



Parte 1

Corrosividad de petróleos crudos

Por **María Laura Barbelli** (CTA – YPF)

Silvia Mónica Zemborain (CTA – YPF)

Alcance

La predicción de la corrosividad de sistemas de crudo debe contemplar metodologías de bajo costo y operación segura, minimizando riesgos y aumento de costos por sobrediseño.

Para predecir la corrosividad de un crudo es fundamental entender la naturaleza química del crudo en cuestión. Ésta es una herramienta estratégica para las refinerías dado que éstas deben trabajar en el equilibrio entre el mínimo riesgo de corrosión y el mínimo costo de materia prima.

En algunos casos las impurezas tales como compuestos de azufre (orgánicos e inorgánicos), cloruros y ácidos nafténicos pueden promover la corrosión de las instalaciones de producción y refinación de crudos, bajo ciertas condiciones de servicio.

Introducción

Un análisis con respecto a la corrosividad del petróleo crudo debe contemplar factores tales como la historia del crudo (que hace a su composición química), la presencia de compuestos de azufre (tipo y distribución), la presencia de ácidos nafténicos, las condiciones operativas de los procesos involucrados, las características de los materiales de las plantas de procesamiento.

Composición química del crudo

Ésta contempla el origen de la materia orgánica (kerógeno) lo cual se manifiesta químicamente a través de la presencia de hetero-especies (compuestos de S, O₂, N₂) y de la relación C/H₂.

La evolución de dicho kerógeno (diagénesis) se analiza químicamente en la abundancia de ácidos orgánicos (generalmente estos ácidos son ácidos nafténicos), de donde resulta que por cada una de las distribuciones enunciadas en el punto anterior se debe considerar también que los crudos pueden ser nafténicos o no nafténicos.

Del grado de madurez del petróleo (catagénesis) resulta que éste presenta un decrecimiento de hetero-especies, disminución del peso molecular y más estabilidad térmica de los compuestos; lo que determina una distribución característica de las especies corrosivas del crudo teniendo en cuenta su peso molecular.

Compuestos de azufre

Todos los petróleos tienen compuestos de azufre, desde 0,03% en los crudos de Pennsylvania hasta 5,0% en los crudos mexicanos.

Los compuestos de azufre son uno de los determinantes de la corrosividad potencial del crudo. El crudo que contiene SH₂ se denomina "Crudo ácido", pero algunas tecnologías se refieren descuidadamente a crudo "High sulphur" como crudo ácido. En el crudo "High sulphur", el SH₂ puede ser bajo, pero el porcentaje de compuestos que contienen azufre es alto. El crudo ácido tiene mucho SH₂, el crudo agrio tiene muchos mercaptanes, por ejemplo, y es muy corrosivo.

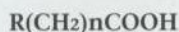
El azufre se puede encontrar como azufre elemental, sulfuro de hidrógeno y compuestos orgánicos (mercaptanes, tioéteres, disulfuros, tiofenos, etc.).

Los crudos presentan gran variación en la cantidad de S presente y en su distribución, la que está asociada al tipo de especie sulfurada presente. El factor más importante en la corrosividad es la capacidad de compuestos que contienen S para formar H₂S durante el calentamiento en los procesos de refinación.

Las desventajas de la presencia de azufre en el crudo son: problemas de corrosión, mal olor, baja calidad carburante en la nafta, su efecto contaminante en el medio ambiente.

Ácidos nafténicos

Los ácidos nafténicos son compuestos cuya fórmula general es:



Donde R corresponde a una ciclo-parafina, en general ciclo-pentanos o bien ciclo-hexanos. También existen compuestos con estructuras más complejas y con pesos moleculares más altos.

Algunos ejemplos de ácidos nafténicos son:

Nombre	Fórmula química	Temperatura de ebullición (°C)	PM (gr./mol)	Nro. de carbono
Ciclo-pentano Ácido Carboxílico		216	114	6
Ciclo-hexano Ácido Carboxílico		232	128	7
Ciclo-hexano Ácido Acético		242	142	8
Ciclo-hexano Ácido Propiónico		276	156	9
Ciclo-hexano Ácido Butírico		-	170	10

Del contenido total de ácidos en el petróleo crudo, aproximadamente un 50% corresponde a ácidos nafténicos.

Los crudos de base nafténica, por su naturaleza, contienen mayor proporción de esta clase de ácidos que los de base parafínica.

Potencial corrosivo por ácidos nafténicos

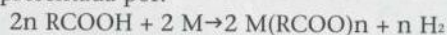
A pesar de que la corrosión por ácidos nafténicos ha estado presente en las refinerías por más de 85 años, la naturaleza de dicha corrosión y los factores controladores del fenómeno son todavía ambiguos. Esto puede deberse a las siguientes razones: la complicada relación entre los parámetros que afectan a la corrosión y, lo que parece ser la razón más predominante y con más dificultad para ser resuelta hasta el presente, la deficiencia en instalaciones experimentales para simular efectivamente las condiciones de altas temperaturas y altas velocidades que se presentan en las refinerías.

La corrosión por ácidos nafténicos es diferente a la corrosión por sulfídrico en lo que se refiere al ataque morfológico. La corrosión por azufre es generalmente conside-

rada una corrosión generalizada, con una pérdida de masa y un desgaste de la superficie del metal con formación de productos de corrosión. En cambio el ataque por ácidos nafténicos se caracteriza por ocurrir en forma localizada (*pitting/impingement*), particularmente en zonas con altas velocidades de flujo y en áreas donde se produce la condensación de vapores de ácidos.

Algunos ejemplos de zonas en donde se hace más prominente y agravante el fenómeno de corrosión por ácidos nafténicos son: líneas de transferencia, válvulas, baffles, intercambiadores de calor, tubos de horno, secciones de alimentación y reflujo de torres.

La reacción típica de corrosión por ácidos nafténicos es representada por:



Donde:

R → radical nafténico

M → metal activo

M(RCOO)_n → producto de corrosión

El porcentaje en peso de ácido nafténico, por sí mismo, no correlaciona directamente con los resultados de la corrosión; como se ha comentado más arriba, existe un gran número de parámetros que influyen en este proceso, cuya sinergia hace que se potencie el fenómeno en ciertas condiciones.

A continuación se citan los parámetros más relevantes:

1. Temperatura de proceso

Primariamente la corrosión ácida ocurre en los rangos de 220 a 400°C de las unidades de destilación de crudo; a temperaturas superiores a 400°C es menor, probablemente por la descomposición de las moléculas en moléculas de menor peso molecular y/o en CO₂ y por la formación de coque sobre la superficie metálica. Los equipos que están más expuestos a este tipo de ataque de corrosión son: calentadores, hornos, columnas de destilación de topping y vacío, intercambiadores, condensadores.

2. Especie y concentración de ácidos presentes

Se puede ver que la estructura química del ácido tiene una significativa influencia en la velocidad de corrosión. Se puede considerar que el proceso de corrosión es controlado por la adsorción del ácido en la superficie del metal. Esta adsorción se encuentra directamente relacionada con la estructura atómica de la molécula; cuanto más grandes son las moléculas más obstáculo sufren debido a las largas cadenas que las componen lo que hace que se restrinja la adsorción en la superficie del metal.

El análisis de la distribución del NAT en función de los cortes de la destilación T.B.P. muestra dónde se pueden concentrar dichos ácidos en las corrientes de refinería. Los ácidos nafténicos poseen temperaturas de ebullición a partir de los 200°C; ello hace que se encuentren concentrados en cortes de GOL, GOP de topping, residuo de topping y GOL, GOP de vacío.

3. Relación de la velocidad de corrosión con la presencia de azufre en el crudo

A bajas temperaturas ciertos compuestos de azufre pueden reducir la severidad de la corrosión debida a ácidos

nafténicos. En estos casos, la película de sulfuro que se forma puede ofrecer algún grado de protección a la corrosión ácida. Autores proponen que la inhibición es debida a la presencia de azufre presente en el crudo en forma de H₂S o en compuestos que formen H₂S ya que los productos de corrosión por H₂S son sulfatos de hierro los cuales son insolubles en crudo, mientras que la corrosión por ácidos nafténicos produce naftenatos de hierro que son solubles en el crudo y cortes de petróleo. A altas temperaturas la presencia de ácidos nafténicos incrementa la velocidad de corrosión por sulfhídrico. Se supone que el mecanismo es que la presencia de ácidos orgánicos rompe la película de sulfuro, promoviendo la formación de sulfhídrico sobre aleaciones que normalmente deberían resistir esta forma de ataque.

4. Tipo de materiales de construcción

Normalmente, los materiales utilizados en la construcción de las unidades de destilación de crudo son aceros al carbono y/o aceros aleados con especificaciones que contemplan el contenido de azufre, así como las condiciones operativas de procesamiento.

Los requerimientos de material que contemplan el contenido y ataque por ácidos nafténicos se refieren a alto contenido de cromo-níquel con agregado de molibdeno. Este tipo de materiales tiene la propiedad de formar una capa pasiva mucho más adherente que otras.

5. Velocidad de operación y tipo de flujo

Tanto el régimen del flujo como el grado de vaporización tienen un efecto significativo sobre la corrosión, ya sea debido a sulfhídrico o a ácidos nafténicos. En forma directa el contenido de ácido más alto se corresponde con mayor posibilidad de corrosión. Pero en algunos casos se han observado velocidades de corrosión muy altas a muy bajo contenido de ácidos nafténicos (NAT 0.3 mg KOH/g) y bajas concentraciones de azufre pero en condiciones de alta temperatura y velocidad.

Se cree que uno de los motivos por los que son desfavorables las altas velocidades es que existe una elevada probabilidad de que se rompa cualquier capa formada por productos de corrosión en la superficie del metal (en aceros al carbono, capa de sulfuros, en aceros inoxidables, capa de óxido de cromo, etc.), este fenómeno origina una exposición del material, lo que lo hace más propenso a un ataque por corrosión.

La corrosión por ácidos nafténicos siempre ocurre en fase líquida, pero se ha visto que el fenómeno es más severo en zonas de fase vapor-líquido, más precisamente en zonas en donde existe condensación de estos ácidos. Por lo tanto, los factores que más influyen son velocidad de flujo, flujo bifásico, zonas de turbulencia, cambios abruptos de dirección y/o sección, etc. Las formas de mitigación que existen para disminuir los efectos de la corrosión son:

- *Blending* de crudos.
- Uso de inhibidores.
- Selección de materiales de construcción.
- Tratamiento del crudo.

Conclusiones

Es necesario contar con información específica de cada crudo a procesar para asegurar la mejor respuesta de cualquiera de los tantos modelos de predicción de la corrosividad de petróleos que existen en el mercado.

Para ello es necesario efectuar estudios que contemplen:

- La identificación de aquellos rangos de temperatura considerados críticos en los cuales se concentran los compuestos de azufre o los ácidos nafténicos, para cada crudo en particular.
- El seguimiento sobre aquellas corrientes de planta consideradas críticas, determinando características de su naturaleza química (metales, azufre, NAT) y registro de las condiciones de procesamiento de manera de contar con un número tal de determinaciones que le asegure peso estadístico.
- El registro de las dosificaciones de productos químicos utilizados durante el procesamiento.
- La colocación de testigos de corrosión en puntos clave para detectar la corrosión nafténica.

Beneficios:

El conocimiento previo de la corrosividad potencial de un crudo da la posibilidad de tomar la mejor decisión con respecto a la operación de refinерías y las ventajas económicas de cómo se lo utiliza, lo que se llama en la industria "oportunidad crudes". Esto debido a que es posible reducir el precio sobre la base de las impurezas que contiene el crudo, posibilitando el diseño de canastas de crudos de bajo costo hasta donde las posibilidades de la tecnología utilizada lo permitan, sin un significativo costo de mantenimiento. ■

Bibliografía consultada

1. Saadedine Tebbal, *Evaluation and Assessment of Corrosivity Corrosivity of Crude Oils*, Part I to Part VI.
2. K. R. Lewis, M. L. Daane & R. Schelling, paper N° 377 by NACE International: "Processing Corrosive Crude Oils" -Shell Global Solutions-.
3. "Factors controlling naphthenic acid corrosion", paper N° 579.



ENSI

ISO 9001:2000

Operación y mantenimiento de plantas y yacimientos

Monitoreo de condición de equipos por diferentes técnicas

Tratamiento de aceites con PCB

Laboratorios Físico-Químico y de Metrología SAC INTI

EMPRESA NEUQUINA DE SERVICIOS DE INGENIERIA S.E.

Tel 54-299-449-4100 Fax 54-299-449-4199

ventas@ensi.com.ar - <http://www.ensi.com.ar>