

**INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y EL TIEMPO EN LA FORMACIÓN DE
PRODUCTOS DE CORROSIÓN SOBRE EL ACERO AISI/SAE 1020 EXPUESTO
AL PROCESAMIENTO DE CRUDOS**

**VIVIANA MARÍA ABELLO GUARÍN
INGRID YURLEY DÍAZ CÁRDENAS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

**INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y EL TIEMPO EN LA FORMACIÓN DE
PRODUCTOS DE CORROSIÓN SOBRE EL ACERO AISI/SAE 1020 EXPUESTO
AL PROCESAMIENTO DE CRUDOS**

**VIVIANA MARÍA ABELLO GUARÍN
INGRID YURLEY DÍAZ CÁRDENAS**

**Trabajo de grado para optar al título de
Ingeniero Químico**

Directores

**Ph.D. Dionisio Laverde Cataño
M.sc. Javier Alberto Sanabria Cala**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2015**

DEDICATORIA

A Dios, luz y motor de mi vida.

A mi Mami Esperanza Guarín, mi heroína, mi amiga admirable y hermosa, por tu incansable apoyo y tu infinito amor.

A mi Papi Luis Abello, por tu confianza, tus sabios consejos, tu esfuerzo y amor incondicional.

A mi hermanito Alejandro, en medio de risas y juegos me has inspirado para seguir adelante.

A mi familia, a todos... Son mi mayor bendición.

A mi compañera y nueva amiga Ingrid Díaz, ha sido un honor compartir contigo, gracias por tantos días y noches de risas interminables y aprendizaje mutuo.

A mis amigos, a esos que lo son sinceramente y de corazón, han marcado mi vida, que dicha crecer a su lado, gracias por tanto...

A Dani, mi compañero de aventuras... Contar contigo es un regalo del cielo. Mil gracias por tu paciencia, apoyo y amor.

Vivi

DEDICATORIA

A Dios Padre, Hijo y Espíritu Santo, por todas las bendiciones, sabiduría y por iluminarme en este maravilloso camino. Por no dejarme desfallecer en los momentos más difíciles, por permitirme conocer en mi vida personas maravillosas y por hacer de mí la mujer que soy.

*A mis Nonitos porque ellos lo son todo, por su amor, entrega, paciencia, esfuerzo, confianza, sus palabras de aliento, buenos consejos, oraciones y por darme la oportunidad de estudiar. **Este triunfo es de ustedes.**
Mil gracias, son mi bendición.*

A mis Padrinos por acogerme en su hogar, por su amor, por ser mis segundos padres, por hacer de mí una hija más, agradecida con la vida. Los quiero mucho.

A todos mis Tíos y Tías, por dar mucho más que un poco de sí mismos en mi formación profesional, por ayudarme a cumplir mi sueño, la acogida, esfuerzo, paciencia y comprensión que me han dado.

A mis Padres por darme la vida y enseñarme a ser mejor cada día.

*A mis Hermanos y Primos, por su amor, alegrías y buenos deseos.
A Geraldine por ser mi amiga y hermana, por sus consejos, cuidados y apoyo.
A Edwin por ser tan especial y ser uno de mis motores en este gran camino.
A todos los quiero mucho.*

A mis Amigos por estar conmigo en las buenas y no tan buenas, por escucharme, apoyarme, aconsejarme y soportar mi genio. Para ustedes y todos aquellos que han llegado a mi vida, haciendo de mí una mejor amiga y persona.

A mi compañera y amiga Vivi por su paciencia, dedicación, sonrisas y tantos momentos compartidos. Gracias Ingeniera.

A todos los profesores y personas que me han ayudado con su apoyo y sincera amistad en este largo camino. Gracias de todo corazón.

Ingrid Yurley Díaz Cárdenas

AGRADECIMIENTOS

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

Dr. Dionisio Laverde Cataño. Por darnos la oportunidad de trabajar en uno de sus proyectos, por su confianza y dirección.

M.sc. Javier Alberto Sanabria. Por su valiosa orientación, el tiempo dedicado, la motivación y la paciencia en la guía.

M.sc. Carlos Mejía. Por sus sabios consejos, su ayuda y su interés en el buen desarrollo de la investigación.

Al Grupo de Investigación en Corrosión, liderado por el Dr. Darío Yesid Peña. Por permitirnos trabajar en sus instalaciones, a cada uno de nuestros compañeros por compartir sus conocimientos, información y ayuda. Fue un honor para nosotras contar con personas tan profesionales y amables como ustedes.

A los diferentes laboratorios del Parque Tecnológico Guatiguará. Por la colaboración en el desarrollo en las diferentes pruebas realizadas, agradecemos el buen trato de su personal altamente calificado y el servicio prestado.

Al técnico de laboratorio de la escuela de Ingeniería Metalúrgica Juan Domingo Carreño. Por su disposición, tiempo y apreciada colaboración.

A la Universidad Industrial de Santander, especialmente a la Escuela de Ingeniería Química y cada una de las personas que contribuyeron en nuestra formación personal y profesional, mil gracias por brindarnos las herramientas para cumplir nuestros proyectos de vida.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA.....	23
1.1 RECOPIACIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	24
1.2 DISEÑO EXPERIMENTAL.....	24
1.2.1 Pruebas preliminares y diseño de experimentos	24
1.2.2 Materiales	26
1.2.3 Equipo.....	27
1.3 PREPARACIÓN DE MATERIALES Y EQUIPO	28
1.3.1 Preparación de los cupones gravimétricos	28
1.3.2 Estandarización del reactor.....	28
1.4 MONTAJE EXPERIMENTAL.....	28
1.5 DESMONTE Y LIMPIEZA DEL REACTOR.....	28
1.6 DISPOSICIÓN DE LOS CUPONES GRAVIMÉTRICOS.....	28
1.6.1 Cálculo de la velocidad de corrosión	29
1.6.2 Caracterización morfológica de los productos de corrosión.....	29
1.7 ANÁLISIS DE RESULTADOS	29
1.8 ELABORACIÓN DEL INFORME FINAL	29
2. ANÁLISIS DE RESULTADOS	30
2.1 CARACTERIZACIÓN DEL ACERO.....	30
2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CRUDOS PESADOS.....	30
2.3 VELOCIDAD DE CORROSIÓN DEL ACERO AISI/SAE 1020	30
2.4 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LAS VARIABLES DEL PROCESO	32
2.5 ENERGIA DE ACTIVACIÓN.....	34
2.6 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN	35
2.6.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDS).....	35
2.6.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	38
3. CONCLUSIONES	40
4. RECOMENDACIONES.....	41
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	42
BIBLIOGRAFÍA.....	46

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema de probables mecanismos de daño en unidades de destilación de crudo.	17
Figura 2. Diagrama de flujo de la metodología experimental....	23
Figura 3. Cupón gravimétrico acero AISI/SAE 1020.....	26
Figura 4. Autoclave dinámico Parr 4848.....	27
Figura 5. Pérdida de peso Vs. Tiempo a temperaturas de 270, 300 y 330 °C.	31
Figura 6. Velocidad de corrosión Vs. Tiempo de exposición a temperaturas de 270, 300 y 330 °C.	32
Figura 7. Diagrama de Pareto estandarizado para la velocidad de corrosión.....	33
Figura 8. SEM-EDS de las capas de productos de corrosión formadas a una temperatura de 330°C y tiempos de 168, 360 y 504 h de exposición.	36
Figura 9. Micrografías SEM de las capas de productos de corrosión formadas a una temperatura de 330 °C y tiempos de 168, 360 y 504 h de exposición.....	37
Figura 10. Micrografía de la sección transversal del acero AISI/SAE 1020 sometido a temperaturas de 330°C y 504 h.....	38
Figura 11. DRX de las fases de productos de corrosión formadas a una temperatura de 330°C y tiempo de 504 h de exposición.	39

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Variables de operación.	24
Tabla 2. Pruebas preliminares.	25
Tabla 3. Diseño experimental.	26
Tabla 4. Resultados de la técnica gravimétrica y velocidades de corrosión.	31
Tabla 5. Análisis de Varianza (ANOVA) para la velocidad de corrosión.	34

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Caracterización del acero AISI/SAE 1020.	50
Anexo B. Composición de azufre de los crudos de oportunidad.....	51
Anexo C. Ecuación para calcular la velocidad de corrosión y tabla de valores de la constante (K) para diferentes unidades.	52
Anexo D. Cálculo de la velocidad de corrosión del acero AISI/SAE 1020.	53
Anexo E. Parámetros para la interpretación de la velocidad de corrosión según la norma NACE RP 0775.	53
Anexo F. Coeficientes de regresión para la velocidad de corrosión.	54
Anexo G. Ecuación para calcular la energía de activación.	54
Anexo H. Cálculo de la energía de activación.....	55
Anexo I. Mecanismo de control de corrosión, según la energía de activación.....	56
Anexo J. SEM-EDS de la sección transversal del acero AISI/SAE 1020 expuesto a 330 °C y 504 h.....	56

RESUMEN

TÍTULO: INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y EL TIEMPO EN LA FORMACIÓN DE PRODUCTOS DE CORROSIÓN SOBRE EL ACERO AISI/SAE 1020 EXPUESTO AL PROCESAMIENTO DE CRUDOS*

AUTORES: VIVIANA MARÍA ABELLO GUARÍN**
INGRID YURLEY DÍAZ CÁRDENAS**

PALABRAS CLAVES: Azufre, Crudos de oportunidad, Sulfuro de hierro.

DESCRIPCIÓN:

El considerable contenido de azufre de los crudos pesados y la severidad de los procesos de refinería dan paso a que se presente el fenómeno de sulfidación, uno de los tipos de corrosión más peligrosos, debido a que los compuestos de azufre se descomponen a altas temperaturas en H_2S . Se ha determinado, que en la corrosión del acero por el fenómeno de sulfidación, se forman capas de FeS en la superficie del material, las cuales pueden presentar propiedades protectoras.

En este trabajo, se evaluó la influencia de la temperatura y el tiempo en la morfología de los productos de corrosión formados sobre el acero AISI/SAE 1020, expuesto a un crudo pesado en un autoclave dinámico. La velocidad de corrosión del material se determinó siguiendo los lineamientos de la norma NACE/ASTM G31.

La caracterización de los productos de corrosión se realizó en la superficie y en la sección transversal del acero utilizando Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), combinada con Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) y Difracción de Rayos X (DRX).

Mediante un modelo estadístico se establece que la temperatura es la variable más influyente en la velocidad de corrosión; con los resultados obtenidos al aumentar la temperatura y el tiempo en las pruebas experimentales, se identifica una influencia cada vez mayor en dicha velocidad. Además, un incremento en la homogeneidad de las capas de FeS y Fe_9S_{10} formadas como productos de corrosión, establece un posible efecto de mitigación de la velocidad de corrosión del material.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química.
Director: Ph.D. Dionisio Laverde Cataño.

ABSTRACT

TITLE: INFLUENCE OF TEMPERATURE AND TIME IN THE FORMATION OF PRODUCTS OF CORROSION ON STEEL AISI/SAE 1020 EXPOSED TO CRUDE OIL PROCESSING*

AUTHORS: VIVIANA MARÍA ABELLO GUARÍN**
INGRID YURLEY DÍAZ CÁRDENAS**

KEYWORDS: Sulfur, opportunity crude, iron sulfide.

DESCRIPTION:

The significant sulfur content of heavy oils and the severity of the refinery processes which allow to present the phenomenon of sulfidation, one of the most dangerous types of corrosion, because the sulfur compounds are decomposed at high temperatures in H_2S . It has been determined that in the corrosion of steel by the phenomenon of sulfidation FeS films are formed on the material surface, which may have protective properties.

In this study, the influence of temperature and time on the morphology of corrosion products on steel AISI/SAE 1020, exposed to heavy crude oil was studied in a dynamic autoclave. The corrosion rate of the material was determined following the guidelines of standard NACE/ASTM G31.

The characterization of corrosion products was made on the surface and transversal section of steel using Scanning Electron Microscopy (SEM) combined with X-ray Energy Dispersive Spectrometry (EDS) and X-Ray Diffraction (XRD). The results indicated the strong influence of the temperature, the time and the concentration of sulfur compounds on the type and thickness of the corrosion products.

Through a statistical model is established that temperature was the variable most influential in the corrosion rate; according to the results obtained with increasing temperature and time in experimental tests, was identified an increasing influence on the rate. Also, an increased in the uniformity of the FeS and Fe_9S_{10} films of corrosion products indicate a possible effect of mitigating the corrosion rate of material.

* Thesis Degree

** Engineering Physicochemical Faculty. School of Chemical Engineering.
Director: Ph.D. Dionisio Laverde Cataño.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el desarrollo de un mercado dirigido a la extracción de crudos pesados se ha convertido en una prioridad para la industria petrolera, debido a que los recursos livianos tradicionales, han sido explotados antes que otros tipos de petróleo y por tanto, representan una fracción decreciente de los crudos existentes [1]. Los crudos pesados difieren de los crudos livianos por su alta viscosidad a temperatura ambiente, alta densidad (baja gravedad API) y un significativo contenido porcentual de azufre, ácidos orgánicos, sales y metales pesados como níquel, vanadio, hierro, etc. [2]. Además, por sus características fisicoquímicas este tipo de crudos requiere métodos y tratamientos especiales para mejorar su calidad, así como aumentos de temperatura o diluyentes para alcanzar la fluidez requerida para su transporte y procesamiento [3]. La extracción, el transporte y procesamiento de crudos pesados, se han convertido en acciones cada vez más difíciles debido a los daños en los equipos y líneas de transferencia causados por medios corrosivos, como el CO_2 , Cl^- y H_2S ; agravados por altas condiciones de presión y temperatura a las que deben someterse [4,5]. La corrosión es un problema importante, ya que conduce a significativas pérdidas económicas. Por ejemplo, en EE.UU, el costo directo anual de la corrosión se ha estimado en aproximadamente \$ 276 mil millones, o 3,1% del producto interno bruto (PIB); mientras otros países pierden entre el 1,5% y el 5,2% de su PIB en problemas de corrosión [6].

El considerable contenido de azufre de los crudos pesados da paso a que se presente el fenómeno de sulfidación, uno de los tipos de corrosión más peligrosos, debido a que los compuestos de azufre como mercaptanos, polisulfuros, tiofenos y azufre elemental; se descomponen a altas temperaturas en sulfuro de hidrógeno (H_2S) en operaciones de refinería ocasionando que bajo la influencia de factores como la temperatura, aumente la velocidad de corrosión de los materiales [7].

Se ha determinado que en la corrosión del acero por el fenómeno de sulfidación, se forman capas de sulfuro de hierro (FeS) en la superficie del material, las cuales pueden presentar propiedades protectoras evitando el ataque de otras especies corrosivas; demostrando que la formación de dichas películas, es uno de los factores más importantes que rigen la velocidad de corrosión de los materiales. Así mismo, se ha establecido que la susceptibilidad de una aleación al fenómeno de sulfidación es determinada por su capacidad de formar capas de FeS las cuales pueden brindar algún tipo de protección al material [1, 8, 9 y 10].

La severidad de los procesos de refinería ha conducido al desarrollo de nuevos tipos de aleaciones que poseen excelentes propiedades cuando se exponen en ambientes agresivos [11]. Sin embargo, las líneas de transferencia aún están constituidas principalmente por aceros al carbono, siendo el AISI/SAE 1020 uno de los más comunes debido a su ventaja competitiva, basada en su bajo costo y facilidad de fabricación ya que se dispone de materia prima en abundancia [12].

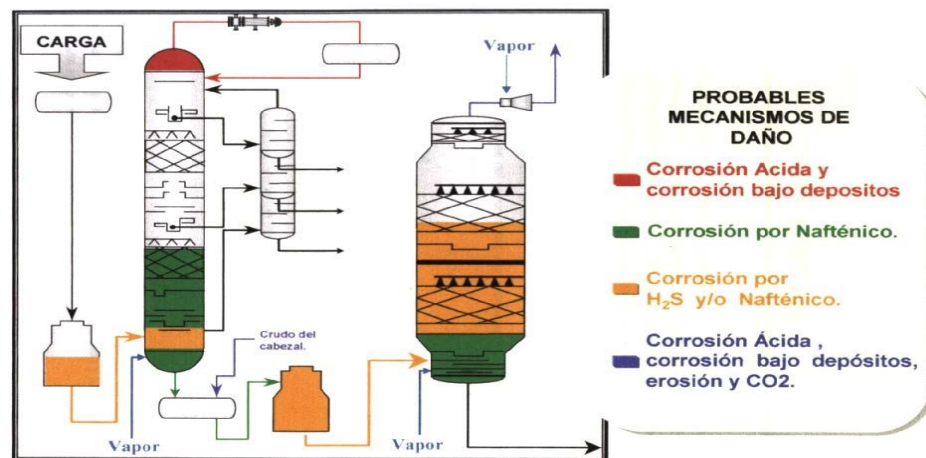
En este trabajo de investigación, se evaluó la influencia de la temperatura y el tiempo en la formación de productos de corrosión sobre la superficie del acero AISI/SAE 1020, expuesto al procesamiento de crudos. Se calculó la velocidad de corrosión del material y se caracterizaron los productos de corrosión formados, utilizando Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) combinada con Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) y Difracción de Rayos X (DRX). Así mismo, se representó mediante un modelo estadístico el efecto de la temperatura y el tiempo de exposición sobre la velocidad de corrosión del material de estudio. Los resultados obtenidos sobre la formación de FeS como productos de corrosión y sus características morfológicas, contribuyen al desarrollo de la ciencia de los materiales, facilitando predecir el comportamiento del material respecto a la corrosión por el fenómeno de sulfidación.

La corrosión es definida por la Asociación Nacional de Ingenieros de Corrosión (NACE) como la destrucción o pérdida de propiedades de un material,

generalmente un metal, por reacciones con el ambiente. En el caso de los metales, la corrosión puede ocurrir debido a la acción de diferentes mecanismos, entre ellos las reacciones electroquímicas, la transferencia de masa y la química del medio [13].

Con excepción del carbono y del hidrógeno, el azufre es el elemento más abundante del petróleo; puede estar presente en su forma elemental, como H_2S disuelto en el crudo formando parte de compuestos hidrocarbonados como mercaptanos, sulfuros y tiofenos. El azufre es uno de los contaminantes corrosivos más comunes, los crudos pesados pueden tener contenidos de azufre total que varían en el rango de 0 al 6% en peso. Aunque los compuestos orgánicos de azufre por si solos no son tan corrosivos, se pueden descomponer térmicamente para formar H_2S , el cual es el principal compuesto responsable del fenómeno de sulfidación [11,14 y 15]. La sulfidación se refiere al proceso de corrosión a alta temperatura por azufre, con degradación de los materiales principalmente por acción del H_2S , generalmente a temperaturas superiores a 232 °C. Como se observa en la Figura 1, este tipo de corrosión suele presentarse en las partes bajas de las torres de destilación, hornos y líneas de transferencia; donde estas condiciones de temperatura prevalecen [14].

Figura 1. Esquema de probables mecanismos de daño en unidades de destilación de crudo.



Fuente: Quiroga, H. Corrosión en Unidades de Crudo-GCB, ICP, Piedecuesta, Abril del 2002.

Una gran cantidad de parámetros interdependientes influyen en el proceso de corrosión por crudos a alta temperatura. Las principales variables que influyen en la corrosión por sulfidación son: la composición de la aleación y del medio, la temperatura del sistema, el contenido de azufre del crudo pesado y la velocidad del fluido en el sistema [11]. La velocidad de corrosión por sulfidación estará limitada por uno de los procesos parciales que se describen a continuación [11]:

- a) Adsorción y disociación de las moléculas de azufre, en azufre atómico, en la interfaz sulfuro/azufre.



- b) Ionización de los átomos de metal en iones y electrones de la interfaz metal/sulfuro.



Seguido por un flujo de electrones en dirección interfaz vapor/sulfuro/azufre, permitiendo la producción de iones de azufre.



- c) Difusión de cationes M^{++} hacia el exterior, a través de la red sulfuro en dirección de la interfaz sulfuro/azufre; o alternativamente los aniones S^- hacia el interior, a través de la red en dirección de la interfaz metal/sulfuro. En ambos procesos se forman productos de corrosión, pero en diferentes interfaces.



Las capas de FeS formadas como productos de corrosión, son protectoras cuando el volumen del FeS producido es mayor que el volumen del metal consumido; por ende, el crecimiento de la capa de productos de corrosión ocurre por una difusión al interior de la capa de aniones. Sin embargo, se ha visto que las capas formadas por mecanismos alternativos, también pueden ser protectoras. Esto puede

afirmarse, hasta cuando la relación de volumen sulfuro/metal con potencial protector, exista dentro de un sistema de reacción dado; ya que los mayores esfuerzos que son producidos dentro del sistema por consecuencia de esta mayor relación de volumen, rompen mecánicamente la capa protectora; generando porosidad y conduciendo a un aumento en la velocidad de reacción [11]. Se ha encontrado que la corrosión de aceros al carbono y baja aleación es extremadamente dependiente de las capas superficiales formadas durante el proceso de corrosión, ya que la velocidad de formación/precipitación y la estabilidad de la capa, controlan la velocidad de corrosión del material y su naturaleza [8]. Así mismo, la velocidad de corrosión por sulfidación aumenta con el incremento de la temperatura para diferentes aceros, con un mayor efecto en aceros con menor contenido de cromo; se ha determinado que en el rango de temperatura de 250 y 500 °C la velocidad aumenta parabólicamente [14]. A altas temperaturas, es de esperarse un incremento de la velocidad de corrosión por la aceleración de las reacciones anódicas y catódicas; sin embargo, las velocidades de precipitación se incrementan y en consecuencia las películas de productos de corrosión se forman con mayor facilidad; en cuanto esto ocurre, disminuye la velocidad de corrosión [16]. La temperatura puede afectar a las propiedades fisicoquímicas de las películas de productos de corrosión, tales como la densidad y la composición; ya que, al aumentar la temperatura, la película que se forma se hace más fina y compacta, cambiando de la forma de sulfuro mackinawita FeS cúbico; lo que indica una mejor protección al material [17]. Existen dos mecanismos que se consideran en la corrosión por sulfidación, el primero, se da de la reacción directa de los compuestos de azufre activo; como los mercaptanos, con superficies metálicas para formar FeS. El segundo, a través de H₂S que se produce por la descomposición térmica de compuestos de azufre activos [18]. Entendiéndose que la estabilidad térmica de los compuestos de azufre varía significativamente y que el porcentaje de azufre total no indica la reactividad de los compuestos de sulfuro, si no la capacidad de formar H₂S [19].

La sulfidación a alta temperatura normalmente acompaña a la corrosión por ácidos nafténicos en aplicaciones de refinería. Los ácidos nafténicos son compuestos orgánicos presentes en el crudo, cuya distribución se representan por el Número Total de Acidez (TAN) que en altas concentraciones se ha convertido en un problema debido a su gran corrosividad a altas temperaturas [18]. Una diferencia relevante de estos ataques corrosivos, es que los naftenatos de hierro producidos en la corrosión nafténica son altamente solubles en el crudo, mientras que los sulfuros de hierro tienden a formar una capa con propiedades protectoras sobre el material [20]. Se ha demostrado dada la interacción que existe entre la corrosión por sulfidación y la corrosión nafténica a ciertas temperaturas, se puede favorecer la corrosión por sulfidación generando capas protectoras de FeS, que tienen una solubilidad limitada en el crudo y son adherentes a las superficies de la aleación, actuando como una capa inhibidora de la corrosión [21].

Avanzando en la comprensión del efecto de las variables involucradas en la formación de las películas de productos de corrosión, se describe el desarrollo investigativo alcanzado hasta el momento.

Peña D. Y. y colaboradores, en 2010, estudiaron el efecto corrosivo de dos crudos pesados sobre cupones de acero 5Cr-1/2Mo, encontrando que para un crudo con una concentración de azufre de 2 y 3%, un TAN de 0.1 y un rango de temperaturas entre 250 y 300 °C, el fenómeno dominante como mecanismo de corrosión fue el fenómeno de sulfidación, que se incrementó con la temperatura; ya que ésta disminuyó la viscosidad del crudo, permitiendo una mayor velocidad de difusión de las especies reactivas presentes en el fluido hacia la superficie de los materiales evaluados. Los depósitos formados sobre la superficie del material evaluado presentaron discontinuidades, evidenciando una remoción de la capa en algunas zonas, característica típica de la sulfidación acelerada por ácidos nafténicos, debido a que dichos ácidos, actúan de manera perjudicial eliminando las capas de FeS formadas; dando lugar a una corrosión doble, en la cual los dos agentes atacan el metal, reduciendo rápidamente su espesor [8].

Huang B. y colaboradores, en 2012, investigaron el efecto de sinergia de la corrosión por ácidos nafténicos y la corrosión de azufre a alta temperatura en una unidad de destilación de petróleo, utilizando cupones de acero Q235 y AISI 316. Se realizaron pruebas individuales en medios con diferentes contenidos de azufre y TAN. Los resultados mostraron que la corrosión en medios que contienen solamente azufre, la velocidad de corrosión en ambos aceros primero aumentó y después disminuyó a medida que se incrementaba el contenido de azufre, debido a que la película de productos de corrosión que cubren la superficie de las muestras pudo mitigar la corrosión. En la investigación realizada, la variación de dichos ácidos o contenido de azufre tuvieron una gran influencia en la velocidad de corrosión de Q235 y AISI 316. Las fases estables detectadas en la película de productos de corrosión de AISI 316 fueron consideradas como la razón por la cual este acero tiene una mayor resistencia a la corrosión a la del acero Q235 [21].

Srinivasan S. y sus colegas, en 2012, estudiaron el comportamiento de la corrosión de un acero X52 en soluciones de H_2S a través de pruebas de corrosión de inmersión. Los productos de corrosión formados en la superficie del material consistieron principalmente en los compuestos de FeS (mackinawita, sulfuro ferroso cúbico, troilita y pirrotita). La estructura y la estabilidad de los productos de corrosión tuvieron un impacto importante en la velocidad de corrosión del material en el sistema [22].

Qi Y. y colaboradores, en 2013, investigaron el efecto del tiempo de inmersión en el contenido de hidrógeno y las propiedades de tracción del acero A350LF2 expuesto a ambientes de H_2S . Se encontró mediante análisis transversal, que el espesor de la película de corrosión formada aumentaba con el tiempo de inmersión y se convertía cada vez más en una capa uniforme, compacta y continua, hasta llegar a un tiempo de 240 h. Además, la película de corrosión con granos compactos y continuos podría bloquear iones corrosivos, lo que conduce a una buena protección al acero en el entorno de la corrosión, permitiendo una

disminución en el contenido de hidrógeno. La resistencia a la tracción del material estudiado disminuyó a medida que el tiempo aumentó [23].

Qi Y. y colaboradores, en 2014, estudiaron el comportamiento de la corrosión de acero al carbono expuesto a un ambiente de H_2S a diferentes temperaturas. Al aumentar la temperatura de exposición, se formó una película de corrosión más fina y compacta, lo que indica una mejor protección al acero. Mediante su estudio, se demostró que la temperatura puede afectar a las propiedades fisicoquímicas de las películas de productos de corrosión, como la densidad y la composición [17].

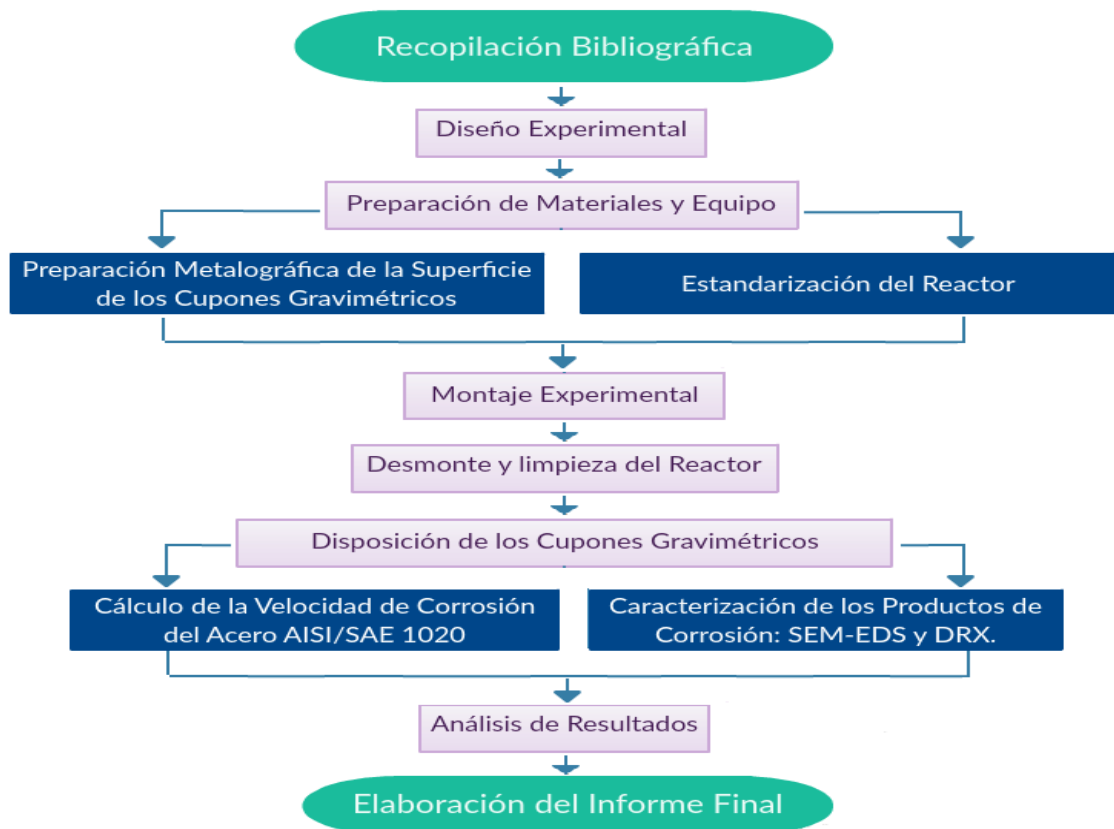
Bai P. y sus colegas, en 2014, observaron el crecimiento y la transformación de los productos de corrosión formados sobre el acero X52, bajo diferentes condiciones de temperatura y tiempo de exposición de H_2S , dilucidando la secuencia de los productos de corrosión. De igual forma, se determinaron las estructuras cristalinas y la micromorfología de los productos de corrosión, generando modelos 3D para estos productos de corrosión. Se determinó que la fase principal de FeS formada en un entorno gaseoso de H_2S es la troilita [24].

Suleiman M., en 2015, publicó su trabajo de investigación para aislar las especies de azufre, activos responsables de la corrosión. Se analizaron dos muestras; por azufre total, H_2S , mercaptanos (RSH) y otras impurezas. Usando un cromatógrafo de gases con detector de quimioluminiscencia de azufre (SCD), fue posible identificar mercaptanos y sulfuros en las muestras analizadas. Se utilizó cupones de acero al carbono y de baja aleación a $275\text{ }^\circ\text{C}$, la velocidad de corrosión de los materiales se debió principalmente a la especie mercaptanos dentro del azufre total. Se concluyó que la temperatura de disociación específica de los respectivos mercaptanos, es una herramienta útil en la predicción de la posibilidad y la extensión de la corrosión [25].

1. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA

Para desarrollar el presente trabajo de investigación, se inició con una recopilación bibliográfica y del estado del arte respecto al fenómeno de corrosión por sulfidación a altas temperaturas, así como las variables más influyentes en la velocidad de corrosión, formación de productos de corrosión y el comportamiento de diferentes tipos de aceros expuestos a crudos pesados. En la etapa experimental, se utilizó un reactor tipo batch (autoclave dinámico Parr 4848) en el cual, se expuso un acero AISI/SAE 1020 a un ambiente que simula una línea de transferencia que conecta a la torre de destilación primaria en refinería. En la Figura 2, se presenta la metodología empleada para alcanzar los objetivos planteados en la investigación.

Figura 2. Diagrama de flujo de la metodología experimental.



Fuente: Autores

1.1 RECOPIACIÓN BIBLIOGRÁFICA

Se investigó cada uno los temas relacionados con el proyecto, consultando en diferentes recursos bibliográficos, tales como: bases de datos, revistas, normas, libros, trabajos de grado, páginas web, entre otros.

1.2 DISEÑO EXPERIMENTAL

De acuerdo al estado del arte, en esta etapa se definieron las variables más influyentes en la velocidad de corrosión y formación de productos de corrosión, sobre la superficie del acero AISI/SAE 1020 durante su exposición a crudos pesados. Según pruebas preliminares, éstas son la temperatura y el tiempo. Este estudio se desarrolló a las condiciones de una línea de transferencia que conecta a la torre de destilación primaria en refinería. Las variables de operación utilizadas se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Variables de operación.

PARÁMETROS	UNIDADES	CONDICIÓN
Material	AISI/SAE 1020	Constante
Volumen de Crudo	[ml]	Constante
Concentración de Azufre	% p/p	Constante
Temperatura	[°C]	Variable
Tiempo	[Horas]	Variable

Fuente: Autores

1.2.1 Pruebas preliminares y diseño de experimentos

Se realizaron pruebas preliminares con el fin de identificar las temperaturas óptimas para el estudio. Las condiciones de temperatura para estas pruebas se establecieron conforme al estado del arte y la recopilación bibliográfica. Considerando que un crudo con un contenido de azufre igual o superior a 2% es corrosivo a partir de una temperatura de 230 °C [1], se establecieron tres temperaturas: 250, 300 y 350 °C. Abarcando un tiempo mayor a las pruebas realizadas de proyectos anteriores, se fijó el tiempo de exposición en 120 h. Por

medio de estas pruebas, se pudieron establecer las condiciones adecuadas para llevar a cabo los ensayos experimentales; evitando una posible sinergia entre el fenómeno de sulfidación y ensuciamiento, fenómeno que consiste en la formación de una capa de coque como producto de corrosión, presentada por el alto contenido de asfáltenos en el crudo y altas temperaturas de operación. El diseño de experimentos de las pruebas preliminares se expone en la Tabla 2.

Tabla 2. Pruebas preliminares.

TEMPERATURA [°C]	CONTENIDO DE AZUFRE [% p/p]		
	1 (2.5)	2 (1)	3 (0.5)
1 (250)	1, 1	1, 2	1, 3
2 (300)	2, 1	2, 2	2, 3
3 (350)	3, 1	3, 2	3, 3

Fuente: Autores

Durante los ensayos preliminares, se observó que en el sistema a una temperatura de 350 °C ocurre el fenómeno de ensuciamiento, debido a esto se disminuyó el rango de temperatura hasta 330 °C para poder centrar el estudio en el fenómeno de sulfidación. Además, se evidenció la importancia del tiempo de exposición en la formación de productos de corrosión, debido a que las capas de FeS formadas no fueron homogéneas; por tanto, se decidió incluirlo como variable en el diseño de experimentos con valores de 168, 360 y 504 h. Se eligió el crudo de oportunidad con mayor contenido de azufre, debido a que este crudo permitió una mayor formación de productos de corrosión.

Para evaluar la influencia de cada variable independiente sobre la velocidad de corrosión se planteó un diseño estadístico experimental, el método empleado fue un diseño factorial de 2³ detallado en la Tabla 3.

Tabla 3. Diseño experimental.

PRUEBAS [N°]	MATERIAL	CRUDO [% p/p]	VARIABLES	
			Temperatura [°C]	Tiempo [h]
1	Acero AISI/SAE 1020	2.5	270	168
2			300	
3			330	
4			270	360
5			300	
6			330	
7			270	504
8			300	
9			330	

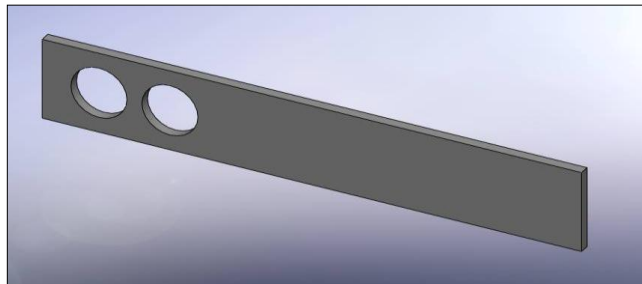
Fuente: Autores

1.2.2 Materiales

1.2.2.1 Cupones gravimétricos

Para llevar a cabo las pruebas se usaron cupones gravimétricos, los cuales fueron maquinados a partir de un acero AISI/SAE 1020 con las siguientes dimensiones: 75 mm de largo, 12 mm de alto y 1,5 mm de ancho. Los cupones gravimétricos que se utilizaron para el desarrollo de la metodología se muestran en la Figura 3.

Figura 3. Cupón gravimétrico acero AISI/SAE 1020.



Fuente: Autores

Los cupones se caracterizaron previamente a las pruebas experimentales, con el fin de determinar la composición y la microestructura del acero utilizado. La caracterización del material se realizó utilizando las siguientes técnicas:

- **Espectrometría De Emisión Atómica:** Aplicando esta técnica se obtuvo la composición química del acero, lo cual permite verificar mediante las especificaciones de la norma ASTM E415, que las muestras corresponden al acero AISI/SAE 1020.
- **Análisis Metalográfico:** Este análisis permitió obtener la microestructura presente en el acero. El estudio se realizó empleando la norma ASTM E3, garantizando las técnicas correctas en la preparación de las muestras.

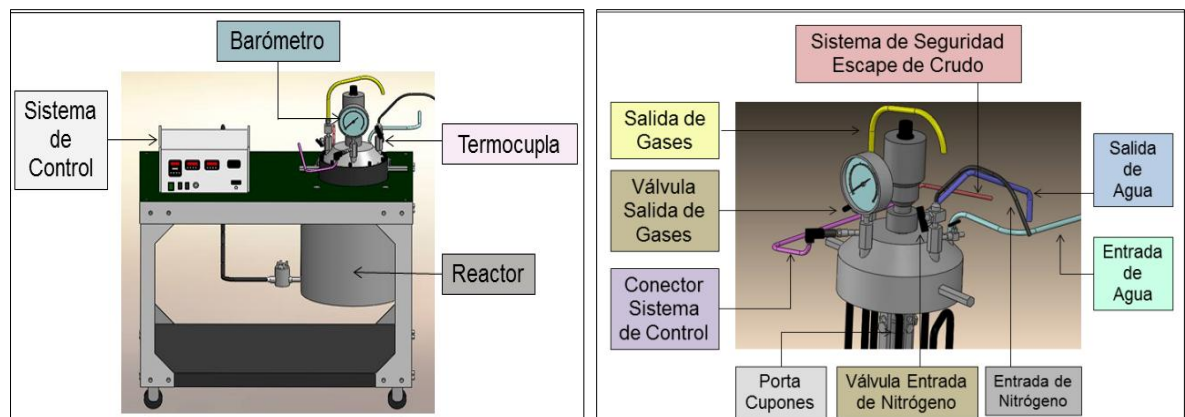
1.2.2.2 Crudos pesados o de oportunidad:

Durante el desarrollo del proyecto se utilizaron en total tres tipos de crudos con diferentes contenidos de azufre, los cuales fueron caracterizados por el Instituto Colombiano de Petróleo (ICP).

1.2.3 Equipo

Se utilizó un reactor tipo batch, (autoclave dinámico Parr 4848), un equipo comúnmente utilizado para simular las condiciones de servicio que se encuentran en la refinación de petróleo, en el que las muestras pueden ser expuestas en ambientes controlados, a temperaturas y presiones que simulan el sistema de estudio. El equipo se detalla en la Figura 4.

Figura 4. Autoclave dinámico Parr 4848.



Fuente: Autores

1.3 PREPARACIÓN DE MATERIALES Y EQUIPO

1.3.1 Preparación de los cupones gravimétricos

Se realizó la preparación metalográfica de los cupones gravimétricos para garantizar una superficie uniforme sin variaciones en su composición original mediante la norma ASTM G1. Dichos cupones se pulieron con papel de lija de N° 400, 600, 1000, 1200 y 1500; se limpiaron con agua destilada y se secaron separadamente para su respectivo pesado, registrando los valores dados en la balanza analítica.

1.3.2 Estandarización del reactor

Se verificó que todos los mecanismos, sistemas de control e instrumentos se encontraran calibrados, limpios y en buen estado.

1.4 MONTAJE EXPERIMENTAL

Se adicionó al reactor en cada prueba un volumen de 1000 ml de crudo pesado, instalando los cupones gravimétricos en el portacupones; se selló el reactor aplicando un torque de 50 Lb/ft. Se estableció el sistema de control de presión y temperatura. Antes de proceder con las pruebas experimentales se purgó el sistema con nitrógeno durante 10 minutos, con el propósito de eliminar la mayor cantidad de oxígeno presente en el sistema. Una vez el equipo se instaló adecuadamente, se inspeccionó garantizando su correcto funcionamiento.

1.5 DESMONTE Y LIMPIEZA DEL REACTOR

Pasado el tiempo de exposición, se dejó enfriar el sistema hasta temperatura ambiente para manipular el equipo, se despresurizó, se realizó el desmonte del reactor y posteriormente se limpió.

1.6 DISPOSICIÓN DE LOS CUPONES GRAVIMÉTRICOS

Las muestras se limpiaron con acetona y se llevaron a baño ultrasónico con el fin de eliminar cualquier impureza que pudiera afectar las mediciones; posteriormente los cupones se secaron en el horno para ser pesados nuevamente en la balanza,

finalmente se almacenaron en aceite mineral, evitando posibles alteraciones en los productos de corrosión formados para realizar sus respectivos análisis.

1.6.1 Cálculo de la velocidad de corrosión

Se procedió a calcular la tasa de corrosión del acero AISI/SAE 1020 mediante la técnica gravimétrica, siguiendo los lineamientos de la norma NACE/ASTM G31.

1.6.2 Caracterización morfológica de los productos de corrosión

La caracterización de las muestras se realizó tomando un cupón gravimétrico en sentido longitudinal para caracterizar su superficie y otro en sentido transversal; para lo cual, se realizó un montaje previo introduciendo el cupón en un molde con resina Epoxi, cortándola transversalmente para luego pulirla con paño fino de alúmina de 0,05 μm , y finalmente limpiándola con agua destilada para su respectivo análisis. Se caracterizó la morfología de la superficie y el corte transversal del acero utilizando Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) combinada con Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) y Difracción de Rayos X (DRX).

1.7 ANÁLISIS DE RESULTADOS

Se estudió toda la información y resultados obtenidos en cada una de las etapas del proyecto, para establecer un concepto de los alcances obtenidos.

1.8 ELABORACIÓN DEL INFORME FINAL

En esta etapa se escribió el informe final del proyecto, en el que se socializan los resultados obtenidos.

2. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en el desarrollo del proyecto de investigación conforme a la metodología expuesta en el literal anterior, la velocidad de corrosión del acero AISI/SAE 1020 se determinó utilizando técnicas gravimétricas y los productos de corrosión obtenidos en la etapa experimental fueron caracterizados mediante SEM-EDS y DRX.

2.1 CARACTERIZACIÓN DEL ACERO

Esta identificación del acero se realizó previa a las pruebas experimentales, los resultados obtenidos y las técnicas utilizadas se describen en el anexo A.

2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CRUDOS PESADOS

Los crudos con diferentes contenidos de azufre utilizados en el transcurso del proyecto de investigación fueron caracterizados por el Instituto Colombiano de Petróleo (ICP), en el anexo B se especifican los valores de porcentaje peso a peso de azufre en cada crudo.

2.3 VELOCIDAD DE CORROSIÓN DEL ACERO AISI/SAE 1020

Se determinó la velocidad de corrosión del acero mediante la técnica gravimétrica siguiendo los lineamientos de la norma NACE/ASTM G31. En el anexo C se muestran la ecuación y la constante utilizadas para su obtención y en el anexo D se presenta la tabla de cálculo de velocidad de corrosión. Los resultados obtenidos de pérdida de peso (ΔW) y velocidad de corrosión (V_c) del acero, según los parámetros del diseño experimental se exponen en la Tabla 4.

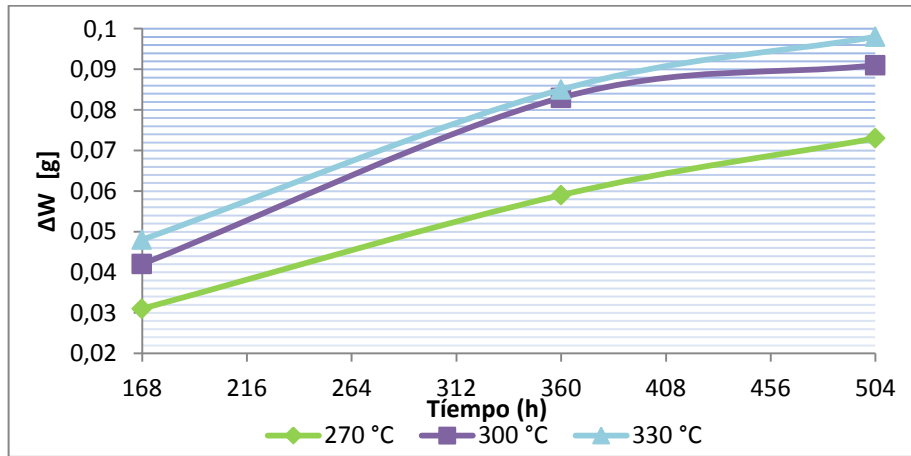
En la Figura 5 se observa que el acero AISI/SAE 1020 expuesto a un crudo con alto contenido de azufre presenta una pérdida continua en su peso a través del tiempo a todas las temperaturas de estudio, siendo más notoria la diferencia a medida que la temperatura aumenta. Para una temperatura de 270 °C en el sistema la pérdida de peso tiende a un comportamiento lineal, a estas condiciones el azufre presente en el crudo tiene un comportamiento totalmente corrosivo hacia

el material, mientras que para temperaturas de 300 y 330 °C se presenta un comportamiento de tipo parabólico.

Tabla 4. Resultados de la técnica gravimétrica y velocidades de corrosión.

ACERO AISI/SAE 1020		TEMPERATURA					
		270 °C		300 °C		330 °C	
TIEMPO [h]	PRUEBAS [N°]	ΔW [g]	Vc [mpy]	ΔW [g]	Vc [mpy]	ΔW [g]	Vc [mpy]
168	1, 2, 3	0.031	3.8719	0.042	5.2458	0.048	5.9952
360	4, 5, 6	0.059	3.4389	0.083	4.8378	0.085	4.9544
540	7, 8, 9	0.073	3.0392	0.091	3.7886	0.098	4.0801

Figura 5. Pérdida de peso Vs. Tiempo a temperaturas de 270, 300 y 330 °C.

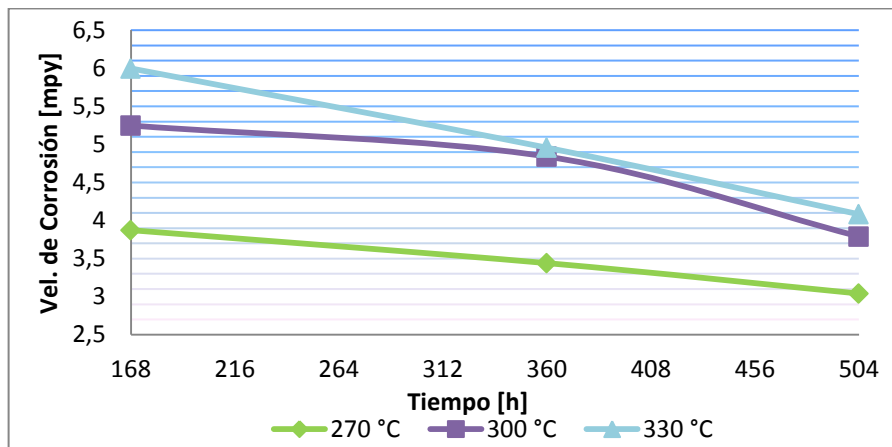


De acuerdo a los datos presentados en la Tabla 4 y según el criterio de la norma NACE RP 0775 especificada en el anexo E, las velocidades de corrosión del acero para un tiempo de exposición de 168 h presentaron dos condiciones: moderadas y altas, indicando que este material fue mayormente afectado debido al aumento de la temperatura; además se puede observar que los cupones gravimétricos que mostraron la menor velocidad de corrosión fueron los expuestos a condiciones bajas de temperatura y altos tiempos de exposición, ubicándose en el rango de corrosión moderada.

La Figura 6, muestra el comportamiento de las velocidades de corrosión del acero expuesto a las condiciones de operación de una línea de transferencia de crudos

pesados. En el comportamiento de las curvas, se observa que la velocidad de corrosión del material decrece a medida que aumenta el tiempo de exposición a las temperaturas de estudio; se produce una disminución en el daño del material lo cual puede ser atribuido a la formación de una capa de FeS como producto de corrosión formado en la superficie del acero que puede tener un carácter protector ante otras especies corrosivas del medio.

Figura 6. Velocidad de corrosión Vs. Tiempo a temperaturas de 270, 300 y 330 °C.



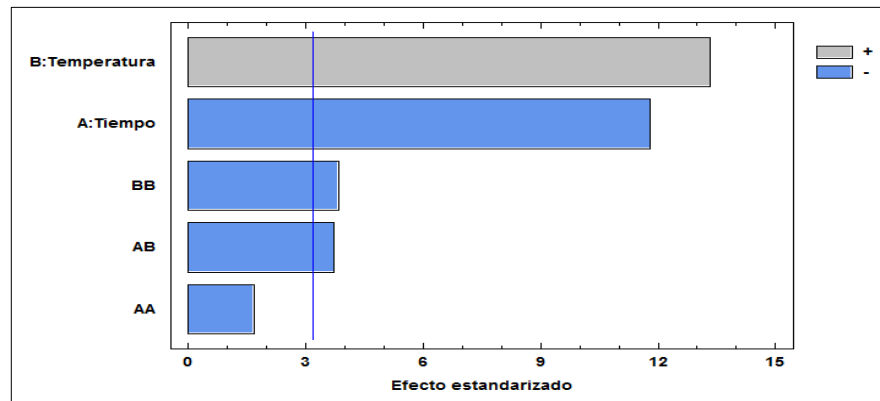
2.4 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LAS VARIABLES DEL PROCESO

Los resultados obtenidos de velocidades de corrosión relacionadas en la Figura 6, se analizaron utilizando un software estadístico con el fin de establecer una correlación con los datos de temperatura y tiempo de exposición. La variable dependiente es la velocidad de corrosión y las variables independientes son tiempo de exposición y temperatura.

El gráfico de Pareto mostrado en la Figura 7, presenta cada uno de los efectos estimados en orden decreciente de importancia. La línea vertical puede utilizarse para juzgar cuáles efectos son estadísticamente significativos. Cualquier barra que se extienda más allá de la línea azul, corresponde a efectos que son estadísticamente significativos con un 95.0% de nivel de confianza. La temperatura es el efecto principal más significativo, seguido por el tiempo de

exposición. Además se observa un efecto cuadrático significativo de la temperatura y se presenta interacción entre las dos variables, debido a que las barras BB y AB se extienden más allá de la línea azul.

Figura 7. Diagrama de Pareto estandarizado para la velocidad de corrosión.



Los coeficientes usados para obtener el modelo de regresión lineal múltiple se muestran en el anexo F, que describe la relación entre la velocidad de corrosión (V_c) con las dos variables independientes tiempo (t) y temperatura (T), la ecuación (6) describe el modelo ajustado, para las condiciones trabajadas experimentalmente, donde los valores de las variables se especifican en sus unidades originales.

$$V_c = -47.2775 + 0.016142 * t + 0.307195 * T - 0.00000628204 * t^2 - 0.0000536402 * t * T - 0.000437907 * T^2 \quad (6)$$

En la Tabla 5 se detalla el análisis de varianza (ANOVA), mediante el cual se prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, cuatro efectos tienen un valor-P menor que 0.05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95.0% comprobando lo que se muestra en el diagrama de Pareto (Figura 7).

El estadístico R-Cuadrado indica que el modelo, así ajustado, explica 99.129% de la variabilidad en Velocidad de Corrosión. El estadístico R-cuadrado ajustado, adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 97.6773%. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar residuos es 0.145346. El error medio absoluto (MAE) de 0.0731951 es el valor promedio de los residuos.

Tabla 5. Análisis de Varianza (ANOVA) para la velocidad de corrosión.

FUENTE	SUMA DE CUADRADOS	GL	CUADRADO MEDIO	RAZÓN-F	VALOR-P
A:Tiempo	2.947	1	2.947	139.5	0.0013
B:Temperatura	3.75872	1	3.75872	177.92	0.0009
AA	0.0599258	1	0.0599258	2.84	0.1907
AB	0.294338	1	0.294338	13.93	0.0335
BB	0.310656	1	0.310656	14.71	0.0313
Error total	0.0633764	3	0.0211255		
Total (corr.)	7.27613	8			

R-cuadrado = 99.129%

R-cuadrado (ajustado por g.l.) = 97.6773%

Error estándar del est. = 0.145346

Error absoluto medio = 0.0731951

2.5 ENERGIA DE ACTIVACIÓN

Considerando a partir del análisis estadístico que la temperatura es una variable influyente en la velocidad de corrosión del material expuesto, se realizan los cálculos de la energía de activación con el fin de determinar el mecanismo de control de corrosión en el sistema, empleando la ecuación de Arrhenius.

En el anexo G se muestran los ajustes que se hacen a la ecuación de Arrhenius, en el anexo H se presentan las curvas de Ln (velocidad de corrosión) Vs. 1/T de las cuales se obtiene el valor de las pendientes reportadas en el mismo anexo, necesarias para la determinación de la energía de activación.

Realizando los cálculos mostrados en el anexo H se obtuvieron valores de energía de activación de 4.8, 4.0 y 3.2 Kcal/mol*K para tiempos de 168, 360 y 504 h

respectivamente. Teniendo en cuenta el criterio mostrado en el anexo I y los bajos valores de energía de activación obtenidos, el mecanismo de control de corrosión está dado por transferencia de masa. Los resultados muestran que la energía de activación presenta un comportamiento decreciente a medida que el tiempo aumenta, lo cual significa que la temperatura es más influyente a menores tiempos de exposición.

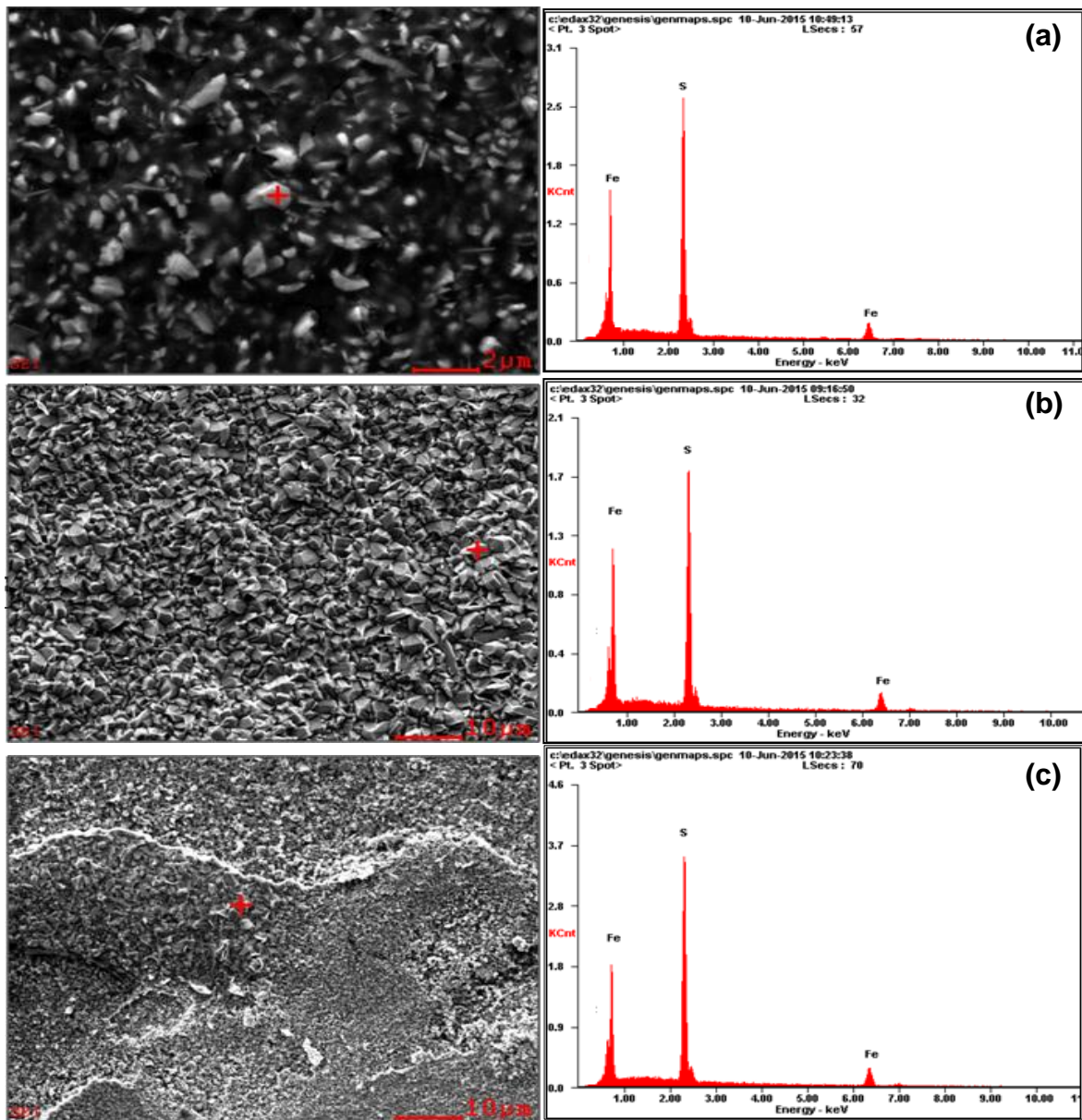
2.6 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN

2.6.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDS)

Mediante esta técnica se procedió a caracterizar los productos de corrosión formados en la superficie del acero por el fenómeno de corrosión por sulfidación, estableciendo características tales como la morfología y la composición elemental. Esto con el fin de evaluar los cambios en la microestructura de la película formada, causados por el efecto de la temperatura y el tiempo de exposición. El análisis de las imágenes de microscopía SEM-EDS se realizó a los cupones gravimétricos expuestos a un crudo con alto contenido de azufre a una temperatura de 330 °C y tiempos de 168, 360 y 504 h; en base a los resultados del análisis gravimétrico en el que se evidenció que a dicha temperatura se presentó una mayor disminución en la velocidad de corrosión del acero.

En las micrografías obtenidas a una temperatura constante de 330 °C, se corrobora la formación de una película de productos de corrosión en la interfaz con la matriz metálica. En la Figura 8 (a), a un tiempo de 168 h se puede observar que se genera una capa homogénea con tamaños de grano irregulares, en la cual según el espectro EDS se identifica una cantidad de azufre máxima en la superficie del acero AISI/SAE 1020 de 27.45%. Con el aumento del tiempo de exposición a 360 h, en la Figura 8 (b) se evidencia una morfología en la superficie cada vez más homogénea y un aumento a 31.47% de azufre en la superficie del acero. En la Figura 8 (c) con un tiempo de 504 h se observa una capa más compacta y un aumento en la cantidad de azufre a 34.50%.

Figura 8. SEM-EDS de las películas de productos de corrosión formadas a una temperatura de 330°C y tiempos de (a) 168, (b) 360 y (c) 504 h de exposición.

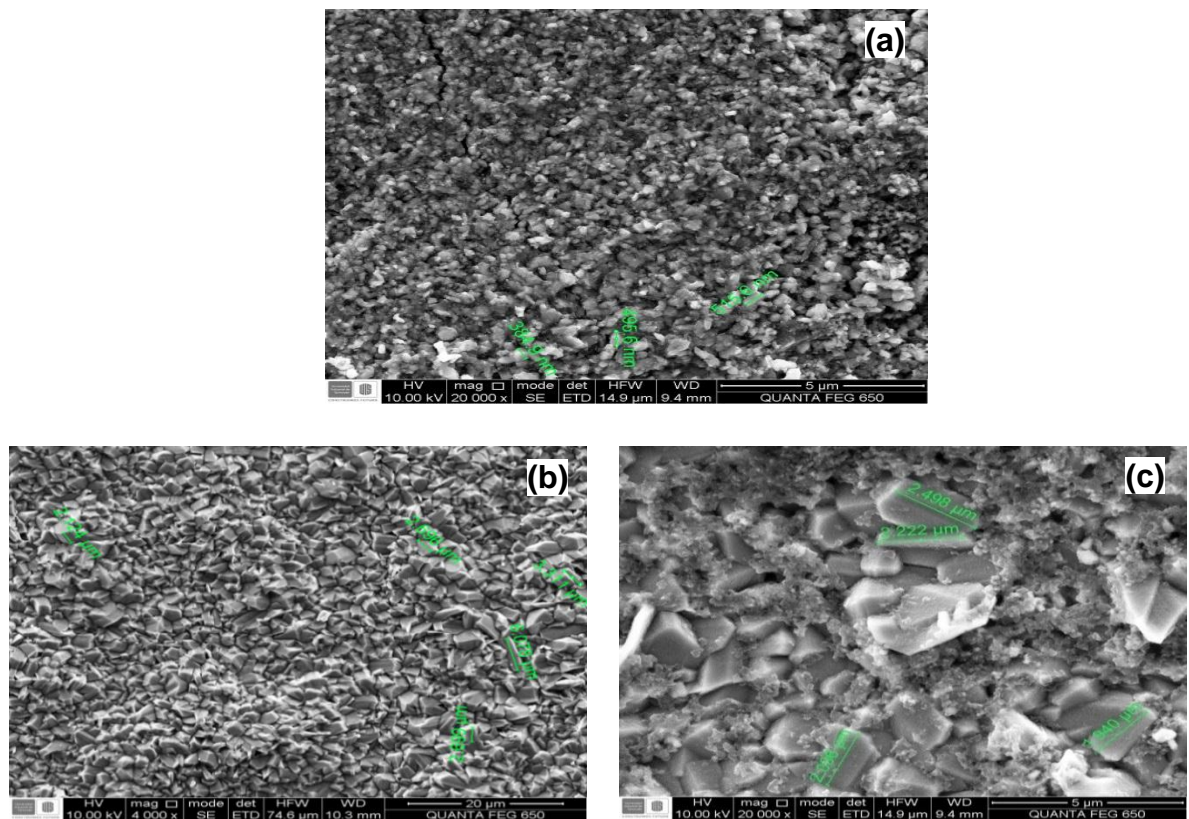


En la Figura 9 se relacionan las micrografías tomadas sobre la superficie, donde es posible analizar cambios significativos en el diámetro promedio de grano de la película formada a una temperatura constante de 330 °C y tiempos de 168, 360 y 504 h de exposición. En la figura 9 (a) con un tiempo de 168 h, la película presenta granos irregulares con un tamaño promedio de 465.367 nm. En la Figura 9 (b) a un tiempo de 360 h, el tamaño de grano de la película de productos de corrosión

formada es irregular y tiene en promedio 2.174 μm . Para un tiempo de 504 h en la Figura 9 (c), se detalla que el tamaño de granos aumenta a 3.382 μm en promedio, indicando una capa más compacta a medida que el tiempo de exposición aumenta.

En la Figura 9 (c) a condiciones de 330 $^{\circ}\text{C}$ y 504 h de exposición, se observa que al incrementarse el tiempo de exposición en el sistema, los granos de la película formada como producto de corrosión evolucionan a una estructura cristalina de hexágonos incompletos.

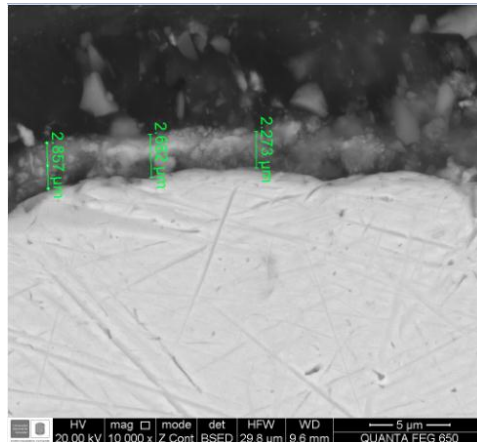
Figura 9. Micrografías de las películas de productos de corrosión formadas a una temperatura de 330 $^{\circ}\text{C}$ y tiempos de (a) 168, (b) 360 y (c) 504 h de exposición.



La micrografía mostrada en la Figura 10 fue tomada a 330 $^{\circ}\text{C}$ y 504 h; condiciones a las que se obtuvo la película de productos de corrosión más homogénea en la

superficie del material de estudio, el espesor de la capa formada es en promedio de 2.604 μm . En el anexo J se presenta la caracterización SEM-EDS de la sección transversal del acero obtenida a las mismas condiciones de temperatura y tiempo de exposición.

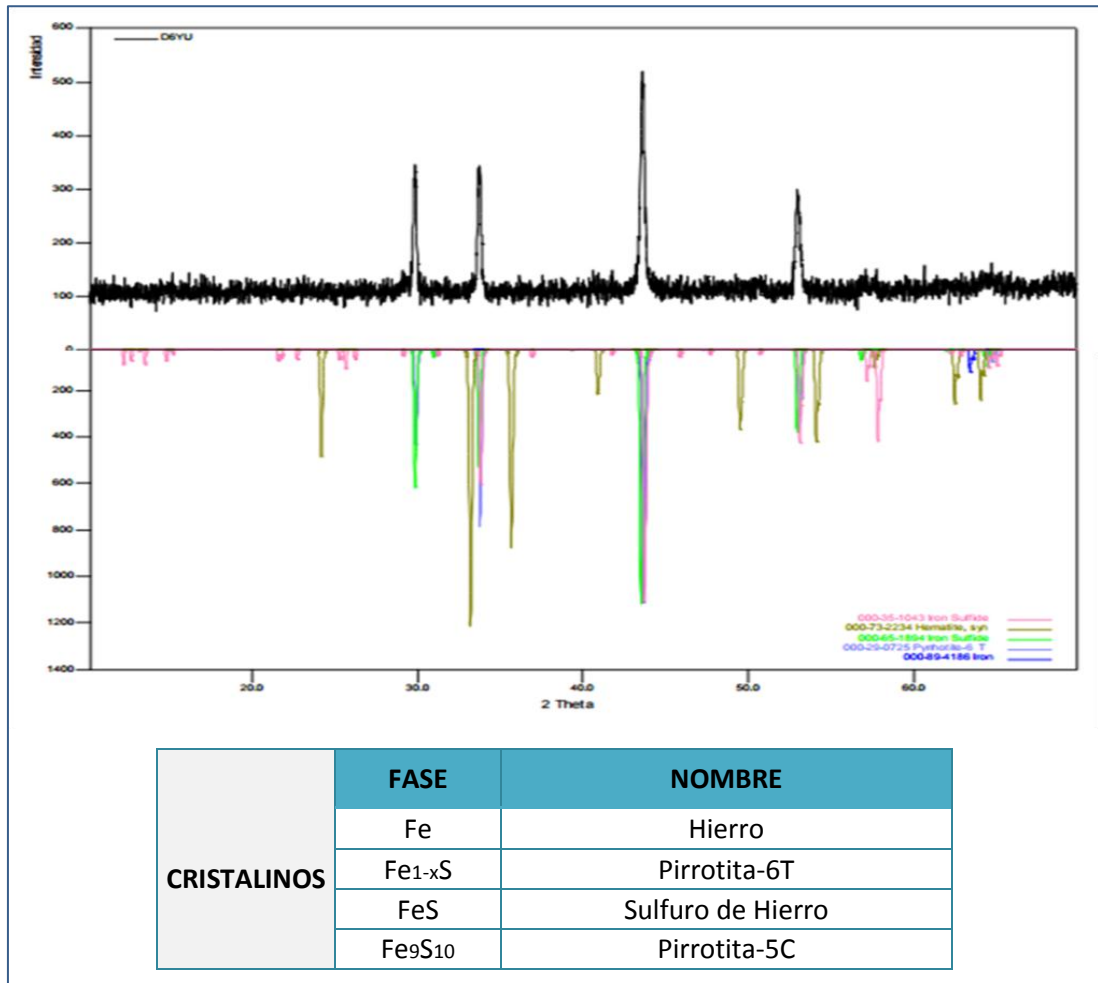
Figura 10. Micrografía de la sección transversal del acero AISI/SAE 1020 sometido a 330°C y 504h.



2.6.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Los resultados de difracción de rayos X, presentados en la Figura 11 evidencian la formación de una capa con presencia de sulfuro de hierro y pirrotita, esta última es una de las formas más estables del FeS, esta propiedad beneficia al material al probablemente mitigar su velocidad de corrosión por el ataque de otros contaminantes en el sistema.

Figura 11. DRX de las fases de productos de corrosión formadas a una temperatura de 330 °C y tiempo de 504 h de exposición.



Fuente: Laboratorio de Difracción de Rayos-X, Universidad industrial de Santander, Parque Tecnológico Guatiguará.

3. CONCLUSIONES

En el transcurso de las pruebas experimentales, se observó una disminución en la velocidad de corrosión del acero AISI/SAE 1020 expuesto a un crudo con alto contenido de azufre, a medida que se aumentó el tiempo de exposición, obteniendo una mayor disminución de la velocidad de corrosión a unas condiciones de 330 °C y 504 h en el sistema.

Estadísticamente se establece que la variable más influyente en la velocidad de corrosión del material es la temperatura, debido a un aumento de la energía cinética de las especies presentes en el crudo que difunden hacia la superficie del metal.

Mediante la aplicación de las técnicas de caracterización SEM-EDS y DRX a los productos de corrosión formados en la superficie del acero AISI/SAE 1020 a una temperatura de 330 °C; se evidenció la formación de una película de sulfuro de hierro y pirrotita como producto de corrosión, la cual fue cada vez más homogénea a medida que aumentó el tiempo de exposición.

El incremento en la homogeneidad de las capas de sulfuro de hierro y pirrotita formadas en la superficie del material, podría relacionarse con un posible efecto de mitigación de la velocidad de corrosión del material, esto se generó a medida que se aumentó el tiempo de exposición en las pruebas gravimétricas.

4. RECOMENDACIONES

Se sugiere realizar pruebas gravimétricas con crudos que tengan diferentes concentraciones de azufre, con el fin de lograr un estudio más amplio de la formación de películas de sulfuro de hierro y de esta manera poder determinar su efecto en la velocidad de corrosión del acero AISI/SAE 1020 a medida que se aumentan la temperatura y el tiempo de exposición.

Se plantea aplicar al sistema como variable la velocidad de agitación, con el fin de corroborar si la velocidad de corrosión sigue un patrón de aumento o descenso, o por el contrario se estabiliza.

Se recomienda realizar estudios de investigación en los cuales se pueda analizar la sinergia entre los ácidos nafténicos y el azufre en el sistema, con el propósito de profundizar y comparar su influencia en la formación de las capas de sulfuro de hierro como productos de corrosión.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SANABRIA CALA, Javier Alberto. Evaluación mediante técnica gravimétrica y electroquímicas, del efecto del azufre de un ambiente que simula el procesamiento de un crudo pesado, en la velocidad de corrosión del acero ASTM A335-P9. Trabajo de Investigación Magister en Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2014. 99 p.
- [2] SANABRIA, Johana y CIFUENTES Iván. Análisis y diseño de las facilidades de superficie para manejo de crudos pesados y bituminosos (Campo Rubiales). Trabajo de grado Ingeniero de Petróleos. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos, 2010, 105 p.
- [3] RAMÍREZ José. Fenómenos de Corrosión en plantas de crudo. ECOPETROL (ICP). Piedecuesta, Diciembre 1997, vol.1.
- [4] KING, Fraser *et al.* Development of a predictive model for the initiation and early stage growth of near neutral pH SCC of pipeline steels. En: NACE International. Houston, Texas. Marzo 2001, no. 01214, p. 11-16.
- [5] SOJKA, Jaroslav *et al.* Role of microstructure and testing conditions in sulphide stress cracking of X52 and X60 API steels Mater. En: Materials Science and Engineering: A. Mayo 2008, vol. 480, p. 237–243.
- [6] THOMPSON, Neil; MARK, Yunovich y DUNMIRE, Daniel. Cost of corrosion and corrosion maintenance strategies. Corrosion Reviews. 2007, vol. 25, no. 3-4, p. 247–262.

- [7] VELÁZQUEZ MONTIEL, Enrique; Evaluación de la corrosión en altas temperaturas de aleaciones NiCrAl y NiSi en ambiente de carbonatos fundidos. Trabajo de grado Ingeniero Mecánico Electricista. México: Universidad Veracruzana, Facultad De Ingeniería Mecánica Eléctrica, Junio 2012, 18 p.
- [8] PEÑA, Darío Yesid *et al.* Evaluación del efecto corrosivo de los crudos pesados 5Cr-1/2Mo utilizado en las unidades de destilación. En: Revista ION. Junio 2010, vol. 23, no. 1, p. 99-110.
- [9] KANE, Russell y CHAMBERS Brian. High temperature crude oil corrosivity: where sulfur and naphthenic acid chemistry and metallurgy meet. Corrosion Solutions Conference 2011 Proceedings. Paper 4A,p. 137-143.
- [10] DU, Cuiwei *et al.* Effects of microstructure on corrosion of X70 pipe steel in an alkaline soil. Journal of Materials Engineering and Performance. Marzo 2009, vol. 18, p. 216–220.
- [11] SERNA GIL, José Aníbal. Oxidación, carburación y sulfidación de aleaciones ferríticas Fe-9Cr-1Mo modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550 y 750°C. Tesis de Doctorado. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, Octubre 2003, 285 p.
- [12] HÖPFNER, Hagen. Corrosion resistant alloys for oil and gas production: Guidance on general requirements and test methods for H₂S service: Working party report published for the European Federation of Corrosion (EFC). The Institute of Materials. 2002, vol. 2, no.17.
- [13] JACOBSON, Gretchen. Corrosion - A natural but controllable process. Corrosion 101, NACE International. [En línea]. Disponible en: <https://www.nace.org/Corrosion-101/> [Fecha de consulta: 18/07/2015].

[14] GONZÁLEZ, Raúl Alfredo. Evaluación del efecto corrosivo de crudos pesados sobre los aceros 5Cr-1/2Mo, AISI 316Ti y Monel 400, utilizados en unidades de destilación. Tesis de Postgrado. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, 2007, p. 29-35.

[15] DETTMAN, Heather; LI, Nana y WICKRAMASINGHE Dhanuka. The influence of naphthenic acid and sulphur compound structure on global crude corrosivity under vacuum distillation conditions. Edmonton, Alberta, Canada: University of Alberta. Department of Chemical & Materials Engineering. Canmet ENERGY. Febrero 2010, p. 15-18.

[16] REY CEPEDA, Shirley Neuré. Evaluación de la corrosión de un acero AISI/SAE 1020 en un flujo multifásico Salmuera - Aceite mineral-CO₂-H₂S, por medio de un simulador de flujo. Tesis de investigación Magíster en Ingeniería Metalúrgica. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, 2008, p. 41-43.

[17] QI, Yameng *et al.* Effect of temperature on the corrosion behavior of carbon steel in hydrogen sulphide environments. En: International journal of electrochemical science. Febrero 2014, vol. 9, p. 2101-2112.

[18] VARGAS, Nelson y YAYA, Andrés. 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. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2015. 54p.

[19] RODRIGUEZ, Fabio y SANMIGUEL, Diego. Evaluación de la influencia del azufre en la velocidad de corrosión de una acero ASTM A335-P9, en ambiente que simule el procesamiento de crudo pesado por medio del método gravimétrico. Trabajo de grado Ingeniero Metalúrgico. Bucaramanga: Universidad Industrial de

Santander. Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingenierías Metalúrgica y Ciencia de Materiales, 2008, p. 21-29.

[20] QU, Dingrong *et al.* High temperature naphthenic acid corrosion and sulphidic corrosion of Q235 and 5Cr1/2Mo steels in synthetic refining media. En: Corrosion Science. 2006, vol. 48, p. 1960–1985.

[21] HUANG, Bor Shouh *et al.* Synergy effect of naphthenic acid corrosion and sulfur corrosion in crude oil distillation unit. En: Applied Surface Science. 2012, vol. 259, p. 664–670.

[22] SRINIVASAN, Sridhar; YAP, Kwei Meng y KANE, Russell. Role of sulfur compounds in mitigating naphthenic acid corrosion. Houston, Texas, United States. European Corrosion Congress. 2013, 9 p.

[23] QI, Yameng *et al.* Effect of immersion time on the hydrogen content and tensile properties of A350LF2 steel exposed to hydrogen sulphide environments. En: Corrosion Science. Abril 2013, vol. 69, p. 164–174.

[24] BAI, Pengpeng *et al.* Investigations of the diverse corrosion products on steel in a hydrogen sulfide environment. En: Corrosion Science. Octubre 2014, vol. 87, p. 397–406.

[25] SULEIMAN, Mabruk. Sulphur species corrosivity in refinery feed stock. International Scientific Conference Corrosion. 2015, vol. 227, p. 213-216.

[26] MEZA PEÑARANDA, Marlong. Estudio del sistema Agua - CO₂- H₂S, sobre la velocidad de corrosión de un acero AISI 1020 mediante simulación en un sistema dinámico tipo batch. Trabajo de Investigación Magíster en Ingeniería Metalúrgica. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, 2004. p. 21-26.

BIBLIOGRAFÍA

BAI, Pengpeng *et al.* Investigations of the diverse corrosion products on steel in a hydrogen sulfide environment. En: Corrosion Science. Octubre 2014, vol. 87, p. 397–406.

DETTMAN, Heather; LI, Nana y WICKRAMASINGHE Dhanuka. The influence of naphthenic acid and sulphur compound structure on global crude corrosivity under vacuum distillation conditions. Edmonton, Alberta, Canada: University of Alberta. Department of Chemical & Materials Engineering. Canmet ENERGY. Febrero 2010, p. 15-18.

DU, Cuiwei *et al.* Effects of microstructure on corrosion of X70 pipe steel in an alkaline soil. Journal of Materials Engineering and Performance. Marzo 2009, vol. 18, p. 216–220.

GONZÁLEZ, Raúl Alfredo. Evaluación del efecto corrosivo de crudos pesados sobre los aceros 5Cr-1/2Mo, AISI 316Ti y Monel 400, utilizados en unidades de destilación. Tesis de Postgrado. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, 2007, p. 29-35.

HÖPFNER, Hagen. Corrosion resistant alloys for oil and gas production: Guidance on general requirements and test methods for H₂S service: Working party report published for the European Federation of Corrosion (EFC). The Institute of Materials. 2002, vol. 2, no.17.

HUANG, Bor Shouh *et al.* Synergy effect of naphthenic acid corrosion and sulfur corrosion in crude oil distillation unit. En: Applied Surface Science. 2012, vol. 259, p. 664–670.

JACOBSON, Gretchen. Corrosion - A natural but controllable process. Corrosion 101, NACE International. [En línea]. Disponible en: <https://www.nace.org/Corrosion-101/> [Fecha de consulta: 18/07/2015].

KANE, Russell y CHAMBERS Brian. High temperature crude oil corrosivity: where sulfur and naphthenic acid chemistry and metallurgy meet. Corrosion Solutions Conference 2011 Proceedings. Paper 4A, p. 137-143.

KING, Fraser *et al.* Development of a predictive model for the initiation and early stage growth of near neutral pH SCC of pipeline steels. En: NACE International. Houston, Texas. Marzo 2001, no. 01214, p. 11-16.

MEZA PEÑARANDA, Marlong. Estudio del sistema Agua - CO₂ - H₂S, sobre la velocidad de corrosión de un acero AISI 1020 mediante simulación en un sistema dinámico tipo batch. Trabajo de Investigación Magíster en Ingeniería Metalúrgica. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, 2004, p. 21-26.

PEÑA, Darío Yesid *et al.* Evaluación del efecto corrosivo de los crudos pesados 5Cr-1/2Mo utilizado en las unidades de destilación. En: Revista ION. Junio 2010, vol. 23, no. 1, p. 99-110.

QI, Yameng *et al.* Effect of immersion time on the hydrogen content and tensile properties of A350LF2 steel exposed to hydrogen sulphide environments. En: Corrosion Science. Abril 2013, vol. 69, p. 164–174.

QI, Yameng *et al.* Effect of temperature on the corrosion behavior of carbon steel in hydrogen sulphide environments. En: International journal of electrochemical science. Febrero 2014, vol. 9, p. 2101-2112.

QU, Dingrong *et al.* High temperature naphthenic acid corrosion and sulphidic corrosion of Q235 and 5Cr1/2Mo steels in synthetic refining media. En: Corrosion Science. 2006, vol. 48, p. 1960–1985.

RAMÍREZ José. Fenómenos de Corrosión en plantas de crudo. ECOPETROL (ICP). Piedecuesta, Diciembre 1997, vol.1.

REY CEPEDA, Shirley Neuré. Evaluación de la corrosión de un acero AISI/SAE 1020 en un flujo multifásico Salmuera - Aceite mineral - CO₂ - H₂S, por medio de un simulador de flujo. Tesis de investigación Magíster en Ingeniería Metalúrgica. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, 2008, p. 41-43.

RODRIGUEZ, Fabio y SANMIGUEL, Diego. Evaluación de la influencia del azufre en la velocidad de corrosión de una acero ASTM A335-P9, en ambiente que simule el procesamiento de crudo pesado por medio del método gravimétrico. Trabajo de grado Ingeniero Metalúrgico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Físicoquímicas. Escuela de Ingenierías Metalúrgica y Ciencia de Materiales, 2008, p. 21-29.

SANABRIA CALA, Javier Alberto. Evaluación mediante técnica gravimétrica y electroquímicas, del efecto del azufre de un ambiente que simula el procesamiento de un crudo pesado, en la velocidad de corrosión del acero ASTM A335-P9. Trabajo de Investigación Magister en Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2014, 99 p.

SANABRIA, Johana y CIFUENTES Iván. Análisis y diseño de las facilidades de superficie para manejo de crudos pesados y bituminosos (Campo Rubiales). Trabajo de grado Ingeniero de Petróleos. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos, 2010, 105 p.

SERNA GIL, José Aníbal. Oxidación, carburación y sulfidación de aleaciones ferríticas Fe-9Cr-1Mo modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550 y 750°C. Tesis de Doctorado. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, Octubre 2003, 285 p.

SOJKA, Jaroslav *et al.* Role of microstructure and testing conditions in sulphide stress cracking of X52 and X60 API steels Mater. En: Materials Science and Engineering: A. Mayo 2008, vol. 480, p. 237–243.

SRINIVASAN, Sridhar; YAP, Kwei Meng y KANE, Russell. Role of sulfur compounds in mitigating naphthenic acid corrosion. Houston, Texas, United States. European Corrosion Congress. 2013, 9 p.

SULEIMAN, Mabruk. Sulphur species corrosivity in refinery feed stock. International Scientific Conference Corrosion. 2015, vol. 227, p. 213-216.

THOMPSON, Neil; MARK, Yunovich y DUNMIRE, Daniel. Cost of corrosion and corrosion maintenance strategies. Corrosion Reviews. 2007, vol. 25, no. 3-4, p. 247–262.

VARGAS, Nelson y YAYA, Andrés. 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. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2015, 54p.

VELÁZQUEZ MONTIEL, Enrique; Evaluación de la corrosión en altas temperaturas de aleaciones NiCrAl y NiSi en ambiente de carbonatos fundidos. Trabajo de grado Ingeniero Mecánico Electricista. México: Universidad Veracruzana, Facultad De Ingeniería Mecánica Eléctrica, Junio 2012, 18 p.

ANEXOS

Anexo A. Caracterización del acero AISI/SAE 1020.

La caracterización del acero se realizó empleando las siguientes técnicas:

- **Espectrometría De Emisión Atómica**

Se obtuvo la composición química del acero, mediante un espectrómetro de emisión atómica de descarga electrostática. En la Tabla A1 se presenta la caracterización del acero; se verificó mediante las especificaciones de la norma ASTM E415 que los valores obtenidos corresponden al acero AISI/SAE 1020.

Tabla A1. Caracterización del acero AISI/SAE 1020.

ELEMENTO	COMPOSICIÓN ESTÁNDAR [%]	MUESTRA CARACTERIZADA[%]
Carbono	0 - 1.1	0.201
Cromo	0 - 2.25	0.032
Manganeso	0 - 2.0	0.665
Níquel	0 - 5.0	< 0.0050
Fósforo	0 - 0.085	0.014
Silicio	0 -1.15	0.192
Azufre	0 - 0.055	< 0.150

Fuente: ERIKA TATIANA BADILLO CAMPOS, JULIETH FERNANDA URIBE PARRA. Evaluación del deterioro a alta presión de un acero inoxidable AISI/SAE 1020 en un crudo pesado por medio de la técnica de gravimetría

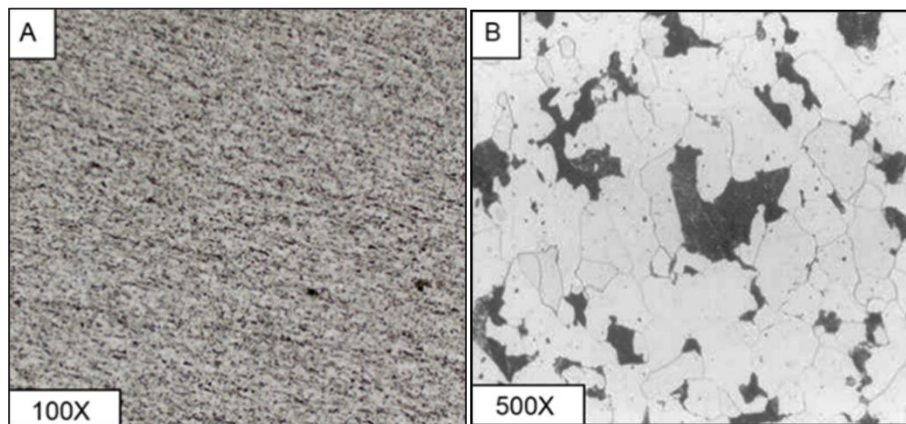
- **Análisis Metalográfico**

Las microestructuras obtenidas para el acero AISI/SAE 1020 se detallan en las Figuras A1 y A2, las cuales fueron tomadas en un microscopio óptico. En la Figura A1 se puede observar uniformidad en la estructura del material con un objetivo de 100X. En la Figura A2, se detalla una microestructura equiaxial de dos

fases: ferrita y perlita, en donde la ferrita proeutectoide aparece en mayor cantidad como matriz de manera clara y la fase perlita se presenta como unidades aisladas de tono oscuro. En esta figura se distinguen los límites de grano, empleando la norma ASTM E112 se estableció que el acero AISI/SAE 1020 tiene un tamaño de grano N° 8. El acero analizado se ubica en la zona de los aceros hipoeutectoides del diagrama Fe-C. El FeS formado como producto de corrosión de los sistemas con H₂S tiende a ubicarse durante su formación preferencialmente en las regiones perlíticas y la corrosión o máximo deterioro se presenta en la zona ferrítica [26].

Figura A. Micrografías del acero AISI/SAE 1020.

A1) Micrografía tomada a 100X. **A2)** Micrografía tomada a 500X.



Fuente: ERIKA TATAIANA BADILLO CAMPOS, JULIETH FERNANDA URIBE PARRA. Evaluación del deterioro a alta presión de un acero inoxidable AISI/SAE 1020 en un crudo pesado por medio de la técnica de gravimetría.

Anexo B. Composición de azufre de los crudos de oportunidad.

TIPO DE CRUDO	AZUFRE [% en Peso]
A	2.5
B	1
C	0.5

Fuente: Instituto Colombiano de Petróleo (ICP).

Anexo C. Ecuación para calcular la velocidad de corrosión y tabla de valores de la constante (K) para diferentes unidades.

Se calculó la velocidad de corrosión según la norma NACE/ASTM G31, por la siguiente ecuación:

$$\text{Velocidad de Corrosión (Vc)} = \frac{K \cdot W}{A \cdot t \cdot d} \quad (5)$$

Dónde:

K: Constante en la velocidad de corrosión (ver Tabla C1)

W: Pérdida de masa

A: Área del cupón [cm²]

t: Tiempo de exposición [h]

d: Densidad [g/cm³]

Tabla C1. Valores de K para las diferentes unidades de velocidad de corrosión.

Unidades de la Velocidad de Corrosión	Constante (K)
Milipulgadas por año [mpy]	3.45×10^6
Pulgadas por año [ipy]	3.45×10^3
Pulgadas por mes [ipm]	2.87×10^2
Milímetros por año [mm/y]	8.76×10^4
Micrómetros por año [$\mu\text{m}/\text{y}$]	8.76×10^7
Picómetros por segundo [pm/s]	2.78×10^6
Gramos sobre metro cuadrado por hora [$\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$]	$1.00 \times 10^4 \times D^A$
Miligramos por decímetro cuadrado por día [mdd]	$2.40 \times 10^6 \times D^A$
Microgramos sobre metro cuadrado por segundo [$\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$]	$2.78 \times 10^6 \times D^A$

Fuente: Norma NACE/ASTM G31. Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, 2012.

Anexo D. Cálculo de la velocidad de corrosión del acero AISI/SAE 1020.

Constante K [mpy]	Área del cupón [cm ²]	Densidad Acero 1020 [g/cm ³]	Tiempo [h]	Temperatura [°C]	Diferencia de Masa [g]	Velocidad de corrosión [mpy]
3.45E+06	20.8916	7.87	168	270	0.031	0.387191
				300	0.042	0.524581
				330	0.048	0.599521
			360	270	0.059	0.343892
				300	0.083	0.367207
				330	0.085	0.378864
			504	270	0.073	0.303924
				300	0.091	0.378864
				330	0.098	0.408008

Fuente: Autores

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

CONDICIÓN	VEL. DE CORROSIÓN [mpy]
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 Oilfield Operations, 2005.

Anexo F. Coeficientes de regresión para la velocidad de corrosión.

COEFICIENTE	ESTIMADO
constante	-47.2775
A:Tiempo	0.016142
B:Temperatura	0.307195
AA	-6.28E-06
AB	-5.36E-05
BB	-4.38E-04

Fuente: Autores

Anexo G. Ecuación para calcular la energía de activación.

Se calculó la energía de activación mediante la ecuación de Arrhenius modificada de la siguiente manera:

$$k = Ae^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (7)$$

Al aplicar logaritmo a la ecuación, ésta quedará así:

$$\ln k = -\frac{Ea}{R} * \frac{1}{T} + \ln A \quad (8)$$

Esta ecuación es similar a la ecuación de una línea recta ($y = -mx + b$), con la pendiente negativa. El término cinético k representará la velocidad de corrosión (V_c) y la ecuación se puede ahora presentar en la forma:

$$\ln V_c = -\frac{Ea}{R} * \frac{1}{T} + \ln A \quad (9)$$

Al graficar \ln (*Velocidad de Corrosión*) contra $1/T$, la pendiente de la recta se puede designar como la energía de activación $-E_a/R$, donde R es la constante universal de los gases que corresponde a $1,98717$ [cal/mol K], entonces:

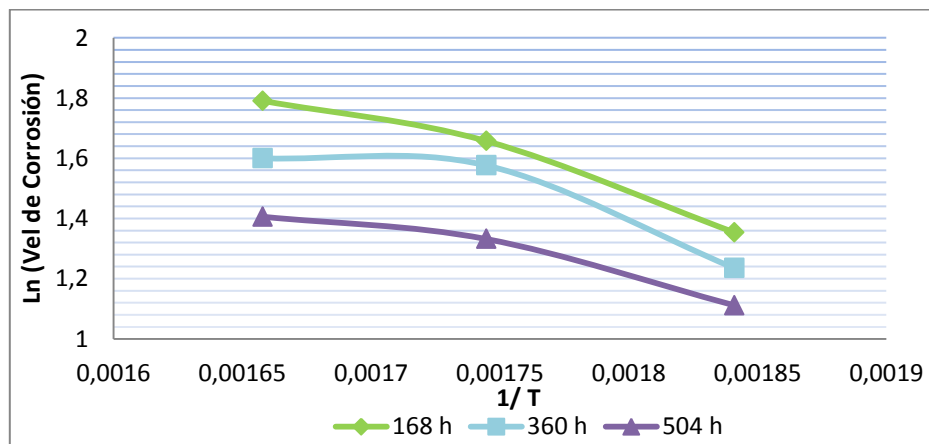
$$m = -E_a/R \quad (10)$$

$$E_a = -m * R \quad (11)$$

Anexo H. Cálculo de la energía de activación.

En la Figura H1 se presentan las curvas de \ln (*Velocidad de corrosión*) Vs. $1/T$ de las cuales se obtiene el valor de las pendientes reportadas en la Tabla H1.

Figura H1. Curvas de \ln (*Velocidad de corrosión*) Vs. $1/T$.



Fuente: Autores

Tabla H1. Cálculo de la energía de activación.

TIEMPO [h]	ECUACIÓN	R ²	- Ea/R=m	Ea [Kcal/mol K]
168	y1 = -2401.2x + 5.7979	R ² = 0.964	-2401.2	4.8
360	y2 = -2022x + 5.0049	R ² = 0.8224	-2022	4.0
504	y3 = -1620.6x + 4.1159	R ² = 0.9393	-1620.6	3.2

Fuente: Autores

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

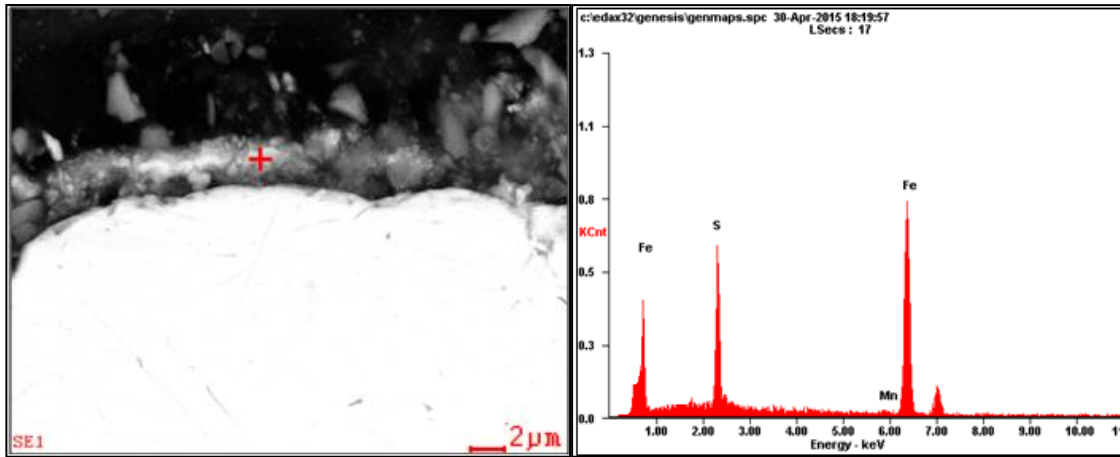
ENERGÍA DE ACTIVACIÓN(Kcal/mol K)	TIPO DE CONTROL
1 - 5	Transferencia de Masa
5 - 10	Mixto
> 10	Reacción Química

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. SEM-EDS de la sección transversal del acero AISI/SAE 1020 expuesto a 330 °C y 504 h.

En la Figura J1 se relaciona el SEM-EDS de la película de productos de corrosión formada en el acero AISI/SAE 1020 a unas condiciones de operación de 330 °C y 504 h, a estas condiciones se obtuvo una película más definida de productos de corrosión en el punto analizado de obtuvo una composición de 6.37% de azufre.

Figura J1. SEM-EDS de la sección transversal del acero AISI/SAE 1020.



Fuente: Laboratorio de metalografía, Universidad industrial de Santander, Parque Tecnológico Guatiguará.