

EVALUACIÓN DEL EFECTO CORROSIVO DE LOS CRUDOS PESADOS SOBRE EL ACERO 5Cr-1/2Mo UTILIZADO EN LAS UNIDADES DE DESTILACIÓN

Raúl González¹, Darío Y. Peña², José A. Serna³

RESUMEN

Los crudos pesados contienen un alto porcentaje de ácidos orgánicos y azufre, que a altas temperaturas y velocidades de flujo, resultan corrosivos en hornos, torres y líneas de transferencia de unidades de destilación. En este trabajo se evaluó el efecto corrosivo de dos crudos pesados con diferente TAN (número de acidez total) sobre el acero inoxidable 5Cr-1/2Mo, a tres temperaturas, manteniendo una velocidad de agitación y presión constante. Las pruebas se desarrollaron en una autoclave dinámica adecuado para alta temperatura, utilizando análisis gravimétrico para determinar la velocidad de corrosión. Se evaluó la dependencia de la corrosión con el número de acidez total (TAN) y el contenido de compuestos de sulfuro. Posteriormente, las muestras se caracterizaron por SEM y EDX encontrándose compuestos de sulfuro en la capa formada.

Palabras claves: Crudo pesado, Efecto corrosivo, TAN (número de acidez total).

ABSTRACT

The heavy crude oil containing a high percentage of organic acids and sulfur, which at high temperatures and flow rates, resulting in corrosive furnaces, towers and lines transfer distillation units. The corrosive effect of two heavy crude oils with different TAN (number of total acidity) on stainless steel 5Cr-1/2Mo, at three temperatures, maintaining a rotating speed and pressure constants were studied. The tests were conducted in a dynamic autoclave suitable for high temperature, by using gravimetric analysis to determine the corrosion rate. The dependence of the corrosion with the number of total acidity (TAN) and the content of sulfur compounds were evaluated. Subsequently, samples were characterized by SEM and EDX where sulfur compounds were found in the layer formed.

Key words: Corrosive effect, heavy Crude, TAN (total acidity number).

¹M.Sc Ingeniero Metalúrgico. Universidad Industrial de Santander, UIS. Bucaramanga. Colombia.

²Ph.D Profesor titular, Universidad Industrial de Santander, UIS. Bucaramanga. Colombia.

³Ph.D Corporación CIMA.

INTRODUCCIÓN

En Colombia, el crudo pesado está presente en las reservas de Castilla y Jazmín entre otras zonas del país. Es importante tener en cuenta los efectos altamente corrosivos que conllevan el procesar crudos pesados, ya que se afectan los equipos de refinación a causa de las grandes concentraciones de azufre y ácidos que al reaccionar con vapor de agua, aditivos y neutralizantes que se adicionan al crudo en los procesos de destilación, forman productos corrosivos e incrustaciones, provocando que la capacidad de fraccionamiento del crudo disminuya y su transporte sea bastante complejo. Los problemas más críticos de corrosión aparecen en los fondos de la torre de destilación atmosférica, en la torre de destilación al vacío, hornos y líneas de transferencia de las unidades de destilación, disminuyendo la eficiencia térmica y generando pérdidas de energía, además de taponamientos por acumulación de residuos, y finalmente la pérdida total del equipo. La cima y el fondo de las torres de destilación atmosférica y los platos superiores, la parte inferior de las torres de destilación al vacío, los hornos y las líneas de transferencia son propensos al ataque por ácido nafténico y H₂S.

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

EFFECTO CORROSIVO DE LOS CRUDOS SOBRE LOS EQUIPOS DE REFINACIÓN

Los principales procesos que involucran los mecanismos de daño por corrosión acuosa en los procesos de destilación de crudos son: corrosión por HCl, ácidos nafténicos y sulfidación. Estos procesos pueden ocurrir simultáneamente, dependiendo del tipo de aleación, condiciones de temperatura, pH, concentración, y es posible que uno de estos procesos sea más crítico que los otros.

Corrosión por HCl. El ácido clorhídrico formado de la hidrólisis de los cloruros de calcio y de magnesio, es uno de los principales responsables de la corrosión severa en tubería de hornos y en las torres atmosféricas y de vacío donde las temperaturas del metal exceden los

230°C. En el precalentamiento del crudo y en los hornos atmosféricos, donde están presentes los cloruros, se forma el ácido según las reacciones (Ramírez, 1987):



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



Después, el HCl se disuelve en el agua cerca al punto de condensación inicial, el ácido ataca la superficie del metal, produciendo picado. Los productos de corrosión son sales de cloruros metálicos. Además, cuando el pH del agua en esta región es menor de 5.0, el HCl disuelve los sulfuros metálicos productos de la corrosión que estén presentes. Estos productos de corrosión son llevados al sitio donde se produce el ataque por corrosión. Este es un sistema dinámico corrosivo y existe la tendencia a formar pequeñas cavidades. Este medio es muy agresivo ya que las reacciones químicas ocurren simultáneamente.

Corrosión Nafténica. La corrosión nafténica ocurre únicamente en presencia de la fase líquida y tiene como parámetros principales del proceso corrosivo: la acidez del crudo, tipo de ácido nafténico, tipo de sulfuro, temperatura, turbulencia, velocidad del flujo, grado de vaporización y la existencia del flujo bifásico. Este ataque no es uniforme lo que dificulta la detección y solución del problema. La presencia de sulfuros y las características fisicoquímicas de los ácidos nafténicos, su contenido, la distribución del punto de ebullición y su temperatura de descomposición, tienen un efecto directo en la corrosión a alta temperatura de la unidad de destilación.

Corrosión Sulfídica. La corrosión Sulfídica o sulfidación, resulta de la reacción de los aceros con los compuestos de sulfuro a altas temperaturas. Este fenómeno se presenta cuando el metal alcanza una temperatura de 220°C. Los factores importantes que afectan la sulfidación son la composición de la aleación, la temperatura y la concentración de los compuestos de sulfuro. La susceptibilidad de una aleación a la sulfidación es determinada por su capacidad de formar capas protectoras del sulfuro. La resistencia de las aleaciones ferrosas mejora con la cantidad de cromo presente.

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

Los ácidos nafténicos son ácidos carboxílicos con anillos cíclicos saturados, en los cuales el grupo funcional (-COOH) se encuentra en una ramificación parafínica de alto punto de ebullición. Estos ácidos constituyen un alto porcentaje en peso de los componentes ácidos de un crudo pesado. Pueden tener dos o más anillos, son de alto peso molecular y pueden ser bicíclicos ($12 < n < 20$), tricíclicos ($n > 20$) y en algunos casos pueden llegar a ser policíclicos; n es el número de ciclos. Los ácidos nafténicos por descomposición térmica pueden formar compuestos como ácido fórmico, acético, propiónico, entre otros; y también pueden formar fases gaseosas como el CO_2 . En un estudio realizado se identificaron aproximadamente 1500 ácidos orgánicos en un crudo de California y se determinó que el peso molecular de estos compuestos varía entre 200 y 700 gramos, ubicándose la mayoría dentro del rango de 300 a 400 gramos (Ramírez 1997).

Distribución de los ácidos nafténicos en una planta de crudos. La distribución de los ácidos nafténicos se representa por el TAN como una función del punto de ebullición verdadero (TBP, calculado a partir del estándar ASTM D86). La corrosión por ácidos nafténicos ocurre en fase líquida. El TAN de esta fase determina el grado de corrosión. El punto de ebullición de los ácidos nafténicos se encuentra en un amplio rango de temperaturas, pero la mayor concentración entre 371-426°C. Las fracciones ligeras tienden a poseer un bajo nivel de acidez. A medida que el crudo se calienta, las fracciones ligeras del crudo se evaporan y el TAN de la fase líquida cambia. Según Ramírez (1997), la destilación simple de un crudo efectuada por baches a presión atmosférica, incrementa el TAN del condensado comparado con el del stock original. Las variables más importantes que afectan la corrosión por ácidos nafténicos son:

Las variables químicas: Valores para el TAN, por encima de los cuales ocurre la corrosión por ácidos nafténicos son:

TAN = 0,5 mg KOH/gr hidrocarburo, en los crudos.

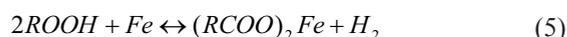
TAN = 1,5 mg KOH/gr hidrocarburo, en los cortes de destilación.

La presión parcial del H_2S . El H_2S es el responsable de la formación de la película protectora de la cual depende que ocurra la corrosión nafténica. Las presiones parciales de H_2S pueden inhibir esta corrosión, incrementando la estabilidad de la película de sulfuro. A bajas presiones, la superficie metálica está expuesta al ataque del medio corrosivo. Si el H_2S suprime la corrosión por ácidos nafténicos, probablemente debe existir un valor de TAN por encima del cual el H_2S no afecte la corrosión. Cuando el porcentaje de azufre en el crudo varía del 2 al 3%, se formará una capa protectora que reduce la corrosión por nafténicos. Según lo anterior, un crudo con alto contenido de ácidos nafténicos y bajo contenido de azufre, es más corrosivo a alta temperatura que un crudo con el mismo contenido de ácidos nafténicos y un alto porcentaje de azufre.

El rango de temperatura a la que ocurre la corrosión por ácidos nafténicos es de 200 a 400°C. La velocidad de corrosión aumenta con la temperatura, alcanza un máximo en los valores cercanos a 340°C y después decae. El descenso se debe a la evaporación de los ácidos nafténicos. Por encima de 315°C la corrosión predominantemente es sulfidación y a 370°C, la sulfidación es agravada por los ácidos nafténicos.

Las variaciones en la presión afectan la vaporización de los ácidos y por lo tanto, indirectamente a la corrosión. En cuanto a la velocidad y al régimen de flujo, la corrosión por ácidos nafténicos es más severa en sitios donde la velocidad lineal del fluido es muy alta, o donde la turbulencia y el choque de la corriente de proceso son más pronunciados. La vaporización de los productos livianos en la línea de transferencia, provoca un incremento en la velocidad de corrosión, este efecto se agrava cuando la corriente contiene agua en fase vapor que ocupa un volumen considerable. El flujo resultante es bifásico y la fase líquida choca contra la superficie metálica, especialmente en las zonas donde hay cambio de dirección, ocasionando graves daños en los codos, tees, y en los componentes de las bombas. El choque de las gotas de líquido puede incluso romper la capa pasiva de los aceros inoxidable, ocasionando un severo ataque localizado. A altas condiciones de velocidad de flujo, mayores a 30 m/s, la velocidad de corrosión del acero al carbono puede alcanzar valores extremos (100-10000 mpy); mientras que a bajas velocidades de flujo, menores a 15 m/s, son del orden de 10-100 mpy. La reacción de corrosión ocurre bajo un control por difusión. El factor limitante puede ser la difusión del ácido hacia la superficie, o lo contrario, la difusión del naftenato de hierro (producto de corrosión) desde la superficie (Ramírez 1997).

Del estado físico del fluido (Relación líquido-vapor), se puede entender que en una planta de crudos, la corriente de proceso es generalmente bifásica, con contenidos hasta 40% de vapor en la línea de transferencia. La severidad de la corrosión por ácidos nafténicos es mayor cuanto mayor sea la cantidad de fase líquida. La acción de la vaporización aumenta la turbulencia especialmente cuando el crudo alimentado contiene hidrocarburos livianos, que por ser más volátiles, originan mayor volumen de vaporizado. En consecuencia la velocidad de corrosión será también mayor. Algo similar ocurre, si el crudo contiene agua o cuando se inyecta vapor de agua. Según Helle (2005), la reacción de corrosión del ácido nafténico con el hierro, se representa a menudo por la reacción neta:



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



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



La mitad-reacción catódica controla la corrosión. Se ha demostrado que cuando los rastros de ácidos fuertes se introducen en el medio ácido, las velocidades de corrosión pueden aumentar dramáticamente. El HCl promueve la reacción de la protonación y por lo tanto la reacción catódica:



Los compuestos de azufre. Después del carbono y el hidrógeno, el azufre es el elemento más abundante en el petróleo. Puede estar presente como sulfuros, H₂S, mercaptanos y polisulfuros elementales. El contenido total del sulfuro se analiza de acuerdo a ASTM D4294. El azufre en un nivel superior a 0,2% puede ser corrosivo para los aceros al carbono y de baja aleación a temperaturas a partir de 230 °C (450 °F) y 455°C (850°F). El trabajo de Piehl (1988) demostró que existe una buena correlación de la corrosión con la evolución de H₂S. La sulfidación se presenta en la parte inferior de las torres de destilación al vacío y atmosférica

donde la temperatura es más alta y se relaciona con la concentración de azufre. La mayor severidad del daño por sulfidación se ve en las capas formadas con un gran número de defectos (no estequiométricas), hay mayor relación de su volumen (más exfoliación de la capa), se forman compuestos con menores puntos de fusión (eutécticos de níquel) y se presenta cinética lineal y paralineal (mayor velocidad de corrosión), de acuerdo a lo propuesto por Ramirez (1997).

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

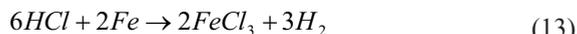
El ácido sulfhídrico. El ácido sulfhídrico proviene de dos fuentes: El H₂S disuelto en el crudo y el formado por descomposición térmica de algunos compuestos presentes en el crudo como mercaptanos (alquisulfuros de la forma R-SH), sulfuros R₁-S-R₂ y sulfuros cíclicos. El H₂S es un compuesto muy corrosivo bajo una variedad de condiciones de pH y temperatura, y su acción corrosiva toma lugar por diferentes mecanismos:

1. Sulfidación o Combinación de H₂S con Fe para formar depósitos de FeS a temperaturas superiores a 260°C. Esta forma de corrosión se encuentra en las partes bajas de las torres de crudo y en los hidrodesulfurizadores entre otros equipos. Las variables que afectan la velocidad de corrosión son la composición del gas, temperatura y composición de la aleación.

2. Corrosión por H₂S cuando el H₂S se disuelve en agua en la cima de las unidades de destilación de crudo donde la condensación tiene lugar. La solubilidad del H₂S se incrementa al disminuir la temperatura y al aumentar el pH. Las diferentes reacciones presentes por H₂S en el proceso son:



Lieberman (1993) afirma que predominan las siguientes reacciones cuando existe un exceso de ácido sulfhídrico en el sistema de cima de la torre atmosférica.



El HCl actúa como un catalizador para la formación del sulfuro de hierro, ya que es él el que actúa con el hierro para la formación de la sal de cloruro de hierro soluble (Helle, 2005).

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

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

En donde: K_L : constante de la velocidad lineal, A_m : Incremento en peso por unidad de área de la muestra, t : tiempo de exposición. La ley lineal de corrosión en este caso está asociada con las interacciones de tipo superficial. Si se considera un incremento en el peso por unidad de área m , debido a la sulfidación, después de un tiempo de exposición t , entonces la relación parabólica se define como:

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

Donde, K_p es la constante de velocidad de reacción parabólica. Ocasionalmente, la cinética puede ser mixta; parabólica en sus comienzos y luego lineal (cinética paralineal). Esta transición parece estar asociada con la difusión a través de una capa de espesor constante, delimitado por diversas imperfecciones mecánicas, o bien, relacionadas con aparición de una fase líquida. Es importante que la película formada sea uniforme y libre de poros. Esto es conveniente particularmente cuando se forman películas estables, debido a que se puede considerar la disminución en el espesor del metal como una función del tiempo, que puede ser relacionado con el espesor de película de una densidad conocida de metal y sulfuro. En el proceso global de corrosión se superponen una serie de etapas, donde la

más lenta gobierna la cinética e impone el mecanismo de la reacción. La velocidad de corrosión por sulfidación estará limitada por uno de los procesos parciales que se describen a continuación (Serna, 1999):

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



2. Ionización de los átomos de metal en iones y electrones de la interfaz metal/sulfuro.



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



3. Difusión de cationes hacia el exterior, a través de la red sulfuro en dirección de la interfaz sulfuro/azufre; o alternativamente los aniones, hacia el interior, a través de la red en dirección de la interfaz metal /sulfuro. Para ambos procesos se forman productos de corrosión, pero en diferentes interfaces.



De acuerdo a las investigaciones realizadas por Xu y Gao (2000), el volumen de la capa de óxido producida en relación con el material consumido, se conoce como la relación Pilling-Bedworth y establece que las capas son protectoras cuando el volumen del sulfuro producido es mayor al volumen del metal consumido; si el crecimiento de la capa ocurre por una difusión al interior de la capa de aniones. Esto se puede afirmar hasta cuando se alcanza una cierta relación de volumen sulfuro/metal protector con potencial favorable. Puede ocurrir que a causa de esfuerzos producidos dentro del sistema por la relación de volumen, en donde la capa protectora se rompe mecánicamente, se genere porosidad, y por lo tanto conduce a un aumento en la velocidad de reacción.

Una posible forma de crecimiento de la capa de sulfuro en aceros ferríticos según Serna y Laverde (2002), es la siguiente: (a) En el comienzo, formación y crecimiento de una película de sulfuro presionada por el gas y libre de poros; (b) Formación de poros en la intercara metal/capa, particularmente en los límites de grano de la película de sulfuro. (c) Formación de una película interna porosa, en donde los elementos de aleación forman sulfuros de

mayor estabilidad que el FeS, en particular el Cr y Mn; (d) Desprendimiento de la película externa de la capa con la formación de poros relativamente largos y cavidades entre la película interna y externa; (e) Formación de una nueva película de FeS en la parte superior de la película interna porosa, en el interior de la cavidad.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Los materiales y reactivos empleados fueron etanol y tolueno de grado analítico; agua destilada, gasolina, varsol. Como reactivos de ataque: ácido inhibido, HCl y HNO₃ grado analítico. Los cupones de acero empleados fueron de 5Cr-1/2Mo, cuyo uso es amplio en hornos, líneas y torres de la zona de fondos de una Refinería.

La composición de los metales se obtuvo por análisis químico mediante espectrometría óptica y análisis metalográfico. La muestras de crudos pesados A y B de Jazmín (Crudo A) y Castilla (Crudo B) fueron caracterizadas previamente, para determinar el número TAN y su composición química. En la tabla 1 se observa el TAN de las mezclas trabajadas.

Tabla 1. TAN de la mezcla de crudos propuesta para las pruebas.

Mezcla de crudo pesado	TAN
Crudo A	0.1
Crudo B	7.7

El crudo de Castilla presenta un contenido de azufre de 2.3% y el crudo de Jazmín un contenido de azufre de 1.5%. Se realizaron pruebas preliminares con agua y crudo pesado, para fijar las condiciones de funcionamiento del autoclave y el tiempo óptimo de la prueba. Las variables a considerar fueron la temperatura, y el TAN. Este desarrollo experimental se llevó a cabo de acuerdo a las indicaciones en la tabla 2.

Tabla 2. Niveles de las variables consideradas para las pruebas preliminares y finales sobre el acero 5Cr 1/2Mo.

Material	Temp °C	TAN (mgKOH/g Hidrocarburo)	Presión (psi)	Vel (rpm)
5Cr-1/2Mo	200	0.1 – 7.7	200	600
	250			
	300			

Los ensayos de realizaron en un autoclave dinámico con monitoreo de temperatura y presión, controlador de velocidad de giro y temperatura, un sistema de refrigeración con bomba de agua, un condensador de gasolina con sus respectivas mangueras de alta presión y tanques de N₂ con bomba para presurizar el gas inerte.

Los cupones fueron limpiados con chorro de arena, medidos y pesados. Las mediciones de pérdida de peso y área para cada cupón se realizaron según la norma ASTM G1. Luego se lavaron con agua y etanol y se secaron con aire caliente, bajo las normas RP-0775 NACE y ASTM G-4, que detallan los procedimientos de acabado superficial y limpieza de los cupones para pérdida de peso.

Para la caracterización de las propiedades más importantes de los fluidos fueron utilizados los métodos de ensayo API: ASTM D-4052, TAN (mg KOH/g cru): ASTM D 664, S (%): ASTM D 4294, Densidad: ASTM D 4053 y Viscosidad: ASTM D 445.

La puesta en marcha de las pruebas de laboratorio y las condiciones operacionales fueron: Presión del autoclave: 200 psi, temperatura de prueba: 200-300°C en la fase líquida, tiempo de la corrida: 90-98 horas. Este tiempo se seleccionó después de un análisis cinético de la velocidad de corrosión realizado a una misma temperatura, encontrándose que la velocidad de corrosión es más estable después de este tiempo. Esto se confirma con lo encontrado por Qu *et al* (2005) en su investigación.

Finalmente la rotación del autoclave fue de 600rpm, puesto que fue la máxima alcanzada por el autoclave dinámico. Los cupones se ubicaron frente a frente, dispuestos de tal manera que los dos fueran afectados de igual forma, como se observa en la figura 1.

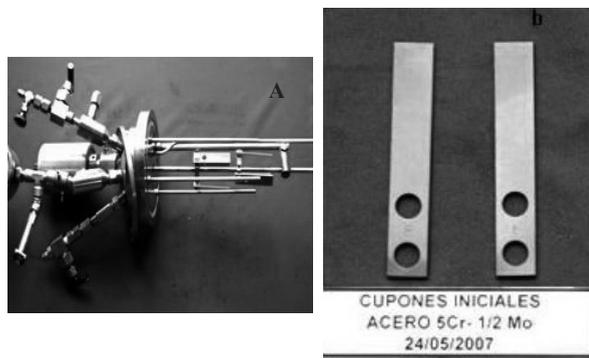


Figura 1. Montaje de cupones (a) y cupones (b) para la prueba de gravimetría.

Los cupones de prueba se ubicaron en los porta cupones asegurándose una inmersión completa en la fase líquida. El volumen del crudo fue el respectivo a las ¾ partes del total del reactor. El autoclave se selló con un torque de 35 lbs en los tornillos de sujeción y se instaló el sistema de enfriamiento. Se desaireó con N₂ a 800 psi por 3 horas. Continuamente se verificaron las condiciones

de presión y temperatura. Terminado cada ensayo, se retiraron los cupones. Una vez realizados 3 análisis, el montaje del autoclave se limpió con gasolina y jabón, para luego realizar una limpieza química con ácido nítrico al 10% por 2 horas a una temperatura de 60°C, con el fin de prevenir la acumulación de sulfatos en la pared del autoclave que podrían comprometer los resultados de las pruebas.

Los cupones retirados se limpiaron con tolueno para eliminar los restos de crudo y se realizó sobre cada uno un proceso de decapado según la norma ASTM G1. A partir del cálculo de la pérdida de masa según ASTM G1, se obtiene la velocidad de corrosión de acuerdo a la ecuación:

$$TC(\text{mm/año}) = (k * w)(A * T * D) \quad (21)$$

En donde: K: constante (87.600), T: tiempo de exposición (horas), A: área de cupón (cm²), W: pérdida de masa (g), D: densidad (g/cm³). La densidad del acero 5Cr-1/2Mo es 7.86 g/m³. La velocidad de corrosión localizada se determinó con la siguiente ecuación:

$$TC (\text{mm/año}) = (P_p \times K) / T \quad (22)$$

En donde: P_p: profundidad máxima de Picado (mm), K: (8760) y T: tiempo de exposición (horas). Los cupones fueron finalmente evaluados por las técnicas SEM y EDX.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

La tabla 3 muestra las variables dependientes e independientes y las constantes utilizadas y su interacción durante el procedimiento experimental. Las variables respuesta son velocidad de corrosión, composición química y morfología de la capa.

Tabla 3. Matriz de pruebas utilizada en este trabajo experimental.

VARIABLES INDEPENDIENTES			CONSTANTES			
MATERIAL	TEMP °C	TAN		PRESIÓN (PSI)	TIEMPO (HORAS)	VEL (RPM)
		CRUDO A	CRUDO B			
5Cr-1/2Mo	200			200	96	600
	250	7.7	0.1			
	300					

Los cupones evaluados, inicialmente se midieron con un calibrador, antes de la prueba para obtener el área superficial, se decaparon químicamente para retirar cualquier producto de corrosión formado sobre la superficie y se pesaron. Posterior se analizó la superficie de cada cupón para determinar la existencia de corrosión

general o de picado. En la tabla 4, se observan los resultados obtenidos después de exponer los cupones a los diferentes crudos.

Tabla 4. Datos obtenidos de pérdida de peso, después de los ensayos realizados con crudo natural, durante un tiempo de 96 horas.

Metalurgia	Serie Cupón	Pérdida de peso (gramos)	Velocidad de Corrosión (mpy)
5Cr1/2Mo (Crudo A)	06	0,0134	3,40
	08	0,0142	3,63
	11	0,0219	5,57
5Cr1/2Mo (Crudo B)	13	0,0181	4,62
	15	0,0134	3,37
	20	0,0079	2,04

*Crudo A: Jazmín, Crudo B: Castilla

En la tabla 5, se observa que la velocidad de corrosión obtenida para el acero 5Cr-1/2Mo, evaluado en Crudo A, se incrementó con la temperatura de exposición en donde su máximo valor se obtuvo a 300°C. Para el crudo B, el comportamiento fue similar. En las figuras 2 y 3 se observa el comportamiento del acero 5Cr-1/2Mo al variar la temperatura en los dos crudos evaluados. La curva del crudo A entre 200 y 250°C se mantiene casi horizontal, indicando que la variación de la velocidad de corrosión en ese rango es baja. En el rango entre 250 y 300°C la velocidad de corrosión se incrementa significativamente. Para el caso del crudo B se observó que entre 200 y 300°C, se presentó un incremento con tendencia lineal de la velocidad de corrosión. Al comparar el crudo A con el B, se observa que las velocidades de corrosión del crudo A, a las 3 temperaturas analizadas son mayor es que la del crudo B.

Tabla 5. Comportamiento del Acero 5Cr-1/2Mo, con el incremento de la temperatura, expuesto a los dos crudos evaluados.

Metalurgia	Serie Cupón	Vel de Corrosión (mpy)	Temp. °C
5Cr-1/2Mo (Crudo A)	06	3,40	200
	08	3,63	250
	11	5,57	300
5Cr-1/2Mo (Crudo B)	20	2,04	200
	15	3,37	250
	13	4,62	300

Criterio de Velocidad de corrosión, según Nace RP775

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

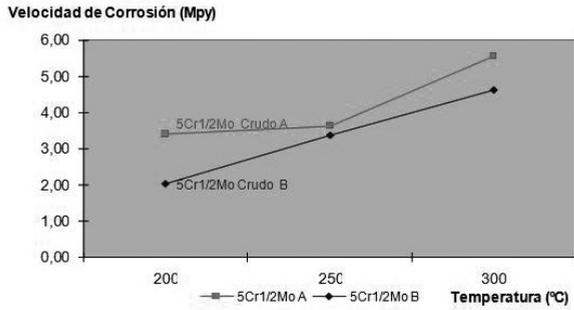


Figura 2. Comportamiento corrosivo del acero 5Cr1/2Mo, con el incremento de la temperatura expuesto a los crudos evaluados.

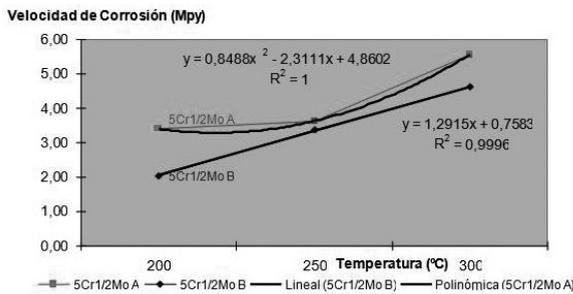


Figura 3. Comportamiento del acero 5Cr-1/2Mo. Ajuste de curva.

ANÁLISIS SUPERFICIAL DE LOS CUPONES EVALUADOS DE ACERO INOXIDABLE 5Cr-1/2Mo.

Cupones de 5Cr-1/2Mo expuestos al crudo Jazmín (Crudo A) a 200, 250 y 300°C. El crudo A tiene un valor de TAN de 7,7; mayor al del crudo B (TAN = 0,1) y con un porcentaje de azufre menor al crudo B. Mediante inspección visual y un análisis en el microscopio estereográfico a 75x, se observó que la superficie del cupón de 5Cr-1/2Mo tenía una ligera capa de óxido discontinuo de color negro. En la figura 4 se observa el aspecto final de los cupones de 5Cr-1/2Mo tratados a las condiciones de experimentación.

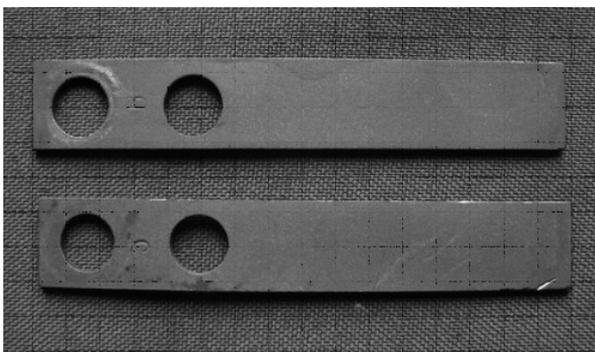


Figura 4. Cupones evaluados de acero inoxidable 5Cr-1/2Mo expuestos al crudo de Jazmín (crudo A) a 250°C. Inspección visual.

Cupones de 5Cr-1/2Mo expuestos al crudo castilla (crudo B) a 200, 250 y 300°C. Los cupones expuestos al crudo A con un valor de TAN 0,1; menor al crudo B de TAN 7,7 y con un mayor porcentaje de azufre que el crudo A. Mediante un análisis en el microscopio estereográfico, se pudo observar a 75x, la superficie del cupón cubierta por una capa óxido de color oscuro. Las pruebas a 200 °C mostraron que en los cupones 5Cr-1/2Mo se apreció una capa ligera y discontinua. En las pruebas a 250 °C sobre los cupones de 5Cr-1/2Mo, se apreció una capa uniforme. Lo anterior puede observarse en la figura 5. En los ensayos a 300°C se observó una capa continua sobre la superficie de los cupones de los tres aceros.

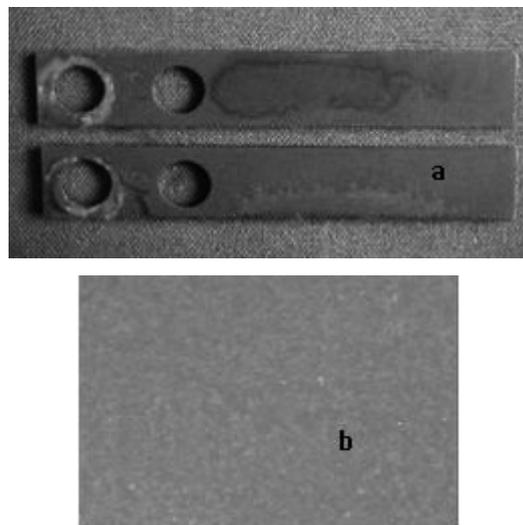


Figura 5. Cupones de de acero inoxidable 5Cr-1/2Mo(a) expuestos al crudo de castilla (crudo B) a 250°C. Análisis por inspección visual y microscopio estereográfico a 75X (b).

Análisis superficial de los cupones evaluados de acero inoxidable 5Cr-1/2Mo por medio de SEM y EDX.

Cupones de acero inoxidable ferrítico 5Cr-1/2Mo expuestos a los crudos A y B, a 200, 250 y 300 °C. En las muestras del acero inoxidable ferrítico 5Cr-1/2Mo tratado en el ensayo a 200°C, para el crudo A, no se observaron capas de depósitos externos. Las muestras tratadas con el crudo B mostraron una leve capa oscura en algunas áreas. El análisis EDX no evidenció la presencia de azufre en la exposición a ambos crudos. En los ensayos a 250°C, para el crudo A tuvo un comportamiento similar al anterior. Para el crudo B, mostró una capa oscura en algunas áreas, no uniforme y con morfología acicular. El análisis por EDX evidencia la presencia de azufre en la superficie de los cupones tratados con el crudo B.

Los ensayos a 300°C con el crudo A, mostraron sobre los cupones una leve capa de depósitos externo; sin embargo, el análisis a través de SEM permitió observar discontinuidades en la capa y el ensayo EDX demostró la ausencia de azufre y oxígeno. Las muestras de acero tratadas a 300°C con el crudo B, mostraron una capa delgada de depósitos en algunas áreas. Se observa un proceso acentuado de sulfidación, con la presencia de una capa no uniforme y con morfología acicular, que con análisis EDX demostró contener óxidos y sulfuros. Las microfotografías por SEM para el análisis de las muestras de 5Cr-1/2Mo a 300°C en el crudo B, pueden apreciarse en la figura 6. El análisis EDX que demuestra la presencia de óxidos y sulfuros se presenta en la tabla 6.

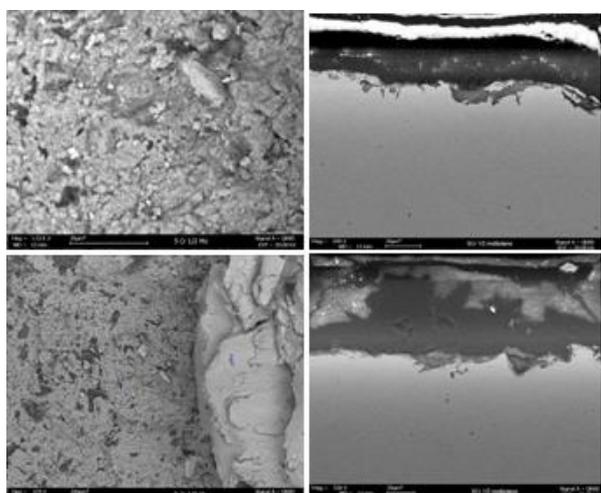


Figura 6. Análisis morfológico por SEM de la capa formada sobre el 5Cr-1/2Mo expuesto al crudo B, a 300°C.

Tabla 6. Análisis EDS de la capa formada sobre el 5Cr-1/2Mo expuesto al crudo B a 300°C

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

CONCLUSIONES

Los crudos pesados colombianos Jazmín (crudo A) y Castilla (crudo B) evaluados a las condiciones establecidas para las pruebas de laboratorio en un ambiente simulado, son corrosivos para el material evaluado. La velocidad de corrosión aumenta con la temperatura al disminuir la viscosidad del crudo, permitiendo una mayor velocidad de difusión de las especies reactivas presentes en el fluido hacia la

superficie de los materiales evaluados.

Para el crudo B con una concentración de azufre de 2,5% y TAN de 0.1, en un rango de temperaturas entre 250 y 300 °C, el fenómeno dominante como mecanismo de corrosión fue la sulfidación que se incrementó con la temperatura. Comparando ambos crudos, se determinó que el crudo A es más corrosivo que el crudo B, llegando inclusive a una corrosión moderada de acuerdo a la norma NACE RP 775.

El análisis de composición química obtenida por la técnica EDX realizada a los depósitos formados sobre la superficie de los cupones de 5Cr-1/2Mo, evaluados a 250 y 300 °C, en atmósfera de crudo pesado A y B, confirma la presencia de azufre, oxígeno, hierro, carbono; mostrando una posible interacción entre la corrosión nafténica y la sulfidación, ya que estos elementos se encuentran presentes en los productos de corrosión de este tipo de corrosión y la capa formada presenta discontinuidades, evidenciando una remoción de la misma en algunas zonas, característica típica de la sulfidación acelerada por ácidos nafténicos.

El tipo de corrosión observada en los cupones expuestos a los crudos A y B fue corrosión uniforme, ya que mediante análisis por microscopio a diferentes aumentos y por medio de SEM, se observó una pérdida de material homogénea y sin procesos erosivos o de picado para todos los cupones evaluados.

REFERENCIAS

- Helle, H. P. E. "Corrosion control in crude units". Netherlands. May. 2005.
- Lierberman, N.P. "Four Steps Solve Crude-Tower Overhead Corrosion Problems". Oil & Gas Journal. Jul. 5, pp. 47-50.
- Piehl, R. L. "Naphthenic Acid Corrosion in Crude Distillation Units", Materials Performance, pp.37, 1988.
- Qu, D. R., Zheng Y. G., Jing H. M., Yao, Z. M., Ke, W. "High temperature naphthenic acid corrosion and sulphidic corrosion of Q235 and 5Cr-1/2Mo steels in synthetic refining media". China; 22 August 2005.
- Ramírez, José. "Fenómenos de Corrosión en plantas de crudo", volumen I, II, III y IV ECOPETROL-ICP, Piedecuesta, Diciembre de 1997.

6. Serna, J. A. “Aceros Ferríticos” ICP, Piedecuesta, agosto de 1999.
7. Serna, J.A. y Laverde, D. “Carburación, Oxidación y Sulfidación de Aleaciones Fe-9Cr-1Mo en Ambientes con Hidrocarburos a Alta Temperatura”. UIS-ICP, Bucaramanga junio de 2002, p.p. 102-113.
8. Xu, C. and Gao, W. “Pilling-Bedworth ratio for oxidation of alloys”. Materials Research Innovations. 2000, Vol. 3, No 4, pp. 231-235.

Recepción: Abril 2008 - Aceptación: Junio 2008