlador se encuentra conectado a un termopozo y a una serie de resistencias eléctricas ubicadas en la camisa de calentamiento que bordea el autoclave.
- Motor Siemens para promover la agitación del fluido con módulo de control PID.
- Bomba de agua sumergible usada en el sistema de refrigeración de los sellos de teflón ubicados en la tapa del autoclave.

Al realizar las pruebas electroquímicas se evidenció un sistema altamente perturbado: los perfiles de OCP mostraron perturbaciones constantes mientras los espectros de impedancia electroquímica eran bastante dispersos y presentaban puntos de sobrevoltaje que sugerían abortar las pruebas en ejecución. Por tal

motivo, se inició un análisis de los elementos que se encuentran alrededor de la celda, logrando definir tres posibles escenarios, tal como se detalla en la Figura A.1.

Figura A.1 Escenarios para análisis de perturbaciones en el autoclave



En el caso de las pruebas realizadas para analizar campos eléctricos, equipos y accesorios se trabajó con el polo a tierra del potencióstato conectado a un toma corriente regulado y el polo flotante del potencióstato se encontraba conectado a una jaula de Faraday con puesta a tierra de 5.0 Ohm. Sin embargo, en algunos de los casos de estudio la configuración de la puesta a tierra se modificó. Dichas modificaciones se detallan en las sesiones correspondientes.

A.2 Equipos y accesorios

Controlador de temperatura

En primer lugar se estudió el efecto del controlador de temperatura en el sistema. Para ello el sistema fue llevado a las condiciones requeridas y se analizaron las configuraciones especificadas en la Tabla A.1.

Tabla A.1 Configuraciones evaluadas con el controlador de temperatura

	Controlador de Temperatura*				Termopozo en reactor	
	OCP		EIS			
	ON	OFF	ON	OFF	SI	NO
Caso I	x		x		X	
Caso II	x			x		x
Caso III	x			x	x	
Caso IV		x		x		x

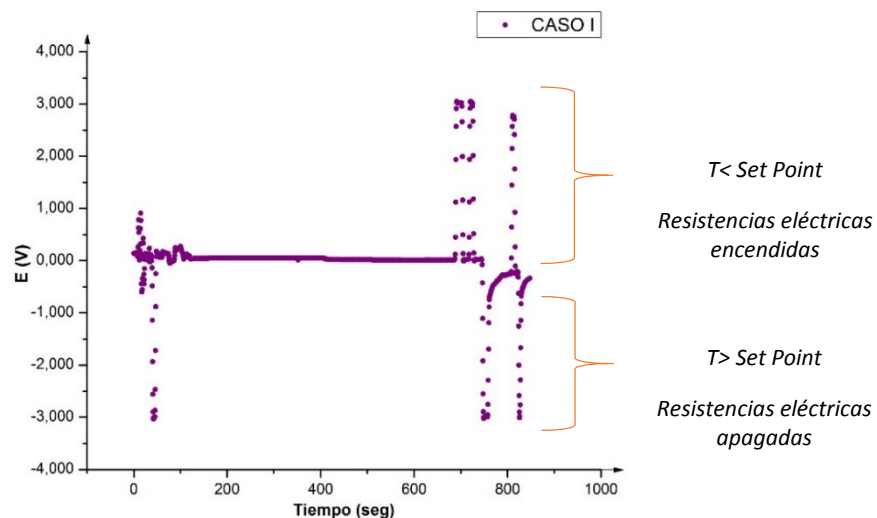
NOTA: Temperatura de trabajo 180°C- Presión 150 psi; Puesta a tierra: Polo flotante del potencióstato a Jaula de Faraday. Polo a tierra de Gamry en tomacorriente. Bomba y agitador Off.

Caso I: *Controlador de temperatura encendido durante OCP y pruebas de Impedancia electroquímica.* Con el termopozo ubicado en su posición habitual (en la tapa del reactor) se iniciaron las pruebas electroquímicas y se observaron dos comportamientos particulares. En primer lugar, si el controlador es encendido después del potencióstato el software que controla el potencióstato reportaba inmediatamente sobrecargas de voltaje, lo cual hace imposible continuar con la medición de OCP y EIE.

En segundo lugar, si el controlador se enciende antes que el potencióstato el OCP del acero investigado alcanza un potencial de aproximadamente 200 mV Vs. pseudoelectrodo de ref. Au por encima del potencial característico del sistema, cuya estabilidad experimentalmente depende del control de la temperatura. Cuando el sistema se encuentra a una temperatura por encima del 'set point' establecido, las resistencias eléctricas se mantienen apagadas y el potencial avanza con bastante estabilidad. Sin embargo, cuando la temperatura es igual o inferior al 'set point' el controlador envía señales para encender las resistencias de calentamiento, generando perturbaciones cuya magnitud depende de la temperatura a la que se

encuentre el sistema, pues si la temperatura se encuentra muy por debajo del 'set point' las resistencias de calentamiento deben permanecer encendidas durante más tiempo, generando distorsiones en el potencial de hasta 3V. Una vez las resistencias son apagadas el OCP vuelve a recuperar su potencial inicial, tal como se observa en la Figura A.2.

Figura A.2 Potencial a circuito abierto para caso I. Controlador encendido en pruebas electroquímicas

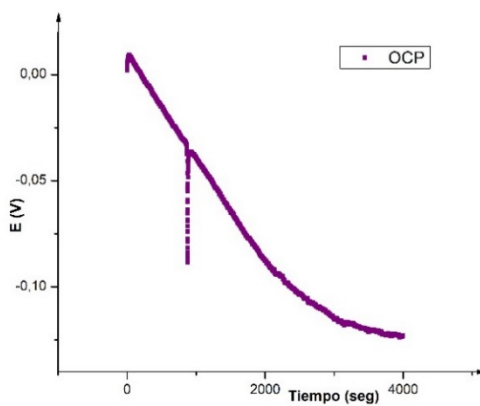


Adicionalmente, si el controlador es apagado mientras transcurre la prueba se observan caídas de potencial bastante amplias (alrededor de -3000 mV), seguidas de un nuevo nivel de estabilidad de potencial ubicado 200 mV por debajo del obtenido con el controlador encendido tal como se observa en la Figura A.2, por lo cual se puede concluir que el controlador encendido afecta considerablemente la medida de potencial del sistema.

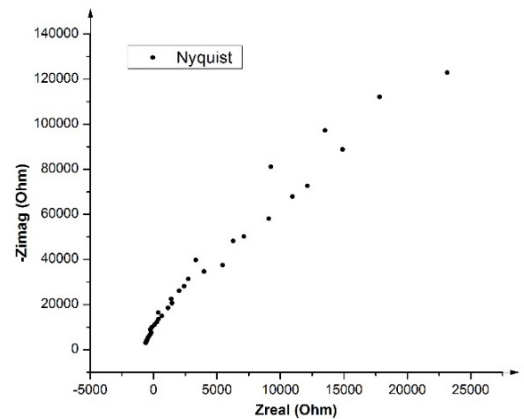
Para ninguno de los dos casos la prueba de impedancia electroquímica fue exitosa: todas las pruebas fueron abortadas por la presencia de sobrecargas de corriente y voltaje.

Caso II: Controlador de temperatura encendido durante OCP y apagado en prueba de Impedancia electroquímica. Se retiró el termopozo del autoclave. El potencial estabiliza alrededor de los -120 mV Vs pseudoelectrodo de ref. Au. Posteriormente, al realizar las pruebas de impedancia electroquímica se observa un espectro de impedancia bastante definido, tanto a nivel de diagrama de Nyquist como a nivel de diagramas de Bode, ver Figura A.3. Sin embargo, teniendo en cuenta los resultados del caso anterior, es posible que las medidas tengan un margen de error pues al apagar el controlador el potencial se modifica y el sistema pierde el punto de equilibrio que ha conseguido.

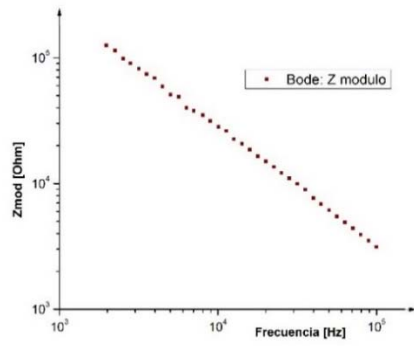
Figura A.3 Pruebas electroquímicas obtenidas para el caso II. (a). OCP. (b). EIS. Diagrama de Nyquist. (c). EIS. Diagrama de Bode-Modulo. (d). EIS. Diagrama de Bode-Angulo



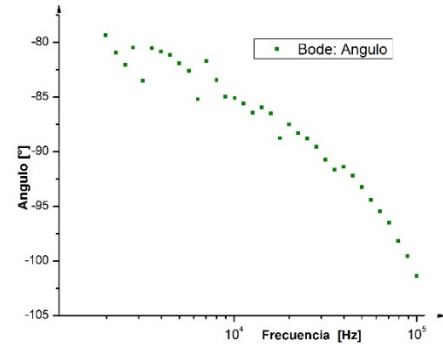
a.



b.



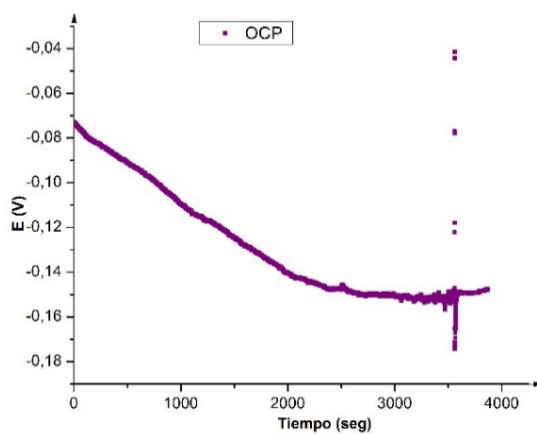
c.



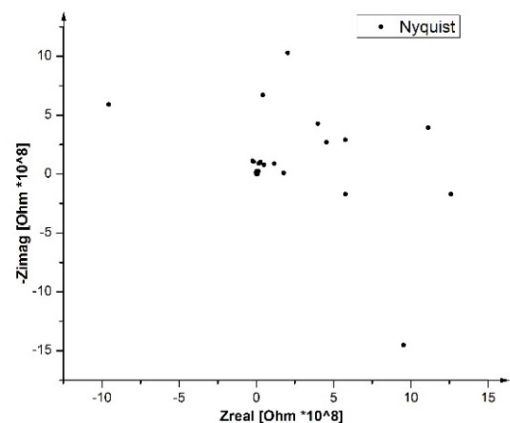
d.

Caso III: *Controlador de temperatura encendido durante OCP y apagado en prueba de Impedancia electroquímica, dejando el termopozo en el autoclave.* En este caso, el potencial se estabilizó alrededor de los -140 mV Vs pseudoelectrodo de ref. Au y luego al iniciar la prueba de impedancia electroquímica se observa normalidad en el rango de altas frecuencias; sin embargo, entre 100-0.01 Hz el sistema se muestra bastante distorsionado, arrojando como resultado final un diagrama de Nyquist sin una tendencia claramente definida, tal como se observa en la Figura A.4.

Figura A.4 Pruebas electroquímicas obtenidas para el caso III. (a). OCP. (b). EIS. Diagrama de Nyquist. (c). EIS. Diagrama de Bode-Modulo. (d). EIS. Diagrama de Bode-Angulo

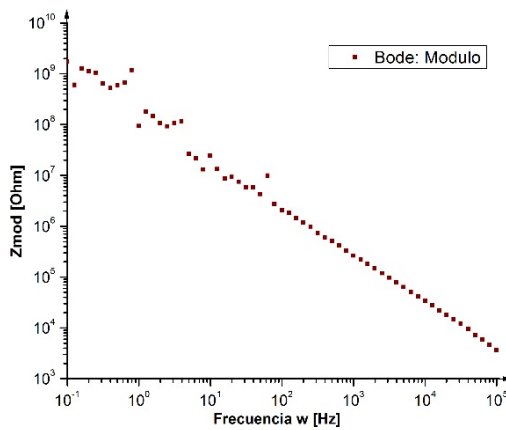


a.

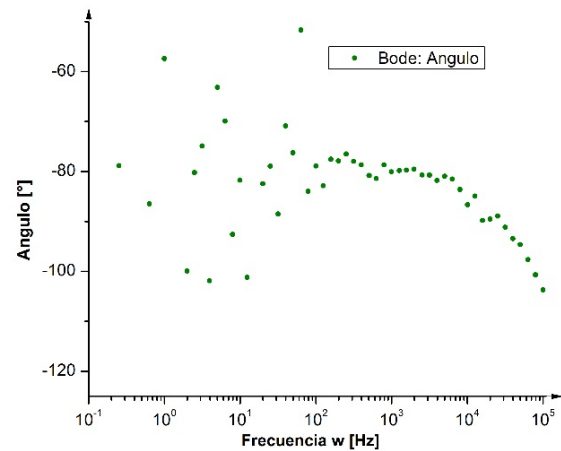


b.

Figura A.4 (continuación)



c.

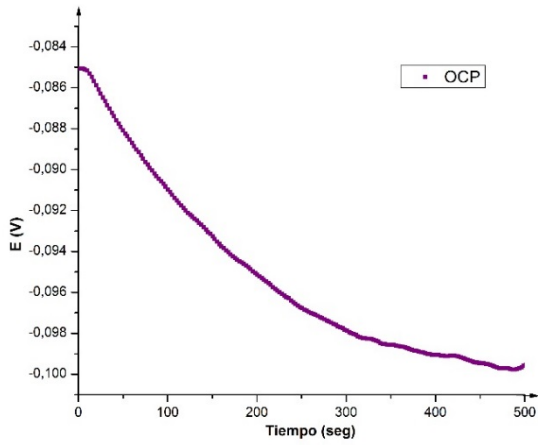


d.

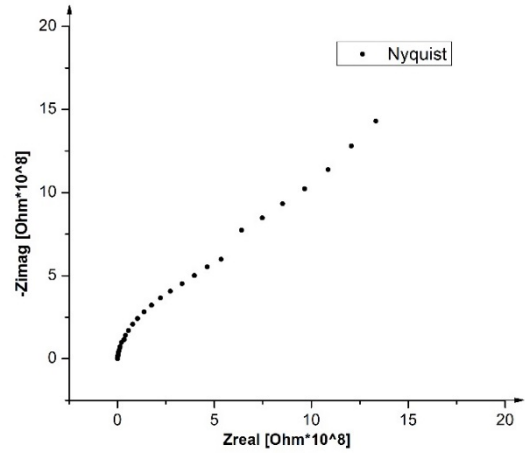
Caso IV: *Controlador de temperatura apagado durante OCP y pruebas de Impedancia electroquímica.* Se retiró el termopozo del autoclave. Bajo esta configuración se observa una tendencia un poco más clara en el espectro de impedancia electroquímica a nivel de diagrama de Nyquist, sin embargo, aunque en el diagrama de bode la gráfica de ángulo se observa con un poco de dispersión, en forma general se pueden obtener tendencias más definidas, tal como se muestra en la Figura A.5.

Aunque se obtuvo una mejora en la calidad de los resultados de impedancias electroquímicas, el interés de la presente investigación es poder realizar las pruebas con los equipos y controladores encendidos con el fin de mantener estables las condiciones experimentales durante las mediciones electroquímicas. Por tanto, se continuaron evaluando otros aspectos asociados al montaje que permitan lograr este objetivo.

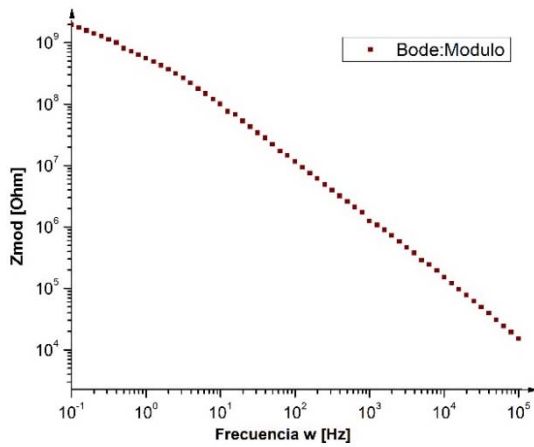
Figura A.5 Pruebas electroquímicas obtenidas para el caso IV. (a). OCP. (b). EIS. Diagrama de Nyquist. (c). EIS. Diagrama de Bode-Modulo. (d). EIS. Diagrama de Bode-Angulo



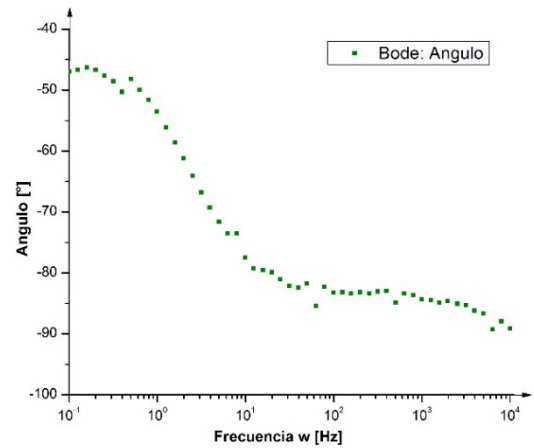
a.



b.



c.

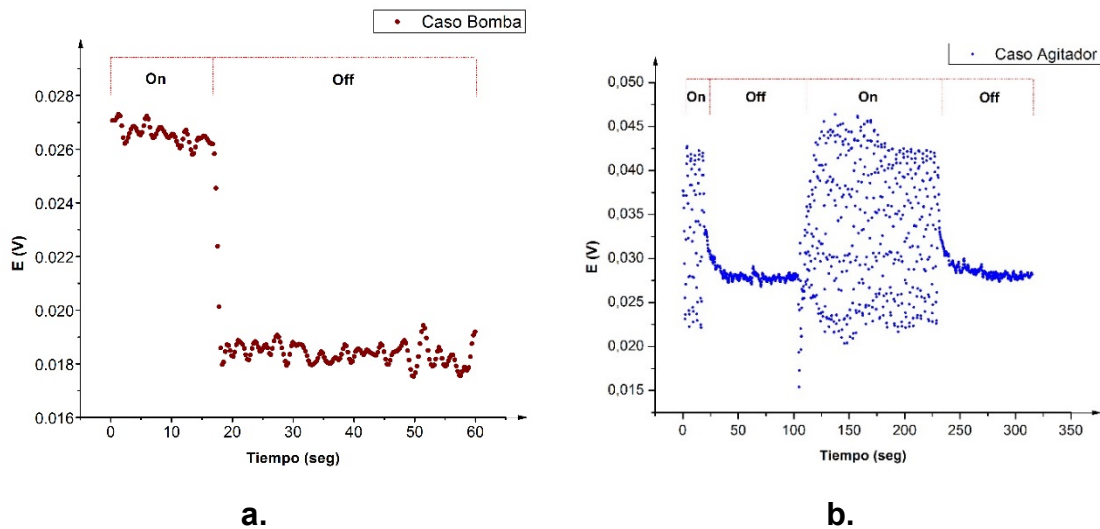


d.

Bomba y motor de agitación

En el caso de la bomba sumergible y el motor de agitación fue imposible realizar pruebas electroquímicas mientras estuvieran encendidos o bien solo conectados a la red eléctrica, pues en ambos casos se evidenciaron perturbaciones cíclicas y cambios en la magnitud del potencial, tal como se observa en la Figura A.6. Las sobrecargas de corriente alterna y voltaje también se hicieron presentes en esta configuración llevando a la cancelación de las pruebas.

Figura A.6 Perturbaciones en pruebas de potencial a circuito abierto (OCP) producidas por: (a) Bomba. (b) Motor de agitación



Teniendo en cuenta la importancia de mantener estos equipos encendidos durante las pruebas electroquímicas y las perturbaciones anteriormente presentadas, se inició un análisis de las diferentes combinaciones de puestas a tierra, ver Tabla A.2. Únicamente para el caso I fue posible correr la medida de OCP y la prueba de

Impedancia electroquímica sin la presencia de sobrecargas de corriente alterna y voltaje que normalmente refleja el sistema en los casos II-VII. Sin embargo, la prueba de impedancia electroquímica obtenida para el caso I no mostró una tendencia definida y el potencial se encontraba aproximadamente 100 mV por encima del potencial característico del sistema.

Tabla A.2 Casos de estudio para evaluar el efecto de las puestas a tierra en el sistema con los equipos encendidos.

CASO	Conexiones		
	Polo Flotante del potencioestado	Polo a tierra del potencioestado	Equipos : Bomba/Agitador/controlador
Caso I	Tapa de Autoclave	Desconectado	On/On/On
Caso II	Tapa de Autoclave	Conectado	On/On/On
Caso III	Jaula de Faraday	Conectado	On/On/On
Caso IV	Jaula de Faraday	Desconectado	On/On/On
Caso V	Desconectado	Desconectado	On/On/On
Caso VI	Desconectado	Conectado	On/On/On
Caso VII	Conectado	Desconectado	On/On/On

En conclusión: no se encontró una configuración experimental que permitiera trabajar con los equipos encendidos y al mismo tiempo obtener medidas electroquímicas confiables. De acuerdo a lo analizado es evidente que el sistema presenta interferencias que pueden provenir de la generación de campos eléctricos producto del calentamiento con resistencias o bien de las perturbaciones que podrían estar generando estos equipos en la red eléctrica (armónicos) y que por ende afectan las medidas tomadas por el potencioestado. Para evaluar estas dos posibilidades se probaron nuevas configuraciones experimentales que involucran el cambio total del recipiente que contiene la solución de estudio como también la

incorporación de recipientes fabricados en materiales que podrían limitar la influencia de los campos eléctricos (Teflón, Vidrio) y el uso de equipos para lograr el aislamiento eléctrico del potencióstato, tal como se detalla en las sesiones siguientes.

A.3 Campos eléctricos

A.3.1 Efecto del recipiente que contiene el electrolito o solución de estudio

De acuerdo a lo analizado en la sesión anterior, la influencia de los campos eléctricos generados por las resistencias de calentamiento, asociadas al controlador de temperatura, pueden considerarse como una fuente de distorsión y error en las medidas electroquímicas: para el caso de las pruebas presentadas hasta el momento, la solución de estudio (aceite mineral + ácidos nafténicos) fue cargada directamente en el autoclave metálico cuya pared externa se encuentra adyacente a las resistencias de calentamiento, hecho que promueve la interferencia de los campos eléctricos generados por las resistencias.

En primer lugar se evalúa el uso de un recipiente hecho de un material no conductor, con el fin de evitar el contacto directo del electrolito con el autoclave. El sistema fue llevado hasta las condiciones requeridas de temperatura y posteriormente, dejando la celda configurada en la tapa del autoclave, la solución de estudio se transfirió a un recipiente de vidrio configurando un sistema electroquímico compuesto por la tapa del autoclave dinámico y un vaso de precipitado. Utilizando dicha configuración se evaluaron los casos que se especifican en la Tabla A.3.

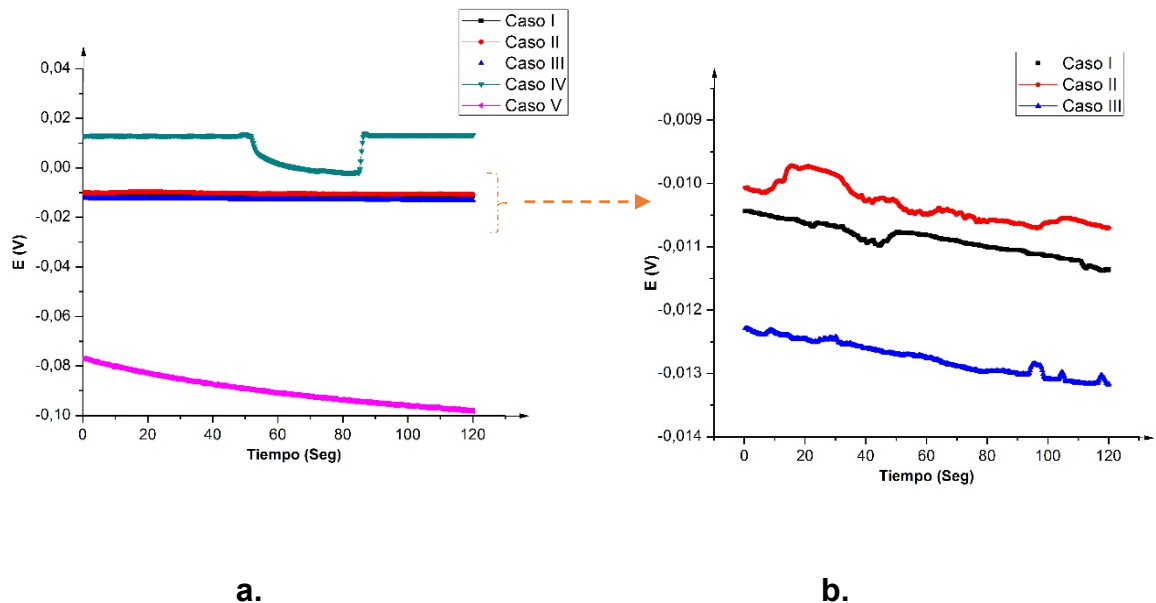
Tabla A.3 Casos de estudio analizados para sistema electroquímico: Tapa Autoclave-Vaso de precipitado

CASO	Conexiones		
	Polo Flotante del potencióstato	Polo a tierra del potencióstato	Equipos : Bomba/Agitador/controlador
Caso I	Jaula de Faraday	Conectado	Off/Off/Off
Caso II	Jaula de Faraday	Desconectado	Off/Off/Off
Caso III	Desconectado	Desconectado	Off/Off/Off
Caso IV	Tapa de Autoclave	Conectado	Off/Off/Off
Caso V	Desconectado	Conectado	Off/Off/Off

*Gamry y PC se conectan a tomacorriente de forma convencional.

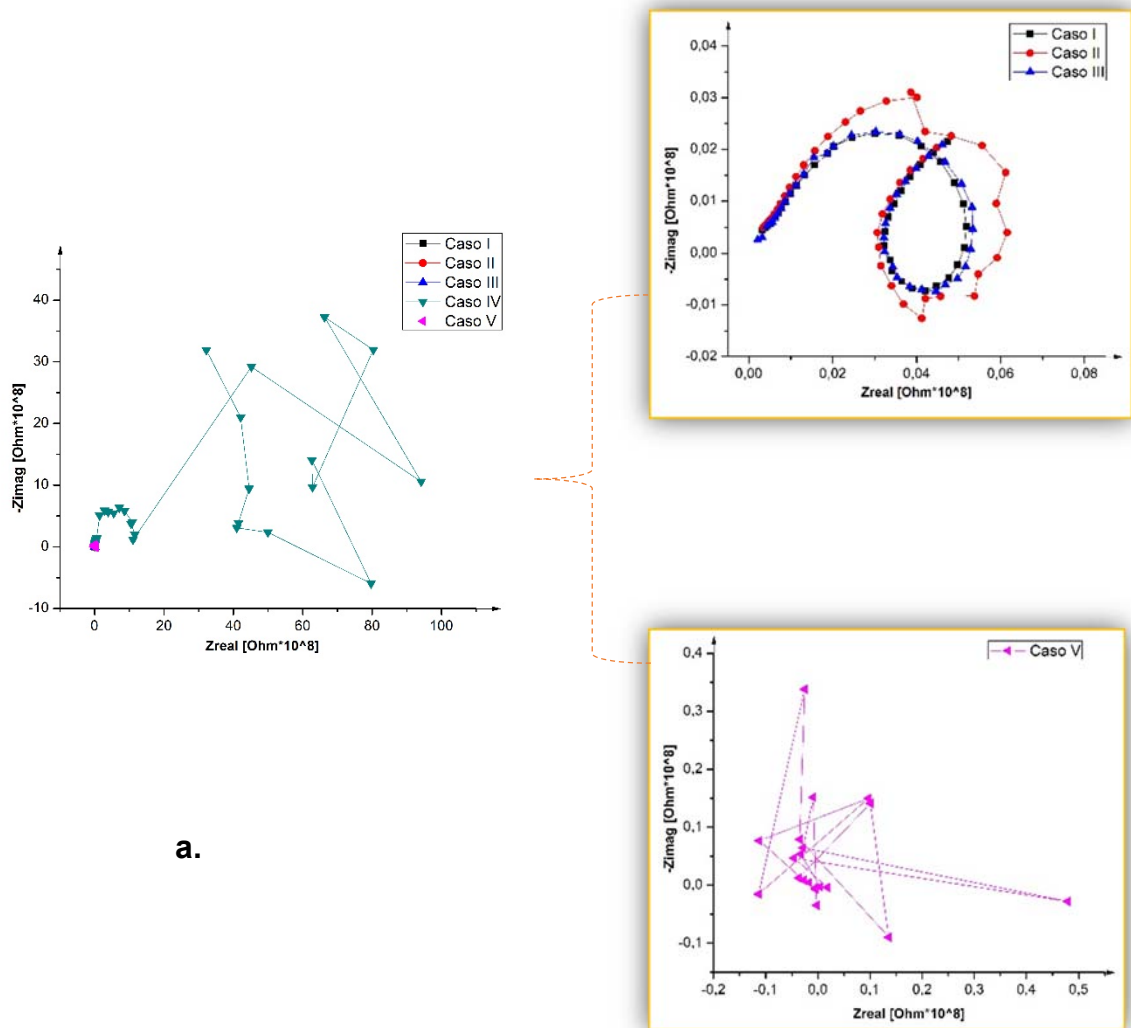
Cuando la configuración de los polos a tierra es la establecida en el caso IV, el sistema evidencia un perfil de OCP bastante estable que se pierde cuando el polo flotante del potencióstato es desconectado súbitamente de la tapa del autoclave, tal como se observa en el rango de 50-90 segundos en el perfil de potencial en la Figura A.7-a caso IV. Aunque el sistema muestra estabilidad en el potencial cuando el polo está conectado a la tapa del autoclave, la influencia de la magnitud de este potencial junto con la configuración de puestas a tierra se evidencia en la espectroscopía de impedancia electroquímica, en donde el sistema refleja un margen de impedancia muy superior al obtenido para los demás casos de estudio además de la distorsión evidente, ver Figura A.8-a caso IV.

Figura A.7 Potencial a circuito abierto (OCP) para casos de estudio Tapa de autoclave-Vaso de precipitado. (a) OCP para los cinco casos. (b) Ampliación de OCP-casos I-III.



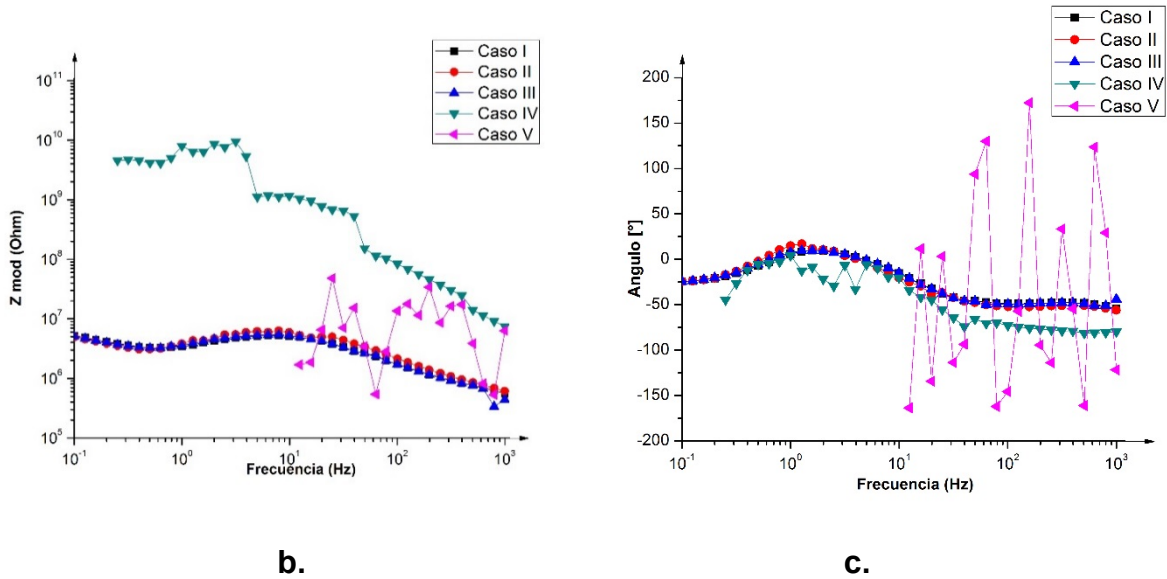
Caso contrario se evidencia cuando los polos a tierra y flotante del potenciostato se conectan a la Jaula de Faraday y al tomacorriente regulado o bien se dejan flotantes, tal como se muestra en la Figura A.8- casos I y III en los que los espectros de impedancia están muy bien definidos. Este hecho se confirma al comparar dichos resultados con los obtenidos para los casos II y V de la misma figura, en los cuales la conexión de los polos se hace de forma parcial, es decir, un polo conectado y otro desconectado, casos para los cuales se obtuvieron espectros de impedancia con perturbaciones.

Figura A.8 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) para casos de estudio: Tapa de autoclave-Vaso de precipitado. (a) Diagrama de Nyquist. (b). Diagrama de Bode-Modulo. (c). Diagrama de Bode-Angulo



a.

Figura A.8. (Continuación)



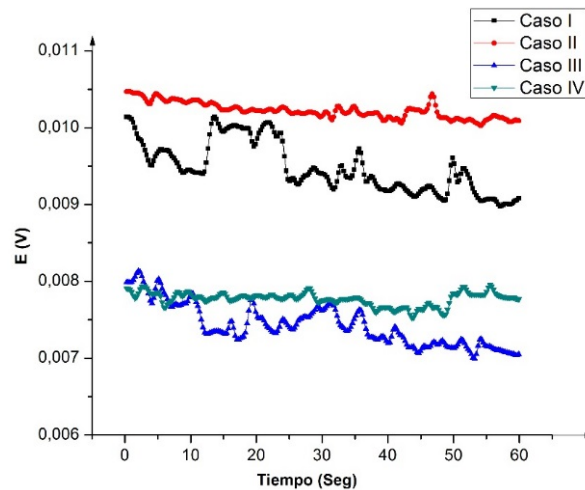
Posteriormente, se procedió a llevar nuevamente todo el sistema al autoclave. En este caso, se analizaron los casos de estudio que se especifican en la Tabla A.4. Tal como se observa en la Figura A.9, el potencial alrededor del cual se encuentra el sistema se modifica dependiendo de las conexiones de las puestas a tierra del sistema con lo cual se comprueba que dichas conexiones son de gran importancia para este tipo de pruebas.

Tabla A.4 Casos de estudio analizados para sistema electroquímico: Autoclave

CASO	Conexiones		
	Polo Flotante del potencióstato	Polo a tierra del potencióstato	Equipos : Bomba/Agitador/controlador
Caso I	Jaula de Faraday	Conectado	Off/Off/Off
Caso II	Desconectado	Conectado	Off/Off/Off
Caso III	Desconectado	Desconectado	Off/Off/Off
Caso IV	Jaula de Faraday	Desconectado	Off/Off/Off

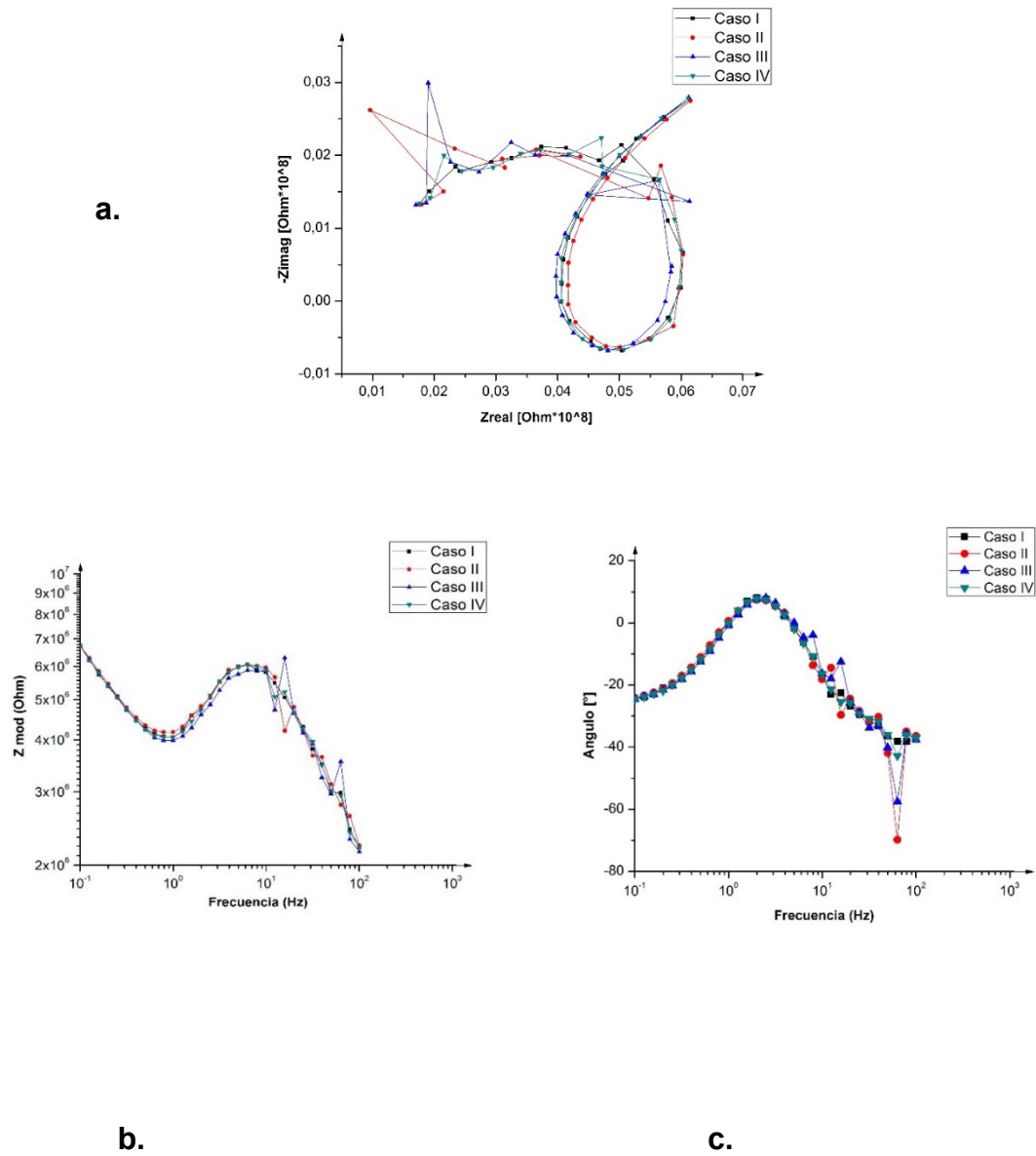
NOTA: Gamry y PC se conectan a tomacorriente de forma convencional. Sin UPS.

Figura A.9 Potencial a circuito abierto (OCP) para los cuatro casos de estudio en Autoclave



Tal como se observa en la Figura A.10, en el rango de 10-100 Hz el sistema presenta algunas distorsiones, sin embargo, en forma general se observan resultados bastante comparables con respecto a los obtenidos cuando se usó la tapa del autoclave con el recipiente de vidrio. De todos los casos estudiados, cuando el polo flotante es conectado a la jaula de Faraday y el polo del potencióstato es conectado al tomacorriente se obtienen los espectros de impedancia mejor definidos, tal como también se observó en el sistema anterior, por lo cual se concluye que esta configuración de polos a tierra es la más favorable.

Figura A.10 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) ara los cuatro casos de estudio en Autoclave. (a) Diagrama de Nyquist. (b). Diagrama de Bode-Modulo. (c). Diagrama de Bode-Angulo



A.3.2 Recipientes adicionales de vidrio y PTFE

De acuerdo con los resultados obtenidos en las sesiones anteriores, es evidente que tanto la configuración de las puestas a tierra del sistema como también el recipiente en el cual se vierte la solución de estudio influyen sobre las respuestas electroquímicas obtenidas. Teniendo en cuenta que por razones de seguridad nuestro objetivo es trabajar en el autoclave, una posible solución para limitar la interferencia de los campos eléctricos al sistema es introducir en el autoclave un recipiente adicional en el cual se cargue la solución de estudio. Se estudiaron dos casos:

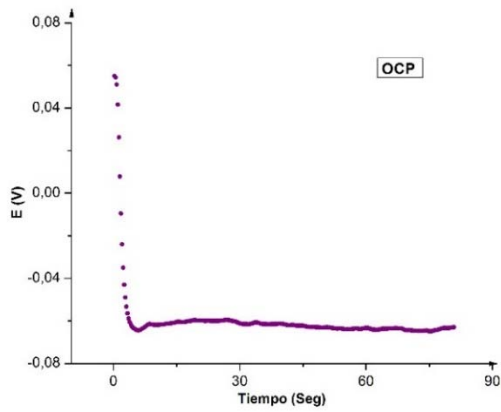
- Recipiente de Vidrio
- Recipiente de Teflón (PTFE-Politetrafluoroetileno)

Recipiente de Vidrio. En este caso de estudio el autoclave dinámico se utiliza como recipiente que mantiene la celda alejada del medio exterior y que al mismo tiempo garantiza las condiciones de estudio mientras la celda electroquímica se encuentra en un vaso de precipitado de 250 ml dentro de él.[44]

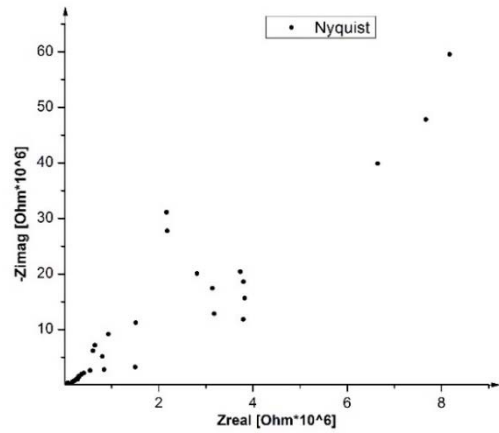
El vaso de precipitado no está en contacto con ninguna de las paredes del autoclave: entre las paredes laterales y el recipiente existe una distancia de aproximadamente 15 mm y su parte inferior se encuentra separada del autoclave con un elemento cerámico. De acuerdo a lo anterior, la transferencia de calor desde las resistencias eléctricas hasta la celda electroquímica se realiza por convección, triplicando el tiempo de calentamiento.

Tal como se muestra en la Figura A.11-a, el sistema logra estabilizarse rápidamente alrededor de los -65 mV Vs. pseudoelectrodo de ref. Au con el controlador encendido, sin embargo los diagramas de Nyquist y Bode se muestran bastante distorsionados impidiendo obtener conclusiones objetivas del mecanismo de corrosión en estudio, ver Figura A.11-b-d.

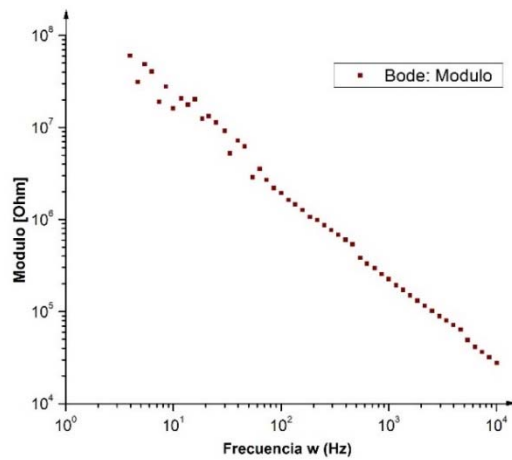
Figura A.11 Pruebas electroquímicas obtenidas para el caso de recipiente vidrio dentro del autoclave. (a). OCP. (b). EIS. Diagrama de Nyquist. (c). EIS. Diagrama de Bode-Modulo. (d). EIS. Diagrama de Bode-Angulo



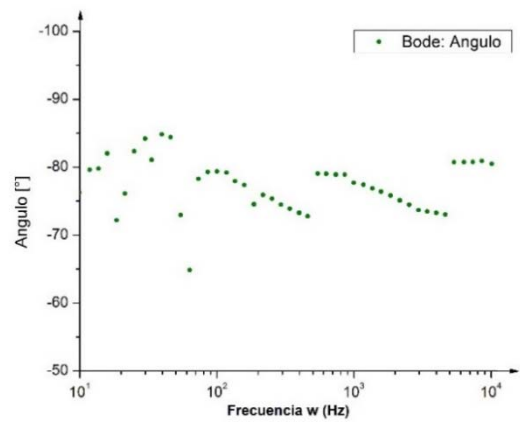
a.



b.



c.



d.

Recipiente de Teflón (PTFE): Politetrafluoroetileno. Un recipiente de teflón (PTFE) que bordea la pared interna del autoclave fue utilizado para impedir el contacto directo de la solución de estudio con el autoclave. [59]

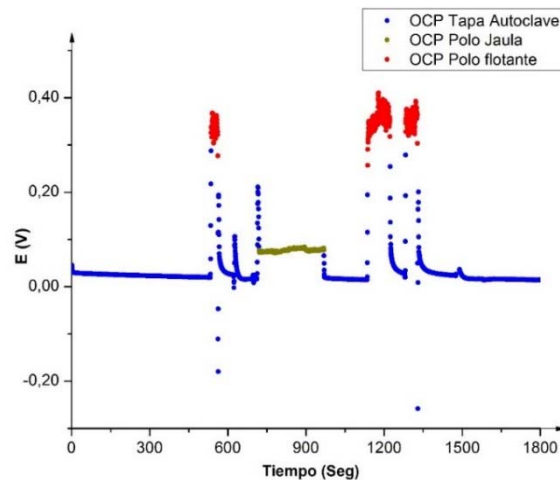
Al realizar las pruebas electroquímicas con el controlador encendido se presentan las mismas interferencias encontradas en el caso I del Controlador de temperatura, detallado previamente. En ambos casos se trabajó con el polo a tierra del potencióstato conectado a un tomacorriente regulado mientras el polo flotante fue conectado a la jaula de Faraday. Teniendo en cuenta que no mejoraron los resultados obtenidos, se evaluó el efecto de la posición del polo flotante analizando tres casos:

- El polo no se conecta a ninguna superficie que permita la descarga.
- El polo se conecta a una válvula ubicada en el cabezal del autoclave.
- El polo se conecta a la jaula de Faraday.

Tal como se observa en la Figura A.12, cuando el polo flotante no se conecta a ninguna superficie el sistema experimenta un aumento significativo en el potencial llevándolo hasta la sobrecarga, hecho que hace imposible continuar con las mediciones electroquímicas. Caso contrario se evidencia cuando este se conecta al cabezal del autoclave, pues el perfil de potencial se muestra bastante estable y sin sobrecargas, salvo las alteraciones producidas por los cambios de posición del polo.

Por otro lado, cuando el polo es conectado a la jaula de Faraday el potencial se modifica y estabiliza en aproximadamente 80 mV Vs. pseudoelectrodo de ref. Au por encima del obtenido cuando se encuentra conectado al autoclave. Sin embargo, para ninguno de los casos estudiados el sistema logra el potencial característico (alrededor de los -100mV Vs. pseudoelectrodo de ref. Au), motivo por el cual ninguna de las configuraciones se considera favorable y se confirma el efecto que el controlador genera sobre el sistema.

Figura A.12 Potencial a circuito abierto (OCP) para el caso de recipiente de PTFE dentro del autoclave

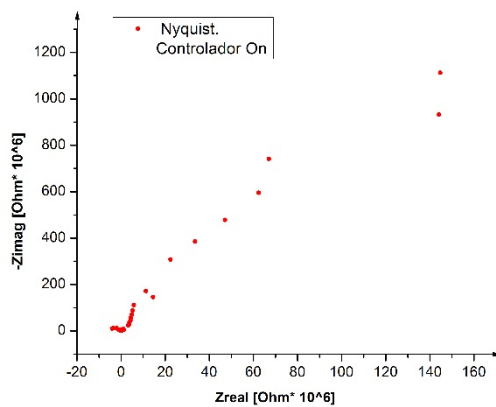


Teniendo en cuenta que cuando el polo flotante del potenciostato fue conectado al autoclave no se presentaron sobrevoltajes, se realizó la prueba de impedancia electroquímica en la cual se evidenció cierto grado de distorsión en comparación con los diagramas obtenidos para el caso en el que el controlador fue apagado y desconectado y las puestas a tierra y el polo flotante del potenciostato estaban conectadas a la jaula de Faraday y al tomacorriente respectivamente, tal como se muestra en la Figura A.13.

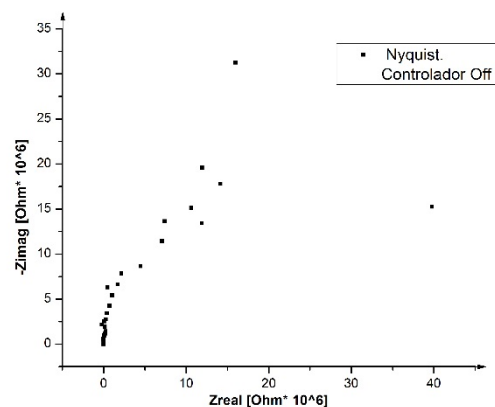
En conclusión, la configuración de las puestas a tierra tiene un alto grado de influencia en el sistema de estudio, de ahí que sea indispensable para el caso del autoclave trabajar con el polo flotante conectado a la jaula de Faraday y el polo a tierra del potenciostato conectado al tomacorriente. Se observó que el sistema en el autoclave está sujeto no sólo a las alteraciones provenientes de las resistencias eléctricas usadas para el calentamiento sino también a otras alteraciones que podrían provenir de la red eléctrica en si misma cuando se encienden los equipos asociados al montaje (producción de armónicos). Por lo anterior se planea incorporar al sistema equipos que permitan aislar eléctricamente el potenciostato y

el computador de la red eléctrica como es el caso de la “UPS” (sistema de alimentación eléctrica ininterrumpida), tal como se detallará en la sesión siguiente.

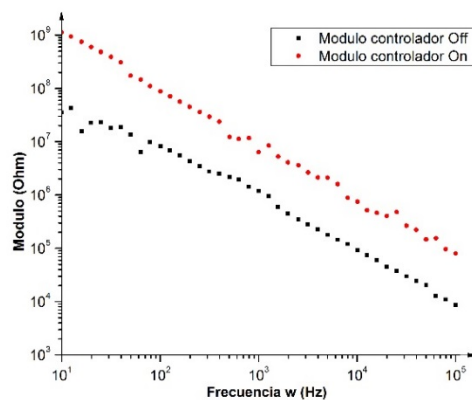
Figura A.13 Espectros de impedancia electroquímica para caso de recipiente de PTFE dentro del autoclave. Diagrama de Nyquist- (a). Controlador On. (b).Controlador Off. (c). Diagramas de Bode-Modulo. (d) Diagramas de Bode-Angulo.



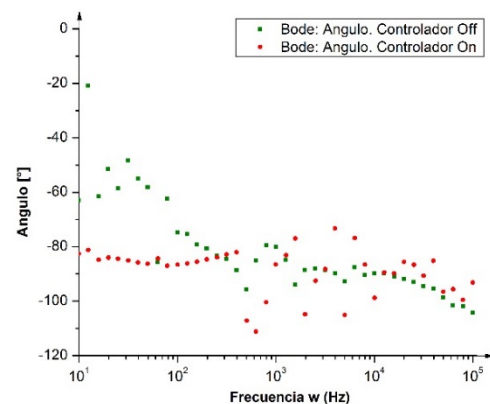
a.



b.



c.



d.

A.4 Perturbaciones en la red eléctrica

A.4.1 Incorporación de UPS para aislamiento eléctrico

Partiendo de los resultados obtenidos anteriormente se procede a analizar el efecto de aislar eléctricamente el potencióstato Gamry 3000 y el computador que trabaja en serie con el mismo. Para ello, se incorpora un sistema de alimentación eléctrica ininterrumpida-UPS que suministrará la energía eléctrica requerida por el potencióstato y el computador y se evalúan cinco casos en los que la bomba sumergible se conecta a la red eléctrica y la celda se encuentra completamente en el autoclave. Ver Tabla A.5.

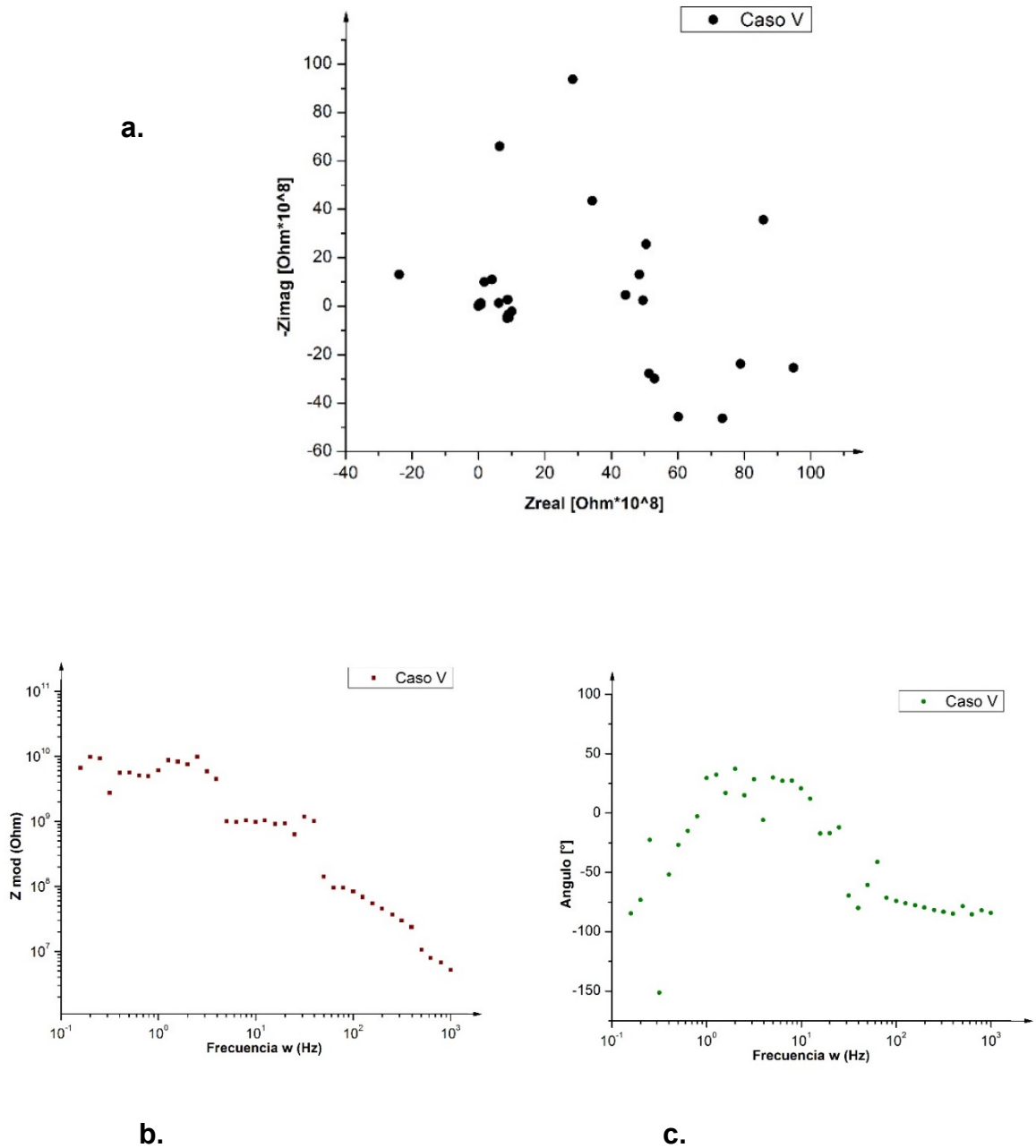
De todos los casos analizados, solo en el caso V fue posible obtener espectros de impedancia electroquímica sin la presencia de sobrevoltajes. Sin embargo, teniendo en cuenta que bajo esta configuración el polo flotante se conectó a la tapa del autoclave y el polo a tierra del potencióstato se desconectó del tomacorriente era de esperarse un espectro de impedancia sin definición, tal como el que se muestra en la Figura A.14. Teniendo en cuenta lo anterior, el uso de una “UPS” no mejora las distorsiones presentadas en el sistema.

Tabla A.5 Casos de estudios analizados para sistema electroquímico en autoclave incorporando UPS

CASO	Conexiones			
	potencióstato Gamry 3000	PC	Polo flotante del potencióstato	Polo a tierra del potencióstato
Caso I	A UPS	Tomacorriente	Desconectado	Desconectado
Caso II	A UPS	A UPS	Desconectado	Desconectado
Caso III	A UPS	A UPS	Desconectado	Conectado
Caso IV	A UPS	A UPS	Jaula de Faraday	Desconectado
Caso V	A UPS	Tomacorriente	Tapa de Autoclave	Desconectado

NOTA: Todas las pruebas se realizaron usando la carga de la UPS y con un equipo encendido: Bomba.

Figura A.14 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) para UPS. Configuración de polos a tierra V. (a) Diagrama de Nyquist. (b). Diagrama de Bode-Modulo. (c). Diagrama de Bode-Angulo



En conclusión, aun cuando se usa una “UPS” para aislar eléctricamente el potencióstato Gamry 3000 y el computador no se logra aislar la interferencia que se evidencia en el sistema cuando los equipos asociados al montaje se encuentran encendidos. Por lo anterior, se descarta completamente el uso de la misma.

A.5 Configuración Final

Teniendo en cuenta lo anterior se decide usar el autoclave dinámico para realizar las pruebas electroquímicas, conectando el polo flotante a la jaula de Faraday y el polo a tierra al tomacorriente. Luego de preparada la muestra de acero y de cargar el autoclave con la solución de estudio se realizan las presurizaciones con Nitrógeno para extraer el Oxígeno y se encienden el controlador de temperatura, el motor de agitación y la bomba sumergible para llevar el sistema a las condiciones de estudio requeridas. Posteriormente, estos equipos son apagados y se inician las mediciones electroquímicas bajo la siguiente secuencia:

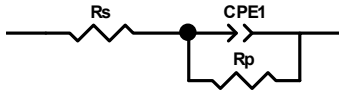
- Potencial a circuito abierto OCP
- Espectroscopia de impedancia electroquímica
- Potencial a circuito abierto
- Polarización Potenciodinámica

**ANEXO B: SIMULACIONES EN SOFTWARE ZVIEW PARA MECANISMO DE
CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS**

Temperatura 180°C

TAN 1.0- Velocidad de agitación: 100 RPM

Circuito Equivalente

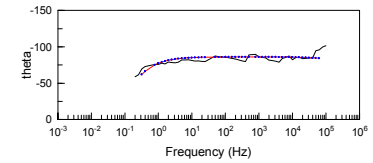
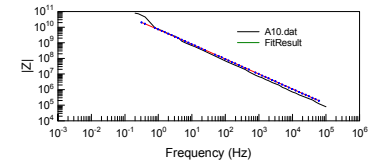
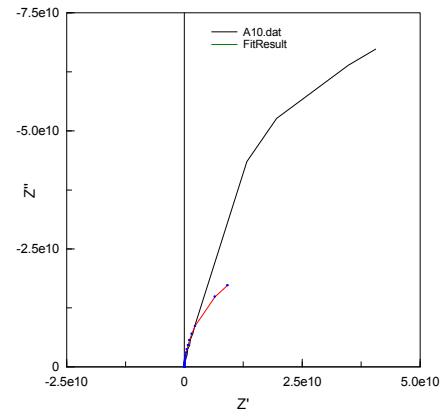


Element	Freedom	Value	Error	Error %
R_s	Free(\pm)	5668	8744	154.27
CPE1-T	Free(\pm)	2.3407E-11	2.0749E-12	8.8644
CPE1-P	Free(\pm)	0.95673	0.0044282	0.46285
R_p	Free(\pm)	4.8007E10	1.0856E10	22.613

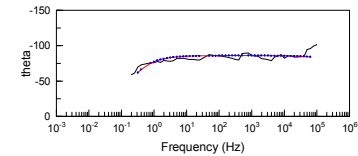
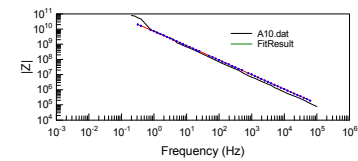
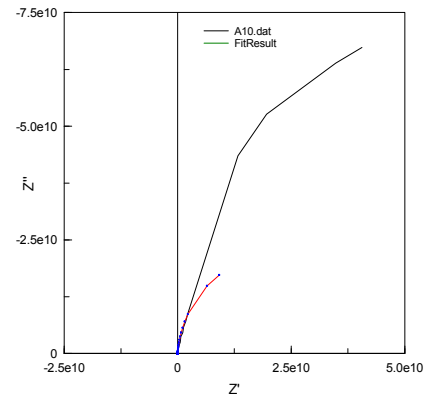
Chi-Squared: 0.32994
 Weighted Sum of Squares: 31.015

Data File: C:\Users\SONY\Desktop\A10.dat
 Circuit Model File:
 Mode: Run Fitting / Selected Points (2 - 50)
 Maximum Iterations: 100
 Optimization Iterations: 0
 Type of Fitting: Complex
 Type of Weighting: Calc-Proportional

Ajuste

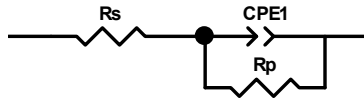


Simulación



TAN 1.0- Velocidad de agitación: 400 RPM

Circuito Equivalente

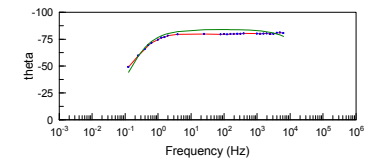
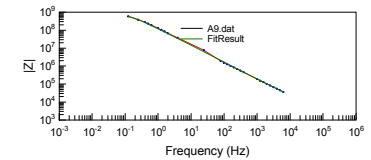
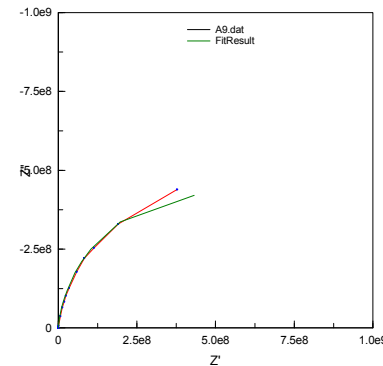


Element	Freedom	Value	Error	Error %
Rs	Free(±)	3976	1298.5	32.658
CPE1-T	Free(±)	1.4464E-09	3.3737E-11	2.3325
CPE1-P	Free(±)	0.93507	0.0033082	0.35379
Rp	Free(±)	9.3418E08	6.1107E07	6.5412

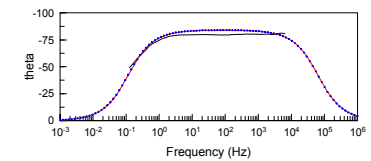
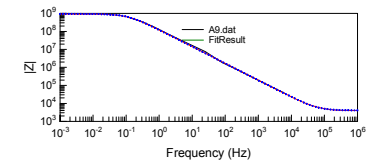
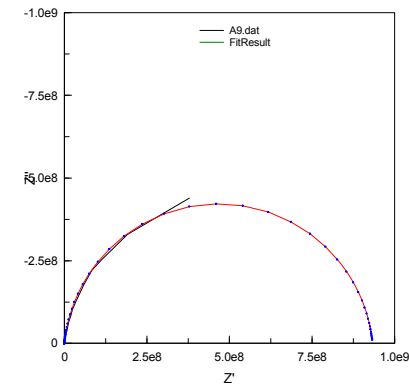
Chi-Squared: 0.0033632
 Weighted Sum of Squares: 0.17489

Data File: C:\Users\SONY\Desktop\A9.dat
 Circuit Model File:
 Mode: Run Fitting / Selected Points (0 - 27)
 Maximum Iterations: 100
 Optimization Iterations: 0
 Type of Fitting: Complex
 Type of Weighting: Data-Modulus

Ajuste

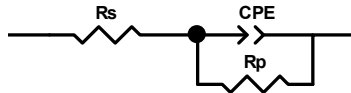


Simulación



TAN 3.0- Velocidad de agitación: 100 RPM

Circuito Equivalente

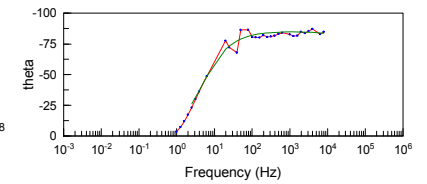
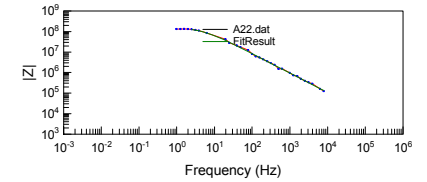
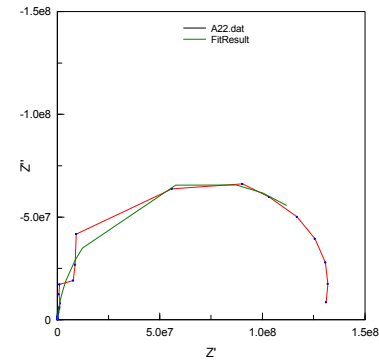


<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R_s	Free(\pm)	3818	6176.1	161.76
CPE-T	Free(\pm)	2.6274E-10	1.2894E-11	4.9075
CPE-P	Free(\pm)	0.94844	0.0061608	0.64957
R_p	Free(\pm)	1.4538E08	6.6077E06	4.5451

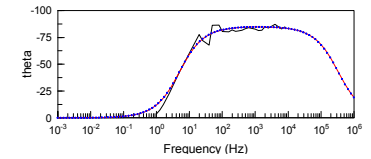
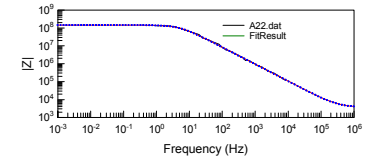
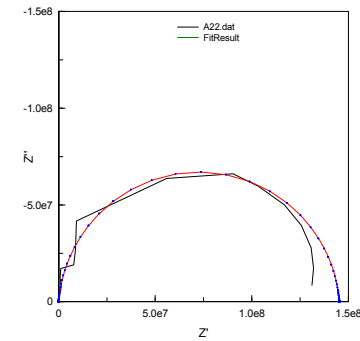
Chi-Squared: 0.0045909
 Weighted Sum of Squares: 0.22954

Data File: C:\Users\SONY\Desktop\A22.dat
 Circuit Model File:
 Mode: Run Fitting / Selected Points (0 - 26)
 Maximum Iterations: 100
 Optimization Iterations: 0
 Type of Fitting: Complex
 Type of Weighting: Data-Modulus

Ajuste

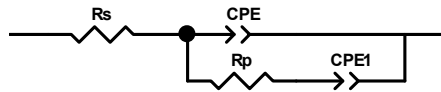


Simulación



TAN 3.0- Velocidad de agitación: 400 RPM

Circuito Equivalente

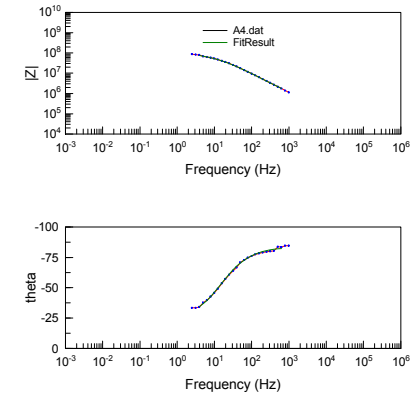
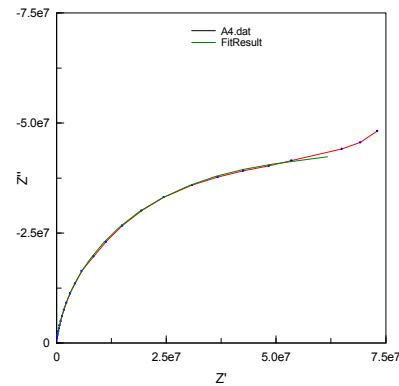


Element	Freedom	Value	Error	Error %
Rs	Free(±)	15470	27510	177.83
CPE-T	Free(±)	2.4245E-10	1.2916E-11	5.3273
CPE-P	Free(±)	0.93645	0.0072623	0.77551
Rp	Free(±)	6.437E07	7.9504E06	12.351
CPE1-T	Free(±)	6.5443E-09	1.0097E-09	15.429
CPE1-P	Free(±)	0.47116	0.095748	20.322

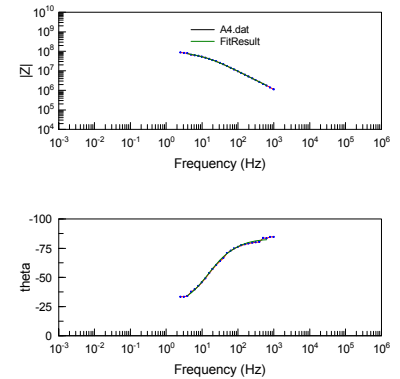
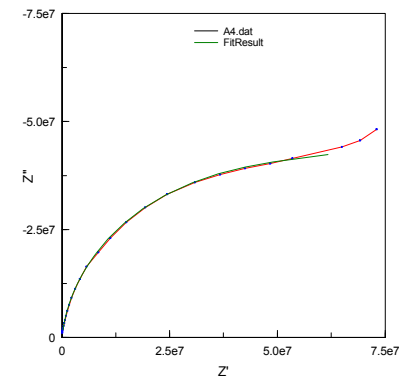
Chi-Squared: 0.0002192
 Weighted Sum of Squares: 0.0087682

Data File: C:\Users\SONY\Desktop\A4.dat
 Circuit Model File:
 Mode: Run Fitting / Selected Points (2 - 24)
 Maximum Iterations: 100
 Optimization Iterations: 0
 Type of Fitting: Complex
 Type of Weighting: Data-Modulus

Ajuste



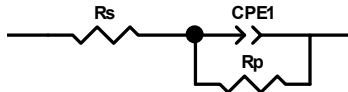
Simulación



Temperatura 230°C

TAN 1.0- Velocidad de agitación: 100 RPM

Circuito Equivalente

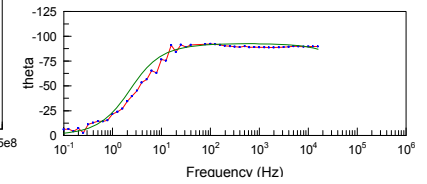
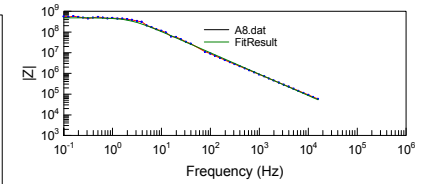
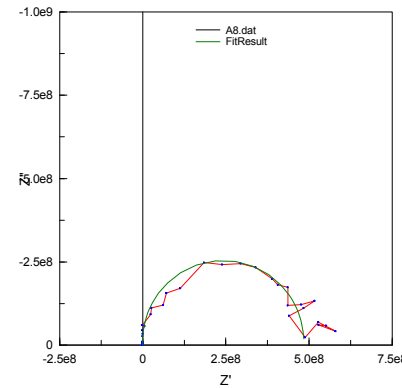


Element	Freedom	Value	Error	Error %
R_s	Free(±)	5467	2950.2	53.964
CPE1-T	Free(±)	1.3195E-10	4.5352E-12	3.4371
CPE1-P	Free(±)	1.031	0.004602	0.44636
R_p	Free(±)	4.8356E08	1.1209E07	2.318

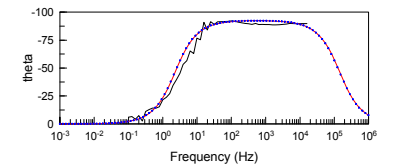
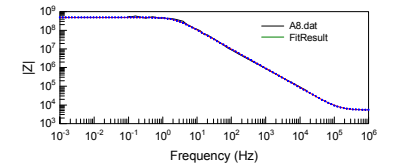
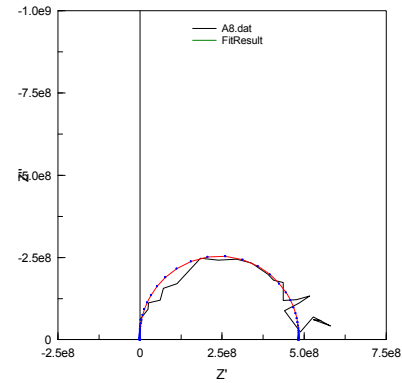
Chi-Squared: 0.0068663
 Weighted Sum of Squares: 0.67289

Data File: C:\Users\SONY\Desktop\A8.dat
 Circuit Model File:
 Mode: Run Fitting / Selected Points (0 - 50)
 Maximum Iterations: 100
 Optimization Iterations: 20
 Type of Fitting: Complex
 Type of Weighting: Data-Modulus

Ajuste

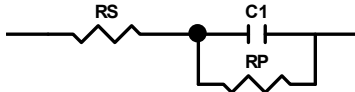


Simulación



TAN 1.0- Velocidad de agitación: 400 RPM

Circuito Equivalente

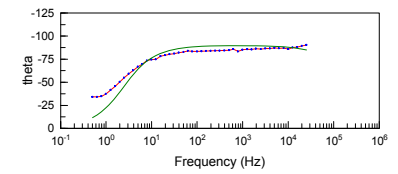
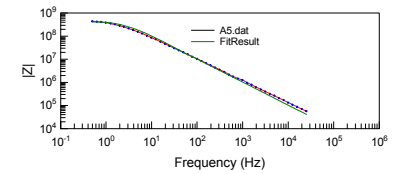
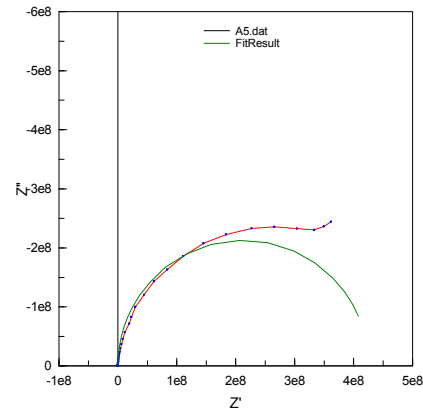


Element	Freedom	Value	Error	Error %
RS	Free(±)	3611	4691	129.91
C1	Free(±)	1.5396E-10	3.5237E-12	2.2887
RP	Free(±)	4.2554E08	2.0577E07	4.8355

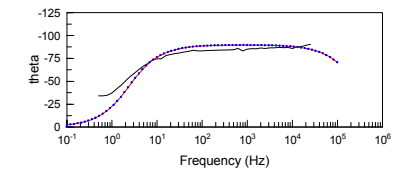
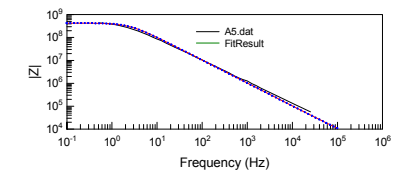
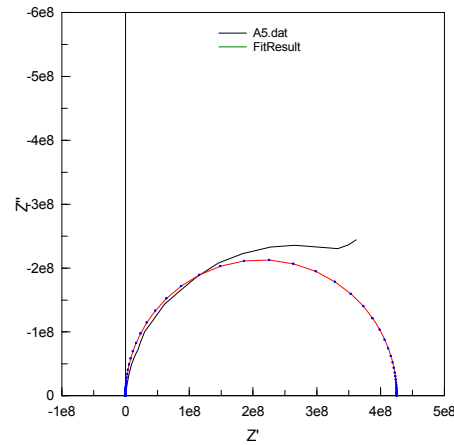
Chi-Squared: 0.019751
 Weighted Sum of Squares: 1.8369

Data File: C:\Users\SONY\Desktop\A5.dat
 Circuit Model File:
 Mode: Run Fitting / Freq. Range (0.1 - 100000)
 Maximum Iterations: 100
 Optimization Iterations: 0
 Type of Fitting: Complex
 Type of Weighting: Data-Modulus

Ajuste

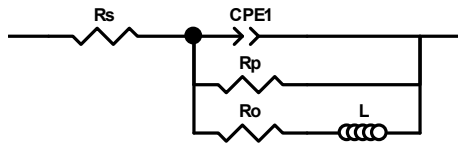


Simulaciones



TAN 3.0- Velocidad de agitación: 100 RPM

Circuito Equivalente

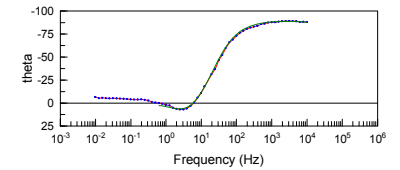
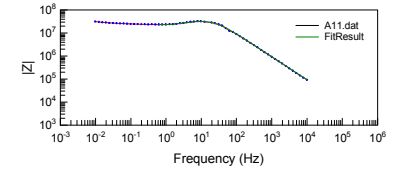
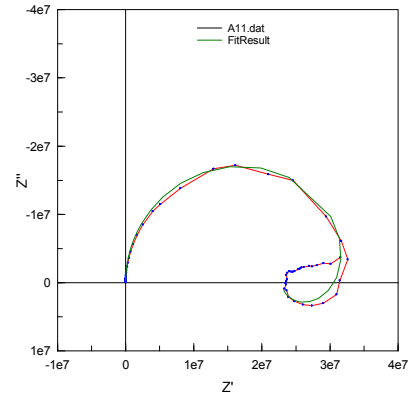


Element	Freedom	Value	Error	Error %
R_s	Free(\pm)	3399	1457.3	42.874
CPE1-T	Free(\pm)	1.7065E-10	3.4555E-12	2.0249
CPE1-P	Free(\pm)	1	0.0023914	0.23914
R_p	Free(\pm)	3.4347E07	3.9862E05	1.1606
R_o	Free(\pm)	6.9563E07	2.1854E06	3.1416
L	Free(\pm)	3.2993E06	2.1291E05	6.4532

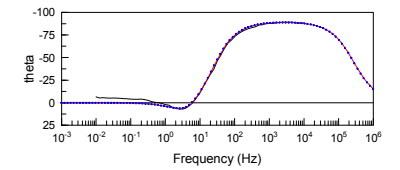
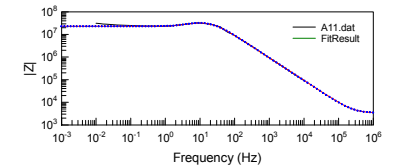
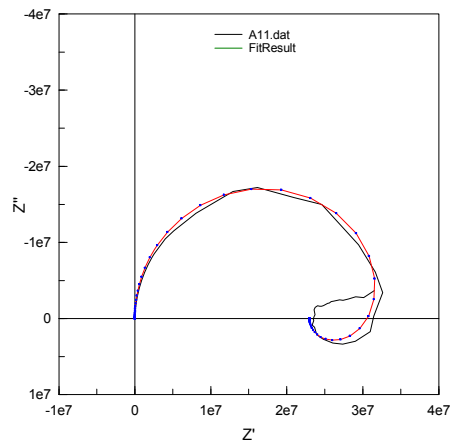
Chi-Squared: 0.0068163
 Weighted Sum of Squares: 0.53167

Data File: C:\Users\SONY\Desktop\A11.dat
 Circuit Model File:
 Mode: Run Fitting / Selected Points (0 - 41)
 Maximum Iterations: 100
 Optimization Iterations: 0
 Type of Fitting: Complex
 Type of Weighting: Calc-Modulus

Ajuste

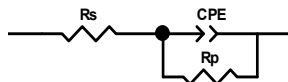


Simulaciones



TAN 3.0- Velocidad de agitación: 400 RPM

Circuito Equivalente

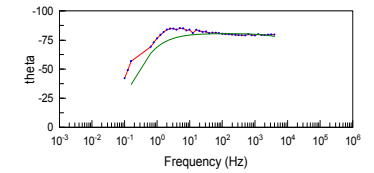
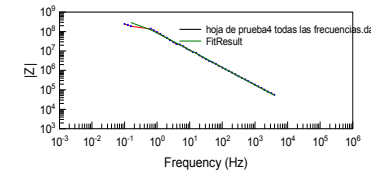
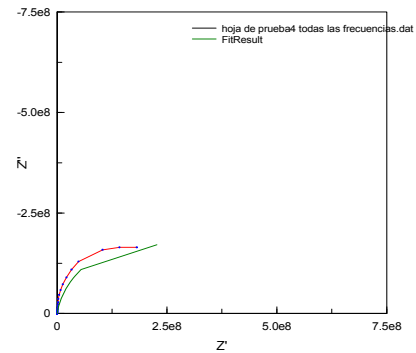


Element	Freedom	Value	Error	Error %
Rs	Free(±)	2547	3293.6	129.31
CPE-T	Free(±)	2.1441E-09	8.3908E-11	3.9134
CPE-P	Free(±)	0.89893	0.0057446	0.63905
Rp	Free(±)	4.0434E08	3.923E07	9.7022

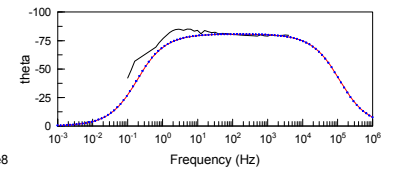
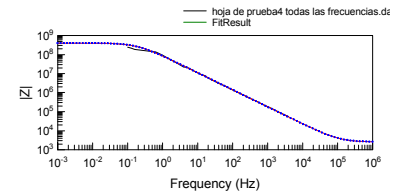
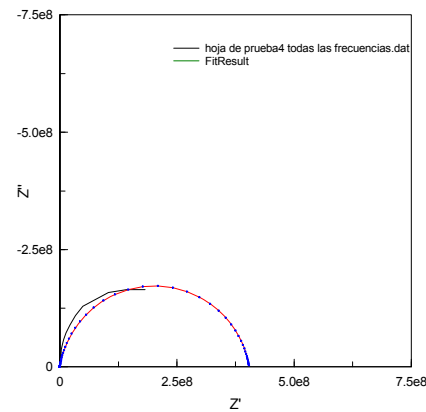
Chi-Squared: 0.0094349
 Weighted Sum of Squares: 0.71705

Data File: C:\Users\SONY\Desktop\hoja de prueba4 todas las
 Circuit Model File:
 Mode: Run Fitting / Selected Points (0 - 39)
 Maximum Iterations: 100
 Optimization Iterations: 10
 Type of Fitting: Complex
 Type of Weighting: Data-Modulus

Ajuste



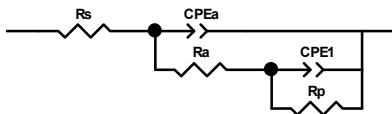
Simulación



**ANEXO C: SIMULACIONES EN SOFTWARE ZVIEW PARA MECANISMO DE
CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS EN PRESENCIA DE DIMETIL
DISULFURO**

TAN 0.0 mgKOH/g-1.0 %v DDS

Circuito Equivalente

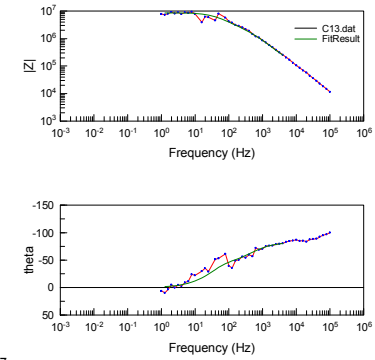
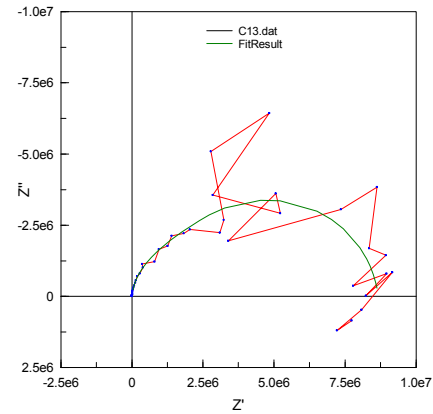


Element	Freedom	Value	Error	Error %
Rs	Free(±)	4688	53893	1149.6
CPEa-T	Free(±)	2.8576E-10	3.4983E-10	122.42
CPEa-P	Free(±)	0.94355	0.13114	13.899
Ra	Free(±)	3.8213E06	3.0813E06	80.635
CPE1-T	Free(±)	8.9893E-10	1.1003E-09	122.4
CPE1-P	Free(±)	0.90641	0.29371	32.404
Rp	Free(±)	4.8424E06	3.2246E06	66.591

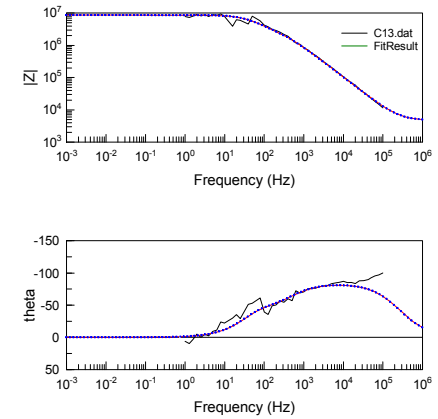
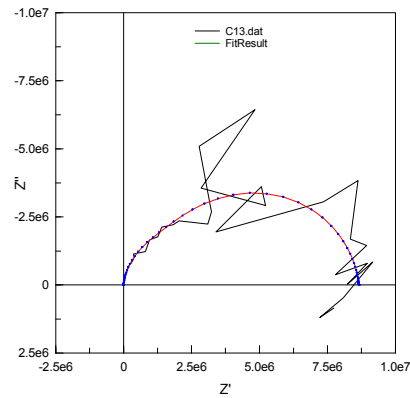
Chi-Squared: 0.10814
 Weighted Sum of Squares: 6.3802

Data File: C:\Users\SONY\Desktop\C13.dat
 Circuit Model File:
 Mode: Run Fitting / Selected Points (14 - 46)
 Maximum Iterations: 100
 Optimization Iterations: 0
 Type of Fitting: Complex
 Type of Weighting: Calc-Modulus

Ajuste

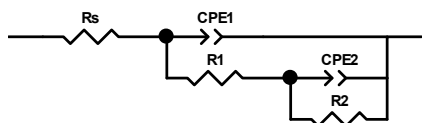


Simulación



TAN 1.0 mgKOH/g-1.0 %v DDS

Circuito Equivalente

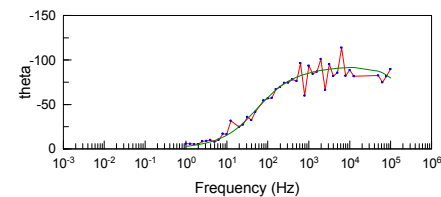
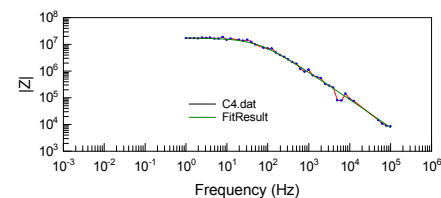
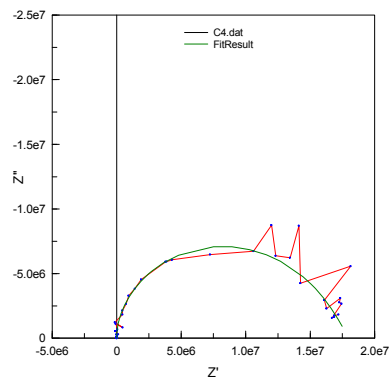


Element	Freedom	Value	Error	Error %
Rs	Free(±)	2140	1426.3	66.65
CPE1-T	Free(±)	7.8839E-11	2.4245E-10	307.53
CPE1-P	Free(±)	1.072	0.22401	20.896
R1	Free(±)	4.1514E05	8.3646E06	2014.9
CPE2-T	Free(±)	9.3602E-10	2.3551E-09	251.61
CPE2-P	Free(±)	0.63989	0.5398	84.358
R2	Free(±)	1.7575E07	7.1351E06	40.598

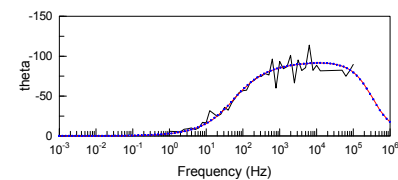
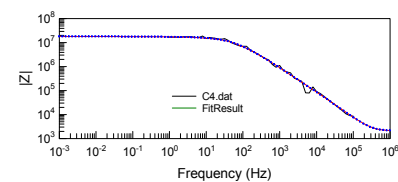
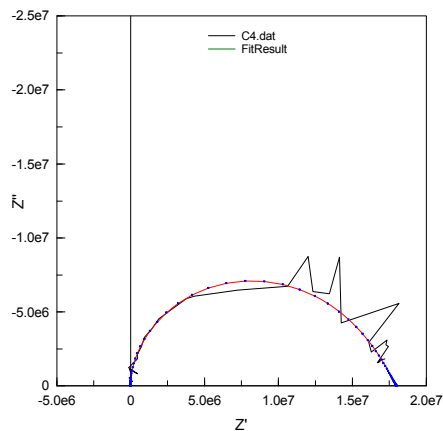
Chi-Squared: 0.21078
 Weighted Sum of Squares: 17.074

Data File: C:\Users\SONY\Desktop\C4.dat
 Circuit Model File:
 Mode: Run Fitting / Selected Points (0 - 43)
 Maximum Iterations: 100
 Optimization Iterations: 0
 Type of Fitting: Complex
 Type of Weighting: Calc-Modulus

Ajuste

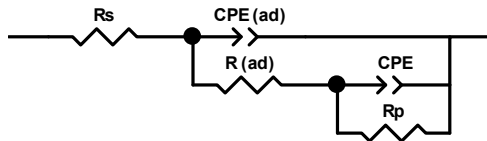


Simulación



TAN 3.0 mgKOH/g-1.0 %v DDS

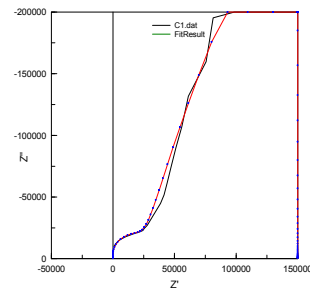
Circuito Equivalente



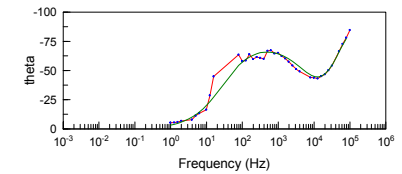
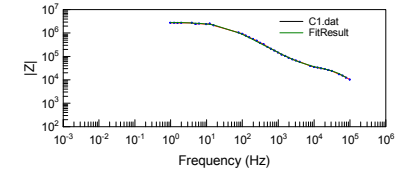
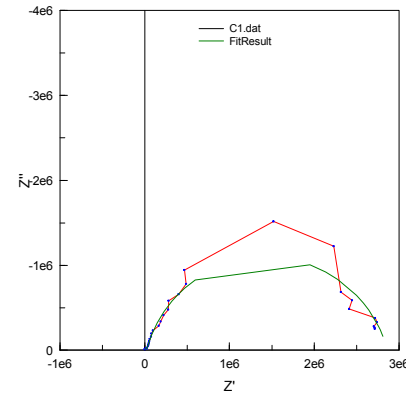
Element	Freedom	Value	Error	Error %
Rs	Free(±)	301.1	1361	452.01
CPE (ad)-T	Free(±)	2.8718E-11	2.7699E-11	96.452
CPE (ad)-P	Free(±)	1.129	0.080249	7.108
R (ad)	Free(±)	29953	3636.5	12.141
CPE-T	Free(±)	4.7724E-09	3.7833E-10	7.9275
CPE-P	Free(±)	0.82948	0.0089908	1.0839
Rp	Free(±)	2.8355E06	61418	2.166

Chi-Squared: 0.0033992
 Weighted Sum of Squares: 0.23454

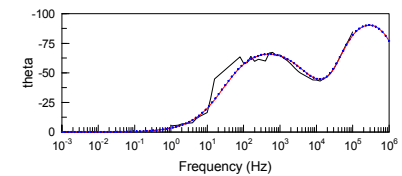
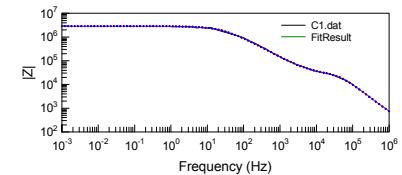
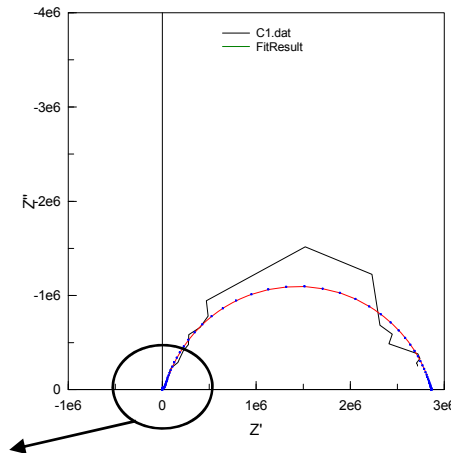
Data File: C:\Users\SONY\Desktop\C1.dat
 Circuit Model File:
 Mode: Run Fitting / Selected Points (1 - 38)
 Maximum Iterations: 100
 Optimization Iterations: 0
 Type of Fitting: Complex
 Type of Weighting: Data-Modulus



Ajuste

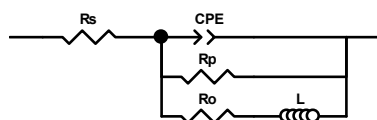


Simulación



TAN 0.0 mgKOH/g-0.5 %v DDS

Circuito Equivalente

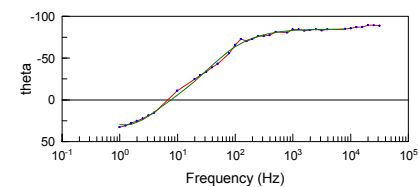
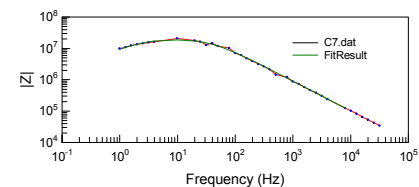
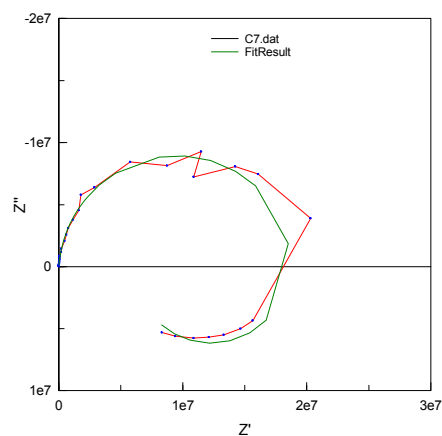


Element	Freedom	Value	Error	Error %
Rs	Free(±)	3320	5608.1	168.92
CPE-T	Free(±)	2.6197E-10	1.4286E-11	5.4533
CPE-P	Free(±)	0.95492	0.0066144	0.69267
Rp	Free(±)	1.9259E07	4.5249E05	2.3495
Ro	Free(±)	8.9745E06	8.6071E05	9.5906
L	Free(±)	1.9441E06	92915	4.7793

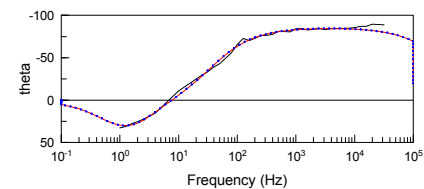
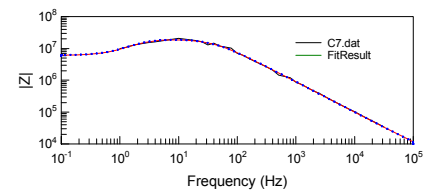
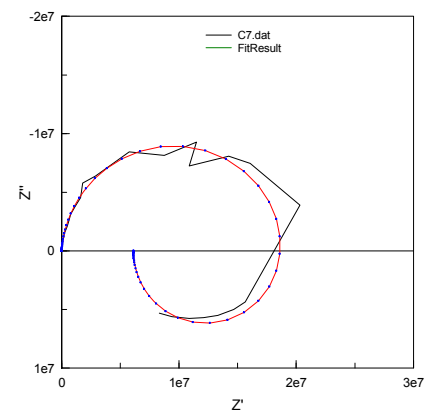
Chi-Squared: 0.011884
 Weighted Sum of Squares: 0.66548

Data File: C:\Users\SONY\Desktop\C7.dat
 Circuit Model File:
 Mode: Run Fitting / Selected Points (6 - 36)
 Maximum Iterations: 100
 Optimization Iterations: 0
 Type of Fitting: Complex
 Type of Weighting: Calc-Modulus

Ajuste

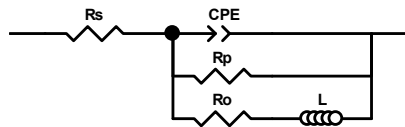


Simulación



TAN 1.0 mgKOH/g-0.5 %v DDS

Circuito Equivalente

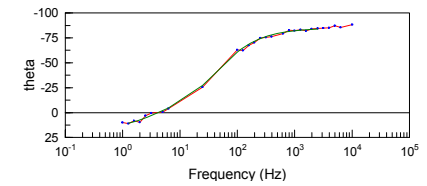
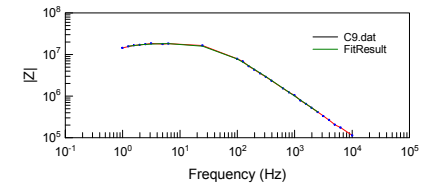
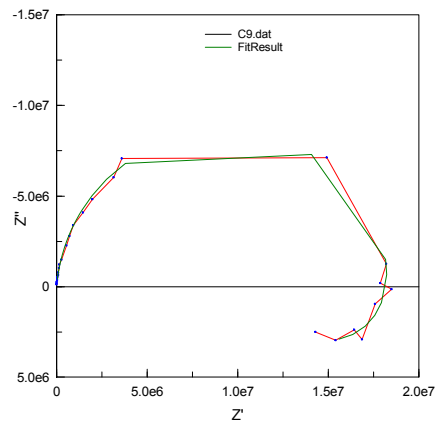


Element	Freedom	Value	Error	Error %
Rs	Free(±)	2381	8606.7	361.47
CPE-T	Free(±)	2.4852E-10	1.0371E-11	4.1731
CPE-P	Free(±)	0.94883	0.0052041	0.54848
Rp	Free(±)	1.867E07	2.7566E05	1.4765
Ro	Free(±)	3.3619E07	5.5645E06	16.552
L	Free(±)	6.814E06	5.7455E05	8.4319

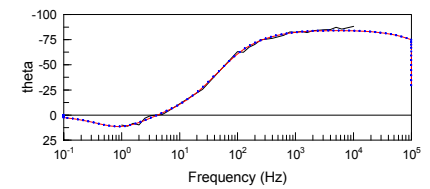
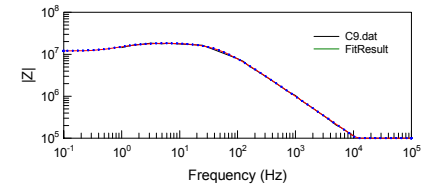
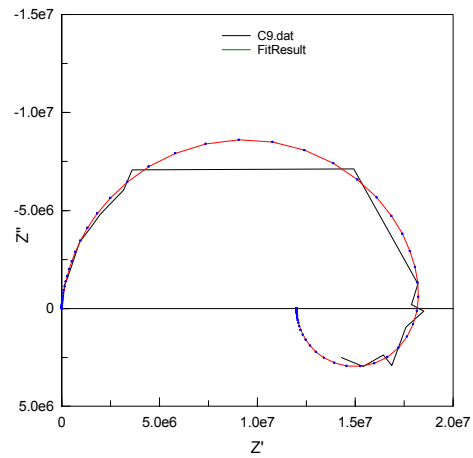
Chi-Squared: 0.0041415
 Weighted Sum of Squares: 0.15738

Data File: C:\Users\SONY\Desktop\C9.dat
 Circuit Model File:
 Mode: Run Fitting / Selected Points (5 - 26)
 Maximum Iterations: 100
 Optimization Iterations: 0
 Type of Fitting: Complex
 Type of Weighting: Calc-Modulus

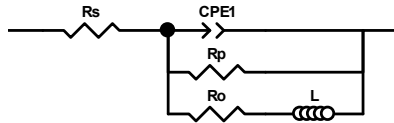
Ajuste



Simulación



TAN 3.0 mgKOH/g-0.5 %v DDS

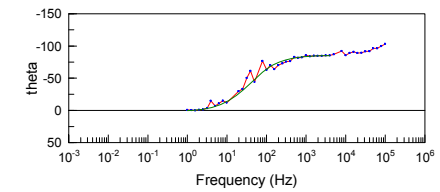
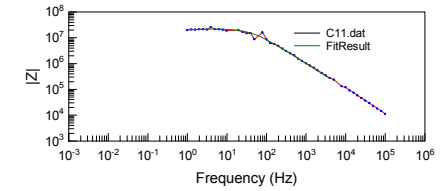
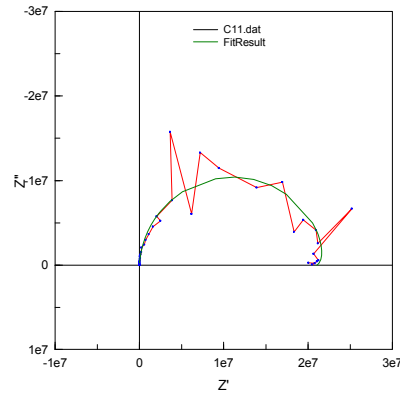


Element	Freedom	Value	Error	Error %
Rs	Free(±)	3044	24760	813.4
CPE1-T	Free(±)	2.1962E-10	3.193E-11	14.539
CPE1-P	Free(±)	0.96137	0.017988	1.8711
Rp	Free(±)	2.2121E07	1.1942E06	5.3985
Ro	Free(±)	3.2604E08	5.0556E08	155.06
L	Free(±)	3.0299E07	6.8306E07	225.44

Chi-Squared: 0.14547
 Weighted Sum of Squares: 9.0194

Data File: C:\Users\SONY\Desktop\C11.dat
 Circuit Model File:
 Mode: Run Fitting / Selected Points (13 - 46)
 Maximum Iterations: 100
 Optimization Iterations: 0
 Type of Fitting: Complex
 Type of Weighting: Calc-Modulus

Ajuste



Simulación

