

DETERMINACIÓN DE LA CORROSIVIDAD DE CRUDOS PESADOS A ALTA TEMPERATURA SOBRE UN ACERO FERRITICO BAJO CONDICIONES DE AGITACIÓN.

Determination of the corrosivity of heavy crude to high temperature on ferritic steel under conditions of agitation.

RESUMEN

Los crudos pesados contienen un alto porcentaje de ácidos orgánicos, azufre y otros elementos, que a altas temperaturas y altas velocidades de flujo pueden resultar 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), a tres temperaturas diferentes, manteniendo una velocidad de agitación constante. Las pruebas se desarrollaron en un autoclave dinámico adecuado para alta temperatura, utilizando las técnicas de análisis gravimétrico para evaluar la velocidad de corrosión.

PALABRAS CLAVES: Crudo pesado, efecto corrosivo, TAN (Numero de acidez total).

ABSTRACT

Heavy crude contain a high percentage of organic acids, sulfur and other elements, that to high temperatures and high speeds of flow can be corrosive, in furnaces, towers and lines of transference of units of distillation. In this work was evaluated the corrosive effect of three heavy crudes with different TAN (number of total acidity), to two different temperatures, maintaining a speed of constant agitation. The tests were developed in a suitable dynamic sterilizer for high temperature, using the techniques of gravimetric analysis for to evaluate speed of corrosion.

KEYWORDS: *corrosive effect, heavy Crude, TAN (number of total acidity).*

INTRODUCCIÓN

Los crudos pesados son la fuente de hidrocarburos que están llamados a jugar el papel más importante en el suministro mundial de petróleo, a medida que las reservas de crudo liviano se van extinguiendo. Las reservas de crudo pesado se encuentran tanto en yacimientos convencionales, similares a los de crudo liviano, como en arenas bituminosas, siendo estas últimas de gran potencial principalmente en Canadá. El crudo pesado es una mezcla de hidrocarburos con características muy particulares como su alta viscosidad y su baja gravedad API. Su apariencia puede ser líquida o semisólida y presentan alto contenido de Azufre, Vanadio, Níquel y Molibdeno, entre otros. La gravedad API de este tipo de crudos puede variar entre 8° y 20°; en las arenas bituminosas la gravedad API es menor de 10. En cuanto a la viscosidad, ésta varía entre 100 y 10,000 Cp a temperatura de yacimiento.

Teniendo en cuenta que los crudos pesados poseen una gran cantidad de elementos contaminantes como ácidos orgánicos, azufre, vanadio, etc, que pueden reaccionar con el vapor de agua, aditivos o con el hidrógeno que se le adicionan al crudo en los procesos de destilación formando agentes corrosivos. Además, la incrustación de estos elementos provoca que la transferencia de calor, capacidad de fraccionamiento del crudo y su transporte disminuyan, al grado de requerir frecuentes limpiezas en el equipo o en ocasiones cambiarlos en su totalidad.

En las operaciones de refinación, los metales pesados rápidamente reducen la efectividad de los catalizadores e incrementan los requerimientos de hidrógeno para la conversión de crudos pesados en combustibles, incrementando significativamente los riesgos de corrosión.

Adicionalmente, las refinerías presentan limitantes en los volúmenes de crudo pesado que ellas pueden procesar debido a las grandes cantidades de productos de fondo y constituyentes que se generan con un alto

Raúl Alfredo González Duran
Ingeniero Metalurgico
Universidad Industrial de Santander
raulgonzalezuis@gmail.com

Darío Yesid Peña Ballesteros
Ingeniero Metalurgico, Ph.D.
Profesor titular
Universidad Industrial de Santander
Dypena@hotmail.com

José Anibal Serna Gil
Ingeniero Metalurgico, Ph.D.
ECOPETROL-ICP
aserna@ecopetrol.com.co

contenido de azufre, nitrógeno, metales y ácidos, generando un grave problema de corrosión.

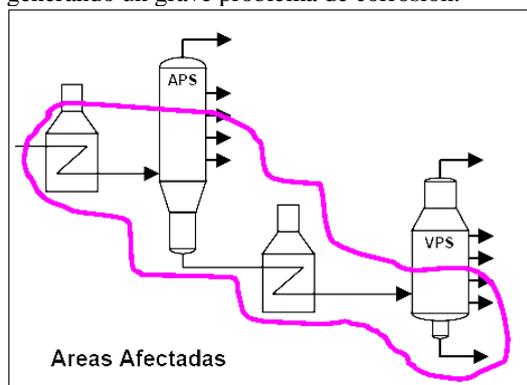


Figura 1. Áreas afectadas por corrosión de crudos pesados.

La corrosión por ácidos orgánicos y por azufre reactivo generalmente es confinada a un rango de temperatura de 230-400°C, y es más severa a temperaturas de condensación, ocurriendo sólo en fase líquida. El ataque ocurre generalmente en la sección de vacío, a pesar que la sección atmosférica también es susceptible, aparentemente por una concentración de los ácidos orgánicos en la corriente de crudo reducido (fondo destilación atmosférica). Estos ácidos se vaporizan o literalmente se descomponen a temperaturas de 400-480°C; por lo tanto no son una preocupación en las unidades de conversión donde las operaciones son más severas.

Los equipos sometidos a altas velocidades o turbulencias son propensos a sufrir este ataque. Por consiguiente, aparece con más severidad en las bombas centrífugas, entradas y líneas de transferencia de hornos, torres de destilación y hornos de proceso, etc. como se muestra en la figura 1.

La apariencia de la corrosión nafténica es altamente característica y varía con el incremento de velocidad de la corriente desde extremos finos a agujeros tipo cráter a bajas velocidades a extremos finos con ranuras orientadas con la corriente a altas velocidades. El producto de la corrosión es altamente soluble en crudo por lo que no deja ninguna capa en la superficie. En cuanto a la sulfidación se presenta una capa de color oscuro en la superficie del metal, en el caso de ser ésta estable puede proteger la superficie metálica o actuar como catalizador en el proceso de corrosión si ésta es inestable.

Se ha observado que los crudos que son bajos en azufre pueden producir corrosión ácida a valores de TAN inferiores a 0.5 mg KOH/g. Tal vez

debido a que el azufre reactivo es muy bajo para formar la capa protectora de sulfuro e inhibir la corrosión por ácido.

Dentro de los trabajos realizados con el objetivo de evaluar el efecto de la corrosividad de crudos agrios (crudos con alto % de azufre) está: **Reyes, F. A. y colaboradores¹**, quienes evaluaron el efecto de la corrosividad de una mezcla de petróleo crudo mexicano en aceros inoxidables 9%Cr, 12%Cr-8Mo, 18%Cr-8%Ni. Teniendo en cuenta que el crudo que es procesado hoy en día en la mayoría de los países productores contiene grandes cantidades de agentes corrosivos (por ejemplo especies de azufre y altos valores de ácido (TAN)); El objetivo de este trabajo fue demostrar los efectos cuantitativos y semicuantitativos de estas variables en la corrosividad de crudos.

D.R. Qu, Y.G. Zheng y colaboradores², evaluaron la corrosión de los aceros Q235 y 5Cr1/2Mo en medios sintéticos de refinación que contenían compuestos de ácido nafténico y/o de sulfuro fue estudiada para posteriormente evaluar la corrosión ácida (NAC) y la corrosión sulfídica (SC) y la interacción entre ellas.

Con base en el índice de corrosividad nafténica (NACI), las ventajas del 5Cr1/2Mo sobre el Q235 se deben atribuir a que la película pseudo-pasiva para 5Cr1/2Mo tiene resistencia a la NAC mayor que la del Q235. Esto se relaciona con la existencia del sulfuro de cromo adicional (Cr_5S_8) en la película pseudo-pasiva de 5Cr1/2Mo, al contrario de la pyrrrotita (Fe_7S_8) y del troilita (FeS) en la película de Q235.

La velocidad de flujo, la concentración de las especies de azufre, el TAN, la temperatura y las aleaciones que contiene cromo son los parámetros importantes en el control de la corrosión por crudos pesados. Sin embargo, es difícil correlacionar una variable con otra para medir el efecto sinérgico sobre las velocidades de corrosión. Los efectos combinados de las

¹ Reyes, F. A, Reyes V. H, Saucedo D, E. "Effect of the Mexican Crude Oil Mixture (Heavy/light) corrosivity in 9%Cr, 12%Cr-8Mo, 18%Cr-8%Ni, Stainless Steels". Corporación Mexicana de Investigación en Materiales S.A. Mexico.

² D.R. Qu, Y.G. Zheng, H.M. Jing, Z.M. Yao, W. Ke. High temperature naphthenic acid corrosion and sulphidic corrosion of Q235 and 5Cr1/2Mo steels in synthetic refining media. China; 22 August 2005.

diferentes variables pueden causar corrosión uniforme y/o corrosión localizada que en algunos casos puede ser severa. Por consiguiente, el desarrollo de nuevas tecnologías o métodos es necesario para controlar la corrosión en tales casos.

MATERIALES Y MÉTODO

Evaluación de la corrosividad de crudos pesados por gravimetría.

Se tomaron cupones rectangulares de acero 5Cr 1/2Mo de 6" de largo, 0,5" de ancho y 0,0625" de espesor, con dos orificios en un extremo del cupón de 0,3125" de diámetro, en series de 2. Estos cupones fueron sometidos a limpieza con chorro de arena y posteriormente limpiados con acetona y agua destilada, para luego ser introducidos en el autoclave dinámico.

Después de montados los cupones, se corrió la prueba durante 4 días, exponiéndolos a crudos pesados colombianos con diferente % S y TAN (tabla 1). Finalizada la prueba se procedió al desmonte, limpieza y pesaje de los cupones siguiendo los lineamientos de la norma ASTM G1.

Tabla 1: Composición química de un crudo analizado.

Análisis	Componente	Unidad	
AZUFRE	S	% Peso	2,23
BSW	H ₂ O Y SED	% Vol	0,45
DENSIDAD	DENS 15 GR	g/mL	0,98
DENSIDAD	API	GR API	12,3
PUN DE FLUI	PUNT DE FLU	GR C	-9
VIS CINE 100	VISC 100 GR	mm ² /s	81,1
VIS CINE 80 GR	VISC A 80 GR C	mm ² /s	196
ANAL CUA-CRU	Mg	ppm	0,46
ANAL CUA-CRU	Ca	ppm	0,72
ANAL CUA-CRU	V	ppm	302
ANAL CUA-CRU	Fe	ppm	2,97
ANAL CUA-CRU	Ni	ppm	89,9
ANAL CUA-CRU	Mo	ppm	0,49
ANAL CUA-CRU	AN SARA	prm	
ANAL CUA-CRU	SATURADOS	% Peso	25,9
ANAL CUA-CRU	AROMATICOS	% Peso	46
ANAL CUA-CRU	RESINAS	% Peso	14,7
ANAL CUA-CRU	ASFALTENOS	% Peso	13,5
ANAL CUA-CRU	RET EN COL	% Peso	0
N.N.	TAN	(mgKOH/g)	0.1

Información suministrada por el ICP.

Para el desarrollo de esta investigación se tomó un acero ferrítico y se evaluó a 3 temperaturas, con 2 crudos pesados con diferente TAN y % S, a una presión y una velocidad de agitación constante como se presenta en la tabla 2

Tabla 2. Metodología.

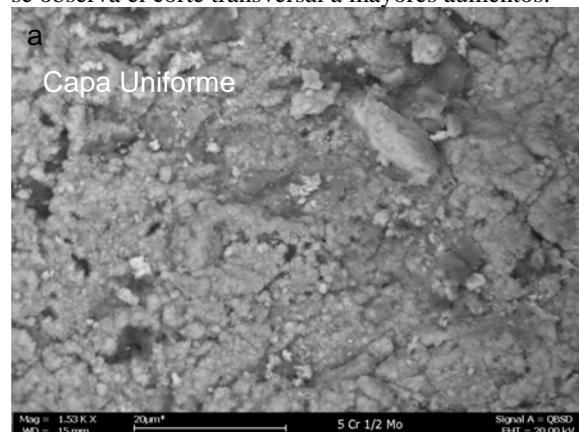
MATERIAL	TEMP °C	TAN (mgKOH/Kg)	PRES (psi)	VEL (rpm)
5Cr-1/2 Mo	200	0.1;6.7	200	600
5Cr-1/2Mo	250	0.1;6.7	200	600
5Cr-1/2Mo	300	0.1;6.7	200	600

RESULTADOS

Caracterización de las capas formadas. Las capas fueron observadas por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) y la relación S-Fe obtenida por espectroscopía de energía dispersa (EDS). La presencia de sulfuroros fue corroborada utilizando difracción de rayos X (DRX), y La rugosidad de la capa fue medida utilizando microscopio estereográfico y rugosímetro.

Caracterización morfológica de las capas formadas.

Las capas se depositaron uniformemente sobre la superficie del acero 5Cr-1/2Mo. En la Figura 2a se observa la morfología de una de las capas formadas a 300 °C y 200 Psi en un crudo de alto porcentaje de azufre y bajo TAN, crudo A. En esta figura se pueden observar gránulos amorfos de diferente tamaño. En la figura 2b, se observa la capa de color oscuro adyacente a la superficie metálica. En la figura 2c se tiene un análisis semicuantitativo de la capa formada, encontrándose un alto porcentaje de S. En la figura 3a se observa el corte transversal a mayores aumentos.



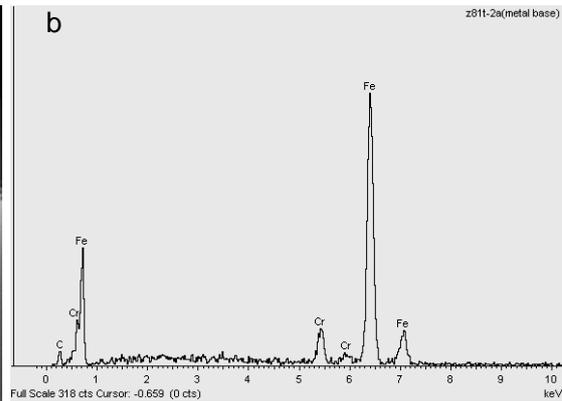
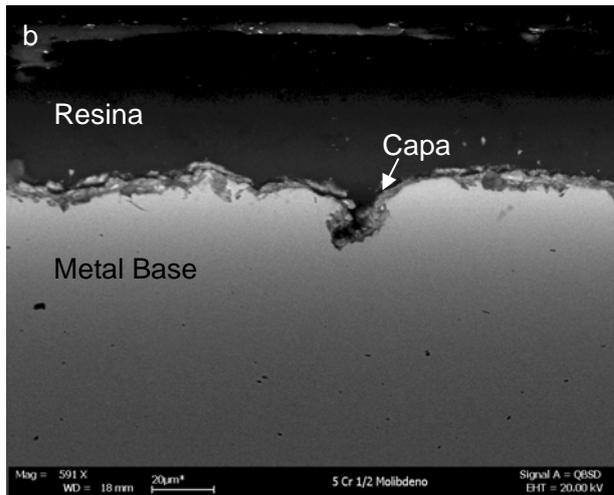


Figura 3. a) Micrografías de SEM de la capa formada a mayores aumentos: 1) Capa depositada, 2) metal base, b) Análisis (EDX) del metal base.

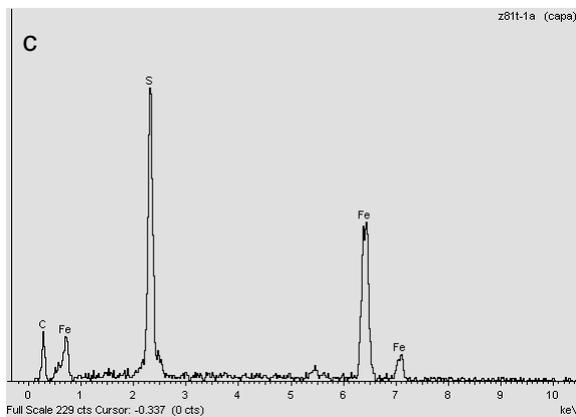
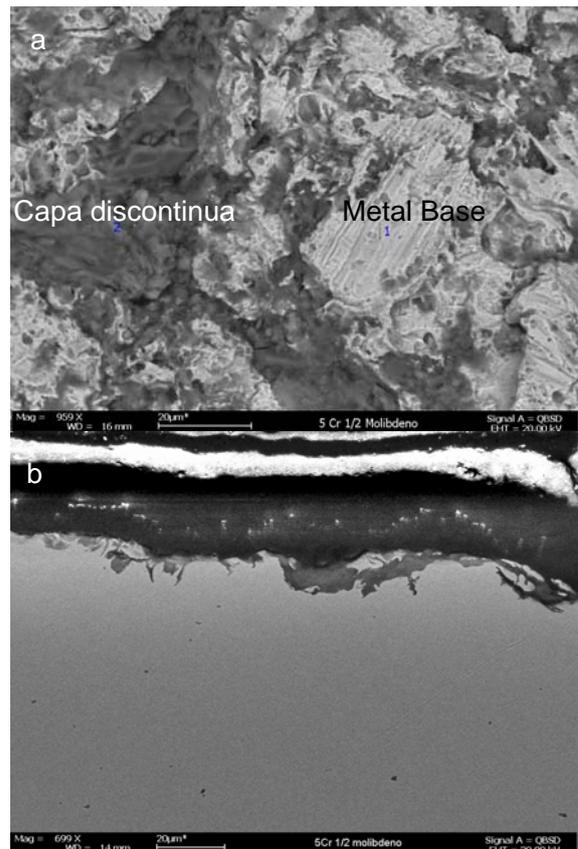
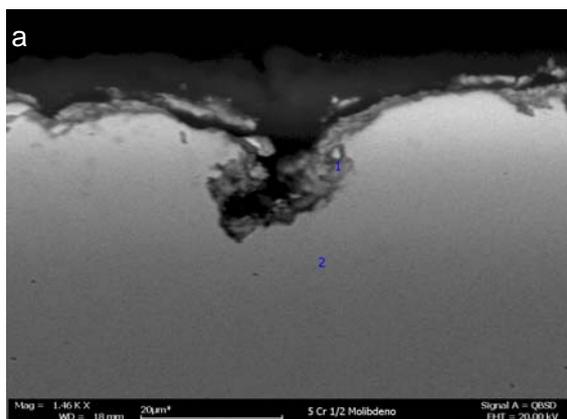


Figura 2. a) Micrografías de SEM de las capas formadas en el 5Cr-1/2Mo, para un crudo A. b) Capa de color oscuro sobre el metal base. c) Analisis (EDX) de la capa formada.



En la figura 4a se observa la morfología de la capa para un crudo B a las mismas condiciones del crudo A. En la figura 4b se observa un corte trasversal de la capa. En 4c se observa el análisis (EDX) de esta superficie, y en la figura 5 el análisis de capa por difracción de rayos X, (DRX).

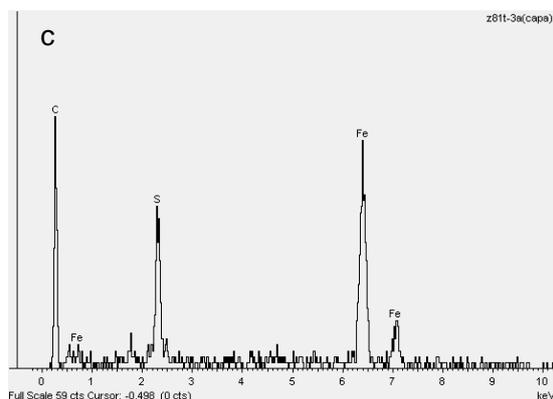


Figura 4. a) Micrografías de SEM de las capas formadas en el 5Cr-1/2Mo, para un crudo B. b) Capa de color oscuro sobre el metal base. c) Análisis (EDX) de la capa formada.

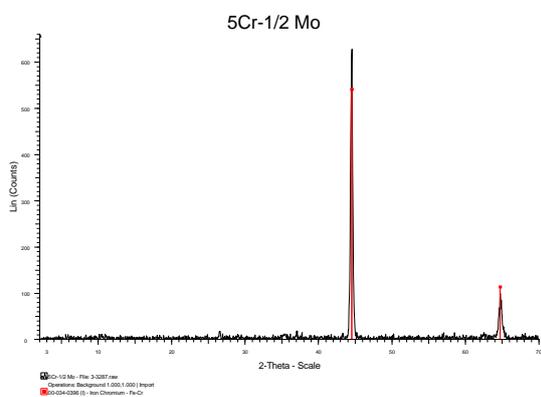


Figura 5. Análisis (DRX) de la capa formada sobre el metal base a 250°C.

Perdida de peso. Los resultados de la pérdida de peso, muestran que a medida que se incrementa la temperatura aumenta la velocidad de corrosión en los dos crudos ensayados, como se puede apreciar en la tabla 3. En la figura 6, se muestra la gráfica de temperatura Vs velocidad de corrosión.

Tabla 3. Velocidad de corrosión Vs temperatura.

Crudo	Acero	Serie	Vel Corr (mpy)	Temp °C
A	5Cr1/2Mo	06	3,40	200
A	5Cr1/2Mo	08	3,63	250
A	5Cr1/2Mo	11	5,57	300
B	5Cr1/2Mo	13	4,62	300
B	5Cr1/2Mo	15	3,37	250
B	5Cr1/2Mo	19	3,33	200

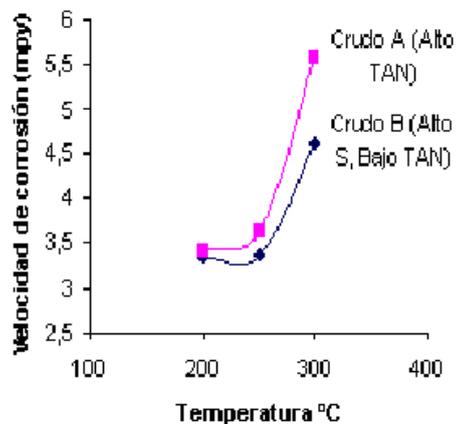


Figura 6. Curva: a) Velocidad de corrosión vs temperatura para un crudo A con alto TAN, b) Velocidad de corrosión vs temperatura para un crudo B con bajo TAN y alto azufre.

DISCUSION

La mayor velocidad de corrosión se encontró a una temperatura de 300°C. Se observó la formación de una capa que puede actuar como barrera protectora pseudo pasiva. No obstante, en los SEM y los análisis morfológicos, se puede apreciar que la capa no es completamente uniforme sobre la superficie metálica en todos los ensayos y que para todas las pruebas realizadas la capa no fue totalmente homogénea ni estable, siendo más estables las que se formaron en el crudo de mayor % azufre. A las velocidades de agitación, presión y temperatura dada en las pruebas realizadas, no se observó las características morfológicas de corrosión por ácidos nafténicos, el cual pudo haber sido pasivado por la capa formada en la superficie del acero. Lo anterior concuerda con ensayos de disolución realizados por D.R. Qu y colaboradores [11], quienes con base en el índice de corrosividad nafténica (NACI), encontraron que el acero de 5Cr1/2Mo posee algunas ventajas en cuanto a la resistencia a la corrosión sobre Q235 atribuibles a que la película pseudo-pasiva para 5Cr1/2Mo tiene mayor resistencia a la NAC que para Q235. Esto se relaciona con la existencia del sulfuro de cromo adicional (Cr₅S₈) en la película pseudo-pasiva de 5Cr1/2Mo, esto para los rangos en que se trabajó en dicha investigación.

BIBLIOGRAFÍA

1. Bertrand, G. Chaix, J.M. Larpin J.P “Multilayered Corrosion Scales on Metals and Alloys: Experimental Study of the Sulfidation of FeCrAl Alloy and Interpretation as a far from Equilibrium Phenomenon”. Laboratoires de recherches sur la activit des solides, facult des sciences Mirande, October 27,1981.
2. Craig, H.L “Naphthenic Acid Corrosion in The Refinery”, CORROSION/95, Paper #333, NACE, 1995.
3. Chiang Y. L y Streicher M.A “Effect of Condenser Design on Stress Corrosion Cracking of Stainless Alloys in Boiling Chloride Solutions”, CORROSION/98, NACE, September,1998.
4. Filiatreault, R “Common Problems in Refineries and Chemical Plants”, pp.1- 15, Congreso Bucaramanga, Colombia, 1995.
5. Georgina C. Laredo, Carla R. López, Regina E. Álvarez, José L. Cano. Naphthenic acids, total acid number and sulfur content profile characterization in Isthmus and Maya crude oils Instituto Mexicano del Petróleo, Programa de Tratamiento de Crudo Maya, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, Col. San Bartolo Atepehuacan, México, 3 March 2004.
6. Hendrik J. de Bruyn, Naphthenic acid corrosion in synthetic fuels production, Paper No. 576, Corrosion 98, South Africa.
7. John, R.C “New Understanding on Corrosion of Alloy in High Temperature Sulfidizing Gases“. Shell Global Solutions (us) Houston, Texas A.L. Yung Humberside Solutions Ltd. Toronto, Ontario Canada.
8. Kane, R.D y Cayard M.S “A Comprehensive Study on Naphthenic Acid Corrosion”, CORROSION/2002, Paper # 02555, NACE, 2002.
9. Kung, S. C. Babcock y Wilcox “Prediction of Corrosion Rate for Alloys Exposed to Reducing/Sulfidizing Combustion Gases” Alliance Research Center1562 Beeson Street Alliance, OH 4460, paper N°136, Corrosion, 1997.
10. Laredo G. C, Lopez C. R, Alvarez R. E, Cano J. L.; “Naphthenic Acids, Total Acid Number and Sulfur Content Profile Characterization in Isthmus and Maya Crude oils”, Mexico, March, 2004.
11. D.R. Qu, Y.G. Zheng, H.M. Jing, Z.M. Yao, W. Ke. High temperature naphthenic acid corrosion and sulphidic corrosion of Q235 and 5Cr1/2Mo steels in synthetic refining media. China; 22 August 2005.