Revista de Metalurgia
Vol. 53, Número 2, Abril–Junio 2017, e092
ISSN-L: 0034-8570
http://dx.doi.org/10.3989/revmetalm.092

Evaluación del efecto protector de los depósitos formados por corrosión nafténica y sulfidación sobre acero al carbono y acero 5Cr-0,5Mo expuestos en fracciones de destilación atmosférica

Gloria Duarte[a,✉], Edwin Morantes[a], Edwin Bohórquez[b], Dario Peña[b], Miguel Mateus[a]

[a] Instituto Colombiano del Petróleo, ICP – ECOPETROL S.A., Vía Piedecuesta Km 7, Piedecuesta, Santander, Colombia
[b] Universidad Industrial de Santander (UIS), Ciudad Universitaria, Ctra. 27 # 9, Bucaramanga, Santander, Colombia
✉Autor para la correspondencia: gloriai.duarte@ecopetrol.com.co

Enviado: 3 Octubre 2016; Aceptado: 26 Febrero 2017; Publicado on-Line: 10 Mayo 2017

RESUMEN: El interés en el refino de los llamados "crudos de oportunidad" con alto contenido de ácidos nafténicos y compuestos de azufre, ha venido en aumento debido a la limitada disponibilidad de crudos ligeros. Sin embargo, su procesamiento tiene efectos corrosivos considerables a alta temperatura sobre tuberías y torres de destilación principalmente por el ataque de los ácidos nafténicos y compuestos de azufre. Los compuestos de azufre pueden ser corrosivos o pueden retardar el ataque de los ácidos nafténicos debido a la formación de capas de sulfuros sobre la superficie del metal. En este trabajo se evaluó el comportamiento frente al fenómeno de corrosión de los depósitos formados sobre la superficie de acero al carbono AISI SAE 1020 y acero 5%Cr-0,5%Mo expuestos en fracciones de crudo obtenidas de una torre de destilación atmosférica. Para esto, se realizaron pruebas de gravimetría dinámica en autoclave, utilizando muestras metálicas pre-tratadas en una fracción obtenida de la torre de destilación atmosférica de una unidad de destilación de crudo industrial (CDU) #1 con el objetivo de formar capas de sulfuros sobre la superficie de los dos materiales, para posteriormente, exponer las muestras pre-tratadas y otras no pre-tratadas en dos diferentes fracciones obtenidas de la torre de destilación atmosférica de una unidad de destilación de crudo industrial (CDU) #2. La evaluación evidenció que las muestras pre-tratadas disminuyeron la tendencia a la corrosión por ácidos nafténicos y sulfidación en comparación con las muestras no tratadas.

PALABRAS CLAVE: Ácidos nafténicos; Corrosión nafténica; Corrosión a alta temperatura; Sulfuros de hierro

Citar como/Citation: Duarte, G.; Morantes, E.; Bohórquez, E.; Peña, D.; Mateus, M. (2017) "Evaluación del efecto protector de los depósitos formados por corrosión nafténica y sulfidación sobre acero al carbono y acero 5Cr-0,5Mo expuestos en fracciones de destilación atmosférica". *Rev. Metal.* 53(2): e092. http://dx.doi.org/10.3989/revmetalm.092

ABSTRACT: *Evaluation of protective effect of deposits formed by naphthenic corrosion and sulfidation on carbon steel and steel 5Cr-0.5Mo exposed in atmospheric distillation fractions.* Refining of so-called opportunity crude oils with a high level of naphthenic acids and sulfur compounds has been increasing interest due to limited availability of light crude oils, however, considerable corrosive effects in the processing to high temperature on pipes and distillation towers mainly by the attack of naphthenic acids and sulfur compounds; sulfur compounds could be corrosive or can reduce the attack of naphthenic acids due to the formation of sulfides layers on the metal surface. In this work was evaluated the performance of deposits formed on the surface of carbon steel AISI SAE 1020 and 5% Cr-0.5% Mo steel exposed in crude oil fractions obtained from atmospheric distillation tower. For this, gravimetric tests were performed in dynamic autoclave using metal samples pre-treated in a crude oil fraction obtained from the atmospheric distillation tower of the Crude Distillation Unit (CDU) # 1

in order to form layers of sulfides on the surface of the two materials and subsequently to expose pre-treated and non-pretreated samples in two different crude oil fractions obtained from atmospheric distillation tower of Crude Distillation Unit (CDU) # 2. The evaluation showed that the samples pretreated decreased tendency to corrosion by naphthenic acids and sulfidation compared to untreated samples.

KEYWORDS: High temperature corrosion; Iron sulfides; Naphthenic acids; Naphthenic corrosion

ORCID ID: Gloria Duarte (http://orcid.org/0000-0002-9992-7812); Edwin Morantes (http://orcid.org/0000-0003-1015-8576); Edwin Bohorquez (http://orcid.org/0000-0001-5254-0752); Dario Peña (http://orcid.org/0000-0002-6193-9535); Miguel Mateus (http://orcid.org/0000-0002-8812-3421)

Copyright: © 2017 CSIC. Este es un artículo de acceso abierto distribuido bajo los términos de la licencia Creative Commons Attribution (CC BY) España 3.0.

1. INTRODUCCIÓN

La corrosión por sulfidación a alta temperatura ocurre típicamente a temperaturas superiores a 200 °C, mientras que la corrosión por ácidos nafténicos se presenta a temperaturas entre 200 °C y 400 °C aproximadamente (API, 2000). En los procesos de refino, la corrosión nafténica (NAC-por sus siglas en inglés) y sulfidación no son fáciles de distinguir debido a las múltiples interacciones existentes entre los dos procesos, por lo que los dos grupos corrosivos (ácidos nafténicos y compuestos de azufre) influyen simultáneamente y es difícil analizar independientemente su efecto debido a que los dos son muy reactivos a alta temperatura.

El método usado por décadas en la industria del refino para medir el contenido de ácidos nafténicos de crudos y de sus fracciones es el número de ácido total (TAN-por sus siglas en inglés), el cual corresponde a la cantidad en mg de KOH 1M necesarios para neutralizar un gramo del crudo o fracción de crudo. La teoría clásica de la corrosión nafténica hace referencia al valor TAN para describir el grado de corrosividad de los crudos, de tal forma que, crudos y fracciones de crudo son considerados corrosivos si su respectivo valor TAN es mayor de 0,5 $mgKOH.g^{-1}$ y 1,5 $mgKOH.g^{-1}$, respectivamente. Sin embargo, se ha evidenciado que el valor TAN no es un medio apropiado para medir la corrosividad de un crudo o fracción de crudo (Messer *et al.*, 2004; Tebbal *et al.*, 2004; Groysman *et al.*, 2005; Yépez, 2005; Dettman *et al.*, 2009), demostrando que la estructura molecular, la distribución de peso molecular y el punto de ebullición de los ácidos nafténicos es determinante en su potencial corrosivo. De forma similar, el potencial corrosivo de los compuestos de azufre comúnmente es medido por el contenido de azufre total, no obstante, los autores antes citados advierten que el contenido total de azufre de un crudo o fracción de crudo no es apropiado para evaluar la corrosión por sulfidación, y actualmente se recomienda usar el contenido de azufre reactivo.

De otro lado, Kane y Cayard (2002); Kanukuntla *et al.* (2009); Bota *et al.* (2010), han indicado con base en resultados de laboratorio y/o informes de refinería que la formación de depósitos de sulfuros de hierro en la superficie de las líneas de transferencia en las torres de destilación pueden inhibir la corrosión por ácidos nafténicos. La mayoría de los estudios dedicados a la corrosión nafténica y sulfidación centran su interés en uno de los dos grupos corrosivos, ácidos nafténicos o compuestos de azufre, considerando el otro como factor influyente. Bota *et al.* (2010), a través de diversos estudios en los cuales pre-sulfidaron muestras de acero carbono y acero 5Cr en crudos modelo o fracciones reales con bajo TAN para posteriormente exponerlas en crudos modelo con varios niveles de TAN y tipos de ácidos nafténicos, evidenciaron la ventaja de estudiar simultáneamente el efecto de los dos grupos corrosivos, este tipo de experimento es conocido como "sulfidación - exposición".

La mayor parte de las líneas de salida de las fracciones de crudo de las torres de destilación en la Refinería de Barrancabermeja (GRB) construidas en su mayoría en acero al carbono (AC) y acero 5%Cr-0,5%Mo (5Cr) han mostrado bajas velocidades de corrosión en servicio en tiempos incluso mayores a 30 años de operación. La resistencia podría atribuirse a la formación de capas con sulfuros de hierro que protegen el metal del ataque corrosivo de los ácidos nafténicos como demostró Morantes *et al.* (2016), que evidenció la formación de capas de sulfuro de hierro sobre la superficie de probetas de ensayos de AC y 5Cr expuestos en tres fracciones de crudo reales obtenidas de una torre de destilación atmosférica de la GRB en condiciones de laboratorio simulando las condiciones de operación de planta, sin embargo, no se determinó el efecto de las capas en la reducción de la corrosión por ácidos nafténicos.

El presente estudio parte de la hipótesis de que los depósitos compuestos principalmente de sulfuros de hierro formados sobre la superficie del AC y 5Cr cuando son expuestos en fracciones reales de destilación atmosférica y en condiciones que simulan parámetros operacionales de planta, podrían proteger el metal frente al ataque de fracciones de crudo más corrosivas. Para comprobarlo, se realizaron pruebas de laboratorio de gravimetría dinámica en autoclave, pre-sulfidando probetas de ensayos de AC y 5Cr en una fracción de crudo obtenida de una torre de destilación atmosférica

para formar los depósitos de sulfuros de hierro sobre la superficie del metal. Posteriormente, los probetas de ensayos pre-sulfidados con los depósitos previamente formados fueron expuestos en dos fracciones de crudo, las cuales, de acuerdo a los históricos de la planta provienen de una unidad de destilación que procesa mezclas de crudo de mayor acidez comparada con las mezclas de crudo de la cual proviene la fracción usada en la pre-sulfidación. Los depósitos formados durante la exposición fueron caracterizados por Difracción de Rayos X (DRX) de ángulo rasante.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materiales

Para la evaluación se utilizaron probetas de ensayos de los aceros de construcción de las líneas laterales de las torres de destilación atmosférica de la GRB, los cuales corresponden al acero al carbono AISI SAE 1020 y acero 5%Cr-0,5%Mo. Las dimensiones de las probetas de ensayos fueron 0,076 m de largo, 0,012 m de ancho y 0,002 m de espesor. En la Tabla 1, se presenta la composición elemental de los dos aceros, obtenida por Espectrometría de Emisión Óptica (ASTM E415, 2014).

Las probetas de ensayos se prepararon mediante chorro de arena, desengrasado con etanol y secado en corriente de aire seco y caliente.

Para la etapa de pre-sulfidación se utilizó una fracción de crudo B obtenida de la torre atmosférica de la unidad de destilación de crudo #1. Para la etapa de exposición se utilizaron dos fracciones de crudo obtenidas de la torre atmosférica de la unidad de destilación de crudo #2, las cuales corresponden a una fracción D que se caracteriza por ser un producto obtenido a 300 °C y una fracción E que se caracteriza por ser un producto obtenido a 350 °C. En la Tabla 2, se presenta el valor TAN (ASTM D664, 2011) y de Azufre Total (ASTM D5453, 2012) para cada una de las fracciones de crudo utilizadas.

Tabla 1. Composición química de los aceros 1020 y 5Cr (% peso)

Metalurgia	C	Cr	Ni	Mn	Mo	P	Si	Fe
Acero Carbono 1020	0,2	0,06	0,02	0,45	0	0,01	0	99
Acero 5Cr	0,14	4,74	0,09	0,6	0.46	0,01	0,32	93

Tabla 2. Caracterización de fracciones de crudo

Fluido de Prueba	TAN (mg KOH/g)	Azufre Total (% Peso)
Fracción B	1,93	0,9842
Fracción D	1,87	0,5088
Fracción E	2	0,9452

2.2. Equipos

Las pruebas fueron realizadas en un autoclave dinámico marca Cortest, con capacidad para 5 litros de fluido (Fig. 1). Este equipo permite elevar la temperatura del fluido hasta 350 ºC, y regular la velocidad de agitación desde 0,09 ms^{-1} hasta 2,83 ms^{-1}. Para las pruebas, se implementó un circuito para regeneración del fluido con tanques de carga y descarga, así como un circuito de condensación de líquido ligeros. En cada montaje se utilizaron seis (6) probetas de ensayos instaladas sobre un dado ensamblado en el eje central de la autoclave, el cual, está dotado con un impeler para la agitación del fluido.

Las probetas de ensayos antes y después de exposición se pesaron en una balanza analítica Mettler Toledo con cuatro cifras significativas. Los depósitos obtenidos sobre la superficie de las probetas de ensayos fueron caracterizados mediante difracción de Rayos X (DRX) en un equipo marca Bruker D8 Advance con radiación CuKα1. La morfología de los depósitos fue analizada mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) utilizando un microscopio Leo 1450VP, operado en el modo de alto vacío.

2.3. Diseño y procedimiento experimental

En la Tabla 3, se presentan las condiciones establecidas para las pruebas. Los parámetros de operación en el autoclave simulan las condiciones de operación en las líneas de las fracciones de crudo de las torres de destilación atmosférica. Cada prueba consistió de dos etapas consecutivas: pre-tratamiento y exposición.

2.3.1. Pre-tratamiento

Esta etapa consiste en formar depósitos de sulfuros de hierro sobre la superficie de las probetas de ensayos. En cada prueba se exponen seis (6) probetas de ensayos del material a evaluar en la fracción de crudo B a una temperatura de 350 °C, con agitación fija de 0,94 ms^{-1} y presión en un rango entre 0,2 MPa y 0,55 MPa, parámetros seleccionados con base en las condiciones operacionales en las tuberías de salida de la fracción B de la torre atmosférica de la unidad de destilación de crudo. El tiempo del pre-tratamiento fue de 168 h, estimado a partir de pruebas previamente realizadas para asegurar la formación de los depósitos. El volumen de fluido de prueba utilizado obedece a una relación de 200 $L.m^{-2}$ entre el volumen del fluido de prueba y el área total de los probetas de ensayos expuestos, de acuerdo a lo indicado en la norma ASTM G31 (2012).

Después de cada prueba, dos (2) probetas de ensayos se utilizan para determinar la velocidad de

FIGURA 1. Autoclave dinámico utilizado en los experimentos.

TABLA 3. Condiciones generales del diseño experimental

Etapa	Fluido de prueba	Material	Temperatura (ºC)	Tiempo de prueba (h)
Pre-tratamiento	Fracción B	12 probetas de ensayos AC	350	168
	Fracción B	12 probetas de ensayos 5Cr	350	168
Exposición	Fracción D	3 probetas de ensayos AC pre-tratados 3 probetas de ensayos AC	350	144
	Fracción D	3 probetas de ensayos 5Cr pre-tratados 3 probetas de ensayos 5Cr	350	144
	Fracción E	3 probetas de ensayos AC pre-tratados 3 probetas de ensayos AC	350	144
	Fracción E	3 probetas de ensayos 5Cr pre-tratados 3 probetas de ensayos 5Cr	350	144

corrosión, una (1) probeta para la caracterización de los depósitos formados mediante DRX y análisis de la morfología por MEB, y tres (3) probetas de ensayos para la siguiente etapa de Exposición.

Los probetas de ensayos para determinar la velocidad de corrosión se limpiaron con etanol, frotando suavemente con cepillo de cerdas plásticas para retirar las capas no adherentes y finalmente tratadas con solución "Clarke" (ASTM G1, 2011) para remover los depósitos adheridos a la superficie del metal. El peso de cada probeta se registró antes y después de cada etapa del procedimiento de limpieza mediante balanza analítica.

2.3.2. Exposición

Finalizada la etapa de pre-tratamiento, las probetas de ensayos se exponen en la fracción de crudo D y fracción de crudo E separadamente, para evaluar el efecto que los depósitos formados pudieran tener sobre la resistencia a la corrosión de las probetas de ensayos de AC y 5Cr. En cada prueba se exponen seis (6) probetas de ensayos del material a evaluar, tres (3) probetas de ensayos provenientes de la etapa de pre-tratamiento y tres (3) probetas de ensayos sin pre-tratamiento. La temperatura de prueba es de 300 °C para la fracción de crudo D y 350 °C para la fracción de crudo E. La agitación se fija en 0,94 ms^{-1} y la presión se mantiene en un rango entre 0,2 MPa y 0,55 MPa, parámetros seleccionados con base en las condiciones operacionales en las tuberías de salida de las fracciones D y E de la torre atmosférica de la unidad de destilación de crudo. El tiempo de exposición total en esta etapa es de 144 h, que corresponde a tres regeneraciones del fluido cada 48 h, tiempo mínimo requerido para asegurar la concentración de las especies corrosivas del fluido.

El proceso de regeneración consiste en vaciar el fluido de la autoclave a un tanque de descarga e introducir fluido fresco almacenado en un tanque de carga, este proceso se realiza sin abrir la autoclave evitando la exposición de las probetas de ensayos al ambiente y permitiendo la renovación de los compuestos corrosivos, ácidos nafténicos y compuestos de azufre. El volumen de las fracciones de crudo D y E obedece a una relación de 200 Lm^{-2} entre el volumen del fluido de prueba y el área total de los probetas de ensayos expuestos, de acuerdo a lo indicado en la norma ASTM G31 (2012).

La velocidad de corrosión se determina mediante la Ec. (1). Para la etapa de exposición el peso inicial de las probetas de ensayos excluye la pérdida de metal durante la etapa de pre-tratamiento.

$$Vcor = 87,6 * \left(\frac{W_o - W_c}{\rho_{Fe} * A_c * t} \right) \quad (1)$$

siendo, V_{cor}: velocidad de corrosión ($mm.a^{-1}$); W_o: peso inicial de las probetas de ensayos (mg); W_c: peso final del probetas de ensayos (luego de retirar la capa de depósito formada (mg); ρ: densidad del material de las probetas de ensayos (gcm^{-3}); Ac: área de las probetas de ensayos expuesta al fluido de prueba (cm^2); t: tiempo de exposición (h).

El espesor de los depósitos formados fue estimado teóricamente a partir de la Ecs. (2) y (3), reportadas en los estudios de Bota *et al.* (2010); Bota y Nesic (2013). La Ec. (2) representa el espesor de capa total y la Ec. (3) el espesor de capa adherente, asumiendo que los depósitos de sulfuros de hierro formados crean una capa compacta, densa y homogénea sobre toda la superficie de las probetas de ensayos.

$$E_T = \frac{W_{lavado} - W_c}{\rho_{FeS} x A_t} x10^4 \quad (2)$$

Dónde:

E_T: Espesor de capa total (μm)

W_{lavado}: Peso de las probetas de ensayos despues de primera limpieza con etanol (g)

Wc: Peso final de las probetas de ensayos (luego de retirar la capa de depósito formada) (g)

ρ_{FeS}: Densidad del sulfuro de hierro (4,84 gcm^{-3})

A_t: Área total de las probetas de ensayos (cm^2)

$$E_A = \frac{W_{cep} - W_c}{\rho_{FeS} x A_t} x10^4 \quad (3)$$

Dónde:

E_A: Espesor de capa adherente (μm)

W_{cep}: Peso de las probetas de ensayos despues de limpieza mecánica (cepillo y enjuague con etanol) (g)

Wc: Peso final de las probetas de ensayos (luego de retirar la capa de depósito formada) (g)

ρ_{FeS}: Densidad del sulfuro de hierro (4,84 gcm^{-3})

A_t: Área total de las probetas de ensayos (cm^2)

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Etapa de pre-tratamiento

Los resultados de la caracterización por DRX rasante de las capas formadas sobre la superficie de las probetas de ensayos de AC y de 5Cr en la etapa de pre-tratamiento en la fracción de crudo B se presentan en la Fig. 2.

Se evidencia la formación de depósitos sobre las probetas de ensayos de AC compuestos por fases de sulfuros de hierro del tipo FeS, pirrotita-5 ($Fe_{1-x}S$) y troilita (FeS), así como una fase de magnetita (Fe_3O_4). Para los probetas de ensayos de acero 5Cr los depósitos están formados por sulfuros de hierro del tipo FeS, troilita (FeS) y pirrotita ($Fe_{1-x}S$).

Aun cuando en los dos materiales se evidencia el mismo tipo de sulfuros de hierro, las reflexiones en el patrón de difracción para la pirrotita en el acero 5Cr presentan mayor intensidad comparados con las intensidades de las otras fases y con las reflexiones de difracción para la pirrotita en el AC. Algunos estudios reportados (Schoesmith, 1983; Delfino *et al.*, 1987; Ning *et al.,* 2017), indican y/o infieren que la solubilidad y estabilidad de la troilita es menor comparada con la solubilidad y estabilidad de la pirrotita, de esta forma, es posible que la formación de pirrotita se dé a partir de la troilita por disolución de esta última y/o transformación de fase en estado sólido. Adicionalmente, la mayor estabilidad de la pirrotita podría traducirse en una mayor capacidad protectora para los aceros evaluados, la cual posiblemente estaría también asociada al espesor estimado de la capa adherente sobre la superficie, siendo mayor para el acero 5Cr (16,8 μm) en comparación con el estimado para el acero al carbono (14,1 μm), aun cuando la relación entre el espesor de capa y su capacidad protectora no siempre es evidenciada (Kanukuntla *et al.*, 2009; Bota *et al.*, 2010).

La morfología de los depósitos tanto en el acero al carbono como en el acero 5Cr, mostrada en la Fig. 3, corresponde a una estructura densa y homogénea formada por cristales con apariencia cúbica y hexagonal en toda la matriz.

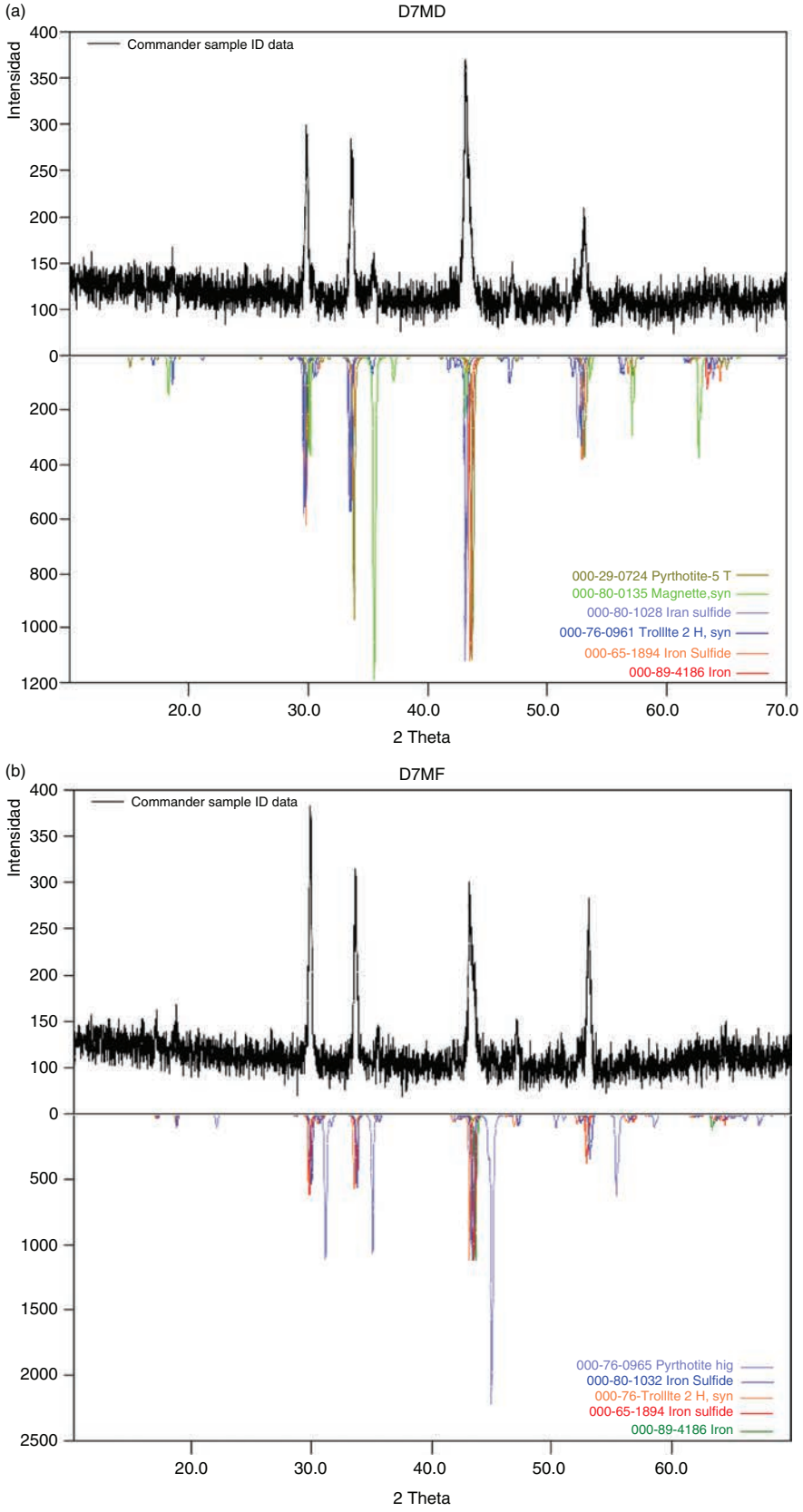


FIGURA 2. Difractograma de las capas formadas durante la etapa de pre-tratamiento en la fracción de crudo B: a) probetas de ensayos de AC, y b) probetas de ensayos de 5Cr.

3.2. Etapa de exposición

Los resultados de velocidad de corrosión en los probetas de ensayos de AC y 5Cr con pre-tratamiento en la fracción de crudo B y expuestos en las fracciones de crudo D y E, se presentan en las Figs. 4 y 5, respectivamente. Las gráficas de velocidad de corrosión se dividen en dos secciones, la sección izquierda corresponde a la etapa de pre-tratamiento y la sección derecha corresponde a la etapa de exposición. En la etapa de exposición se presentan los resultados de las probetas de ensayos de AC y 5Cr expuestos con y sin pre-tratamiento.

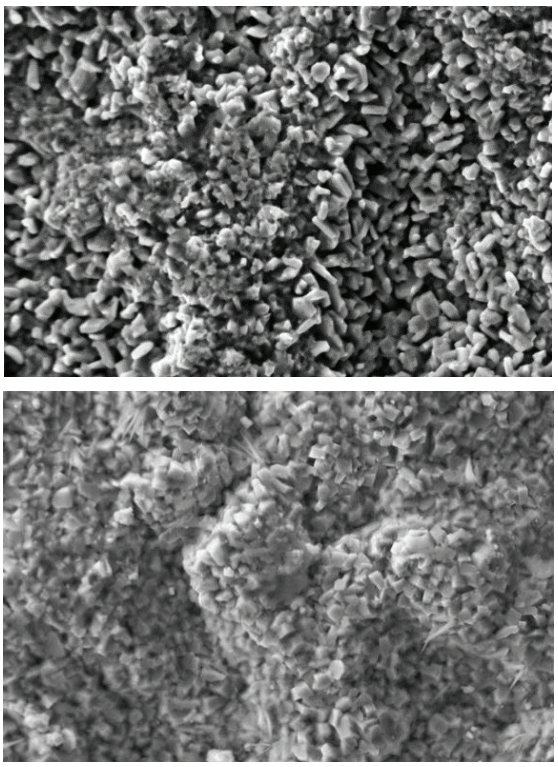


FIGURA 3. Imágenes de MEB (magnificación 2000x) de las capas formadas durante la etapa de pre-tratamiento en la Fracción de crudo B: a) probetas de ensayos de AC, y b) probetas de ensayos de 5Cr.

No obstante el valor de TAN en la fracción de crudo B (1,93) y en la fracción de crudo D (1,87) es relativamente cercano, la velocidad de corrosión en los probetas de ensayos de AC (1,1 mm.a^{-1}) y 5Cr (0,8 mm.a $^{-1}$) expuestos en la fracción de crudo B es considerablemente mayor en comparación con la velocidad de corrosión de los probetas de ensayos de AC (0,2 mm.a^{-1}) y 5Cr (0,2 mm.a^{-1}) sin pre-tratamiento expuestos en la fracción de crudo D, como evidenciado en la Fig. 4, sugiriendo que el valor de TAN no es un indicador decisivo en la corrosividad de las fracciones.

Los dos materiales evaluados, AC y 5Cr, exhibieron una resistencia similar frente a la corrosión cuando son expuestos en la fracción de crudo D sin pasar por la etapa de pre-tratamiento.

Por otra parte, en los probetas de ensayos de acero 5Cr con pre-tratamiento en la fracción de crudo B y expuestos en la fracción de crudo D se observa una reducción en la velocidad de corrosión (0,1 mm.a^{-1}) con respecto a los probetas de ensayos de acero 5Cr sin pre-tratamiento y expuestos en la fracción de crudo D (0,2 mm.a^{-1}), posiblemente debido a que la capa de depósitos formada durante la etapa de pre-tratamiento en la fracción de crudo B actúa como barrera de protección disminuyendo el efecto corrosivo de la fracción de crudo D durante la etapa de exposición.

De otro lado, para los probetas de ensayos de AC con pre-tratamiento en la fracción de crudo B

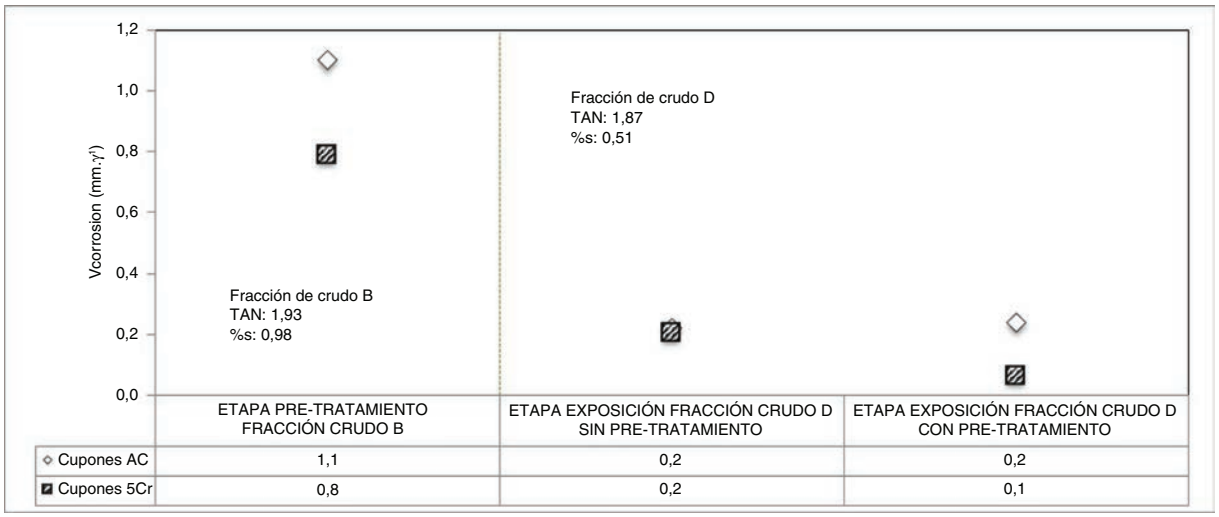
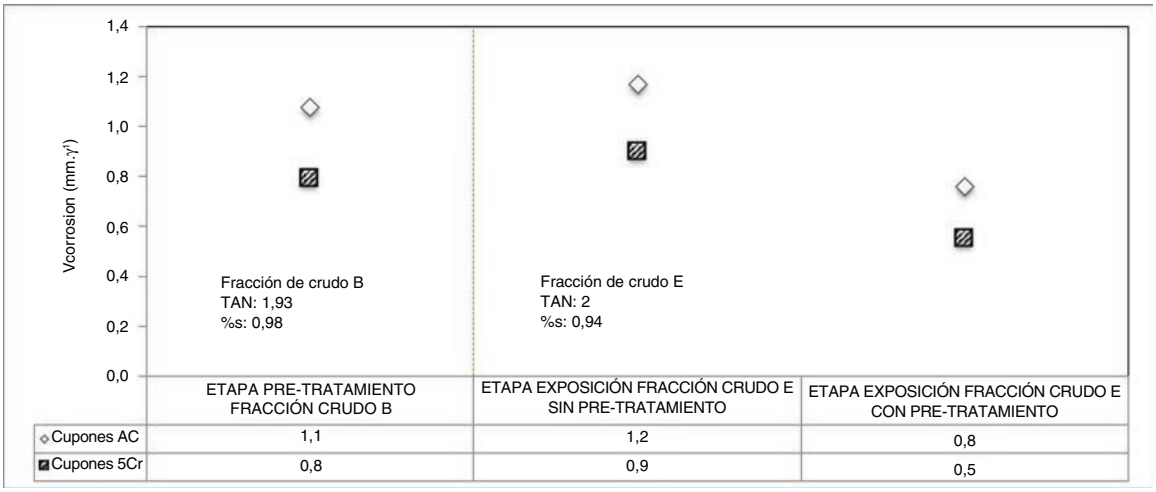


FIGURA 4. Velocidad de corrosión de probetas de ensayos de AC y 5Cr con pre-tratamiento en la Fracción de crudo B y expuestos en la Fracción de crudo D.



	ETAPA PRE-TRATAMIENTO FRACCIÓN CRUDO B	ETAPA EXPOSICIÓN FRACCIÓN CRUDO E SIN PRE-TRATAMIENTO	ETAPA EXPOSICIÓN FRACCIÓN CRUDO E CON PRE-TRATAMIENTO
◇Cupones AC	1,1	1,2	0,8
◪Cupones 5Cr	0,8	0,9	0,5

FIGURA 5. Velocidad de corrosión de probetas de ensayos de AC y 5Cr con pre-tratamiento en la Fracción de crudo B y expuestos en la Fracción de crudo E.

y expuestos en la fracción de crudo D (0,2 mm.a^{-1}), se evidencia una velocidad de corrosión similar con respecto a los probetas de ensayos sin pre-tratamiento expuestos en la fracción de crudo D (0,2 mm.y^{-1}), lo que podría indicar que la capa de depósitos formada sobre los probetas de ensayos de AC en la etapa de pre-tratamiento en la fracción de crudo B no ofrece una protección efectiva frente a la corrosividad de la fracción de crudo D durante la etapa de exposición. Lo anterior, posiblemente debido a que la estabilidad y solubilidad del sulfuro de hierro tipo troilita formado en la etapa de pre-tratamiento en la superficie de los probetas de ensayos de AC es menor a la del sulfuro de hierro tipo pirrotita formado en la superficie de los probetas de ensayos de acero 5Cr, siendo una fase más estable y menos soluble.

De acuerdo a lo observado en la Fig. 5, la corrosividad de la fracción de crudo E es mayor en comparación con la corrosividad de la fracción de crudo B para los dos materiales, lo cual se evidencia en el valor de la velocidad de corrosión de los probetas de ensayos de AC (1,2 mm.a^{-1}) y 5Cr (0,9 mm.a^{-1}) sin pre-tratamiento expuestos en la fracción de crudo E, siendo que la velocidad de corrosión es mayor en comparación con la obtenida en los probetas de ensayos de AC (1,1 mm.a^{-1}) y 5Cr (0,8 mm.a^{-1}) expuestos en la fracción de crudo B.

En el análisis de la tendencia de corrosión de los probetas de ensayos de AC y 5Cr con y sin pre-tratamiento expuestos en la fracción de crudo E, se sugiere que la velocidad de corrosión en los probetas de ensayos con pre-tratamiento es menor para los probetas de ensayos de AC (0,8 mm.a^{-1}) y de 5Cr (0,5 mm.a^{-1}) comparada con la velocidad de corrosión de los probetas de ensayos de AC (1,2 mm.a^{-1}) y 5Cr (0,9 mm.a^{-1}) expuestas en la fracción de crudo E sin pre-tratamiento, evidenciando que los depósitos formados sobre los probetas de ensayos de AC y 5 Cr con pre-tratamiento en la fracción de crudo B actúan como una capa protectora estable inhibiendo los fenómenos corrosivos durante la exposición en la fracción de crudo E. Para las condiciones de prueba de este estudio, los probetas de ensayos de acero 5Cr presentaron un mejor comportamiento siendo más resistente a la corrosión cuando es comparado con los probetas de ensayos de AC.

4. CONCLUSIONES

- Este estudio evidencia la acción protectora de las capas formadas sobre los probetas de ensayos de acero carbono y acero 5Cr expuestos en la fracción de crudo B, las cuales se componen principalmente por sulfuros de hierro tipo troilita y pirrotita. La acción protectora es validada mediante exposición de los probetas de ensayos pre-tratados en una fracción de destilación de mayor corrosividad, fracción de crudo E, donde se evidencia una reducción de la velocidad de corrosión en comparación con la obtenida en los probetas de ensayos de AC y 5Cr sin pre-tratamiento, posiblemente como resultado de la estabilidad de la pirrotita formada en la superficie.
- Los probetas de ensayos de acero 5Cr mostraron mayor resistencia frente a la corrosión por ácidos nafténicos y sulfidación en comparación con los probetas de ensayos de la metalurgia de acero al carbono AISI SAE 1020, lo cual podría ser debido a la mayor intensidad de los depósitos de pirrotita formados sobre la superficie de los probetas de ensayos 5Cr, siendo más estable y por tanto ofreciendo una mayor resistencia a la corrosión.

- Los resultados obtenidos en este trabajo permiten validar la hipótesis de que en las condiciones de operación de las fracciones de crudo de las torres de destilación atmosférica de la GRB es posible la formación de capas de sulfuros de hierro que actúan como capas protectoras disminuyendo los fenómenos de corrosión por ácidos nafténicos y sulfidación.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a los Ingenieros de Integridad Mecánica y de Procesos de la Refinería de Barrancabermeja por el apoyo técnico e información suministrada, así como al convenio de la Alianza celebrado entre las UIS y ECOPETROL S.A.

REFERENCIAS

API (2000). *Risk-Based Inspection: Base Resource Document*. Vol. 581, American Petroleum Institute, Washington D.C., USA.

ASTM D664 (2011). Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration. ASTM International, West Conshohocken, USA.

ASTM G1 (2011). Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. ASTM International, West Conshohocken, USA.

ASTM D5453 (2012). Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Spark Ignition Engine Fuel, Diesel Engine Fuel, and Engine Oil by Ultraviolet Fluorescence. ASTM International, West Conshohocken, USA.

ASTM G31 (2012). Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals. ASTM International, West Conshohocken, USA.

ASTM E415 (2014). Standard Test Method for Analysis of Carbon and Low-Alloy Steel by Spark Atomic Emission Spectrometry. ASTM International, West Conshohocken, USA.

Bota, G., Qu, D., Nesic, S., Wolf, A. (2010). Naphthenic acid corrosion of mild steel in the presence of sulfide scales formed in crude oil fractions at high temperature. *Conference & Expo, Corrosion 2010*, Nace International (ID 10353), Texas, USA.

Bota, G., Nesic, S. (2013). Naphthenic acid challenges to iron sulfide scales generated in-situ from model oils on mild steel at high temperature. *Corrosion 2013*, Nace International (ID 2512), Florida, USA.

Delfino, C.A., Lires, O.A., Rojo, E.A. (1987). Protección de aceros al carbono en plantas G.S.V. Estudio de la influencia de la presión sobre la formación de capas protectoras de sulfuros. *Comisión Nacional de Energía Atómica* (CNEA), Argentina. http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/23/046/23046939.pdf.

Dettman, H.D., Li, N., Luo, J. (2009). Refinery corrosion organic acid structure, and Athabasca bitumen. *Corrosion 2009*, Nace International (ID 09336), Atlanta, USA.

Groysman, A., Brodsky, N., Penner, J., Goldis, A., Savchenko, N. (2005). Study of corrosiveness of acidic crude oil and it's fractions. *Corrosion 2005*, Nace International (ID 05568), Houston, USA.

Kane, R.D., Cayard, M.S. (2002). A comprehensive study on naphthenic acid corrosion. *Corrosion 2002*, Nace International (ID 02555), Denver, Colorado.

Kanukuntla, V., Qu, D., Nesic, S., Wolf, A. (2009). *Experimental study of concurrent naphthenic acid and sulfidation*. NACE International, Institute for Corrosion and Multiphase Technology Ohio University (Paper No. 2764), USA. https://www.ohio.edu/engineering/corrosion/research/upload/8214-10.pdf

Messer, B., Tarleton, B., Beaton, M., Phillips, T. (2004). New theory for naphthenic acid corrosivity of Athabasca oilsands crudes. *Corrosion 2004*, NACE Conference (ID 04634), New Orleans, USA.

Morantes, E., Bohórquez, E., Duarte, G., Peña, D.Y., Mateus, M. (2016). Análisis de depósitos formados sobre acero al carbono y acero 5Cr expuestos en fracciones de destilación atmosférica de la Refinería Barrancabermeja. *ASCOR 2016*, Cartagena de Indias, Colombia.

Ning, J., Zheng, Y., Brown, B., Young, D., Nesic, S. (2017). The role of iron sulfide polymorphism in localized H_2S corrosion of mild steel. *Corrosion* 73 (2), 155-168. http://dx.doi.org/10.5006/2030.

Shoesmith, D.W. (1983). *Formation, transformation and dissolution of phases formed on surfaces*. Report, Atomic Energy of Canada Limited, Manitoba, Canada.

Tebbal, S., Shutt, H., Podlecki, R., Sudhakar, C. (2004). Analysis and corrosivity testing of eight crude oils. *Corrosion 2004*, NACE Conference (ID 04636), New Orleans, USA.

Yépez, O. (2005). Influence of different sulfur compounds on corrosion due to naphthenic acid. *Fuel* 84 (1), 97-104. http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2004.08.003.