

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

D. Y. PEÑA^{1*}, R. GONZÁLEZ¹, H. QUIROGA², A. SERNA²

¹Escuela de Ingeniería Metalúrgica. UIS Bucaramanga. Colombia

²Instituto Colombiano del Petróleo. ICP.

*dypena@uis.edu.co

Fecha Recepción: 21 de Octubre de 2009

Fecha Aceptación: 23 de Octubre de 2009

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-1Mo, a tres diferentes temperaturas, manteniendo una velocidad de agitación y presión constante. Las pruebas se desarrollaron en un autoclave dinámico 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 oils with high percentage of organic acids and sulfur, which at high temperatures and flow rates, are corrosive in furnaces, towers and lines transfer distillation units. The corrosive effect of two heavy crude oils with different TAN (total acid number) on stainless steel 5Cr-1Mo, at three different temperatures, maintaining a rotating speed and pressure constants was 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 total acid number (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).*

INTRODUCCIÓN

En Colombia, el crudo pesado está presente en las reservas de Castilla y Jazmín entre otras zonas del país. Al procesar los crudos pesados es importante tener en cuenta los efectos altamente corrosivos producidos por las elevadas concentraciones de azufre y ácidos orgánicos, presentes en ellos, los cuales, junto a las elevadas temperaturas y el tipo

de material de fabricación, deterioran los equipos de refinación al generar incrustaciones y productos corrosivos que provocan que la capacidad de fraccionamiento del crudo disminuya y que su transporte se vuelva muy complejo. Los problemas más críticos de corrosión aparecen en los fondos de la torre de destilación atmosférica, en la torre de destilación al vacío, en los hornos y en las líneas de transferencia de las unidades de destilación, ya que

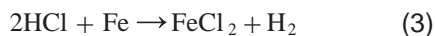
en estos sitios se produce una disminución de la eficiencia térmica, se generan pérdidas de energía y taponamientos por acumulación de residuos, lo que conlleva a la pérdida total del equipo. De igual forma, los sitios más propensos al ataque por ácido nafténico y H_2S son: la cima y el fondo de las torres de destilación atmosférica, los platos superiores, la parte inferior de las torres de destilación al vacío, los hornos y las líneas de transferencia.

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 se producen durante el procesamiento de las cargas de crudos pesados en las refinerías Colombianas, para poder prevenir hechos catastróficos en ellas.

EFECTO 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 ellos sea más crítico que los otros.

Corrosión por HCl. El cloruro de hidrógeno gaseoso formado de la hidrólisis de los cloruros de calcio y de magnesio, se condensa luego en las zonas frías y al entrar en contacto con el agua forma ácido clorhídrico que es uno de los principales responsables de la corrosión severa en sistemas de cima. El ácido clorhídrico se forma según las siguientes reacciones[5]:



A bajas temperaturas o a un pH elevado en presencia de H_2S , 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. Esta 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 acídicos de un crudo pesado. "Pueden tener dos o más anillos, son de alto peso molecular y pueden ser bicíclicos y tricíclicos, $n > 20$ y $12 < n < 20$ respectivamente, donde n es el número de hidrógenos, y en algunos casos pueden llegar a ser policíclicos. 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"[5].

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 está 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[5], la destilación simple de un crudo efectuada por baches a presión atmosférica, incrementa el TAN del condensado comparado con el del stock original"[5]. Las variables más importantes que afectan la corrosión por ácidos nafténicos son:

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

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

TAN = 1,5 mg KOH/g 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"[5].

"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"[5].

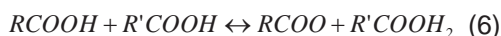
"Las variaciones en la presión afectan la vaporización de los ácidos y por lo tanto, indirectamente a la corrosión. En cuanto a la velocidad y al régimen de flujo, la corrosión por ácidos nafténicos es más severa en sitios donde la velocidad lineal del fluido es muy alta, o donde la turbulencia y el 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"[5].

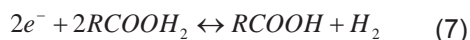
El estado físico del fluido (Relación líquido-vapor): Se puede entender que en una planta de crudos, la corriente de proceso es generalmente bifásica, con contenidos hasta 40% de vapor en la línea de transferencia. La severidad de la corrosión por ácidos nafténicos es mayor cuanto mayor sea la cantidad 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. [1] "la reacción de corrosión del ácido nafténico con el hierro, se representa a menudo por la reacción neta:



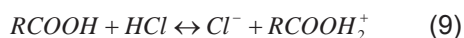
Aunque el medio es aceite, este es un medio esencialmente aprótico (solvente no donante del enlace de hidrógeno), la reacción pasa a través de algunas etapas iónicas. Primero, protonación del ácido:



Luego viene la reacción de la corrosión que tiene una semi-reacción catódica y anódica:



La semi-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 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

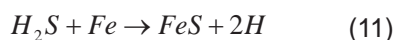
como sulfuros, H_2S , mercaptanos y polisulfuros elementales. El contenido total del sulfuro se analiza de acuerdo a ASTM D4294. El azufre en un nivel superior a 0,2% puede ser corrosivo para los aceros al carbono y de baja aleación a temperaturas a partir de 230 °C (450 °F) y 455°C (850°F). El trabajo de [3] demostró que existe una buena correlación de la corrosión con la evolución de H_2S . 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[5].

Los compuestos orgánicos de azufre no son tan corrosivos como el H_2S , sin embargo, se pueden descomponer térmicamente para formar H_2S 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 H_2S 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 H_2S disuelto en el crudo y el formado por descomposición térmica de algunos compuestos presentes como mercaptanos (alquisulfuros de la forma R-SH), sulfuros R_1-S-R_2 y sulfuros cíclicos. El H_2S 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 H_2S con Fe para formar depósitos de FeS a temperaturas mayores de 204 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 H_2S cuando se disuelve en agua en la cima de las unidades de destilación de crudo donde la condensación tiene lugar. La solubilidad del H_2S se incrementa al disminuir la temperatura y al aumentar el pH[5]. Las diferentes reacciones presentes por H_2S en el proceso son:



afirma [2] 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, quien 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:

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

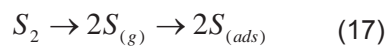
En donde: K_L : constante de la velocidad lineal, A_m : Incremento en peso por unidad de área de la muestra, t : tiempo de exposición. La ley lineal de corrosión en este caso está asociada con las interacciones de tipo superficial. Si se considera un incremento en el peso por unidad de área m ,

debido a la sulfidación, después de un tiempo de exposición t , entonces la relación parabólica se define como:

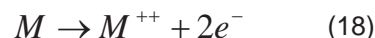
$$(z/m)^2 = K_p t \quad (16)$$

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[6]:

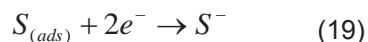
1. Adsorción y disociación de las moléculas de azufre dentro de los átomos, en la interfaz sulfuro/azufre.



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



Seguido por un flujo de electrones en dirección interfaz 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.



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 puede afirmarse, 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, en virtud de dicha relación de volumen y 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[7] 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

Las variables que afectan el proceso de corrosión y sulfidación, según la revisión bibliográfica son la temperatura, la composición de la mezcla de crudo TAN y la composición química del material. Los reactivos empleados fueron etanol y tolueno de grado analítico; agua destilada, gasolina y varsol. Como reactivos de ataque: inhibidor, HCl y HNO₃ de 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, encontrándose el número TAN y su composición química. En la Tabla 1 se observa el TAN y el porcentaje de azufre de las mezclas trabajadas.

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

Mezcla de crudo pesado	TAN	Concentración de azufre
Crudo A	7.7	1.5 %
Crudo B	0.1	2.3%

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, el material de los cupones y el TAN, adicionalmente se tuvo en cuenta el contenido de azufre de cada muestra. 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/gHidrocarburo	Presión (psi)	Vel rpm	Concent. de azufre
5Cr-1/2Mo	200	7.7 – 0.1	200	600	1.5%
	250				2.3%
	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 crudo): 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 la velocidad de corrosión más estable después de este tiempo.

Esto se confirma con lo encontrado [4] en su investigación. Finalmente se fijó la rotación del autoclave en 600 RPM, 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.

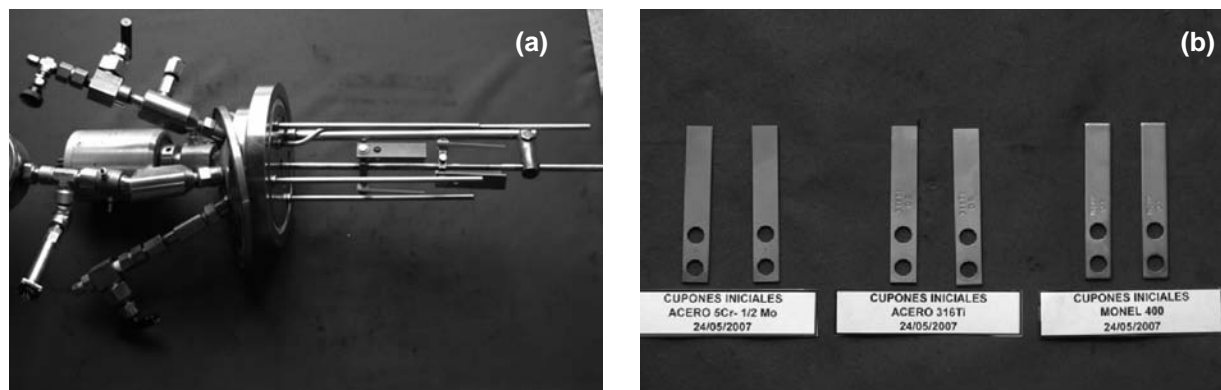


Figura 1. Montaje de cupones (a) y cupones (b) para la prueba de gravimetría.

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 $\frac{3}{4}$ 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 N_2 a 800 psi por varias 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:

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

En donde: K: constante (87.600), T: tiempo de exposición (horas), A: área de cupón (cm^2), W: pérdida de masa (g), D: densidad (g/cm^3). La densidad del acero 5Cr-1/2Mo es $7.86 g/m^3$. La velocidad de corrosión localizada puede ser determinada por la siguiente ecuación:

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

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 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.

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. Posteriormente 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.

Se observó que la velocidad de corrosión obtenida para el acero 5Cr-1/2Mo, evaluado en el 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 la Figura 2 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 3. Matriz de pruebas utilizada en este trabajo experimental.

Variables Independientes				Constantes		
Temp (°C)	Crudo A	Crudo B	Presión (psi)	Tiempo(horas)	Vel (rpm)	Material
200	TAN					
250	7.7	0.1	200	98	600	5Cr-1/2Mo
	% de S					
300	1.5	2.3				

Tabla 4. Comportamiento del Acero 5Cr1/2Mo, con la temperatura, expuesto a los dos crudos evaluados.

Metalurgia	Serie Cupón	Pérdida de peso (gramos)	Vel. de Corrosión (mpy)	Temp. °C
5Cr1/2Mo (Crudo A)	06	0,0134	3,40	200
	08	0,0142	3,63	250
	11	0,0219	5,57	300
5Cr1/2Mo (Crudo B)	20	0,0079	2,04	200
	15	0,0134	3,37	250
	13	0,0181	4,62	300

*Crudo A: Jazmín, Crudo B: Castilla

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

Velocidad de Corrosión (Mpy)

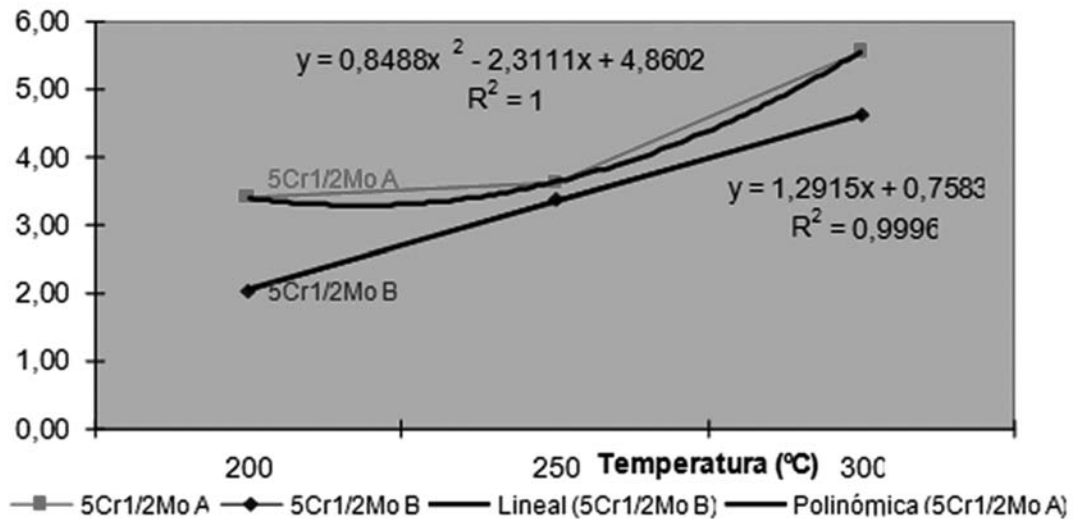


Figura 2. Modelos de regresión obtenidos para el comportamiento del acero 5Cr-1/2Mo con cada crudo estudiado y sus respectivos ajustes (R^2).

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

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); por otra parte el porcentaje de azufre del crudo A es menor que el del crudo B. Mediante inspección visual en un microscopio estereográfico de la superficie del cupón de 5Cr-1/2Mo, se observó que la superficie presentó una ligera capa discontinua 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.

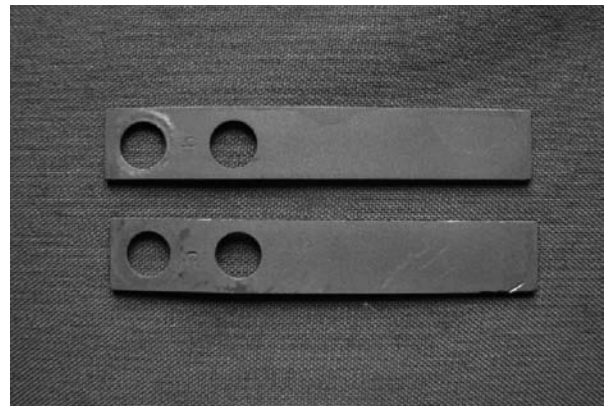


Figura 3. Cupones evaluados de acero inoxidable 5Cr-1/2Mo expuestos al crudo de Jazmín (crudo A) a 250°C. Inspección visual.

Cupones de 5Cr-1/2Mo expuestos al crudo castilla (crudo B) a 200, 250 y 300°C. Mediante un análisis en el microscopio estereográfico se pudo observar, a 75X, que la superficie del cupón se cubre por una ligera capa de color oscuro. Las pruebas a 200 °C mostraron que en los cupones

expuestos al crudo B aparece una capa ligera y discontinua. A 250 °C la capa formada sobre los cupones se observa 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 expuestos.

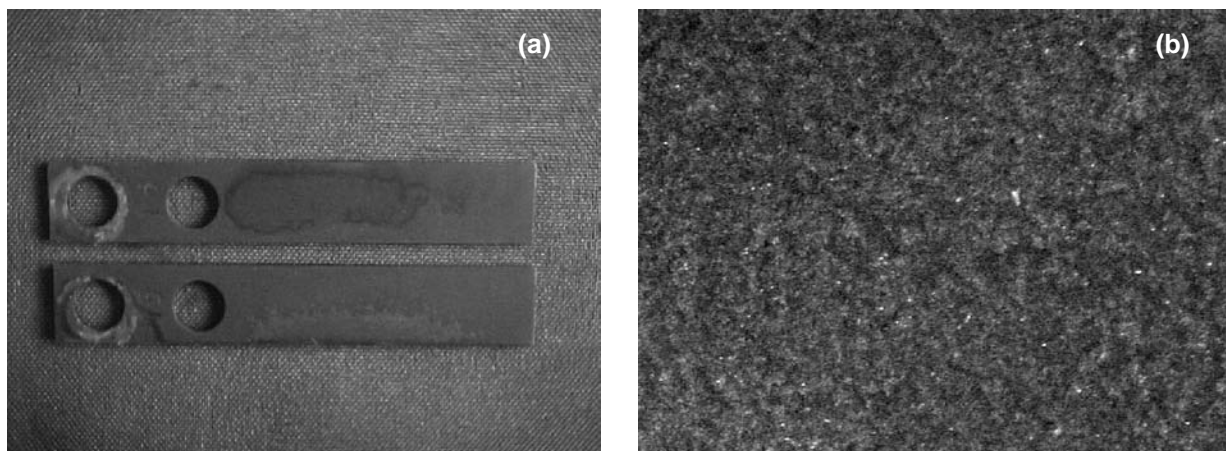


Figura 4. Cupones de de acero inoxidable 5Cr-1/2Mo expuestos al crudo de castilla (crudo B) a 250°C; (a) Análisis por inspección visual y (b) microscopio estereográfico a 75X.

ANÁLISIS SUPERFICIAL DE LOS CUPONES EVALUADOS DE ACERO INOXIDABLE 5Cr1/2Mo 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 se observó un comportamiento similar al anterior. Para el crudo B, se apreció 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 observar en la figura 6. El análisis EDX que demuestra la presencia de óxidos y sulfuros se presenta en la en la Tabla 5.

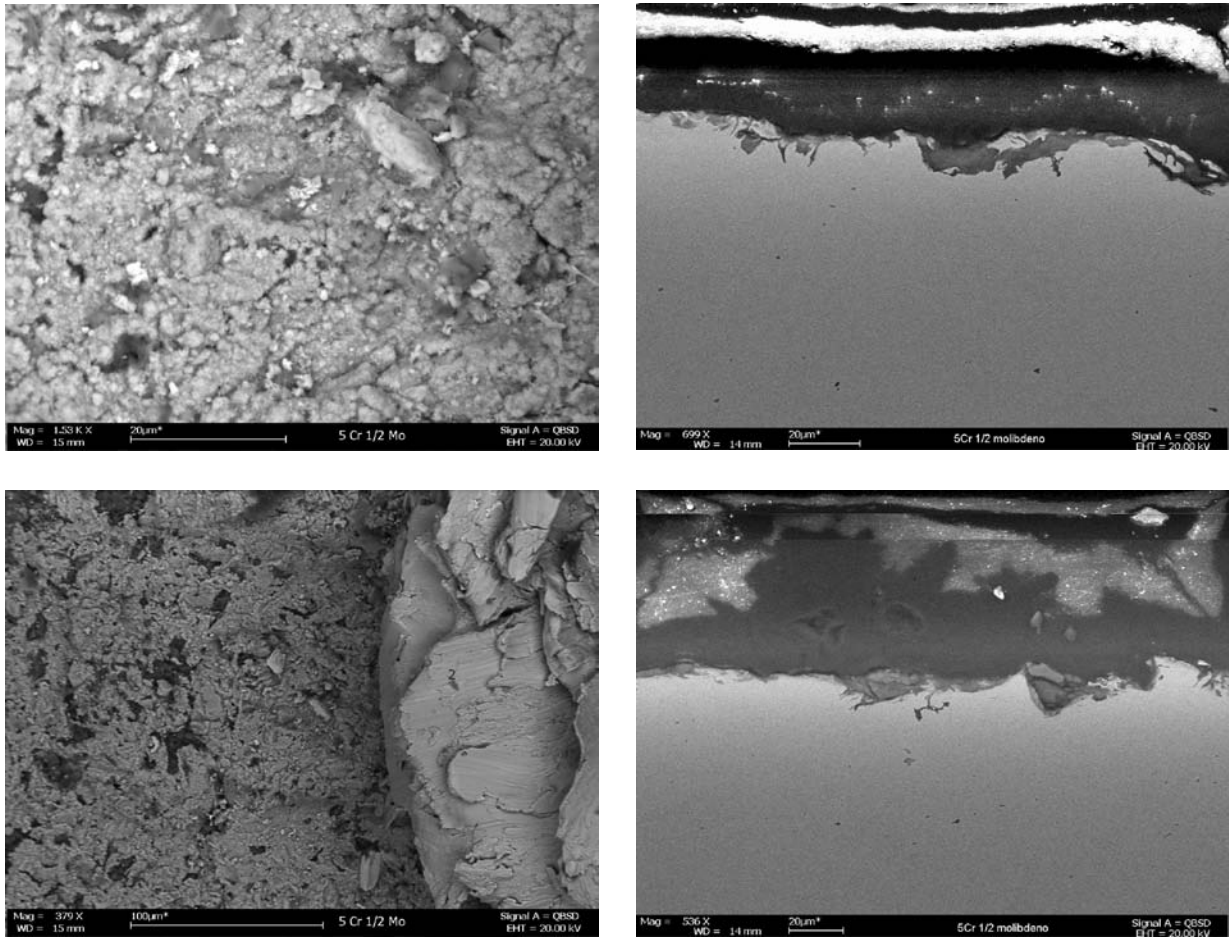


Figura 5. Análisis morfológico por SEM de la capa formada sobre el 5Cr -1/2Mo expuesto al crudo B, a 300°C.

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

Elemento	Conc. App	Intensidad	% en peso	Sigma del % en peso	% atómico
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 concentración de azufre de 2.3% 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; 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

- [1] Helle, Henke. "Corrosion control in crude units". Netherlands. Editorial Corrosion Control NU, 2003. pp. 178.
- [2] Lierberman, N.P. "Four Steps Solve Crude-Tower Overhead Corrosion Problems". Oil & Gas Journal. Jul. 5, 1993 pp. 47-50.
- [3] Piehl, R. L. "Naphthenic Acid Corrosion in Crude Distillation Units", Materials Performance, pp.37, 1988.
- [4] 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 5Cr1/2Mo steels in synthetic refining media". Corrosion Science. Vol. 48, Issue 8. August 2006. pp 1960-1985.
- [5] 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". Editorial ICP, Piedecuesta, agosto 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, 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.