

EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DEL TIEMPO Y LA TEMPERATURA EN LA  
VELOCIDAD DE CORROSIÓN SOBRE UN ACERO INOXIDABLE AISI-SAE 316L  
POR MÉTODO GRAVIMÉTRICO EN CONDICIONES DE HIDROCONVERSIÓN DE  
FRACCIONES PESADAS DEL PETRÓLEO

MARYI ESPINOSA NIETO  
AIDEE LIZBETH LEÓN ALMEIDA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA - SANTANDER

2017

EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DEL TIEMPO Y LA TEMPERATURA EN LA  
VELOCIDAD DE CORROSIÓN SOBRE UN ACERO INOXIDABLE AISI-SAE 316L  
POR MÉTODO GRAVIMÉTRICO EN CONDICIONES DE HIDROCONVERSIÓN DE  
FRACCIONES PESADAS DEL PETRÓLEO

MARYI ESPINOSA NIETO  
AIDEE LIZBETH LEÓN ALMEIDA

Trabajo de grado de investigación para optar al título de  
Ingeniero Metalúrgico

Director  
ADÁN YOVANI LEÓN BERMÚDEZ, M.sc.  
Ingeniero Químico

Codirector  
DIONISIO LAVERDE CATAÑO, Ph.D.  
Ingeniero Metalúrgico

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA - SANTANDER

2017

## **DEDICATORIA**

*A mi madre Marta Nieto por brindarme el apoyo, motivación y comprensión necesaria para lograr culminar con éxito mis estudios universitarios.*

*A mi padre José Reyes Espinosa por darme grandes consejos, fortalecer cada día mi carácter y por el sacrificio que hizo para que pudiera terminar mis estudios.*

*A mis hermanos Yessica Espinosa Nieto, Edinson Espinosa Nieto y Jhon Edward Gafaro Nieto por el gran apoyo incondicional que me brindaron, por su compañía en los momentos difíciles y por ser un ejemplo a seguir.*

*A mis amigos Teffa, Leidy, Erika, Felix y Darwin por compartir conmigo no solo su conocimiento durante la carrera universitaria sino también por enseñarme el verdadero valor de amistad.*

*A mi compañera Aidee por su apoyo incondicional durante la carrera, y en especial por enseñarme que con esfuerzo y dedicación todo es posible.*

*Finalmente a cada una de las personas con las que viví tantos momentos, porque de cada uno de ellos me llevo los mejores recuerdos y grandes enseñanzas. Infinitas gracias.*

**Maryi Espinosa Nieto**

## **DEDICATORIA**

*A Dios todo lo que ha sido de mí en este proceso de formación, pues gracias a su voluntad he tenido la oportunidad de crecer personal y profesionalmente.*

*A mi familia, quienes son el motor de mi vida, y me dan razones para esforzarme y salir adelante dando lo mejor de mí cada día. Sin mis padres y su ejemplo no me sentiría tan plena de mis logros, por ellos he aprendido a valorar y apreciar con amor lo que realmente llena al corazón.*

*Mis amigos Erika, Leidy, Teffa, Sara, Felix, Darwin, Carlos y Mauricio, quienes han estado junto a mí en este proceso y me han enseñado a disfrutar de las diferencias en las personas, a aceptar y valorar el sentido de compartir con tus seres queridos.*

*A mi compañera de proyecto y mejor amiga Maryi Espinosa, quien siempre estuvo a mi lado de manera incondicional, dándome inspiración y fortaleza en cada momento.*

*Y a mis seres queridos, que llenaron esta etapa de alegrías y momentos inolvidables.*

***Aídee Lizbeth León Almeida***

## **AGRADECIMIENTOS**

Los autores dan sus más sinceros agradecimientos por su contribución en el desarrollo de este proyecto a:

M.sc. Adán Yovani León Bermúdez, por su confianza y su apoyo continuo durante el desarrollo de la tesis. Agradecemos el tiempo dedicado, su colaboración y su guía.

Dr. Dionisio Laverde Cataño, por permitirnos hacer parte de este proyecto de investigación.

Dr. Darío Yesid Peña Ballesteros, por su vinculación en el proyecto, su constante apoyo y por permitirnos hacer parte del grupo de investigación en corrosión.

Dr. Hugo Armando Estupiñan Duran, por la colaboración prestada durante el desarrollo del proyecto.

Al grupo de Investigación en Corrosión (GIC). Por abrirnos sus puertas y facilitarnos todos los recursos necesarios para la investigación, y a M.sc. Javier Alberto Sanabria Cala y M.sc. Carlos Augusto Mejía Miranda por su atención y colaboración

Al técnico del laboratorio de la escuela de Ingeniería Metalúrgica Ambrosio carrillo por su desinteresada colaboración y asesorías para alcanzar los objetivos propuestos en este proyecto de grado.

Al parque Tecnológico Guatiguará. Por su gran colaboración y amable atención.

## CONTENIDO

1.	ANTECEDENTES .....	17
2.	OBJETIVOS .....	19
3.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....	20
3.1.	CARACTERIZACIÓN Y PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES.....	21
3.1.1	Acero inoxidable.....	21
3.1.2.	Preparación y caracterización de las fracciones pesadas del crudo.....	21
3.2.	CONDICIONES DE OPERACIÓN .....	22
3.2.1.	Determinación de la carga. ....	22
3.2.2.	Determinación de la temperatura y tiempo de exposición. ....	22
3.3.	DISEÑO DE EXPERIMENTOS .....	23
3.4.	DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN .....	24
3.4.1.	Pruebas de reactividad térmica en un reactor Batch.....	24
3.4.2.	Ensayos gravimétricos y caracterización de los productos de corrosión.....	25
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	26
4.1.	CARACTERIZACIÓN DEL ACERO.....	23
4.1.1.	Análisis metalográfico.....	26
4.1.2.	Espectrometría de emisión óptica.....	27
4.2.	CARACTERIZACIÓN DE LAS FRACCIONES PESADAS DEL CRUDO.....	24
4.3.	RESULTADOS ESTUDIOS PRELIMINARES .....	29
4.4.	CÁLCULO DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN.....	29
4.5.	ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN.....	32
4.6.	CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MORFOLÓGICA DE LA CAPA FORMADA SOBRE LOS CUPONES GRAVIMÉTRICOS.....	34
5.	CONCLUSIONES.....	38
6.	RECOMENDACIONES .....	39
7.	REFERENCIAS .....	40

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Métodos ASTM usados para la caracterización de las cargas de fracciones pesadas	22
Tabla 2. Variables de exposición para la selección de la carga	22
Tabla 3. Variables de exposición para determinar el intervalo de tiempo	22
Tabla 4. Factores para el diseño experimental	23
<b>Tabla 5.</b> Matriz de experimentos	23
Tabla 6. Condiciones isotérmicas	24
<b>Tabla 7.</b> Composición química del acero 316L	27
Tabla 8. Análisis SARA de las fracciones pesadas	27
Tabla 9. Caracterización fisicoquímica del aceite desasfaltado	28
Tabla 10. Composición de metales en el DAO, por medio de la técnica de análisis elemental Espectrometría de absorción atómica (AAS)	28
Tabla 11. Resultados de la variación de peso y las velocidades de corrosión del acero AISI SAE 316L inmerso en una fracción pesada de petróleo	30
Tabla 12. Análisis de Varianza (ANOVA) para la velocidad de corrosión	33

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de flujo de la metodología del proyecto .....	20
Figura 2. Diseño del cupón gravimétrico.....	21
Figura 3. Montaje experimental de los cupones gravimétricos en el reactor. ....	25
Figura 4. Micrografía óptica de la sección transversal de un acero AISI SAE 316L, tomada mediante microscopía óptica. (a) 100X (b) 500X(c) 1000X .....	26
Figura 5. Micrografía óptica de la sección longitudinal de un acero AISI SAE 316L Tomada mediante microscopía óptica, (a) 100X (b) 500X.....	26
Figura 6. Rango de temperaturas de craqueo térmico para la muestra M1 usando la técnica de termogravimetría a 15°C/min. ....	28
Figura 7. Velocidades de corrosión en función del tiempo a 360, 380 y 400 °C del acero inoxidable AISI SAE 316L.....	31
Figura 8. Velocidades de corrosión en función de la temperatura tiempos de 6, 12, 24 y 56h del acero inoxidable AISI SAE 316L .....	32
Figura 9. Diagrama de Pareto estandarizado para la velocidad de corrosión. A). Cupones sin productos de corrosión. B) Cupones con productos de corrosión. ....	33
Figura 10. Micrografía de las capas de los productos de corrosión formados sobre el acero AISI 316L A) 360 °C durante 12 horas. B) 380 °C durante 56 horas.....	35
Figura 11. Diagrama del porcentaje en peso de la composición vs elemento, para las diferentes probetas analizadas por medio de EDS.....	36
Figura 12. Espectroscopia Raman de los productos de corrosión formados sobre el metal al ser expuesto a una temperatura de 380°C y 56 horas de exposición. A) Microscopia del cupón analizado, B) Espectro Raman de la superficie del metal.....	37

## LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Condiciones típicas de los procesos de Hidroconversión y demás procesos de craqueo. .....	44
Anexo B. Reacciones de los compuestos de sulfuro en los procesos de fraccionamiento. ....	44
Anexo C. Mecanismo más representativo de corrosión, por disociación del H <sub>2</sub> S en la superficie metálica. ....	45
Anexo D. Tabla de valores del factor de conversión (k), para diferentes unidades y ecuación para calcular la velocidad de corrosión. ....	45
Anexo E. Parámetros para la interpretación de la velocidad de corrosión según la norma NACE RP 0775. ....	46
Anexo F. Principales mecanismos de daño en las unidades de hidropcesos de acuerdo a la norma API RP571 .....	47
Anexo G. Registro fotográfico de la capa de FeS depositada sobre los cupones gravimétricos, organizadas de izquierda a derecha A) 360 °C (12, 24 y 56h), B) 380 °C (12, 24 y 56h) y C) 400 °C (12, 24 y 56h), respectivamente. ....	48
Anexo H. Micrografías tomadas en un microscopio óptico Olympus GX71, de la capa de FeS depositada sobre los cupones gravimétricos a 200X, sometidos a 380 °C durante 12, 24 y 56 horas de exposición de izquierda a derecha respectivamente .....	48
Anexo I. Mecanismo de control, según la energía de activación .....	48
Anexo J. Ecuación para calcular la energía de activación .....	49
Anexo K. Calculo de la energía de activación. ....	49
Anexo L. Resultados de gravimetría, donde m1 corresponde a la masa del cupón con la película de sulfuros y m2 hace referencia al peso de las probetas posterior al decapado. ....	50

## RESUMEN

**TÍTULO:** EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DEL TIEMPO Y LA TEMPERATURA EN LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN SOBRE UN ACERO INOXIDABLE AISI-SAE 316L POR MÉTODO GRAVIMÉTRICO EN CONDICIONES DE HIDROCONVERSIÓN DE FRACCIONES PESADAS DEL PETRÓLEO\*

**AUTORES:** Espinosa Nieto, Maryi y León Almeida, Aidee Lizbeth\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Fracciones pesadas del petróleo, Desasfaltado, hidroconversión, velocidad de corrosión, sulfidación, Acero AISI SAE 316L

**DESCRIPCIÓN:** Con el fin de estudiar los fenómenos corrosivos que ocurren en la conversión de los subproductos pesados del crudo, se evaluó la velocidad de corrosión de un acero inoxidable AISI SAE 316L en un ambiente que simula las condiciones de los procesos de hidroconversión. Las investigaciones realizadas hasta el momento hacen especial referencia a mitigar la corrosión en las etapas primarias de refinación en donde se trabaja con presiones y temperaturas moderadas, y no en etapas posteriores donde el fraccionamiento de los residuos se somete a variables de operación más agresivas. Por la similitud en cuanto a composición química y características de los crudos pesados y sus subproductos agitación constante, definiendo como carga un aceite desasfaltado con él se utilizaron como base estudios previos enfocados al análisis de la corrosión por sulfidación, mecanismo de daño que más afecta tanto las torres de craqueo como sus líneas de transporte. Las pruebas se realizaron en un sistema isotérmico bajo fin de evitar el fenómeno de ensuciamiento. Además, se fijaron 3 niveles de temperatura 360, 380 y 400 °C y 4 tiempos de exposición 6, 12, 24 y 56 horas. Para la determinación de la velocidad de corrosión se utilizó la técnica de gravimetría. La morfología, composición química y distribución de los productos de corrosión se analizaron por medio SEM-EDS y espectroscopia Raman. Los resultados mostraron mayor pérdida de masa en función del tiempo para 6 y 12 horas donde la superficie del metal está directamente expuesta a los compuestos de azufre; para tiempos mayores la velocidad de corrosión tiende a disminuir por la formación de una capa de FeS que protege el material. Con respecto a la temperatura presenta una relación directamente proporcional con la velocidad de corrosión, pues las altas temperaturas promueven la reactividad y aceleran la difusión de los compuestos.

---

\*Proyecto de grado de investigación

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

Director: Ph.D. Dionisio Laverde Cataño. Codirector: M.sc. Adán Yovani León Bermúdez.

## ABSTRACT

**TITLE:** EVALUATION OF THE INFLUENCE OF TIME AND TEMPERATURE IN CORROSION RATE OF A STEEL AISI-SAE 316L THROUGH GRAVIMETRIC TECHNIQUE IN HYDROCONVERSION CONDITIONS OF HEAVY OIL FRACTIONS\*

**AUTHORS:** Espinosa Nieto, Maryi y León Almeida, Aidee Lizbeth \*\*

**KEYWORDS:** Heavy oil fractions, Desasphalting, hydroconversion, corrosion rate, sulphidation, AISI SAE 316L steel

**DESCRIPTION:** In order to study the corrosive phenomenon that occur in the conversion of the heavy oil fractions, the corrosion rate of a stainless steel AISI SAE 316L was assessed in an environment that simulates the conditions of hydroconversion processes. Research carried so far make special reference to mitigate corrosion at the initial stages of refining where the operation runs under moderate pressures and temperatures, and not in later stages where the residues fractioning conditions are more aggressive. Based on the similarity in the chemical composition and the characteristics of the heavy crude oils and their products, this project have focused on the analysis of the corrosion by sulphidation, main damage mechanism that affects both cracking towers and lines transfer distillation units. The tests were carried out in an isothermal system under constant agitation, defining as a load a desasphalted oil in order to avoid the fouling phenomenon. In addition, 3 temperature levels were set (360, 380 and 400 °C) and 4 exposure times (6, 12, 24 and 56 hours). The gravimetric technique was used to determine the corrosion rate. The morphology, chemical composition and distribution of the corrosion products were analyzed by SEM-EDS and Ramman spectroscopy. The results showed high loss in mass in times of 6 and 12 hours where the surface of the metal is directly exposed to the sulfur compounds, for longer exposure times, the corrosion rate decreases, by the formation of a FeS film, which protects the material. On the temperature, has a relationship directly proportional to the rate corrosion, high temperatures promote the reactivity and accelerate the diffusion of the compounds.

---

\*Degree research project.

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

Adviser: Ph.D. Dionisio Laverde Cataño. Coadviser: M.sc. Adán Yovani León Bermúdez.

## INTRODUCCIÓN

El petróleo es una de las materias primas de mayor valor en el mundo, no solo se considera como el principal recurso energético, sino que también tiene diversos subproductos de alto interés a nivel industrial. Es por eso que su demanda incrementa cada año, tanto que la producción actual de crudo no da abasto para tal cifra; esto se debe a que en total se estima que el 79 % de las reservas mundiales de crudos livianos se localizan en campos que están o han sido explotados [1]; por consiguiente las refinerías se han visto en la necesidad de extender el mercado de crudos no convencionales.

En la actualidad el total de las reservas mundiales, 30 % corresponden a crudo convencional y 70 % a no convencional, de este último 25 % son crudos pesados y 45 % crudos extra-pesados y bitumen. En Latinoamérica se encuentran las mayores reservas de crudos pesados del mundo, representando el 48 % de ellas (2 billones de barriles equivalentes de petróleo o BEP), siendo Colombia el país con la quinta mayor reserva de este crudo en la región, representando el 0,6 % (0,012 billones de BEP) [2]. Estos crudos son comercializados a menor precio con relación a los crudos convencionales debido a los riesgos presentes durante las etapas de extracción y transporte; como consecuencia de su alta viscosidad y densidad se requiere tratamientos térmicos y químicos adicionales para su efectivo fraccionamiento. Sin embargo por su alto potencial se han venido desarrollando métodos que no solo mejoren su refinación y conversión, sino que también sean rentables para la industria petrolera.

Durante la refinación del crudo pesado, el petróleo es fraccionado inicialmente en un proceso de destilación atmosférica, los residuos más pesados que no llegan a evaporarse son procesados en las unidades de destilación al vacío con el propósito de obtener un mayor rendimiento de productos ligeros, de esta operación se obtiene una mezcla no destilable llamada fondos de vacío, el cual contiene la mayor parte de impurezas del crudo, por lo que se considera un compuesto difícil de procesar.

Las tecnologías desarrolladas que permiten la transformación de este tipo residuos del petróleo a productos más ligeros y de mayor valor comercial incluyen procesos de upgrading que se basan en el rechazo de carbono y la adición de hidrógeno, en los que se consideran los procesos de hidroconversión [3,4].

En los procesos de hidroconversión los fondos de vacío reaccionan con ayuda de un catalizador en atmósfera de hidrógeno a temperaturas superiores de 350 °C y presiones moderadas, eliminando impurezas como azufre, metales pesados y nitrógeno que pueden dificultar los procesos posteriores de fraccionamiento. Durante el craqueo los compuestos de azufre presentes reaccionan con los hidrocarburos para formar ácido sulfhídrico, el mayor agente de daño corrosivo en las unidades de tratamiento [5-6].

Dadas las severas condiciones bajo las que operan los reactores, los aceros más utilizados en este tipo de proceso son los aceros ferríticos Cr-Mo, dada su excelente resistencia a la fluencia, a la corrosión y elevada tenacidad. Sin embargo, este acero es susceptible a la fragilización por hidrógeno y es necesario aplicar un recubrimiento de acero inoxidable austenítico [7].

Debido a que gran parte de la información disponible sobre reactividades, influencia de las condiciones de operación en las velocidades de corrosión, productos de corrosión, entre otros proviene de trabajos con cargas pesadas y no de sus subproductos, el presente trabajo de grado tiene como finalidad proporcionar nuevos conocimientos en el área de los procesos de conversión para fracciones pesadas, evaluando la corrosión de un acero inoxidable AISI-SAE 316L sometido a procesos de hidroconversión.

## 1. ANTECEDENTES

En las operaciones de refinación de crudos pesados caracterizados por poseer gran cantidad de elementos contaminantes como ácidos orgánicos, azufre, vanadio, entre otros, los riesgos de corrosión aumentan puesto que pueden reaccionar con el vapor de agua, aditivos o con el hidrógeno adicionado a los fondos de vacío en los procesos de hidrocracking e hidrotratamiento, el cual favorece la formación de agentes corrosivos como el ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ) [8]. Para el caso de estudio se descartará el efecto de los ácidos nafténicos los cuales se destruyen previamente a la obtención del fondo de vacío, en los procesos de cracking térmico y cracking catalítico [9].

De acuerdo a la similitud en cuanto a composición química y características de los fondos de vacío y crudos pesados, es posible tomar como referencia investigaciones previas que se enfocan en el análisis de la corrosión por compuestos de azufre. La corrosión a alta temperatura por efecto de compuestos de azufre se presenta en unidades de proceso con condiciones de trabajo por encima de los  $260\text{ }^\circ\text{C}$  [10], fenómeno que de igual forma se puede presentar en los hidroprosos por el rango de operación definido entre  $350$  y  $425\text{ }^\circ\text{C}$  (ver anexo 1); además dichos compuestos de azufre tales como pólisulfuros, mercaptanos, sulfuros alifáticos, disulfuros y tiofenos reaccionan con el metal transformándose en sulfuros metálicos, complejos orgánicos y  $H_2S$ , que cubren la superficie y promueven la formación de una película protectora ante otros agentes corrosivos [10,11]. La estabilidad térmica de los compuestos de azufre se mantiene en constante fluctuación y su reactividad depende de la capacidad de formación de  $H_2S$ , mas no del porcentaje de azufre total [5].

9

La inyección de hidrógeno en los hidroprosos aumenta considerablemente el porcentaje de  $H_2S$  en la atmósfera, lo que induce el rompimiento de la película protectora de sulfuro de hierro por la alta velocidad del líquido que causa la erosión-corrosión, dejando nuevamente expuesta la superficie metálica. Podría decirse que este fenómeno puede presentarse como un ciclo constante de formación y desprendimiento de capa protectora, lo cual se refleja en la pérdida de material [12].

Esta degradación por sulfidación se da con mayor severidad que una oxidación típica, puesto que las capas formadas son más irregulares y contienen sulfuros metálicos con menor punto de fusión en comparación con otros óxidos [13]. La estabilidad de la película pseudopasiva dependerá significativamente del flujo, pues el espesor de la película disminuye a medida que aumenta la turbulencia. Esta pérdida de peso se refleja en la tendencia parabólica decreciente debido a la difusión controlada de azufre a través de la capa de sulfuros [14].

En la sulfidación a altas temperaturas, alrededor de los 400 °C y superior, además de formarse una película de sulfuro de hierro en la superficie, el azufre puede difundirse dentro del metal especialmente hacia los límites de grano y reaccionar para formar sulfuros internos. La presencia de azufre en el interior del metal puede interferir con los carburos precipitados en la microestructura, debido a que estos desaparecen donde se forman los sulfuros internos y el carbono liberado se difunde profundamente en el metal. Este proceso de descomposición de carburo se acelera si hay H<sub>2</sub> presente en el medio [15].

Los compuestos de azufre presentan diferentes afinidades químicas con el Fe, factor que define la formación de la película protectora. Para el caso de los mercaptanos (R-SH) al igual que los sulfuros promueven la formación de la capa sobre el acero. Sin embargo en compuestos como el tiofeno (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S) no ocurre interacción que favorezca la deposición de compuestos sobre el metal [16].

La formación de compuestos de Fe<sub>x</sub>S<sub>y</sub> puede estar influenciada por factores tales como la presión parcial de H<sub>2</sub>S, el pH, y la temperatura. A temperatura ambiente y con un pH de 4 se forma principalmente mackinawita en todas las concentraciones de H<sub>2</sub>S. Sin embargo, cuando el pH es 7, la formación de pirrotita se ve favorecida por las concentraciones más altas de H<sub>2</sub>S [17].

## 2. OBJETIVOS

### OBJETIVO GENERAL

Evaluar la influencia del tiempo y la temperatura en la velocidad de corrosión sobre un acero inoxidable AISI-SAE 316L por método gravimétrico en condiciones de hidroconversión de fracciones pesadas del petróleo.

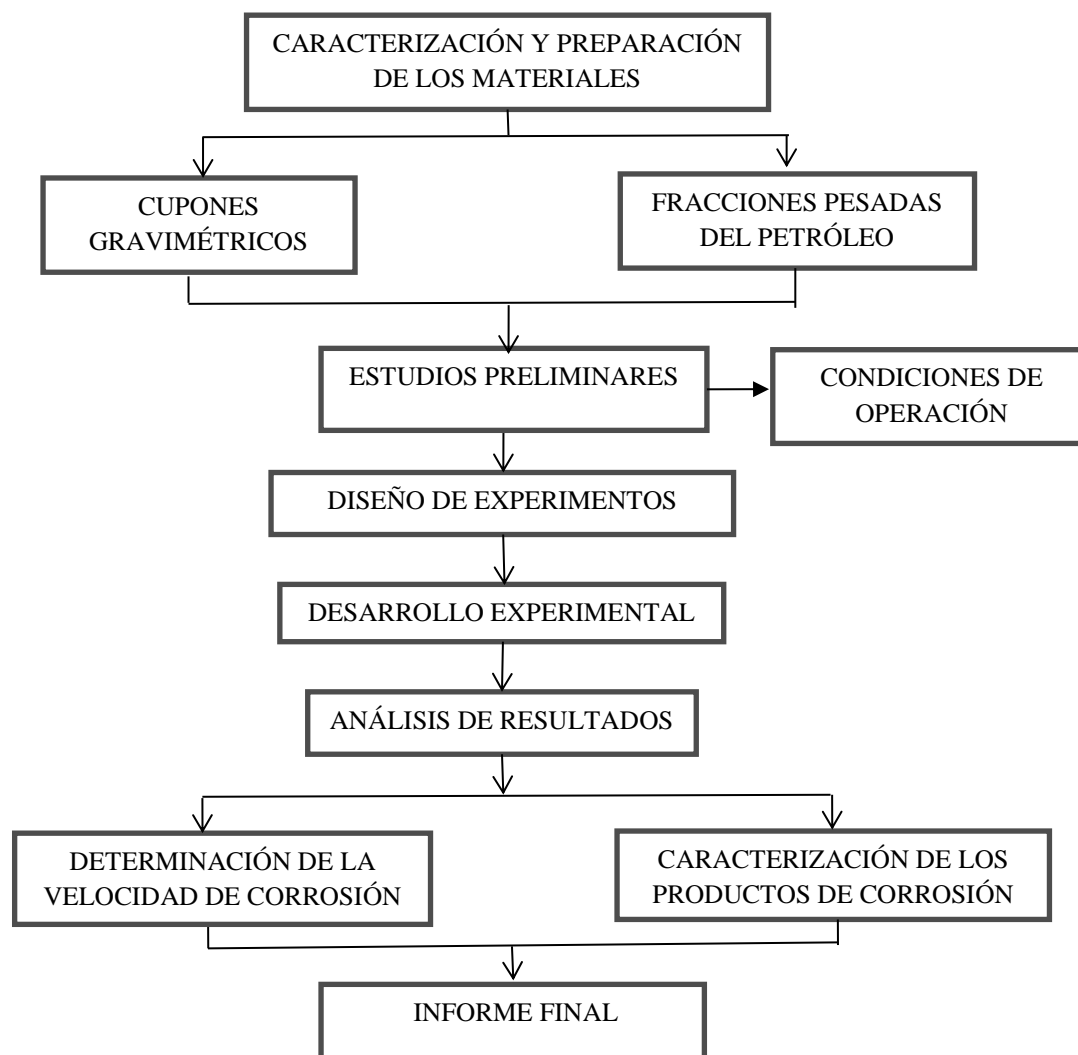
### OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Determinar la velocidad de corrosión de un acero AISI SAE 316L expuesto a una atmosfera de hidrogeno a temperaturas y presiones altas mediante la técnica gravimétrica.
- Analizar la morfología y composición química de los productos de corrosión formados sobre un acero AISI SAE 316L en procesos de hidroconversión, mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) combinada con Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) y espectroscopia Raman (LRS).

### 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A continuación se muestran las diferentes etapas metodológicas mediante las cuales se llevó a cabo la investigación propuesta.

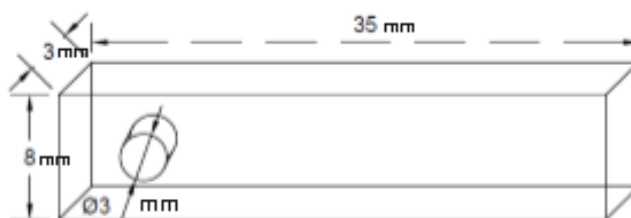
**Figura 1.** Diagrama de flujo de la metodología del proyecto



### 3.1. CARACTERIZACIÓN Y PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES

**3.1.1 Acero inoxidable.** Para el desarrollo de las pruebas se utilizaron cupones gravimétricos maquinados a partir de un acero AISI SAE 316L, con un área superficial de  $750 \text{ mm}^2$  y con las siguientes dimensiones: 35 mm de largo, 8 mm de ancho, 3 mm de espesor y una perforación de 3mm de diámetro como se puede observar en la figura 2.

**Figura 2.** Diseño del cupón gravimétrico



Inicialmente se realizó una caracterización química de los cupones mediante técnica de espectrometría de emisión óptica. Se llevó a cabo la caracterización metalografía del acero, para ello se realizó un corte transversal y longitudinal del cupón, posteriormente se procedió a homogenizar la superficie desbastando las caras de la probeta con papel de carburo de silicio No. 120 a 1500, y pasándolas por los paños con alúmina de  $3 \mu\text{m}$  y  $0,05 \mu\text{m}$  de acuerdo a la norma ASTM E3-01. Por último se realizó un ataque químico a la muestra, según la norma ASTM E407-07; se observaron las fases presentes en la microestructura del metal por medio de un microscopio óptico Olympus GX71. La preparación de los cupones gravimétricos, se realizó como lo indica la norma ASTM G1, con el fin de garantizar un adecuado acabado superficial antes de estar en contacto con la fracción pesada del crudo.

**3.1.2 Preparación y caracterización de las fracciones pesadas del crudo.** En esta investigación se seleccionaron 4 tipos de muestras con diferentes características provenientes de la refinación de crudos colombianos, de las cuales dos son fondos de vacío y dos son aceites desasfaltados. En la Tabla 1, se muestran los métodos ASTM usados para la caracterización.

**Tabla 1.** Métodos ASTM usados para la caracterización de las cargas de fracciones pesadas

<i>Propiedades fisicoquímicas</i>	<i>Método</i>
<i>Análisis SARA, (%w)</i>	ASTMD-2007
<i>Gravedad, API°</i>	ASTMD-1250
<i>Carbón conradson, CCR (%wt)</i>	ASTMD-4530

## 3.2 CONDICIONES DE OPERACIÓN

**3.2.1 Determinación de la carga.** Para seleccionar la carga se realizaron 8 pruebas de reactividad a 4 muestras, dos fondos de vacío (FV1 y FV2) y dos cargas pesadas a las cuales se les retiraron los asfáltenos (M1 y M2). Las variables de exposición se muestran en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Variables de exposición para la selección de la carga

<i>FACTORES</i>	<i>NIVELES</i>
<i>Carga</i>	FV1, FV2, M1, M2
<i>Tiempo [h]</i>	4 , 6
<i>Temperatura [°C]</i>	T

**3.2.2 Determinación de la temperatura y tiempo de exposición.** Después de seleccionar la carga (C) esta fue sometida a condiciones de hidroconversión a diferentes tiempos de exposición y a temperatura constante. El intervalo se estableció tomando en cuenta los tiempos donde se presentó la tendencia más relevante en la velocidad de corrosión y los productos formados.

**Tabla 3.** Variables de exposición para determinar el intervalo de tiempo

<i>FACTORES</i>	<i>NIVELES</i>
<i>Carga</i>	C
<i>Tiempo [h]</i>	4, 6,12, 24, 56, 98
<i>Temperatura [°C]</i>	T

Los rangos de temperatura se definieron mediante la recopilación bibliográfica. Teniendo en cuenta las condiciones de operación típicas en los procesos de hidroconversión para fracciones pesadas del petróleo (ver anexo 1).

### 3.3 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Con el fin de definir las tendencias en función de los factores se optó por un diseño factorial de 4X3.

De acuerdo a la literatura se tomó para el estudio las dos variables de mayor influencia en los procesos de hidroconversión, temperatura y tiempo. Para la temperatura (X) se definen tres niveles, uno alto (+), uno bajo (-) y un punto central (c); y en el caso del tiempo (Y) se amplía el rango y se establecen 4 puntos de estudio.

**Tabla 4.** Factores para el diseño experimental.

<i>FACTORES</i>	
<i>X</i>	Temperatura [°C]
<i>Y</i>	Tiempo [h]

Teniendo como objetivo estudiar el efecto de dos factores X (temperatura) y Y (tiempo), se definieron 3 y 4 niveles respectivamente para cada variable, por ello se decidió implementar un diseño de 4x3 con duplicado 2(4x3), que permitió obtener información relevante sobre cada uno de los factores. La matriz de experimentos se muestra en la Tabla 3 con las posibles combinaciones, se definen un total de 12 pruebas con una réplica.

**Tabla 5.** Matriz de experimentos

<i>NIVELES DEL FACTOR Y</i>	<i>NIVELES DEL FACTOR X</i>		
	<i>360</i>	<i>380</i>	<i>400</i>
<i>6</i>	(360,6)	(380,6)	(400,6)
<i>12</i>	(360,12)	(380,12)	(400,12)
<i>24</i>	(360,24)	(380,24)	(400,24)
<i>56</i>	(360,56)	(380,56)	(400,56)

### 3.4 DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

**3.4.1 Pruebas de reactividad térmica en un reactor Batch.** Procedimiento con el que se llevó a cabo el proceso de hidroconversión para diferentes condiciones de temperatura y tiempo es una autoclave tipo Bach;

- Preparación de las muestras: se realizó el pesaje y el registro correspondiente de la carga para cada prueba, se adicionó a los reactores catalizador a una razón de 150 ppm. El montaje de los cupones gravimétricos se realizó colocándolos sobre una base para asegurar una correcta inmersión en la fracción pesada del crudo, como se observa en la Figura 3. Los cupones se introdujeron dentro del reactor previamente preparado y pesado.
- Fase de reactividad: Se presurizó con hidrógeno a 600 psi, para someterlo posteriormente a condiciones isotérmicas durante periodos definidos, como se muestra en la Tabla 6. Al finalizar el reactor se enfrió rápidamente hasta temperatura ambiente.

**Tabla 6.** Condiciones isotérmicas

<i>Temperatura</i> [°C]	<i>Presión inicial</i> [psi]	<i>Presión final</i> [psi]
360	600	1391,21
380	600	1435,16
400	600	1479,12

- Desmonte y limpieza del reactor: Se extrajeron los gases del reactor, seguidamente se registra el peso final de la muestra.
- Limpieza de los cupones: Se efectuó la limpieza de acuerdo a la norma ASTM G31-72 con el fin de remover el crudo adherido a la superficie; además se realizó un decapado químico con una mezcla de 125 ml de HNO<sub>3</sub> Y 15 ml de HF a 70 °C, con el fin de retirar los productos de corrosión adheridos a la superficie del metal, se registró el peso final de los cupones y de los productos de crudo.

- Separación de productos: Se retiraron los productos obtenidos y contenidos en el reactor por dilución con tolueno, y posteriormente filtrar la mezcla al vacío, con el fin de separar la fracción sólida (coque) de los destilados solubles en tolueno. Finalmente los destilados fueron purificados por rotoevaporación con el propósito de obtenerlos libres de trazas de solvente.

**Figura 3.** Montaje experimental de los cupones gravimétricos en el reactor.



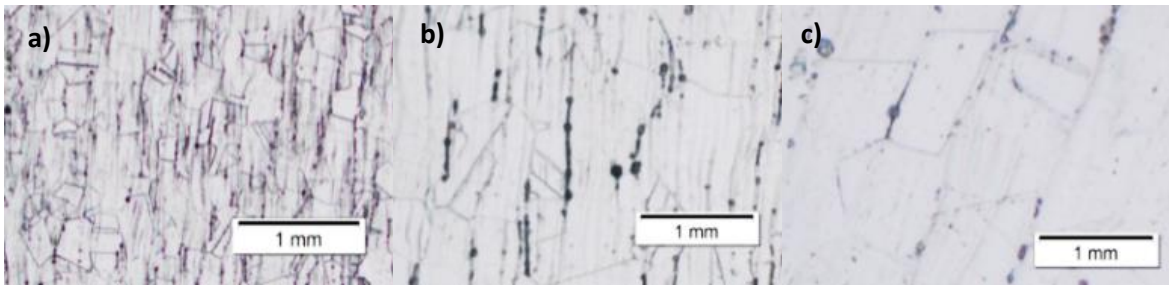
**3.4.2 Ensayos gravimétricos y caracterización de los productos de corrosión.** Se realizó el cálculo de la velocidad de corrosión por método gravimétrico de acuerdo a la norma ASTM G31-72. La caracterización de la superficie del acero se hizo mediante espectroscopia Raman (LRS) y microscopia electrónica de barrido (SEM) complementada con EDS.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

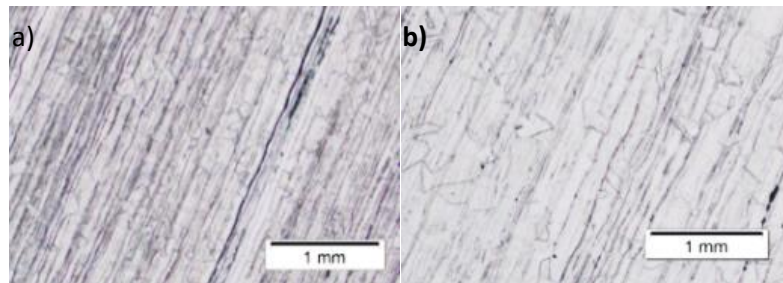
### 4.1 CARACTERIZACIÓN DEL ACERO

**4.1.1 Análisis metalográfico.** Las micrografías de las Figuras 4 y 5 corresponden a la sección transversal y longitudinal de una muestra de acero AISI 316L a diferentes aumentos. El ataque electrolítico de la probeta se realizó de acuerdo a la norma ASTM E407-07, usando como reactivo una solución de 10g de  $H_2C_2O_4$  y 100 ml  $H_2O$  por 1 minuto.

**Figura 4.** Micrografía óptica de la sección transversal de un acero AISI SAE 316L, tomada mediante microscopía óptica. (a) 100X (b) 500X (c) 1000X



**Figura 5.** Micrografía óptica de la sección longitudinal de un acero AISI SAE 316L Tomada mediante microscopía óptica, (a) 100X (b) 500X



En la Figura 4 se aprecia claramente una estructura austenítica; se observan granos equiaxiales de austenita de diferentes tamaños, así como también maclas de recocido características de este tipo de acero y de los granos de forma poligonal, además de precipitados en los bordes de grano, que corresponden a carburos de cromo.

En la Figura 5 se observa una microestructura elongada, en donde los granos de austenita y los carburos de cromo precipitados se encuentran orientados en la dirección de laminación.

**4.1.2 Espectrometría de emisión óptica.** La composición química del acero se encuentra en la Tabla 7, la cual permite verificar que los cupones gravimétricos del estudio corresponden al acero AISI 316L, de acuerdo a las especificaciones de la norma ASTM A240.

**Tabla 7.** Composición química del acero 316L.

<i>Composición química</i>									
	<i>%C</i>	<i>%Si</i>	<i>%Mn</i>	<i>%P</i>	<i>%S</i>	<i>%Ni</i>	<i>%Cr</i>	<i>%Mo</i>	<i>%N</i>
<i>Estándar</i>	≤ 0.07	≤ 0.75	≤ 2.00	≤ 0.045	≤ 0.03	10-14	16-18	2-3	≤ 0.1
<i>316L</i>	0.020	0.506	0.852	<0.015	0.003	10.11	16.43	1.896	0.221

## 4.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS FRACCIONES PESADAS DEL CRUDO.

En la Tabla 8 se reporta el análisis SARA de las muestras utilizadas en los estudios preliminares para definir la carga. Por medio de este método se puede establecer la calidad del crudo.

**Tabla 8.** Análisis SARA de las fracciones pesadas.

<i>Propiedad fisicoquímica</i>	<i>FV1</i>	<i>FV2</i>	<i>M1</i>	<i>M2</i>
<i>Saturados %P</i>	13	12	17	12
<i>Aromáticos %P</i>	43	46	55	49
<i>Resinas %P</i>	20	37	27	39
<i>Asfáltenos %P</i>	26	5	-	-

En las Tablas 9 y 10 se registra la caracterización química del aceite desasfaltado seleccionado de acuerdo a su baja formación de coque, y a la presencia en menor proporción de resinas en su composición; aceite obtenido del proceso de desasfaltado de la muestra FV1.

**Tabla 9.** Caracterización fisicoquímica del aceite desasfaltado

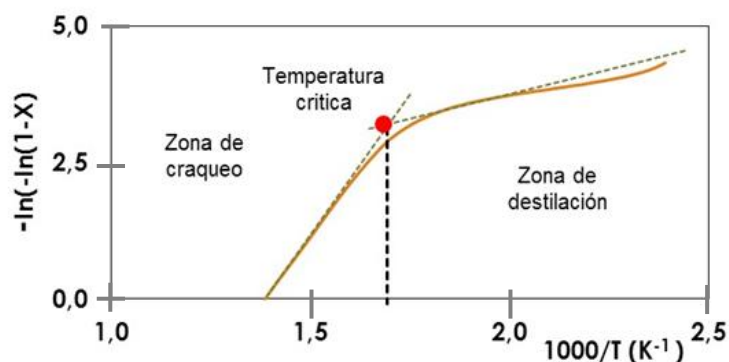
<b>Propiedad fisicoquímica</b>	<b>M1</b>
<b>API</b>	11
<b>Azufre (%w)</b>	2,4
<b>Residuo carbón micro RCC (%w)</b>	1,06
<b>Densidad a 15.0°C (g/cc)</b>	0,992
<b>Curva destilación</b>	
<b>T<sub>10</sub></b>	531
<b>T<sub>30</sub></b>	578
<b>T<sub>50</sub></b>	636

**Tabla 10.** Composición de metales en el DAO, por medio de la técnica de análisis elemental Espectrometría de absorción atómica (AAS)

Vanadio (ppm)	Níquel (ppm)	Sodio (ppm)	Hierro (ppm)	Cobre (ppm)	Aluminio (ppm)	Arsénico (ppm)	Magnesio (ppm)	Calcio (ppm)
248,23	46,23	21,04	2,34	0,02	1,22	0,03	0,15	2,87

En la Figura 6 se observan las zonas de destilación y de craqueo obtenidas a partir del estudio de reactividad térmica por descomposición a una velocidad de calentamiento de 15 °C/min para las muestra M1. Considerando estudios realizados con la misma carga se encontró que la temperatura crítica es de 360°C [18]

**Figura 6.** Rango de temperaturas de craqueo térmico para la muestra M1 usando la técnica de termogravimetría a 15°C/min.



Basados en los resultados obtenidos se decidió estudiar los valores 360, 380, y 400 °C como bases para el análisis de esta investigación; intervalo de estudio que se encuentra en el rango de los procesos de hidroconversión.

#### **4.3 RESULTADOS ESTUDIOS PRELIMINARES**

El aceite desasfaltado M1 se escogió como carga de operación para facilitar el análisis del efecto del azufre en la atmósfera de H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S a alta presión y temperatura. Con base a los resultados de los ensayos preliminares que se desarrollaron con el fin de evitar el fenómeno de ensuciamiento, el cual influye en la sulfidación al inhibir el ataque corrosivo de los sulfuros por los depósitos de coque que se adhieren a la superficie del acero.

La formación de coque se ve favorecida por la presencia de las moléculas más pesadas presentes en los asfáltenos y las resinas, es por ello, que la selección se hizo de acuerdo a los porcentajes de formación coque en las pruebas iniciales de reactividad, y se constató de acuerdo al análisis SARA enunciado en la tabla 7. [19][20]

Además en los procesos de hidroconversión el fondo de vacío que es dirigido a las unidades, se somete previamente a un proceso de desasfaltado para aumentar el rendimiento y disminuir la proporción de contaminantes, que provocan envenenamiento en las líneas de operación; es por ello, que para enfocar el estudio a condiciones reales de refinación de fracciones pesadas del petróleo se analizará el efecto corrosivo del DAO.

#### **4.4 CÁLCULO DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN**

En la Tabla 10, se muestra la relación de las pérdidas de masa con la velocidad de corrosión a los diferentes tiempos y temperaturas estudiadas. Se observa un aumento en la pérdida de masa para temperaturas y tiempos de exposición más largos.

A medida que aumenta la temperatura, el transporte de masa por difusión es mayor, por lo que los compuestos de azufre combinados con hidrogeno reaccionan con mayor facilidad con el hierro; incrementando la relación de pérdida de material formando una película protectora sobre

la superficie del metal. Esta formación de la capa es continua por lo que sigue habiendo pérdida del material a medida que aumenta el tiempo de exposición.

**Tabla 11.** Resultados de la variación de peso y las velocidades de corrosión del acero AISI SAE 316L inmerso en una fracción pesada de petróleo.

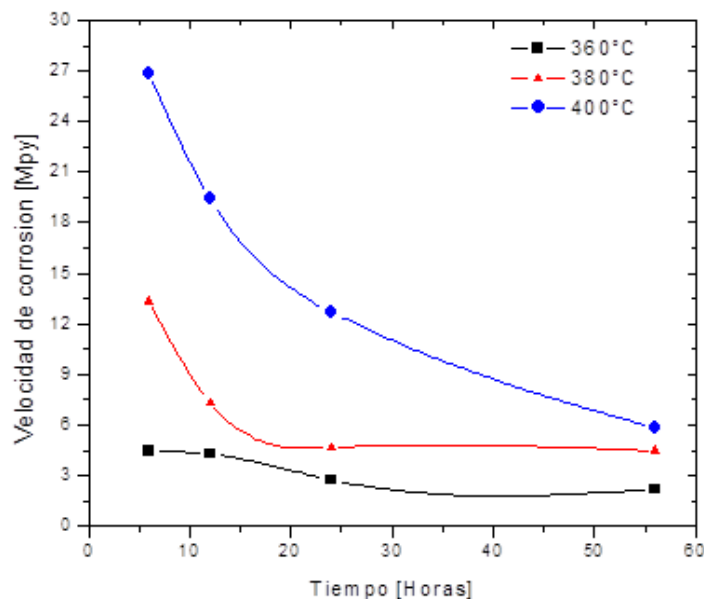
<b>TIEMPO</b> [h]	<b>TEMPERATURA [°C]</b>					
	<b>360</b>		<b>380</b>		<b>400</b>	
	$\Delta W[g]$	$V[mpy]$	$\Delta W[g]$	$V[Mpy]$	$\Delta W[g]$	$V[Mpy]$
<b>6</b>	0,00049	4,45852	0,00136	12,37467	0,00295	26,84211
<b>12</b>	0,00094	4,27654	0,00139	6,32382	0,00427	19,42641
<b>24</b>	0,00120	2,72971	0,00162	3,68510	0,00558	12,69313
<b>56</b>	0,00226	2,20326	0,00357	3,48038	0,00598	5,82987

En la Figura 7 se representa el efecto del tiempo sobre la velocidad de corrosión. Para las tres temperaturas de estudio la cinética de la reacción sigue una ley de velocidad parabólica decreciente.

Para la temperaturas de 380 y 400 °C la degradación es más severa, el comportamiento de las curvas que tiende a ser constante con respecto a la horizontal es producto de la formación de una capa compacta y continua de FeS que se estabiliza progresivamente con el avance del tiempo, otorgándole al acero una película protectora que limita el contacto directo de los agentes con el metal, resultando en una disminución en la velocidad de corrosión.

En cambio para la temperatura de 360°C la degradación es casi constante, teniendo una disminución paulatina en el lapso de 12 a 24 horas; esto se da debido a que las condiciones no son tan severas para provocar un ataque considerable sobre el acero descubierto, pues por encima de las 56 horas aún no se presenta una formación homogénea de la película protectora. Se observa para todos los casos que la máxima velocidad de corrosión se presenta a las 6 horas, en donde el acero se encuentra totalmente expuesto.

**Figura 7.** Velocidades de corrosión en función del tiempo a 360, 380 y 400 °C del acero inoxidable AISI SAE 316L



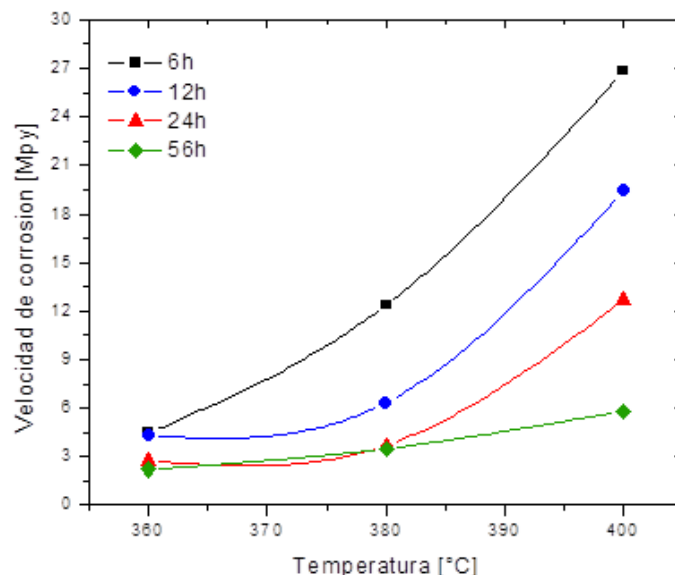
En la Figura 8 se muestra la influencia que tiene la temperatura en la velocidad de corrosión. En todos los tiempos la mayor velocidad de corrosión se presenta a los 400°C, en donde las condiciones de la atmósfera son más agresivas. La alta temperatura aumenta la cinética de la reacción favoreciendo la difusión de los iones.

Para los tiempos de 24 y 56 horas, en el intervalo de 360 a 380°C la velocidad de corrosión toma los mismos valores en las dos curvas, este comportamiento nos hace inferir que a partir de las 24 horas la película protectora se estabiliza, y a pesar de aumentar el tiempo de exposición la velocidad de corrosión se mantiene. Para el tiempo de 56 horas de exposición se observa una tendencia diferente, la velocidad de corrosión no presenta un aumento significativo, debido a la estabilidad de la capa protectora.

Teniendo en cuenta la influencia que tiene la temperatura sobre la velocidad de corrosión, se realizaron los cálculos de la energía de activación con el fin de determinar el mecanismo de control en el sistema. Los cálculos se hicieron empleando la ecuación de Arrhenius. En el anexo 11 se muestra las curvas y los datos con los que se determinó la energía de activación.

Para todos los tiempos se obtuvieron valores de energía de activación mayores a los 20 Kcal/mol, correspondiente a un mecanismo de control por reacción química. Considerando las altas temperaturas con las que se trabaja en los procesos de hidroconversión, no se debe hablar de un mecanismo de control únicamente, ya que a estas temperaturas se pueden presentar diferentes fenómenos que suceden al mismo tiempo. Además, cuando se presentan comportamientos parabólicos de velocidad de corrosión es mejor asociarlos a mecanismos de difusión.

**Figura 8.** Velocidades de corrosión en función de la temperatura tiempos de 6, 12, 24 y 56h del acero inoxidable AISI SAE 316L



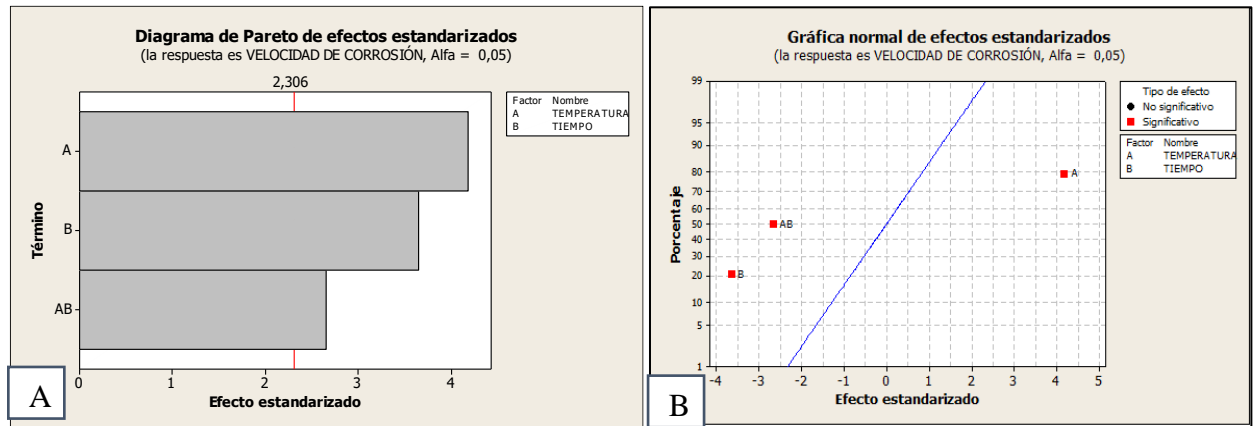
#### 4.5 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

Por medio de Statgraphics se evaluó la interacción estadística de las variables con el fin de establecer una correlación con los datos de temperatura y tiempo de exposición sobre la velocidad de corrosión.

Con el propósito de visualizar los resultados del análisis ANOVA, en la figura 9A se presenta la gráfica de Pareto donde se muestra que el efecto más significativo es la temperatura, seguido de la condición de tiempo, mientras que en la figura 9B representa la gráfica normal de efectos

estandarizados . Los efectos más representativos son los que sobrepasan la línea roja vertical mostrada en el diagrama, cualquier barra que se extienda más allá de esta línea corresponde a efectos que son estadísticamente significativos con un 95% de nivel de confianza.

**Figura 9.** Diagrama de Pareto estandarizado para la velocidad de corrosión. A). Cupones sin productos de corrosión. B) Cupones con productos de corrosión.



Los resultados obtenidos por el diagrama de Pareto se corroboran con el análisis de varianza ANOVA, puesto que el valor-P es menor que 0,05, existe una relación estadísticamente significativa entre las variables con un nivel de confianza del 95,0%.

El estadístico R-Cuadrada indica que la correlación ajustada explica 96,2196% de la variabilidad en la velocidad de corrosión. El estadístico R-Cuadrada ajustada, que es más apropiada para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 93,0692%.

**Tabla 12.** Análisis de Varianza (ANOVA) para la velocidad de corrosión.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: TEMPERATURA	326,701	1	326,701	79,12	0,0001
B: TIEMPO	154,089	1	154,089	37,32	0,0009
A*A	29,7741	1	29,7741	7,21	0,0363
B*B	38,0805	1	38,0805	9,22	0,0229
A*B	81,907	1	81,907	19,84	0,0043
Modelo	630,552	5			

R-cuadrada = 96,2196 por ciento  
R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 93,0692 por ciento  
Error estándar del est. = 2,032  
Error absoluto medio = 1,24086  
Estadístico Durbin-Watson = 2,06831 (P=0,1427)  
Autocorrelación de residuos en retraso 1 = -0,0691556

Por medio del P valor citado en la tabla 12 para cada una de las variables definidas en la ecuación de la correlación se puede establecer que todas presentan significancia sobre la tendencia, pues toman valores por debajo de 0,05. En el caso de la temperatura el valor  $-P=0,0001$ , al presentar mayor diferencia con respecto al número que me define si el factor es significativo (0,05) se confirma con mayor confiabilidad el efecto de la variable sobre la correlación de los valores obtenidos de velocidad de corrosión para las 12 pruebas realizadas.

La tendencia se ajusta a un modelo de regresión lineal múltiple para describir la relación entre la velocidad de corrosión y 5 variables independientes, factores de la temperatura y el tiempo.

La ecuación de la correlación ajustada es:

$$\begin{aligned} \text{Velocidad de Corrosión} = & 1023,34 - 5,82621T + 2,47007t \\ & + 0,00835363T^2 + 0,00765815t^2 - 0,00828661Tt \end{aligned}$$

e acuerdo a los coeficientes de los factores en la expresión se comprueba que la temperatura tiene un mayor efecto sobre la velocidad de corrosión en comparación del tiempo al presentar un valor de 5,8262.

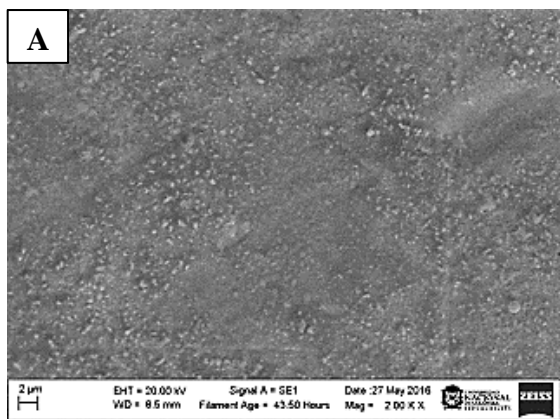
#### **4.6 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MORFOLÓGICA DE LA CAPA FORMADA SOBRE LOS CUPONES GRAVIMÉTRICOS**

Para la caracterización de la película protectora se realizó el análisis de microscopía electrónica de barrido, con el fin de comparar la textura de las capas en donde se evidenciaron mayores cambios en la morfología y composición de los productos depositados sobre el acero, se seleccionó la probeta expuesta a 360 °C y 6 horas en donde la superficie no mostraba una película continua y de color claro.

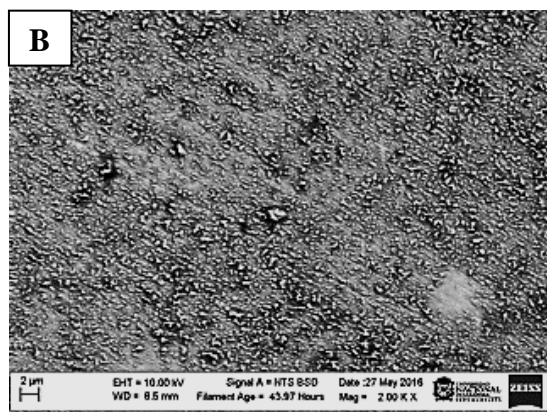
En el caso de la muestra de 400°C, las altas temperaturas de operación favorecieron el fenómeno de ensuciamiento sobre los cupones como se observa en el anexo 7; por lo que se escogió la muestra expuesta a 380°C durante 56 horas, siendo las condiciones más severas en las que se presentó una película oscura y uniforme.

En la Figura 10.A, no se observa una capa homogénea, la cual permite la reactividad continua del DAO con la superficie del acero, lo que favorece el deterioro del material, fenómeno que se confirma con los resultados gravimétricos en donde se presenta mayor pérdida de masa y las velocidades de corrosión más altas. En cambio las muestras de acero tratadas a 380 °C y mayores tiempos de exposición, se observa una capa más regular y uniforme, que actúa como barrera protectora e inhibe la reacción directa del derivado del crudo con el metal. Los productos de corrosión de la película presentan una morfología acicular como se observa en la figura 10B.

**Figura 10.** Micrografía de las capas de los productos de corrosión formados sobre el acero AISI 316L A) 360 °C durante 12 horas. B) 380 °C durante 56 horas.



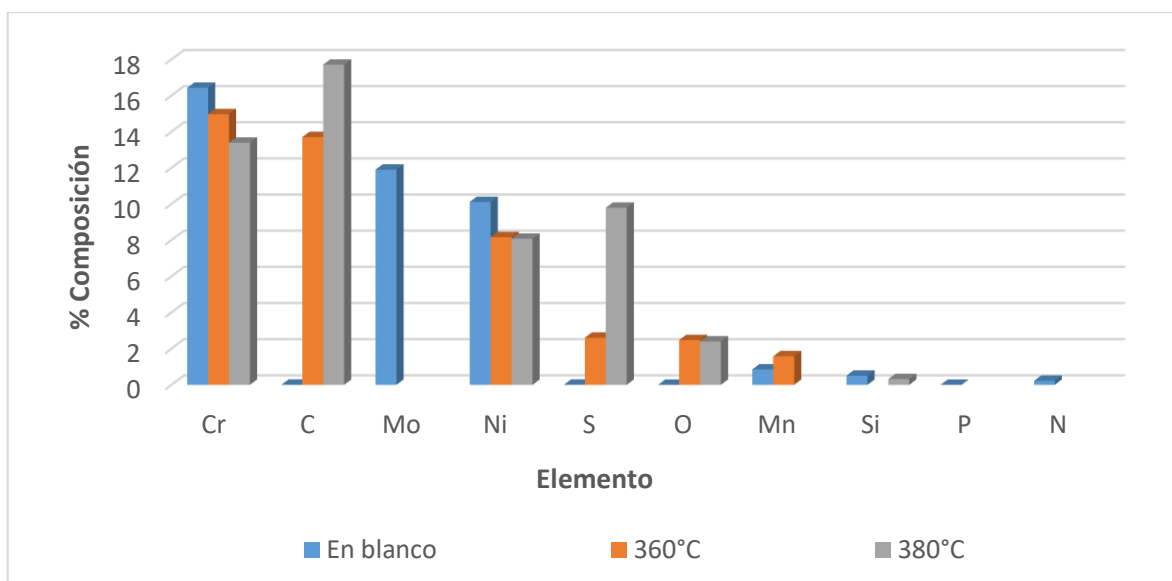
Element	Weight%	Atomic%
C K	13.70	40.12
O K	2.47	5.42
S K	2.60	2.85
Cr K	14.97	10.13
Mn K	1.58	1.01
Fe K	56.52	35.58
Ni K	8.16	4.89
<b>Totals</b>	<b>100.00</b>	



Element	Weight%	Atomic%
C K	17.71	46.06
O K	2.40	4.68
Si K	0.32	0.36
S K	9.79	9.54
Cr K	13.39	8.04
Fe K	48.32	27.03
Ni K	8.07	4.29
<b>Totals</b>	<b>100.00</b>	

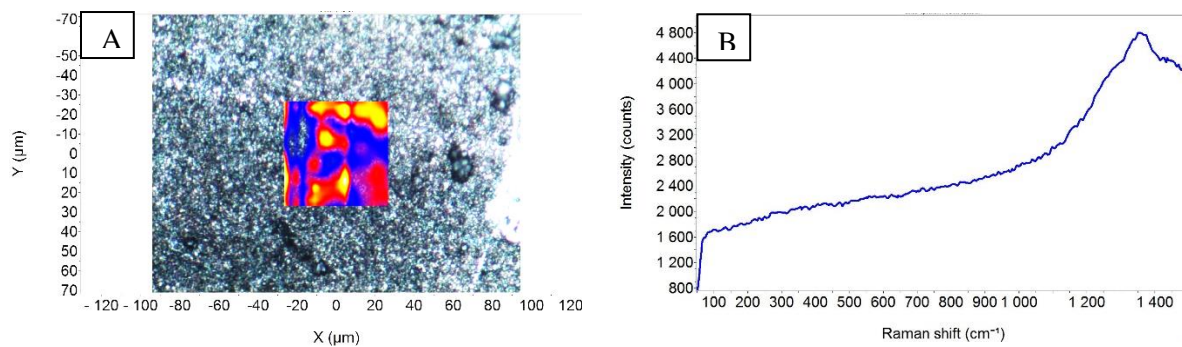
De acuerdo al análisis del porcentaje de varianza de la Figura 11, se observa un alto porcentaje en peso de azufre en las probetas a medida que aumenta la temperatura. A una temperatura de 380° C y 56 horas de exposición, el contenido de azufre en la superficie del acero aumenta de 2,6 % m/m a 9,79 % m/m con respecto a los cupones expuestos a 360°C durante 6 horas, comprobando que a altas temperaturas la atmósfera de H<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>S favorece la formación de productos de corrosión por sulfidación. También se evidencia un alto contenido de porcentaje de carbono en los depósitos, productos del craqueo de crudo y la formación de coque.

**Figura 11.** Diagrama del porcentaje en peso de la composición vs elemento, para las diferentes probetas analizadas por medio de EDS



Las fases cristalinas presentes en la capa corrosiva fueron analizadas por espectroscopia de raman. El espectro que se muestra en la figura 12 pertenece a la superficie del cupón sometido a 56 horas de exposición y 360 °C. Para el análisis se tomó como referencia los picos característicos de las posibles fases, teniendo en cuenta el alto contenido de azufre encontrada en la película depositada sobre el acero. Se observa un pico de troilita en la región alrededor de los 1300 cm<sup>-1</sup>, por lo que se confirma la presencia de FeS en los productos de corrosión.

**Figura 12.** Espectroscopia Raman de los productos de corrosión formados sobre el metal al ser expuesto a una temperatura de 380°C y 56 horas de exposición. A) Microscopia del cupón analizado, B) Espectro Raman de la superficie del metal



## 5. CONCLUSIONES

Para los tiempos y temperaturas estudiados los resultados muestran inicialmente altas velocidades de corrosión, debido a que las condiciones de los procesos de hidroconversión aceleran la interacción de los sulfuros con la superficie metálica. Con el avance del tiempo dicha velocidad tiende a ser constante por la formación de la capa de FeS, la cual aumenta progresivamente su espesor y homogeneidad, inhibiendo el contacto de los agentes corrosivos con el metal, al dificultar la difusión a través de ella.

Los niveles analizados de la temperatura y el tiempo permitieron determinar la influencia sobre la degradación del material de acuerdo al comportamiento, para el caso del tiempo se presentó una relación decreciente con la velocidad de corrosión por la aparición y estabilización de la capa de sulfuro de hierro. Además se observó que un aumento en la temperatura acelera la velocidad de corrosión, favoreciendo la cinética y difusión del sistema.

Aplicando Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) combinada con Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) se corroboró la presencia de aglomerados de sulfuros con forma acicular en la capa formada sobre el metal. La caracterización por RAMAN confirmó la formación de troilita como producto de corrosión por sulfidación.

Por medio de un análisis ANOVA se determinó que la variable con mayor influencia sobre la velocidad de corrosión es la temperatura, efecto que se ratifica con los valores de los coeficientes del modelo de regresión lineal.

## 6. RECOMENDACIONES

Es necesario evaluar un acero al carbono para comparar la respuesta del acero inoxidable con un blanco, el cual sea más sensible a las condiciones de exposición; y de igual forma someter un acero ferríticos Cr-Mo material en servicio en las plantas de hidroprocesos.

Controlar el volumen de gas que se inyecta en el reactor para considerar como variable la cantidad de hidrogeno en la atmosfera, además de realizar un balance de masa para interpretar las transformaciones del crudo fraccionado y realizar un análisis químico de los gases formados, y de este modo establecer una relación con la degradación del metal y los productos de corrosión formados.

Se recomienda ampliar el estudio de velocidad de corrosión en los procesos con hidrógeno, para un mayor número de muestras de fracciones pesadas del petróleo en un amplio intervalo de temperatura.

## 7. REFERENCIAS

- [1] Daphniaes, “El declive de la producción de petróleo convencional” (2016). En línea: << <http://www.daphnia.es/revista/50/articulo/939/El-declive-de-la-produccion-de-petroleo-convencional>>>
- [2] Inteligencia petrolera.” LA ERA DE LOS CRUDOS PESADOS EN COLOMBIA”. En línea: <<<http://inteligenciapetrolera.com.co/inicio/grafico-de-la-semana-de-campetrol-la-era-de-los-crudos-pesados-en-colombia/>>>
- [3] Díaz, S.R & Rodriguez, R.C. (2015). “Conversión de fondos de vacío en condiciones de craqueo térmico”. Bucaramanga. Trabajo de Grado (Ingeniero Químico) Universidad Industrial de Santander.
- [4] L. C. Castañeda, J. A. D. Muñoz, and J. Ancheyta. (2013). “Current situation of emerging technologies for upgrading of heavy oils,” *Catal. Today*, pp. 1–26
- [5] Dettman, H.D., et al. (2012). “The influence of naphthenic acid and sulphur compound structure on global crude corrosivity under vacuum distillation conditions”. Department of Chemical & Materials Engineering, University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada.
- [6] SÁNCHEZ S. Cinética de la hidrodésintegración moderada de crudo pesado en un reactor de lecho fijo. 2006. mayo. Trabajo de grado para optar el título de maestro en ciencias con especialidad en ingeniería química
- [7] VELOSA, A.B. (2010). “Estudio del proceso de generación y comportamiento de grietas en un acero 2 ¼ Cr 1 Mo” .Trabajo de grado (Magister en Ingeniería de Materiales).Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas
- [8] González, R.; Peña, D.; Serna, J. (2007). “Determinación de la corrosividad de crudos pesados a alta temperatura sobre un acero ferrítico bajo condiciones de agitación”. *Scientia et Technica* Año XIII, No 36. Universidad Tecnológica de Pereira.
- [9] Troncoso, E. 2009. “Procesamiento de crudos de elevada acidez nafténica en Refinería Luján de Cuyo”. *Revista Petrotecnia*. Diciembre. Pp 42- 55.
- [10] Craig, H.L. 1995. “Naphthenic Acid Corrosion in the Refinery”, *CORROSION/95*, Paper #333, NACE.
- [11] BOTA, G.M. (2010). “Naphthenic acid corrosion of mild steel in the presence of sulfide scales formed in crude oil fractions at high temperature”. Institute for Corrosion and Multiphase Technology Ohio University Athens. Paper No 10353.

- [12] Kane, R.D y Cayard M.S. 2002. "A Comprehensive Study on Naphthenic Acid Corrosion", CORROSION/2002, Paper #02555, NACE.
- [13] SERNA, J.A. 2003. "Oxidación, carburación y sulfidación de aleaciones ferríticas Fe-9Cr-1Mo modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550°C y 750°C". Universidad Industrial de Santander, Tesis de doctorado. Bucaramanga.
- [14] Qu, D. R., Zheng Y. G., Jing H. M., Yao, Z. M., Ke, W. (2006). "High temperature naphthenic acid corrosion and sulphidic corrosion of Q235 and 5Cr1/2Mo steels in synthetic refiingmedia". Corrosion Science. Vol. 48, Issue 8. pp 1960-1985
- [15] Hucinska J. (2006). "Influence of sulphur on high temperature degradation of steel structures in the refinery industry". In: Advances in materials science. Gdan´sk, Poland: Versita Open.
- [16] Alvisi P., Vanessa F.C. (2011). "An overview of naphthenic acid corrosion in a vacuum distillation plant". Engineering Failure Analysis".
- [17] Smith S.N., Brown B., Sun W. (2011). "Corrosion at higher H<sub>2</sub>S concentrations and moderate temperatures". Corrosión, Paper 11081.

## BIBLIOGRAFÍA

ÁNCHEZ S. Cinética de la hidrodeseintegración moderada de crudo pesado en un reactor de lecho fijo. 2006. Mayo. Trabajo de grado para optar el título de maestro en ciencias con especialidad en ingeniería química

BADILLO A. (2004). "Hidrotratamiento del petróleo crudo tipo Maya" Universidad de las Américas Puebla, Escuela de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Alimentos, Tesis profesional, Cholula, Puebla, México.

BALLESTEROS, S "Predicción de las fracciones SARA de fondos de vacío de crudos colombianos, por métodos quimiométricos utilizando espectroscopia de fluorescencia inducida por láser (lif)" pp. 22-24

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE APIDAMAGE. Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry, APIRP - 571, Recommended practice 571, December 2003. First edition, Sección 5 pp .1-106.

HERNÁNDEZ, J.F. (2014). "Estudio del comportamiento a la corrosión por crudo pesado de aceros P110 y 13Cr, en condiciones de alta temperatura y alta presión asociadas al proceso de combustión in situ en fondo de pozo", trabajo de maestría, Universidad industrial de Santander, Bucaramanga.

HERNANDEZ. S., Gómez. L," Difraccion rayos x" (2011). En línea:<<<http://es.slideshare.net/maoxro/difraccion-rayos-x>>>

JIMÉNEZ, F., KAFAROV, V., Nuñez, M. (2007) "Modeling of industrial reactor for hydrotreating of vacuum gas oils simultaneous hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation and hydrodearomatization reactions"

L. C. CASTAÑEDA, J. A. D. MUNOZ, and J. ANCHEYTA, "Combined process schemes for upgrading of heavy petroleum," Catal. Today, pp. 1–18.

NORMA ASTM G 31-72. STANDARD PRACTICE FOR LABORATORY IMMERSION CORROSION TESTING OF METALS. 1999.

PETROTECH SOCIETYORG. "Metallurgical aspects in Hydroprocessing "(2016). En línea :<<[http://www.petrotechsociety.org/Presentations/9th\\_Summer\\_School/Session%206%20Dr.%20C%20Kannan%20part%202.pdf](http://www.petrotechsociety.org/Presentations/9th_Summer_School/Session%206%20Dr.%20C%20Kannan%20part%202.pdf)>>

RAMANARAYANAN, T. A., SMITH, S. N. January (1990) Corrosion of Iron in Gaseous Environments and in Gas Saturated Aqueous Environments. Corrosion, vol. 46, pp. 66 – 74.

RAMÍREZ, J. “Fenómenos de Corrosión en plantas de crudo”, volumen 1, II, III y IV ECOPETROL-ICP, Piedecuesta, Diciembre de 1997.

RODRÍGUEZ, M.A. (2007) “Modelación de un reactor de HDT de crudo pesado y su aplicación en Integración energética”. Trabajo de grado (Ph.D. en Ingeniería de Energías) Universidad Nacional Autónoma De México. Facultad De Ingeniería

ROJAS, G.F.; QUIROGA, F., (2015). “Estimación de parámetros cinéticos en la reactividad de fracciones pesadas del petróleo”. Trabajo de grado. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander

RRUFF PROJECT; (2009), Search RUFF Sample Data. En línea :<<  
<http://rruff.info/troilite/display=default/R070242> >>

SKINNERE.N. MASON J.F., MORAN J.J. (1961). “High temperature corrosion in refinery and petrochemical service”, pp 85-92

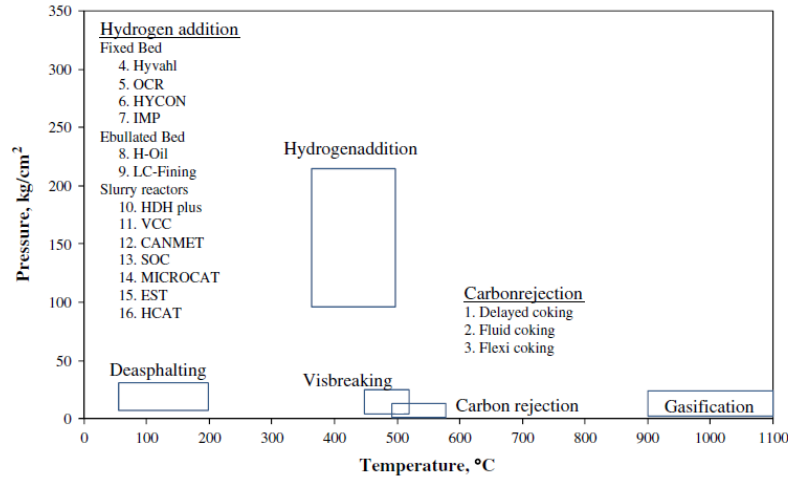
VARGAS, G. (2011). “Predicción del análisis SARA de fondos de vacío colombianos utilizando espectroscopia foto acústica en el infrarrojo medio y métodos quimiométricos”. Universidad industrial de Santander, trabajo de grado. PP. 16-21

ZEGARRA, M.G. y MONTESINOS, S. “Aplicaciones de microscopia electrónica de barrido (SEM) y análisis de fractura de una aleación de Cu– 10Al” Facultad de ciencias físicas y matemáticas, Universidad de Chile.

WALTER DE GRUYTER. “Sulfidic corrosion in refineries –a review”. Corrosion Rev 29, pp. 123–133 2011. Berlin, Boston.

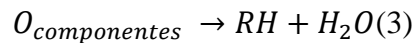
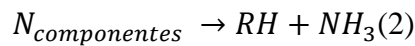
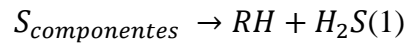
## ANEXOS

**Anexo A.** Condiciones típicas de los procesos de Hidroconversión y demás procesos de craqueo.



**Fuente:** L. C. Castañeda, J. A. D. Munoz, and J. Ancheyta, “Combined process schemes for upgrading of heavy petroleum

**Anexo B.** Reacciones de los compuestos de sulfuro en los procesos de fraccionamiento.



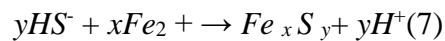
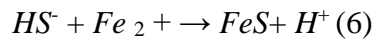
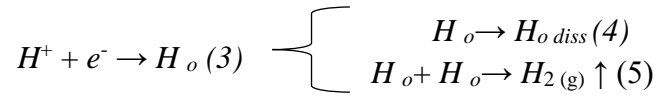
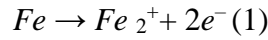
(1) Los compuestos de sulfuro como mercaptanos, disulfuros, sulfuros y tiofeno son convertidos en hidrocarburos y sulfuros de hidrógeno

(2) Los componentes de nitrógeno son convertidos en hidrocarburos y amonio

(3) Los componentes de oxígeno en hidrocarburos y agua

**Fuente:** Ramanarayanan, T. A., Smith, S. N. Corrosion of Iron in Gaseous Environments and in Gas Saturated Aqueous Environments. Corrosion, vol. 46, January 1990, pp. 66 – 74.

**Anexo C.** Mecanismo más representativo de corrosión, por disociación del H<sub>2</sub>S en la superficie metálica.



**Fuente:** Ramanarayanan, T. A., Smith, S. N. Corrosion of Iron in Gaseous Environments and in Gas Saturated Aqueous Environments. Corrosion, vol. 46, January 1990, pp. 66 – 74.

**Anexo D.** Tabla de valores del factor de conversión (k), para diferentes unidades y ecuación para calcular la velocidad de corrosión.

Valores de K para las diferentes unidades de velocidad de corrosión

<i>UNIDADES DE VELOCIDAD DE CORROSIÓN</i>		<i>CONSTANTE K</i>
Milipulgadas por año	[mpy]	$3.45 \times 10^6$
Pulgadas por año	[ipy]	$3.45 \times 10^3$
Pulgadas por mes	[ipm]	$2.87 \times 10^2$
Milímetros por año	[mm/y]	$8.76 \times 10^4$
Micrómetros por año	[ $\mu$ m/y]	$8.76 \times 10^7$
Picómetros por segundo	[pm/s]	$2.78 \times 10^6$
Gramos sobre metro cuadrado por hora	[g/m <sup>2</sup> *h]	$1.00 \times 10^4 \times DA$
Miligramos por decímetro cuadrado por día	[mdd]	$2.40 \times 10^6 \times DA$
Microgramos sobre metro cuadrado por segundo	[g/m <sup>2</sup> *s]	$2.78 \times 10^6 \times DA$

$$\text{Velocidad de corrosión} = \frac{KxW}{(AxTxD)} \quad (8)$$

Donde:

- K = una constante
- T = el tiempo de exposición en horas, lo más cerca de 0,01 h.
- A = área de 5 cm<sup>2</sup> en lo más cercano a 0.01 cm<sup>2</sup>.
- W = pérdida de masa, en g, con una precisión de 1 mg (corregido por cualquier pérdida durante la limpieza, y
- D = densidad en g/cm<sup>3</sup>

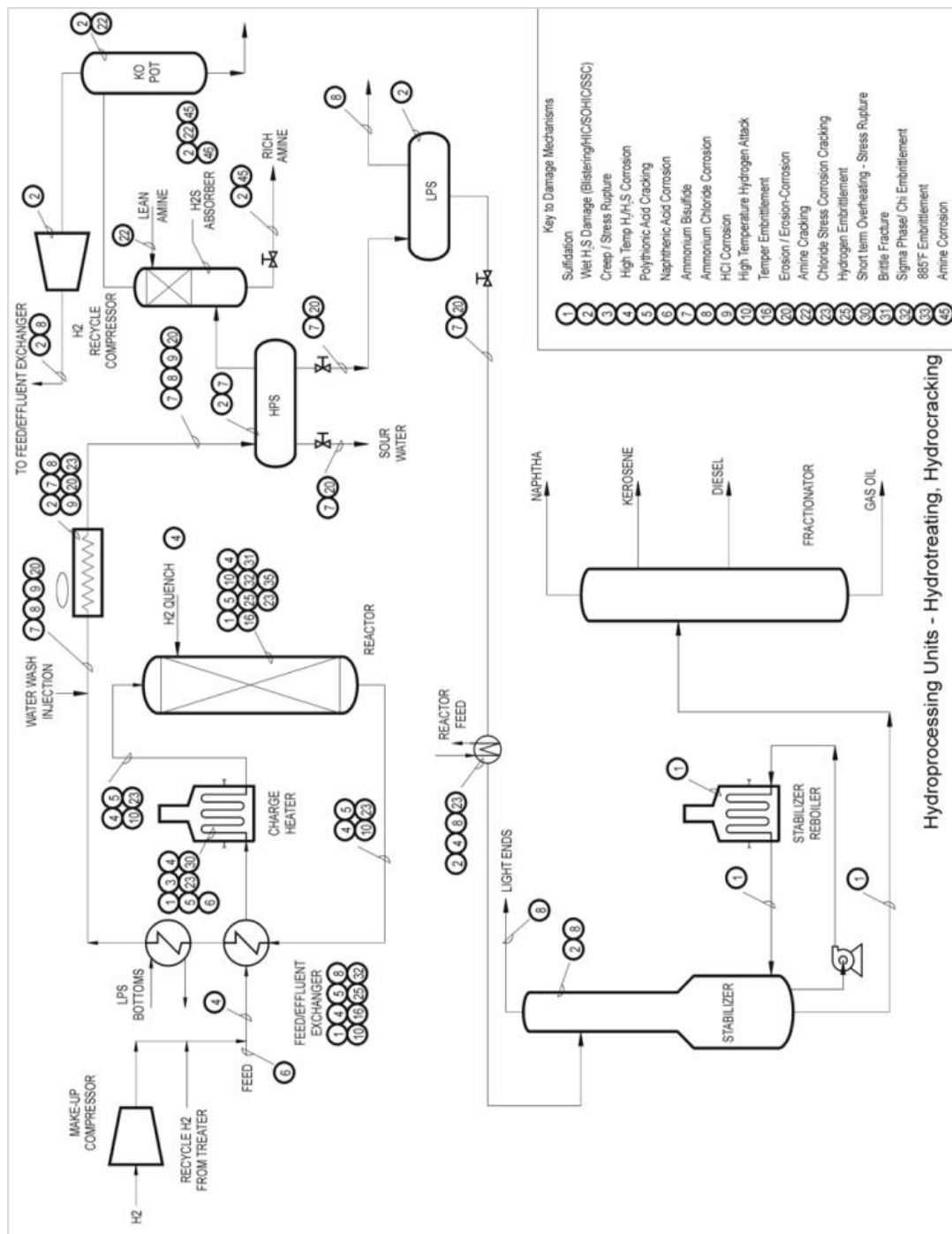
**Fuente:** Norma NACE/ASTMG31. Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, 2012.

**Anexo E.** Parámetros para la interpretación de la velocidad de corrosión según la norma NACE RP 0775.

<i>CONDICIÓN</i>	<i>VELOCIDAD DE CORROSIÓN [mpy]</i>
Leve	< 1.0
Moderada	1.0 - 4.9
Alta	5.0 - 10
Severa	> 10

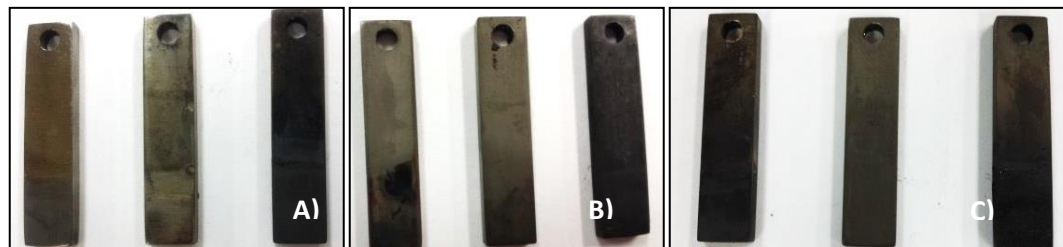
**Fuente:** NACE Standard RP 0775 Preparation, Installation, Analysis and Interpretation of Corrosion Coupons in Oil field Operations, 2005.

**Anexo F.** Principales mecanismos de daño en las unidades de hidroprocesos de acuerdo a la norma API RP571



**Fuente:** Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry, API RP - 571, Recommended practice 571, December 2003. In: American Petroleum Institute, First edition, Sección 5 pp. .1-106.

**Anexo G.** Registro fotográfico de la capa de FeS depositada sobre los cupones gravimétricos, organizadas de izquierda a derecha A) 360 °C (12, 24 y 56h), B) 380 °C (12, 24 y 56h) y C) 400 °C (12, 24 y 56h), respectivamente.



**Anexo H.** Micrografías tomadas en un microscopio óptico Olympus GX71, de la capa de FeS depositada sobre los cupones gravimétricos a 200X, sometidos a 380 °C durante 12, 24 y 56 horas de exposición de izquierda a derecha respectivamente



**Anexo I.** Mecanismo de control, según la energía de activación

<i>ENERGIA DE ACTIVACIÓN (Kcal/ mol k)</i>	<i>TIPO DE CONTROL</i>
1-5	Transferencia de masa
5-10	Mixto
>10	Reacción química

**Fuente:** NELSON ALBERTO VARGAS GIL, ANDRES GILBERTO YAYA GAVILAN. Influencia del tiempo y la temperatura en la velocidad de corrosión del acero AISI 316 en fase gaseosa en el procesamiento de un crudo pesado.

### Anexo J. Ecuación para calcular la energía de activación

El valor de la energía de activación se puede calcular de acuerdo a la ecuación de Arrhenius [9]:

$$K = Ae^{-Ea/RT} \quad (9)$$

Esta ecuación presenta la forma de una línea recta con pendiente negativa. El término cinético K representará la velocidad de corrosión (Pérdida de masa) y ahora la ecuación se puede expresar de la siguiente forma:

$$\ln k = -\frac{Ea}{R} * \frac{1}{T} + \ln A \quad (10)$$

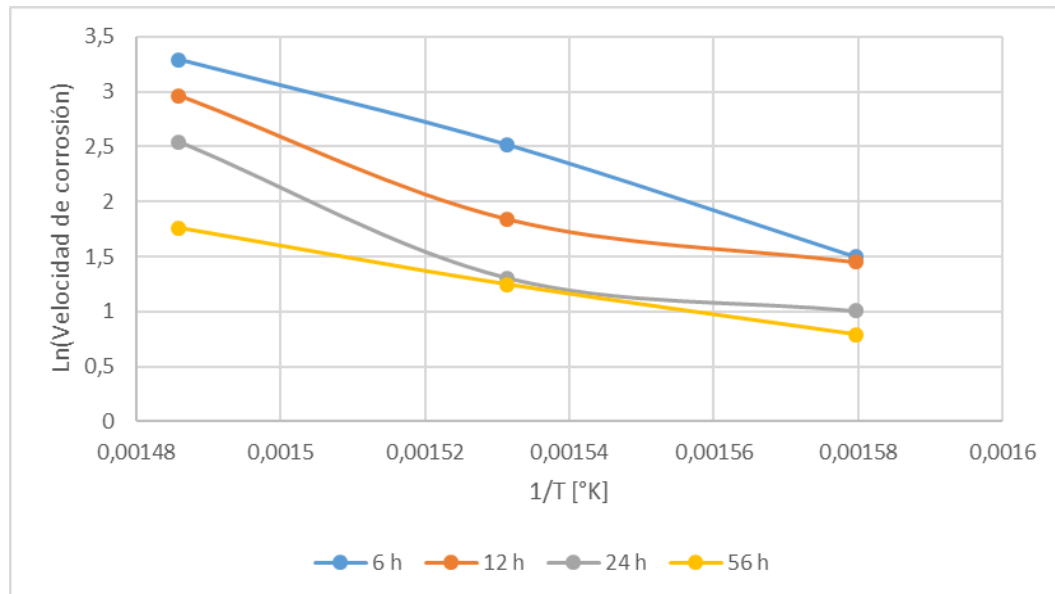
Al graficar  $\ln Vc$  (velocidad de corrosión) contra  $1/T$ , la pendiente de la recta está definida como,  $-Ea/R$  (12), donde  $Ea$  es la energía de activación del sistema y  $R$  es la constante universal de los gases que corresponde a 1.987 [cal/mol K].

$$\ln Vc = -\frac{Ea}{R} * \frac{1}{T} + const \quad (11)$$

$$m = -\frac{EA}{R} \quad (12)$$

### Anexo K. Calculo de la energía de activación.

Curvas de  $\ln$  (Velocidad de corrosión) vs  $1/T$  para tiempos de exposición de 6, 12, 24 y 56 horas



Datos para el cálculo de la energía de activación

Tiempo [h]	Ecuación	R <sup>2</sup>	-Ea/R=m	Ea [cal/mol K]	Ea [Kcal/mol K]
6	y = -19140x + 31,762	0,9962	-19140	38034,4338	38,0344338
12	y = -16034x + 26,659	0,9184	-16034	31862,2838	31,8622838
24	y = -16261x + 26,534	0,8785	-16261	32313,3714	32,3133714
56	y = -10354x + 17,132	0,9972	-10354	20575,1582	20,5751582

**Anexo L.** Resultados de gravimetría, donde m1 corresponde a la masa del cupón con la película de sulfuros y m2 hace referencia al peso de las probetas posterior al decapado.

T [°C]	t [h]	mi	mf1	Δm1	m1~	mf2	Δm2	m2~
360	6	5,83631	5,83622	-0,00009	-0,00007	5,83578	0,00053	0,00049
360	6	5,43661	5,43656	-0,00005		5,43616	0,00045	
360	12	5,73116	5,73099	-0,00017	-0,00015	5,73021	0,00095	0,00094
360	12	5,65965	5,65952	-0,00013		5,65872	0,00093	
360	24	5,76146	5,76248	0,00102	0,00104	5,76012	0,00134	0,0012
360	24	5,52860	5,52966	0,00106		5,52755	0,00105	
360	56	5,85497	5,85595	0,00098	0,00102	5,8528	0,00217	0,00226
360	56	5,55384	5,55491	0,00107		5,55149	0,00235	
380	6	5,81405	5,81415	0,00010	0,00009	5,81275	0,0013	0,00136
380	6	5,76384	5,76393	0,00009		5,76242	0,00142	
380	12	5,79114	5,79172	0,00058	0,00055	5,78976	0,00138	0,00139
380	12	5,76439	5,76491	0,00052		5,76300	0,00139	
380	24	5,93768	5,93901	0,00133	0,00129	5,93620	0,00148	0,00162
380	24	5,91741	5,91866	0,00125		5,91565	0,00176	
380	56	5,93901	5,94200	0,00299	0,00314	5,93547	0,00354	0,00357
380	56	5,89124	5,89453	0,00329		5,88764	0,0036	
400	6	5,92734	5,92785	0,00051	0,00048	5,92451	0,00283	0,00295
400	6	5,75968	5,76013	0,00045		5,75661	0,00307	
400	12	5,91635	5,91768	0,00133	0,00125	5,91208	0,00427	0,00427
400	12	5,89671	5,89788	0,00117		5,89245	0,00426	
400	24	5,65580	5,65851	0,00271	0,00272	5,65043	0,00537	0,00558
400	24	5,82077	5,82349	0,00272		5,81498	0,00579	
400	56	5,76738	5,77673	0,00935	0,00957	5,76133	0,00605	0,00598
400	56	5,84458	5,85437	0,00979		5,83867	0,00591	