

**EFFECTO DE LA TEMPERATURA Y LA CONCENTRACIÓN DEL HCl EN LA
VELOCIDAD DE CORROSIÓN DE LOS ACEROS AISI/SAE 1020 Y ASTM A106
CARACTERÍSTICOS DE LOS EQUIPOS DE CIMA DE LAS TORRES DE
DESTILACIÓN**

**CÉSAR AGUIRRE DURÁN
LORENZO ANDRÉS DÍAZ CARVAJAL**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2016

**EFFECTO DE LA TEMPERATURA Y LA CONCENTRACIÓN DEL HCl EN LA
VELOCIDAD DE CORROSIÓN DE LOS ACEROS AISI/SAE 1020 Y ASTM A106
CARACTERÍSTICOS DE LOS EQUIPOS DE CIMA DE LAS TORRES DE
DESTILACIÓN**

**CÉSAR AGUIRRE DURÁN
LORENZO ANDRÉS DÍAZ CARVAJAL**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de ingeniero
químico**

Director:

Dr. DIONISIO ANTONIO LAVERDE CATAÑO

Co-Director:

Ing. ANDREA PAOLA SANDOVAL CORREA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2016

DEDICATORIA

A Dios y a la Virgen del Carmen por las bendiciones recibidas, las cuales hicieron posible alcanzar tan importante logro.

A mis padres, Fernando Aguirre y Gloria Marina Durán, por todo el cariño, los consejos, las enseñanzas, el ejemplo y el apoyo incondicional que siempre me han brindado.

A mi hermana Laura, por su ternura, comprensión, ser apoyo en los momentos tristes y difíciles y ser mi confidente y amiga todos estos años.

A toda mi familia, en especial a Rafael, María (QEPD), Ignacio y Rosario, por los consejos y sabiduría que siempre me han brindado para afrontar las dificultades.

A Carroll Albarracín por su paciencia, entendimiento y amor.

A los profesores y profesoras que dentro y fuera del aula de clase aportaron con sus conocimientos en mi formación como ingeniero.

A mis amigos y amigas quienes hicieron del paso por la U una etapa inolvidable.

César Aguirre Durán

DEDICATORIA

A Dios y a la Santísima Virgen María por iluminar mi camino y ser mi guía para salir adelante siendo una mejor persona cada día.

A mi madre Florinda por su infinito amor, dedicación, cariño, paciencia y por todos sus sabios consejos para hacer de este sueño una linda realidad. A mi padre Lorenzo (Q.E.P.D), gracias por acompañarme desde la eternidad.

A mis hermanas Lina, Claudia y Aída por su confianza y su apoyo incondicional en cada instante de mi vida.

A los profesores por su dedicación y enseñanza durante todo mi proceso de formación.

A Yudy Paola y a mis amigos (as), compañeros (as) y demás personas cercanas por hacer de la Universidad una etapa inolvidable; todos y cada uno de ustedes mil gracias por compartir esto conmigo.

Lorenzo Andrés Díaz Carvajal

AGRADECIMIENTOS

Al doctor **Dionisio Antonio Laverde Cataño** por darnos la oportunidad de pertenecer al grupo de investigación en corrosión

A la ingeniera **Andrea Paola Sandoval** por su apoyo, su tiempo, y su confianza depositada en nosotros durante este proyecto.

Al ingeniero **Víctor Cuellar** de la Universidad Pontificia Bolivariana, por su amable colaboración y tiempo empleado en el desarrollo de las diferentes pruebas realizadas para nuestro proyecto.

A los **ingenieros y técnicos** de planta de aceros por su apoyo y colaboración con nuestro proyecto.

Al ingeniero **Guillermo Acero**, y a los técnicos **Luis Eduardo Carreño** y **Wilson Eduardo Carreño**.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	16
1. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA	23
1.1 Diseño del experimento.....	24
1.2 Materiales.....	25
1.2.1 Preparación y limpieza de los cupones	26
1.2.2 Preparación de la solución de HCl	26
1.2.3 Adecuación del Reactor y del Horno.....	26
1.3 Montaje experimental	27
1.4 Desmonte del experimento.....	27
1.5 Limpieza de los cupones gravimétricos.....	27
1.5.1 Cálculo de la velocidad de corrosión.....	27
1.5.2 Análisis de la morfología y de los productos de corrosión.....	28
1.6 Análisis de Resultados	28
1.7 Informe Final	28
2. ANALISIS DE RESULTADOS.....	29
2.1 Caracterización de los materiales	29
2.1.1 Espectrometría de Emisión Óptica	29
2.1.2 Análisis metalográfico	30
2.2 VELOCIDAD DE CORROSIÓN.....	32
2.3 ANALISIS ESTADÍSTICO DE LAS VARIABLES DEL PROCESO	33
2.4 Análisis de la superficie del material	38
2.4.1 Microscopia Electrónica de barrido (SEM-EDS).....	38

2.4.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	44
2.4.3 Análisis de los compuestos encontrados en los reactores	45
3. CONCLUSIONES.....	47
4. RECOMENDACIONES	48
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	49
BIBLIOGRAFÍA.....	53
ANEXOS.....	55

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema torre de destilación.	17
Figura 2. Descripción global de las etapas realizadas.	23
Figura 3. Dimensiones de las muestras de los aceros al carbono.	25
Figura 4. Metalografía de los aceros a 500x a) AISI/SAE 1020. b) ASTM A106....	31
Figura 5. Aceros después de inmersión en HCl a) AISI/SAE 1020. b) ASTM A106.	31
Figura 6. Diagrama de Pareto de las variables operacionales para a) acero AISI/SAE 1020. b) acero ASTM A106.....	34
Figura 7. Diagrama de los efectos principales a) acero AISI/SAE 1020. b) acero ASTM A106.	35
Figura 8. Morfología SEM y EDS de un acero al carbono AISI/SAE1020 a diferentes temperaturas y concentraciones a) estado del acero antes de ser sometidos a las pruebas de corrosión. b) 50°C y 60 ppm. c) 120°C y 60 ppm. d) 120°C y 120 ppm.	39
Figura 9. Acero ASTM A106 a 50 °C y 60 ppm 700x Microscopio HIROX	41
Figura 10. Morfología SEM y EDS de un acero al carbono ASTM A106 a diferentes temperaturas y concentraciones a) estado del acero antes de ser sometidos a las pruebas de corrosión. b) 50°C y 60 ppm. c) 120°C y 60 ppm. d) 120°C y 120 ppm.	42
Figura 11. Difracción de Rayos-X (DRX) para a) acero AISI/SAE 1020. b) acero ASTM A106.	45
Figura 12. Formación de hematita a 120°C y 120 ppm de HCl y difracción de rayos X (DRX) para la formación de productos de corrosión sobre la pared de los recipientes.....	46

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Variables de operación para el diseño de experimentos.....	24
Tabla 2. Diseño de experimentos.	25
Tabla 3. Composición química de los aceros.	29
Tabla 4. Resultados de velocidad de corrosión por la técnica gravimétrica.....	32
Tabla 5. Análisis de varianza para la velocidad de corrosión a) acero AISI/SAE 1020. b) acero ASTM A106.....	36

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Cálculo de la velocidad de corrosión.....	55
Anexo B. Parámetros para la interpretación de la velocidad de corrosión según la norma NACE RP 0775.....	58
Anexo C. Análisis de la superficie de los aceros por SEM y EDS.....	59
Anexo D. Análisis de la superficie con el microscopio confocal HIROX.....	61

RESUMEN

TÍTULO: EFECTO DE LA TEMPERATURA Y LA CONCENTRACIÓN DEL HCl EN LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN DE LOS ACEROS AISI/SAE 1020 Y ASTM A106 CARACTERÍSTICOS DE LOS EQUIPOS DE CIMA DE LAS TORRES DE DESTILACIÓN*

AUTORES: CÉSAR AGUIRRE DURÁN**
LORENZO ANDRÉS DÍAZ CARVAJAL**

PALABRAS CLAVES: Corrosión, Hidrólisis, Crudo pesado, Ácido clorhídrico, Sistema de cima.

DESCRIPCIÓN:

Durante los últimos años la producción de petróleo en Colombia se ha caracterizado por el aumento de los crudos pesados o de oportunidad; actualmente, alcanzan el 55% de las reservas totales. Los crudos pesados contienen cantidades variables de compuestos como azufre, ácidos nafténicos y sales inorgánicas, los cuales afectan los equipos de refinación. Las sales inorgánicas que no son totalmente removidas en el desalador pasan al horno donde se hidrolizan y forman una solución de ácido clorhídrico (HCl) acuoso, que al llegar a los intercambiadores de calor de la cima de las torres de destilación, se condensa adhiriéndose a las paredes de los equipos generando corrosión y daño en la integridad estructural de estos. Por esto, se evaluó el efecto de la temperatura y la concentración del HCl sobre los aceros AISI/SAE 1020 y ASTM A106 a condiciones características de la cima de las torres de destilación, haciendo el cálculo de la velocidad de corrosión mediante técnica gravimétrica empleando la norma ASTM G1, análisis de morfología y productos de corrosión con Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) y Difracción de Rayos X (DRX) y análisis estadístico de las variables estudiadas. Los resultados obtenidos arrojaron niveles de corrosión severa durante todos los ensayos. Por este motivo, se propuso un modelo matemático para cada acero que permite predecir la tendencia de la velocidad de corrosión a las condiciones estudiadas; además, se presenta la formación óxidos estables e inestables, siendo la magnetita el óxido estable que se adhirió sobre la superficie del material y la hematita el óxido inestable que se adhirió a las paredes del reactor.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.

Director: Dionisio Antonio Laverde Cataño. Codirectora: Andrea Paola Sandoval Correa

ABSTRACT

TITLE: TEMPERATURE AND CONCENTRATION EFFECT OF HYDROCHLORIC ACID ON THE CORROSION RATE OF STEELS AISI/SAE 1020 AND ASTM A106 WHICH ARE CHARACTERISTICS OF THE OVERHEAD SYSTEM EQUIPMENT OF THE DESTILLATION TOWERS

AUTHORS: CÉSAR AGUIRRE DURÁN**
LORENZO ANDRÉS DÍAZ CARVAJAL**

KEYWORDS: Corrosion, Hydrolysis, Heavy oil, hydrochloric acid, overhead system.

DESCRIPTION:

During the last years, Colombian oil production has been characterized by the increase of heavy crudes or opportunity crudes; nowadays, these reach 55% of total reserves. Heavy oils contain variable amounts of compounds such as sulfur, naphthenic acids and inorganic salts affecting the refining equipment. The inorganic salts that are not totally removed in the desalter pass to the furnace where they are hydrolyzed and form an aqueous solution of hydrochloric acid (HCl) which, arriving to the heat exchangers of the top of the distillation towers, it is condensed and adhered to the equipment walls, generating corrosion and damage to the structural integrity of them. Therefore, it is evaluated the temperature and concentration effect of HCl on the steels AISI/SAE 1020 and ASTM A106, at overhead system conditions of the distillation towers, doing the calculation of the corrosion rate by gravimetric technique using standard ASTM G1, analysis of morphology and corrosion products with Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectrometry X-ray (EDS) and X-Ray Diffraction (XRD) and statistical analysis of the variables studied. The obtained results show severe corrosion levels in all tests. For this reason, it is proposed a mathematical model for each steel that permits predict the trend of the corrosion rate for the studied conditions; furthermore, it is presented stable and unstable oxides, being magnetite the stable oxide adhered to the surface of the steel and hematite the unstable oxide adhered to the reactor surface.

* Thesis

** Physicochemical Engineering Department. Chemical Engineering School.

Advisor: Dionisio Antonio Laverde Cataño. Co-Advisor: Andrea Paola Sandoval Correa.

INTRODUCCIÓN

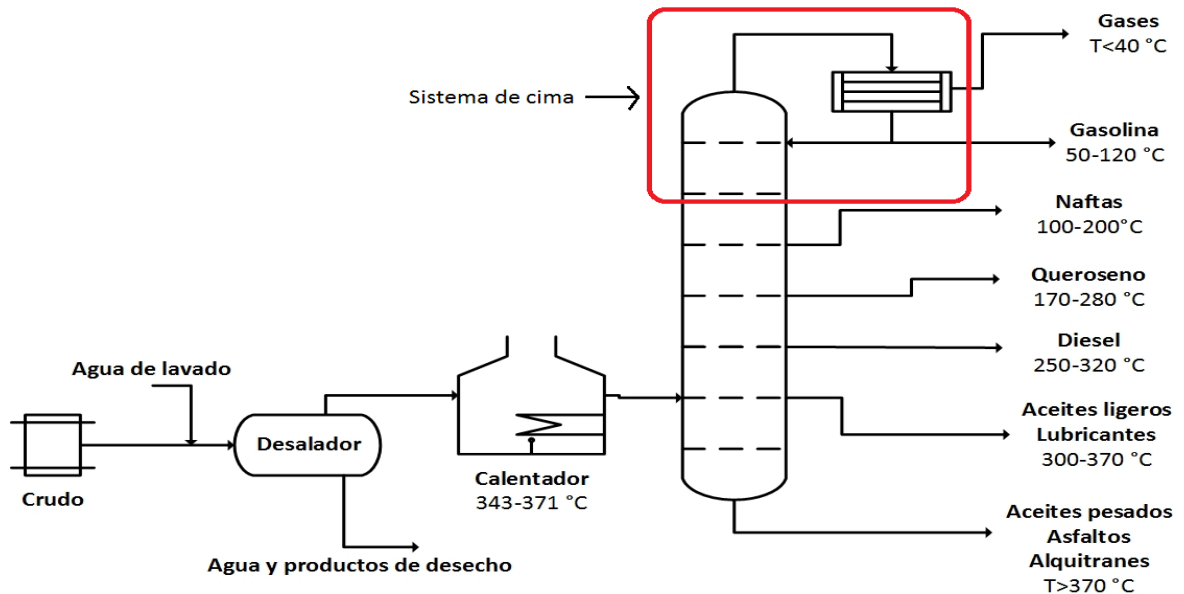
Las reservas de petróleo en Colombia durante los últimos años se han caracterizado por el aumento de los crudos pesados o de oportunidad. Mientras que en el año 2000 la producción de estos alcanzaba solo un 10%, en la actualidad asciende al 55% de las reservas totales [1]. Estos crudos son una alternativa energética para la nación, sin embargo se han constituido en un reto para la industria petroquímica, ya que los costos de extracción y procesamiento son mayores en comparación a los crudos convencionales o livianos debido a que los crudos pesados presentan densidades de entre 10 y 22 °API y viscosidades de entre 100 y 10.000 cp. Además, contienen cantidades variables de compuestos como azufres, ácidos nafténicos y sales inorgánicas que afectan la integridad estructural de los equipos de refinación, por tal razón los crudos pesados tienen un menor precio de venta en el mercado [2,3].

En la Figura 1 se muestra el proceso de refinación, en el cual las sales mencionadas, no son totalmente removidas en el desalador, por lo que la cantidad que continúa en el crudo pasa al horno donde se hidroliza y forma HCl, el cual al llegar a los intercambiadores de calor, se condensa y genera serios problemas de corrosión. Dichos problemas acortan la vida útil de los equipos, provocando paradas de planta improvisadas que traen consigo pérdidas, razón por la cual se incrementan los costos de refinación y se compromete la producción segura y continua de refinados [4,5].

Ante la inminente problemática que se presenta, se hace imperativo que las refinerías colombianas puedan procesar diferentes tipos de crudo de manera segura, manteniendo o incluso aumentando, la eficiencia del proceso; y como consecuencia, generen mayores utilidades para las empresas petroleras al incrementar la producción; para de esta manera, reafirmar uno de los pilares de la

economía nacional que se ha visto afectado por los bajos precios del petróleo y los pocos hallazgos de pozos con crudo convencional [3,6].

Figura 1. Esquema torre de destilación.



En el presente trabajo de investigación se analizó el efecto de la temperatura y la concentración del ácido clorhídrico (HCl) sobre los aceros AISI/SAE 1020 y ASTM A106. Estos aceros fueron sometidos a condiciones de temperatura y concentración, características de la cima de las torres de destilación de las plantas de refinación. Para determinar la velocidad de corrosión se hicieron ensayos gravimétricos; además, se realizó Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) con el fin de analizar la morfología y los productos de corrosión obtenidos; los resultados fueron analizados estadísticamente con un diseño factorial 2² para encontrar un modelo que permita a operarios e ingenieros predecir la tendencia de la velocidad de corrosión de los materiales expuestos al medio corrosivo de HCl y así mantener las condiciones apropiadas para garantizar la integridad de los equipos de cima y tener una mejor predicción de los tiempos de mantenimiento.

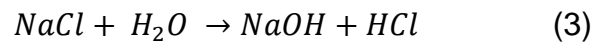
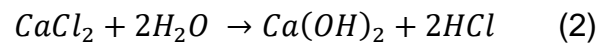
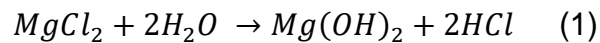
La primera línea de defensa en el control de la corrosión del sistema de la cima es el desalador, y su propósito es eliminar el agua, sales (cloruros), sólidos y otros contaminantes del crudo de entrada, con el fin de reducir el ensuciamiento, las alteraciones en el proceso, y la corrosión en el sistema de cima. La separación se lleva a cabo utilizando una combinación de tiempo de residencia, la aplicación de un campo eléctrico y la inyección de desemulsificantes químicos [5,7,8]. Entre más eficiente sea el trabajo del desalador, menos HCl se formará, debido a que más sales serán removidas, logrando alcanzar concentraciones en niveles hasta de 4 ppm de estas en el petróleo crudo. La experiencia demuestra que el contenido de cloruro en la corriente de alimentación de crudo desalado que ingresa a la unidad de destilación atmosférica, generalmente supera los 20 ppm, por ende tiene el potencial de conducir a la corrosión y a generar problemas en el circuito de sobrecarga [4,8,9].

La corrosión se conoce como el deterioro o pérdida de las propiedades físicas y/o químicas de los materiales, principalmente en metales, que es generada por el ataque químico de su entorno dándose de forma lenta y progresiva. Al ser la corrosión una reacción química, su velocidad dependerá en gran medida de la temperatura y concentración de los reactivos y productos [10,11]. En la refinación de los crudos pesados se presenta corrosión por: azufre, ácidos nafténicos y sales inorgánicas, entre estas últimas se encuentran el cloruro de calcio (CaCl_2), cloruro de magnesio (MgCl_2) y cloruro de sodio (NaCl), que varían sus cantidades de un pozo a otro, de igual forma en su extracción, transporte y manipulación.

De esta forma, las sales cloradas mencionadas representan la mayor parte de la producción de HCl y son la causa de la corrosión en las unidades de crudo [4,12,13,14]. Por lo general, casi 95% de MgCl_2 y 15% de CaCl_2 se hidrolizan en el calentador que opera alrededor de los 343 °C y los 371 °C formando HCl gaseoso. De allí pasa la mezcla bifásica a la torre de destilación, y cuando asciende al sistema de cima a temperaturas entre 50 y 120°C, se condensa alcanzado su fase más

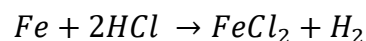
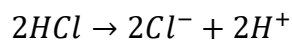
destruccion, dado a que bajo estas condiciones de proceso, el medio adquiere un pH tan bajo como 1,0, facilitando así que ocurran las reacciones de corrosión. [4,5,8,9,12].

Las siguientes reacciones químicas muestran la hidrólisis de las sales mencionadas, siendo estas la principal fuente de formación de HCl.



La primera sal en reaccionar y por la cual, se obtiene la mayor parte del HCl, es el $MgCl_2$, que ocurre a una temperatura alrededor de 121 °C. Posteriormente, el $CaCl_2$ empieza su hidrolisis sobre los 204 °C y por último el $NaCl$, la sal más estable al calor, empieza a hidrolizar sobre los 426 °C, por lo que su participación en la formación de HCl va a ser mínima [4,6,9,15]. El HCl es menos agresivo en lugares donde la temperatura sobrepasa la de su punto de rocío, sin embargo, cuando se alcanzan temperaturas que están por debajo de este, el HCl es absorbido por el agua condensada, fenómeno que ocurre en la cima de la torre, y que da lugar a una mezcla agua-ácido clorhídrico altamente corrosiva para las paredes de los equipos, siendo la cima de la torre de destilación la más afectada.

Cuando la mezcla se encuentra a temperaturas bajo el punto de rocío, se generan reacciones entre el ácido diluido y el acero, siendo el agua el vehículo para que éstas ocurran. Como resultado se obtiene la formación de $FeCl_2$, que luego se desprende al ser soluble en agua, debilitando el material. A continuación, se presenta la reacción de corrosión [11,12,16]:



En el mecanismo anterior, el HCl se disuelve en el agua liberando hidrógeno atómico, que puede formar ampollas o erosiones en la pared metálica. Posteriormente, el HCl reacciona con el metal liberando hidrógeno gaseoso (H_2) y formando cloruro ferroso, el cual es una sal bastante soluble en agua y desencadena un aumento en el pH del medio. El agua presente en los sistemas de cima proviene del vapor de arrastre inyectado por la parte inferior de la columna de destilación [16].

Una de las alternativas para controlar la corrosión por HCl, consiste en agregar aminas o amoníaco a los sistemas de cima, esto para neutralizar el pH y disminuir el impacto del medio ácido. Sin embargo, los resultados no han sido satisfactorios, dado que las paredes del equipo presentan corrosión bajo depósito, aunque con una menor velocidad [15,16]. De igual forma, se puede adicionar soda caústica, cuya función es reaccionar con las sales inorgánicas para producir mayor cantidad de NaCl el cual, al ser más estable que las otras sales, necesita mayores temperaturas para ser hidrolizada, por lo tanto, hay una menor producción de HCl y esto se refleja en menos corrosión en la cima de las torres [4,5,9,17].

Avanzando en la comprensión del efecto de las variables involucradas en la corrosión de los dos aceros, se describe el desarrollo investigativo alcanzado hasta el momento.

Saab M. S., Dias O.C. y Faqeer F. M. en 2005, encontraron en un acero al carbono utilizado en las líneas de cima de las torres de destilación atmosférica, que hay presencia de varios tipos de mecanismos de daño localizado; como corrosión ácida y corrosión bajo depósito. Los ensayos se realizaron evaluando doble desalado del crudo, adición de soda cáustica, neutralizadores, películas de aminas y agua de lavado.

Noor E. y colaboradores en 2008, encontraron que la corrosión generada en el acero dulce por inmersión en solución de HCl presenta una constante de reacción de 0,56 y la velocidad de corrosión aumenta al aumentar la concentración de HCl. Además, se evidenció que el acero después de los ensayos presentaba corrosión generalizada y corrosión por picado, las cuales, se acentuaban al ser más alta la concentración de ácido en la solución.

Tang J. y colaboradores en 2010, estudiaron el comportamiento de la corrosión del acero al carbono AISI/SAE1020 en H₂S con contenido de HCl en soluciones con diferentes concentraciones y a 90 °C, encontraron que la velocidad de corrosión del acero al carbono se incrementa con el aumento de la concentración de HCl, dándose un tipo de corrosión uniforme en la superficie del acero en soluciones de HCl + H₂S.

Chambers B. y colaboradores en 2011, identificaron que tanto las plantas de refinación de crudos, como los operarios de estas, se enfrentan a un riesgo sustancial de daño por corrosión tanto en la unidad de destilación de crudo como en la unidad de vacío, que a menudo están expuestas a mayores niveles de cloruros y especies de azufre que no son totalmente removidas en el sistema desalador. Siendo la causa principal de éstos problemas el alto contenido de cloruros en el crudo que entra a la torre atmosférica. También encontraron que existen múltiples estrategias de mitigación del ataque ácido ocasionado por el HCl incluyendo neutralizadores, lavado con agua e inhibidores de corrosión; sin embargo, los neutralizadores al reaccionar con el HCl tienden a formar sales que producen corrosión bajo depósito.

Saavedra D. en 2014, Observó que en el crudo la evolución de las sales a HCl se debe principalmente al proceso normal de hidrólisis de las mismas; además, encontró que los porcentajes de formación de HCl mostraron rangos de evolución de cloruros por el orden del 96,2 - 100% para el cloruro de magnesio y del 3,1%

para el cloruro de calcio; de igual forma, demostraron que los ácidos nafténicos funcionan como agentes que facilitan las reacciones de hidrólisis para la formación de HCl.

Elnour M.M., Gasmelseed G.A., en 2014, Encontraron que el uso de neutralizadores en la cima de la unidad de destilación atmosférica no es el factor determinante para minimizar la velocidad de corrosión, sólo un buen control en los parámetros de proceso, especialmente, la eficiencia en el desalado, puede incrementar la vida útil del equipo. Además, establecieron una relación directa entre los datos históricos de los parámetros de proceso en planta como el nivel de cloruros, pH, temperatura y presión y la pérdida de espesor de equipos y tuberías.

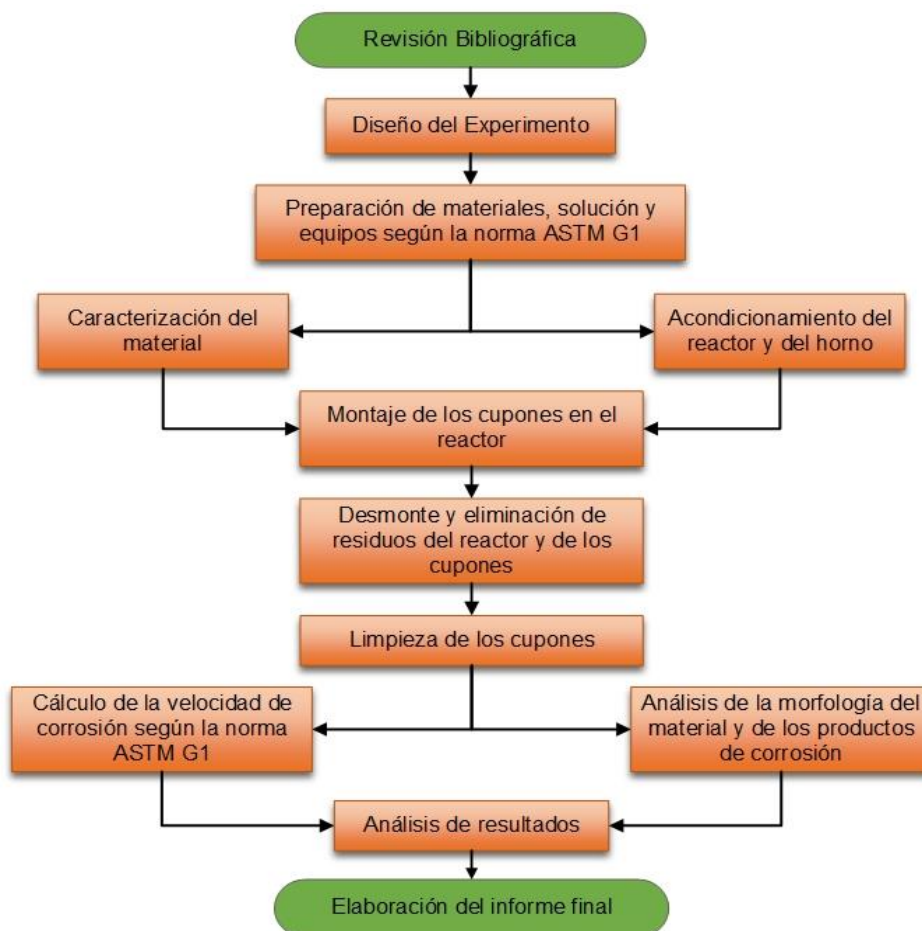
Armistead K., Strong R., en 2014, Reconocieron que la corrosión severa en las unidades de refinación de crudo incrementa los gastos de producción de refinados, esto debido a la presencia del ácido clorhídrico que se concentra en el punto de condensación del agua.

Sandoval C. Andrea P. y colaboradores en 2015, Realizaron pruebas gravimétricas con el fin de establecer el grado en el que se afecta la velocidad de corrosión por factores como la temperatura y el tiempo de exposición en un medio ácido de 90 ppm de HCl; gracias a esto, encontraron que a 120°C de temperatura y 6h de tiempo de exposición es donde las velocidades de corrosión son más altas.

1. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA

En esta sección se presenta la metodología utilizada como se muestra en la figura 2, para realizar el trabajo de investigación propuesto y las variables que intervienen en la velocidad de corrosión por HCl de los aceros AISI/SAE 1020 y ASTM A106.

Figura 2. Descripción global de las etapas realizadas.



1.1 Diseño del experimento

Las variables más influyentes en la velocidad de corrosión de los aceros utilizados en el sistema de cima de las torres de destilación son: la temperatura y la concentración [18]. Se trabajó a condiciones de temperaturas entre 50 y 120°C y concentraciones entre 60 y 120 ppm que simulan la exposición al ambiente de la cima de las torres de destilación, empleando HCl en solución acuosa [14,19]. Así mismo, el tiempo de inmersión de los cupones es de 6 horas, periodo significativo para evaluar la corrosión del material [20,21]. Al aumentar el tiempo, la velocidad de corrosión decrece por la adhesión de productos de corrosión a la superficie de los aceros. Además, se evidenció la importancia de la temperatura del sistema en la velocidad de corrosión.

En la Tabla 1 se encuentran las variables de operación que se tuvieron en cuenta durante el desarrollo del proyecto.

Tabla 1. Variables de operación para el diseño de experimentos.

Tipo de Acero	Tiempo [hr]	Volumen [ml]	Temperatura [°C]	Concentración [ppm]
AIS/SAE 1020	Constante	Constante	Variable	Variable
ASTM A106				

El diseño de experimentos (DDE), cuenta con un diseño factorial 2^2 que consta de dos niveles (alto y bajo) y dos variables (temperatura y concentración), dos réplicas del experimento y tres puntos centrales, como se muestra en la Tabla 2 [14,22].

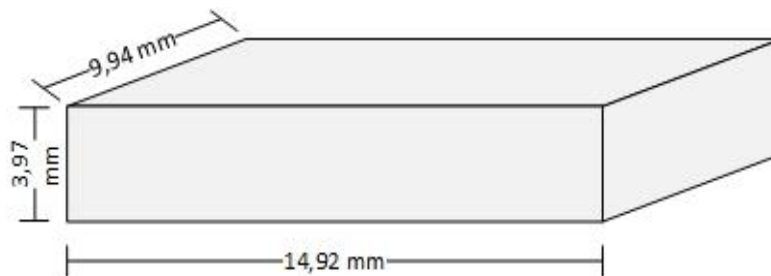
Tabla 2. Diseño de experimentos.

Prueba N°	Material	Tiempo [hr]	Volumen Sln [ml]	Temperatura [°C]	Concentración [ppm]
1	AISI/SAE 1020 y ASTM A106	6	15	50	60
2				120	60
3				50	120
4				120	120
5				50	60
6				120	60
7				50	120
8				120	120
9				50	60
10				120	60
11				50	120
12				120	120
13				85	90
14				85	90
15				85	90

1.2 Materiales

Para desarrollar los ensayos se usaron cupones gravimétricos hechos a partir de los aceros AISI/SAE 1020 y ASTM A106, que son comúnmente utilizados en la fabricación de la cima de las torres de destilación de las plantas petroquímicas. Se maquinaron con medidas en promedio de 3,97 mm de alto, 14,92 mm de largo y 9,94 mm de profundidad como lo muestra la Figura 3.

Figura 3. Dimensiones de las muestras de los aceros al carbono.



1.2.1 Preparación y limpieza de los cupones

Para la limpieza de los cupones se siguió el protocolo recomendado por la norma ASTM G1. Los cupones gravimétricos fueron sometidos a un lijado progresivo y uniforme, empezando con papel de lija N° 80, 120, 220, 320, 400, 600 y 1200. Posteriormente, se eliminaron las impurezas y los iones que deja el tratamiento de pulido lavando con agua destilada. Luego se llevaron a un baño ultrasónico E60H ELMA en acetona durante 5 minutos y finalmente, se secaron en un horno de marca Binder ED115. Se tomó registro del peso de cada muestra quedando así preparadas para las pruebas de corrosión.

1.2.2 Preparación de la solución de HCl

Se hicieron los cálculos respectivos para obtener unas soluciones con concentraciones de 60, 90 y 120 ppm de HCl; En un balón aforado de 100 ml de capacidad, se adicionó HCl concentrado al 37% de pureza y agua destilada para conseguir las soluciones deseadas.

1.2.3 Adecuación del Reactor y del Horno.

1.2.3.1 Adecuación del Reactor

Se emplearon reactores de vidrio tipo batch resistentes a altas temperaturas con capacidad de llenado de 60 ml de solución para la inmersión de los cupones de acero en la solución acuosa de HCl.

1.2.3.2 Adecuación del Horno

Cada una de las pruebas experimentales se realizaron en un horno, el cual se precalentó con un tiempo de anticipación considerado, esto con el fin de que estuviese preparado en el set point al momento de dar inicio a la prueba.

1.3 Montaje experimental

El cupón de corrosión del respectivo acero se introdujo en el reactor de vidrio mencionado. Luego, se agregaron 15 ml de solución acuosa de HCl, que equivale a un cuarto de la capacidad de llenado del reactor, para evitar posibles explosiones de los reactores debido a la formación de gases durante el experimento; el recipiente se selló con una grafadora, utilizando un corcho de caucho y una cápsula metálica. Posteriormente se llevó al horno por un tiempo de 6 horas, la temperatura del horno y la concentración de HCl varió dependiendo del diseño del experimento.

1.4 Desmonte del experimento

Transcurridas las 6 horas, se retiraron los reactores del horno y se dejaron enfriar hasta una temperatura moderada a la cual se pudieran manipular. Luego se despresurizó el sistema y se destaparon los reactores. Finalmente, la solución fue desechada y los cupones fueron extraídos para su limpieza y pesaje.

1.5 Limpieza de los cupones gravimétricos

La limpieza de los cupones se llevó a cabo según el protocolo descrito en la norma ASTM G1, iniciando con un cepillado y lavado con agua destilada para retirar los productos de la corrosión depositados sobre el material; posteriormente fueron desengrasados en un baño ultrasónico con acetona por 5 minutos. Transcurrido este tiempo se llevaron al horno para eliminar el agua y la acetona presente. Antes de registrar nuevamente las mediciones de masa de cada cupón y de área expuesta, se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente en un desecador.

1.5.1 Cálculo de la velocidad de corrosión

Para el cálculo de la velocidad de corrosión de los dos aceros se siguió el protocolo descrito en la norma ASTM G1.

1.5.2 Análisis de la morfología y de los productos de corrosión

Los cupones fueron sometidos a la técnica SEM-EDS en el equipo Tescan A65c SED y Tescan MIRA3 FEG SEM perteneciente a la Universidad Pontificia Bolivariana sede Bucaramanga; técnica con la que se pueden identificar los elementos producto de la corrosión y adicionalmente, obtener imágenes que permitan ver el daño sufrido por el material al ser expuesto a condiciones corrosivas.

1.6 Análisis de Resultados

La información obtenida se estudió a lo largo del proyecto por medio de análisis estadísticos, formulación de un modelo empírico para conocer la velocidad de corrosión dentro de los parámetros estudiados y el análisis morfológico de los dos aceros para alcanzar el objetivo propuesto.

1.7 Informe Final

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

2. ANALISIS DE RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en la realización del proyecto de investigación de acuerdo a la metodología expuesta en la sección anterior. Mediante la utilización de técnicas gravimétricas se obtuvo la velocidad de corrosión y usando el software estadístico STATGRAPHICS Centurion XVII. Versión 17.1.12, se obtuvo el modelo empírico. Por otra parte, el análisis de la morfología y la caracterización de los productos de corrosión procedentes de la experimentación, se realizaron por SEM, EDS Y DRX.

2.1 Caracterización de los materiales

Los materiales fueron caracterizados con el fin de identificar la composición y la estructura que presentan. Para ello, se utilizaron las siguientes técnicas:

2.1.1 Espectrometría de Emisión Óptica

Antes de realizar las pruebas de corrosión, los dos aceros se caracterizaron usando la técnica de Espectrometría de Emisión Óptica que permite verificar mediante especificaciones de la norma ASTM E415 sus composiciones químicas. En la Tabla 3 se muestran las composiciones de los dos aceros utilizados en los ensayos experimentales.

Tabla 3. Composición química de los aceros.

Aleación	Fe	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Cu	V	Al	Co
AISI SAE 1020	98.932	0.197	0.628	0.012	0.002	0.102	0.029	0.036	0.026	-	0.021	0.002
ASTMA106	99.059	0.205	0.405	0.029	0.009	0.252	-	0.031	-	0.006	-	-

Fuente: Industrias Acuña Ltda. Bucaramanga, Santander 2015.

2.1.2 Análisis metalográfico

Por medio del análisis metalográfico se obtuvo la microestructura presente en los dos tipos de acero empleados en el desarrollo del presente trabajo de acuerdo con la norma ASTM E3, que garantizó la adecuada preparación de las muestras.

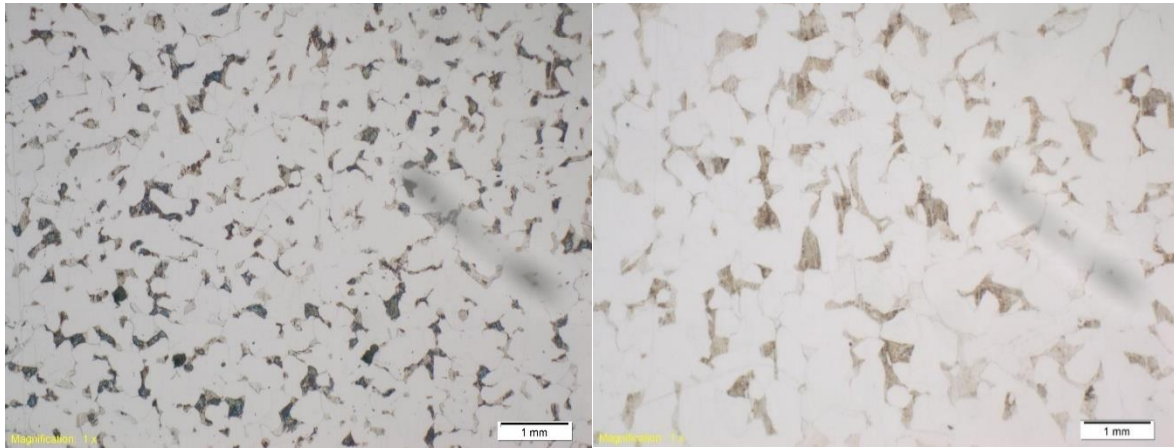
En las figuras 4a y 4b se muestra la microestructura encontrada para los aceros AISI/SAE 1020 y ASTM A106 antes de ser expuestos al medio corrosivo, en estas imágenes se observan dos fases: ferrita y perlita. La ferrita es la matriz más abundante de tono claro y la perlita se presenta en menor cantidad como unidades aisladas en tono oscuro. Debido a una deformación originada por el maquinado de los cupones, no se pudo definir el tamaño de grano de los aceros, suceso más notorio en la superficie del acero ASTM A106.

Por otra parte, en las figuras 5a y 5b se observan las muestras después de ser sometidas al medio corrosivo, siendo la zona ferrítica donde se presenta mayor afectación, dado que la perlita tiene como estructura capas alternadas de ferrita y cementita, de esta forma, cuando la actividad corrosiva llega a una fase en la que se encuentra cementita, ésta es insoluble y actúa como cátodo mientras que el resto del material se comporta como ánodo, disolviéndose en el medio; al pasar a la siguiente capa, las condiciones del sistema cambian y el flujo de iones es en sentido contrario al inicial, lo que nivela la topografía de la superficie del acero. Éste proceso hace que la capa que se disuelve se torne de un tono oscuro para el acero AISI/SAE 1020 y de un tono grisáceo-oscuro para el acero ASTM A106, generado por los óxidos de hierro [23].

Figura 4. Metalografía de los aceros a 500x a) AISI/SAE 1020. b) ASTM A106.

a)

b)

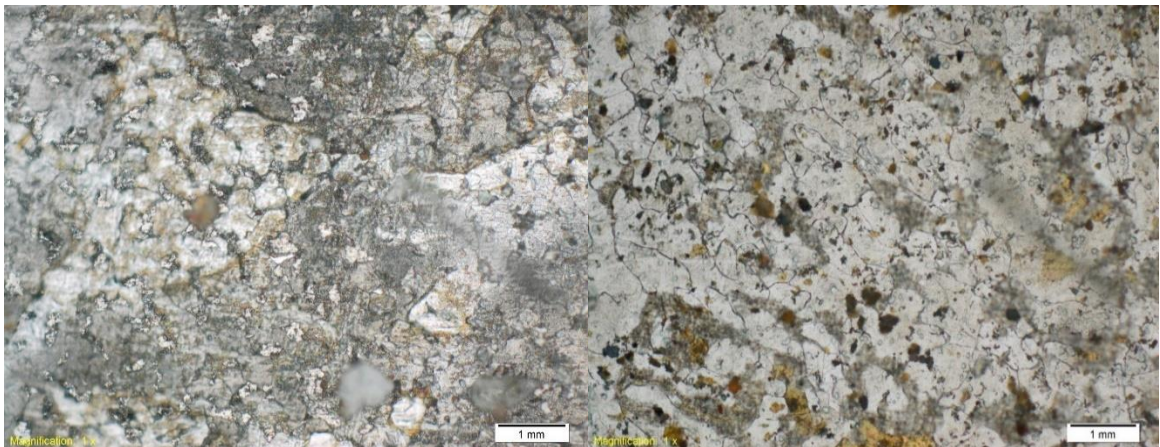


Fuente: Planta de aceros, Escuela Ing. Metalúrgica, Universidad Industrial de Santander.

Figura 5. Aceros después de inmersión en HCl a) AISI/SAE 1020. b) ASTM A106.

a)

b)



Fuente: Planta de aceros, Escuela Ing. Metalúrgica, Universidad Industrial de Santander.

2.2 VELOCIDAD DE CORROSIÓN

Para determinar la velocidad de corrosión de los dos aceros expuestos a las condiciones mencionadas en la sección anterior, se utilizó la técnica gravimétrica con la metodología de la norma ASTM G1-03 que se ilustra en el anexo A junto con los cálculos realizados. La tabla 4 muestra los datos obtenidos de velocidad de corrosión dada en milímetros por año [mm/año] para cada conjunto de condiciones.

Tabla 4. Resultados de velocidad de corrosión por la técnica gravimétrica.

Prueba N°	Material	Temperatura [°C]	Concentración [ppm]	Velocidad de corrosión [mm/año]
1	AISI/SAE 1020	50	60	0,4835
2		50	120	0,8595
3		120	60	1,3072
4		120	120	2,5070
5		85	90	1,0923
1	ASTM A106	50	60	0,4835
2		50	120	0,8416
3		120	60	1,3430
4		120	120	2,5249
5		85	90	1,1460

Los resultados obtenidos muestran que cuando las condiciones de temperatura y concentración son altas, el acero AISI/SAE 1020 tiene una velocidad de corrosión de 2,5070 mm/año, siendo esta menor que la velocidad de corrosión que presenta el acero ASTM A106 que es de 2,5249 mm/año; en cambio, a baja temperatura y alta concentración, el acero AISI/SAE 1020 tiene una velocidad de corrosión de 0,8595 mm/año, siendo esta mayor que la velocidad de corrosión que presenta el acero ASTM A106 que es de 0,8416 mm/año.

Lo anterior se puede explicar debido a que el nivel alto de temperatura representa las condiciones cercanas al punto de rocío, donde el agua se encuentra en fase

gaseosa y se empieza a condensar; estas gotas absorben gran cantidad de HCl quedando altamente cargadas, lo que promueve un ataque corrosivo perjudicial sobre el acero. Además, el nivel alto de concentración de HCl es el medio que proporciona más iones causantes de las reacciones de corrosión.

De acuerdo a las velocidades de corrosión obtenidas y según el criterio de la norma NACE RP 0775 especificada en el anexo B, se presentaron condiciones severas de corrosión bajo todos los parámetros estudiados durante el desarrollo del proyecto, debido a que se consiguieron velocidades de corrosión superiores a 0,25 mm/año en todos los ensayos realizados.

2.3 ANALISIS ESTADÍSTICO DE LAS VARIABLES DEL PROCESO

Las variables que influyen en las velocidades de corrosión se analizaron utilizando el software STATGRAPHICS Centurion XVII. Versión 17.1.12. En el análisis estadístico se emplearon tablas como el diagrama de Pareto, efectos principales y análisis de varianza (ANOVA); para establecer un modelo que permita correlacionar los datos de temperatura y concentración con los resultados obtenidos de velocidad de corrosión, siendo la temperatura y la concentración las variables independientes y la velocidad de corrosión la variable dependiente.

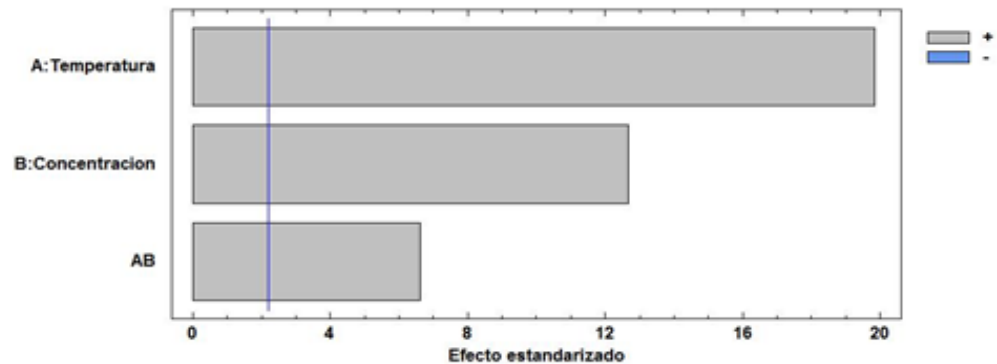
El diagrama de Pareto muestra el nivel de influencia de las variables independientes sobre la variable dependiente, la línea vertical azul se utiliza para clasificar entre efectos que son significativos o no; cualquier barra que se extienda más allá de esta línea corresponde a efectos que son estadísticamente significativos con un 95% de confianza.

Con lo anterior, en las Figuras 6a y 6b se logra evidenciar que para ambos aceros, el efecto de la temperatura, la concentración y el efecto combinado de estas

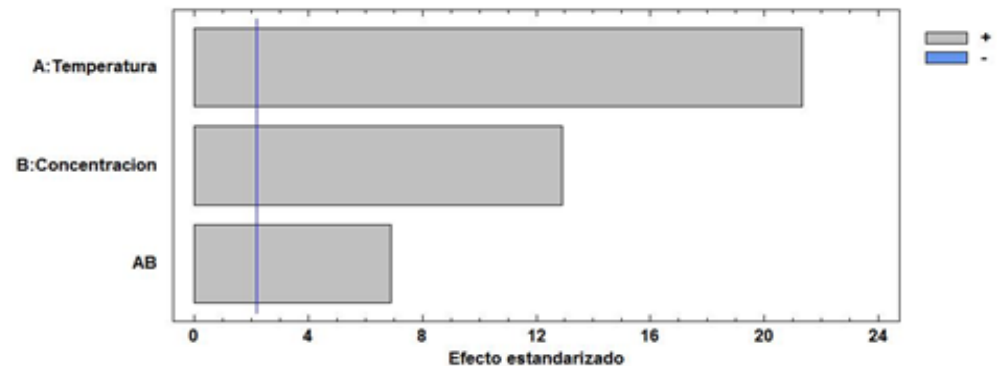
variables son estadísticamente significativos e influyen positivamente sobre la velocidad de corrosión, siendo la temperatura la más perjudicial para el sistema.

Figura 6. Diagrama de Pareto de las variables operacionales para a) acero AISI/SAE 1020. b) acero ASTM A106.

a)



b)



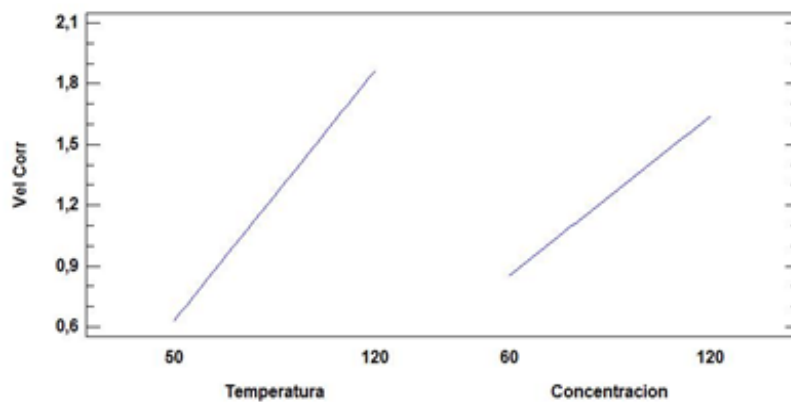
Fuente: STATPGRAPHICS Centurion XVII versión 17.1.12.

Las gráficas de efectos principales que se presentan en las Figuras 7a y 7b, indican que para ambos aceros la velocidad de corrosión tiene un comportamiento lineal con respecto a la temperatura. Además, se evidencia que un aumento en la concentración del medio corrosivo, promueve un aumento lineal de la velocidad de corrosión. Teniendo en cuenta que el efecto que arroja una línea de mayor

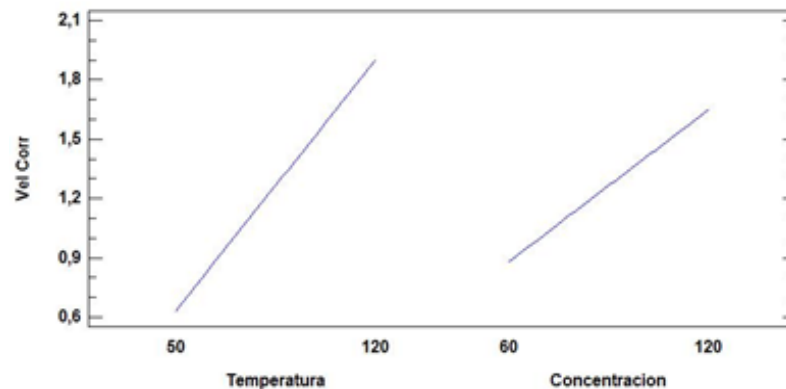
pendiente es el que tiene más influencia sobre la variable de respuesta, estas gráficas confirman que la temperatura fue el efecto más influyente sobre la velocidad de corrosión seguida por la concentración de HCl, que tiene una pendiente menor.

Figura 7. Diagrama de los efectos principales a) acero AISI/SAE 1020. b) acero ASTM A106.

a)



b)



Fuente: STATPGRAPHICS Centurion XVII versión 17.1.12.

En la Tabla 5 se muestra el análisis de varianza (ANOVA) para cada uno de los aceros. Para cualquier efecto, un valor P menor a 0.05 hace que dicho efecto sea estadísticamente significativo [22]; por tanto, para este caso, como los tres efectos

tienen un valor P menor que 0.05, se considera que el efecto de la temperatura, la concentración y el efecto combinado de estas dos variables son estadísticamente significativos y por lo tanto son variables importantes en el modelo con un nivel de confianza del 95%.

Tabla 5. Análisis de varianza para la velocidad de corrosión a) acero AISI/SAE 1020. b) acero ASTM A106.

a)

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Temp.	4,57987	1	4,57987	394,28	0,00
B:Conc	1,86236	1	1,86236	160,33	0,00
AB	0,508902	1	0,508902	43,81	0,00
Error total	0,127775	11	0,0116159		
Total (corr.)	7,07891	14			

b)

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Temperatura	4,84925	1	4,84925	455,15	0,00
B:Concentracion	1,77862	1	1,77862	166,94	0,00
AB	0,508861	1	0,508861	47,76	0,00
Error total	0,117197	11	0,0106543		
Total (corr.)	7,25393	14			

Fuente: STATPGRAPHICS Centurion XVII versión 17.1.12.

Dos de los estadísticos más útiles para medir la calidad del modelo de regresión múltiple es el coeficiente de determinación R^2 y el coeficiente de determinación ajustado R^2_{aj} . El estadístico R-cuadrado indica la variabilidad de los datos que pueden explicar el modelo. Sin embargo, el valor de este estadístico incrementa sin importar el grado de significancia que tengan los términos a la respuesta del modelo. Por eso, cuando hay varios factores, se prefiere el estadístico R cuadrado ajustado, ya que este disminuye su valor cuando los términos que se agregan no aportan en gran medida a la explicación de la respuesta [22]. De esta manera, para el caso del

acero AISI/SAE 1020, se obtuvo un valor de R cuadrado ajustado de 97,7027%, lo que indica que aproximadamente el 97,7027% de la variación de la velocidad de corrosión es explicada por el modelo; concluyendo así que el modelo mostrado en la ecuación (1) es un buen predictor de la velocidad de corrosión de este tipo de acero.

Modelo para el acero AISI/SAE 1020

$$V.C = 0,0680905 - 4,7619E - 7 * T - 0,00353913 * C + 0,000196127 * T * C \quad (1)$$

$$R\text{-cuadrada} = 98,195\%$$

$$R\text{-cuadrada (ajustada por g.l.)} = 97,7027\%$$

$$\text{Error estándar del est.} = 0,107777$$

$$\text{Error absoluto medio} = 0,059333$$

De la misma manera, para el modelo de regresión múltiple de primer orden ajustado a los datos experimentales para el acero ASTM A-106, se obtuvo un R cuadrado ajustado de 97,9437%. Esto quiere decir que el modelo explica la variación de la velocidad de corrosión en un 97,9437% de los casos. Con base en lo anterior, se puede inferir que el modelo mostrado en la ecuación (2) para este acero logra predecir con alto grado de certeza la velocidad de corrosión.

Modelo para el acero ASTM A106

$$V.C = 0,0693264 + 0,000511905 * T - 0,00383706 * C + 0,000196119 * T * C \quad (2)$$

$$R\text{-cuadrada} = 98,3844\%$$

$$R\text{-cuadrada (ajustada por g.l.)} = 97,9437\%$$

$$\text{Error estándar del est.} = 0,10322$$

$$\text{Error absoluto medio} = 0,0771251$$

Los modelos que describen la velocidad de corrosión de los aceros estudiados, se ajustan adecuadamente a una ecuación de primer grado o lineal para temperaturas entre 50 y 120°C y concentraciones entre 60 y 120ppm.

2.4 Análisis de la superficie del material

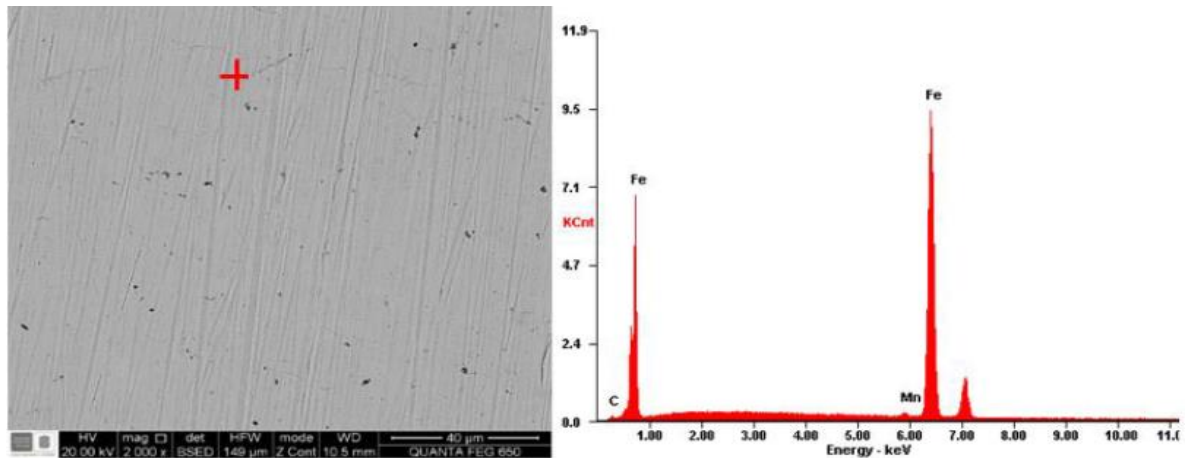
2.4.1 Microscopia Electrónica de barrido (SEM-EDS)

Por medio de ésta técnica, utilizando un microscopio electrónico de barrido marca Tescan, modelo MIRA 3 FEG-SEM y un detector de electrones secundarios marca Tescan, modelo A65c SED, con el que se evaluaron los cambios en la microestructura de los aceros y se analizaron los elementos encontrados en un punto de la superficie, resultantes de la inmersión en la solución de HCl. De acuerdo a los resultados conseguidos por la técnica gravimétrica, se compararon los elementos encontrados en un punto de las superficies de los cupones a temperaturas altas y bajas tomando también como referencia el análisis estadístico en el que se encontró que la temperatura es el factor que más afecta a la velocidad de corrosión [20,21].

Las figuras 8 a b, c y d, corresponden al acero AISI/SAE 1020, de las cuales, la figura 8a corresponde al estado inicial del cupón; en la Figura 8b y en el anexo C, se observa una corrosión generalizada sobre la superficie del material [19]; así mismo, en la figura 8c, se aprecia una corrosión del mismo tipo, pero más marcada debido al aumento de la temperatura. Finalmente, en la figura 8d se evidencia un aumento notorio en el desgaste del acero por las irregularidades que se presentan sobre el área mostrada. Además, por medio del análisis EDS realizado a las muestras de acero AISI/SAE 1020 se encontraron señales de mediana intensidad de oxígeno, lo cual indica la presencia de trazas de posibles óxidos de hierro. Esta secuencia se debe principalmente al incremento de la temperatura para la primera relación figura 8b – figura 8c y al incremento en la concentración para la segunda relación figura 8c – figura 8d.

Figura 8. Morfología SEM y EDS de un acero al carbono AISI/SAE1020 a diferentes temperaturas y concentraciones a) estado del acero antes de ser sometidos a las pruebas de corrosión. b) 50°C y 60 ppm. c) 120°C y 60 ppm. d) 120°C y 120 ppm.

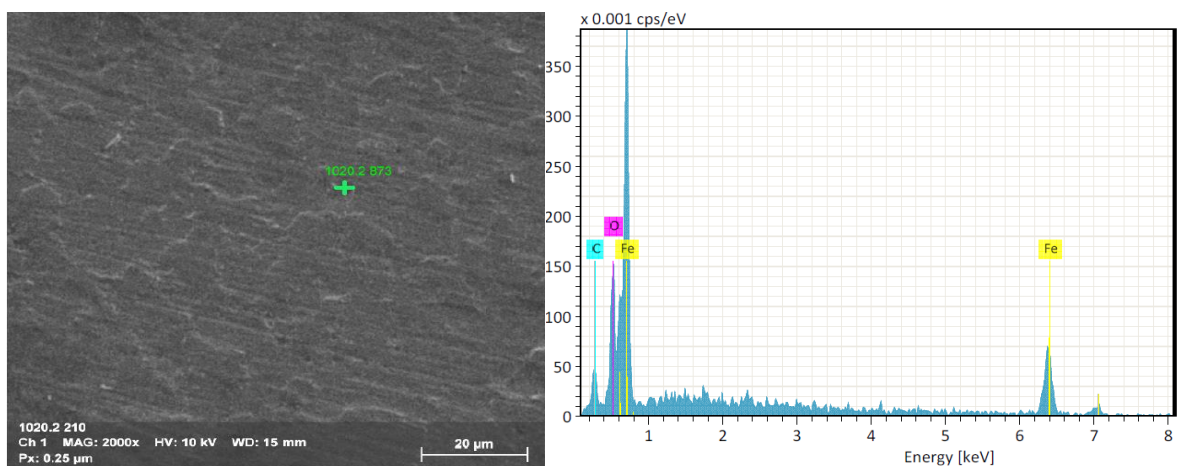
a)



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	0,92	4,16
<i>MnK</i>	1,01	1
<i>FeK</i>	98,06	94,84

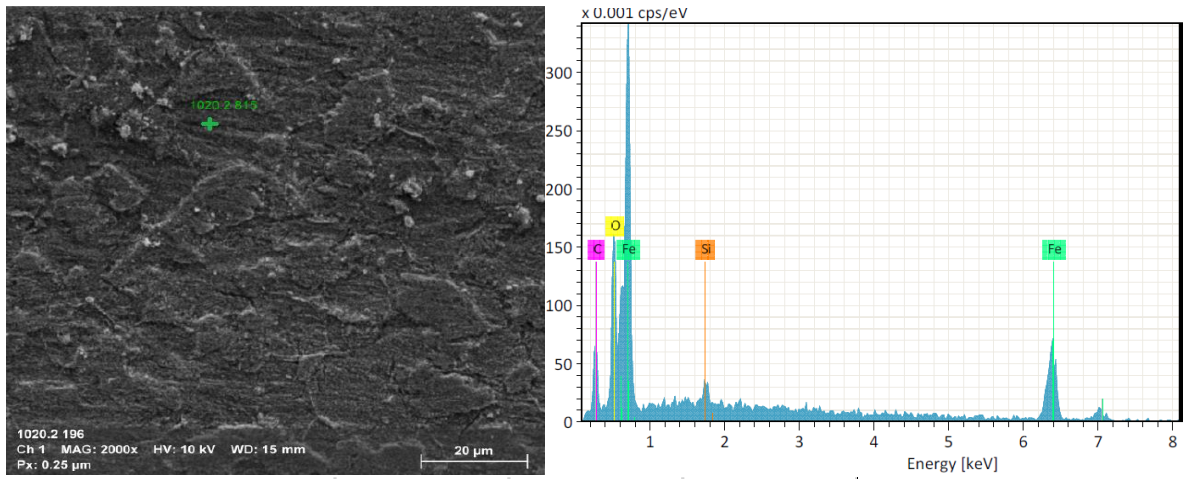
Fuente: Laboratorio SEM, Universidad Industrial de Santander, Guatiguará.

b)



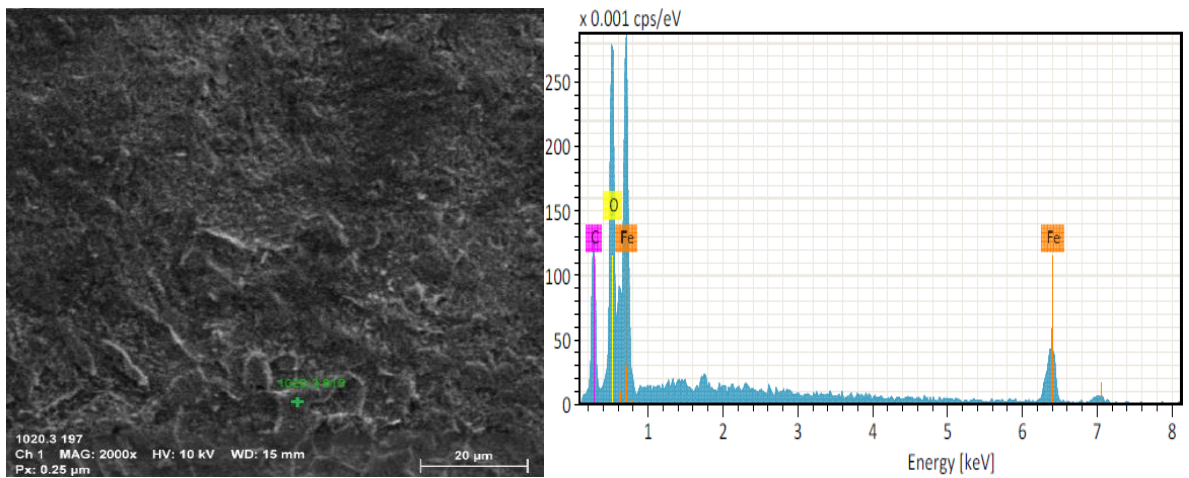
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	3,5	12,83
<i>OK</i>	5,64	15,51
<i>FeK</i>	90,87	71,66

c)



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	13,27	31,88
<i>OK</i>	18,12	32,68
<i>FeK</i>	68,6	35,44

d)

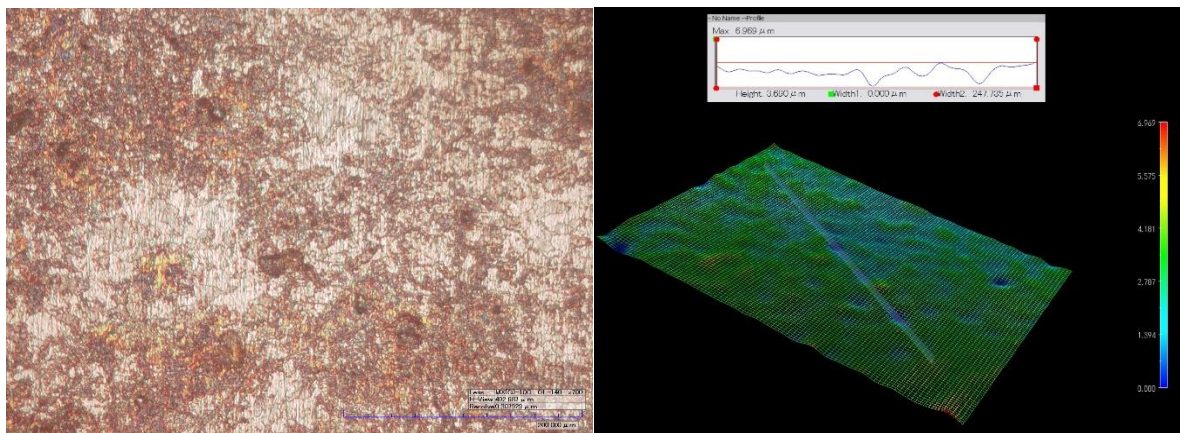


<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	7,75	24,79
<i>OK</i>	6,83	16,42
<i>FeK</i>	85,42	58,79

Fuente: Laboratorio de Nanociencia y Nanotecnología de la Universidad Pontificia Bolivariana, Bucaramanga Santander.

Las figuras 10 a, b, c y d corresponden al acero ASTM A106, de las cuales, la figura 10a corresponde al estado inicial del cupón; en la figura 10b y en el anexo C se observan pequeños orificios aleatorios sobre la superficie del material, con el fin de determinar el tipo de corrosión, la muestra sometida a 50 °C y 60 ppm de HCl fue observada posteriormente en un microscopio confocal HIROX de la escuela de Ingeniería Metalúrgica como se muestra en la figura 9; con el cual, se midió el tamaño y profundidad de los orificios encontrándose que tienen aproximadamente 3 μm de profundidad. Estos resultados fueron comparados con los resultados encontrados por diferentes autores, determinándose que los orificios no son lo suficientemente profundos para ser catalogado como picado; además, el tipo de ataque corrosivo realizado reafirmó con claridad que el tipo de corrosión que predomina es uniforme [24,25].

Figura 9. Acero ASTM A106 a 50 °C y 60 ppm 700x Microscopio HIROX



Fuente: Laboratorio de Fotónicos, escuela de Metalúrgica de la Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga Santander.

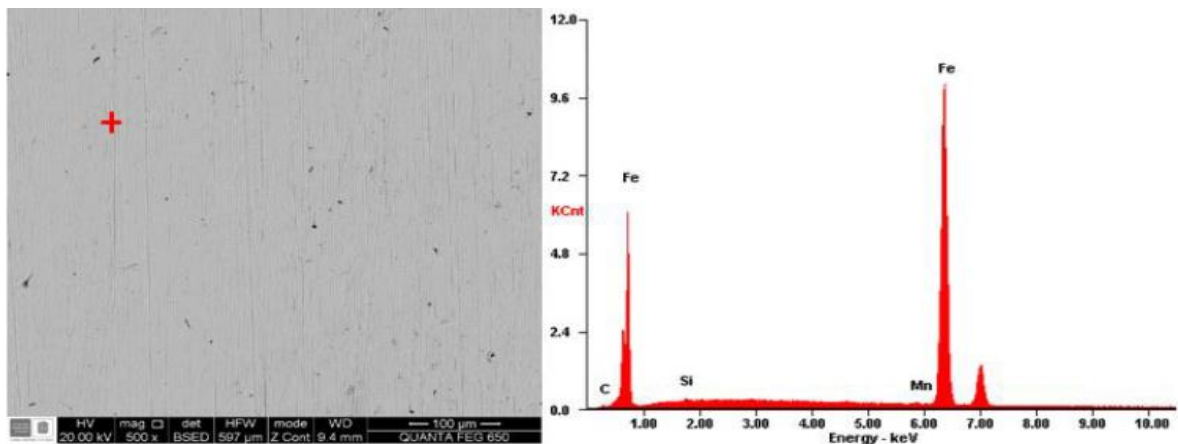
Además, con un análisis de EDS en un orificio específico del material, se encontró alto contenido de oxígeno, indicando la posible presencia de óxidos de hierro acumulados en dicha zona. En la figura 10c, se aprecia un fenómeno de corrosión más agresivo, en el que se observa una fase más clara de corrosión generalizada,

donde se vuelve casi nula la cantidad de orificios visibles en la toma del SEM. Finalmente, en la figura 10d, el material está más desgastado y por medio del EDS se evidencia gran cantidad de oxígeno, ya que la superficie se vuelve más áspera, lo cual impide la remoción de los productos de corrosión.

En el anexo B se encuentran otros resultados de microscopía electrónica de barrido SEM-EDS en puntos diferentes de los cupones mostrados en esta sección.

Figura 10. Morfología SEM y EDS de un acero al carbono ASTM A106 a diferentes temperaturas y concentraciones a) estado del acero antes de ser sometidos a las pruebas de corrosión. b) 50°C y 60 ppm. c) 120°C y 60 ppm. d) 120°C y 120 ppm.

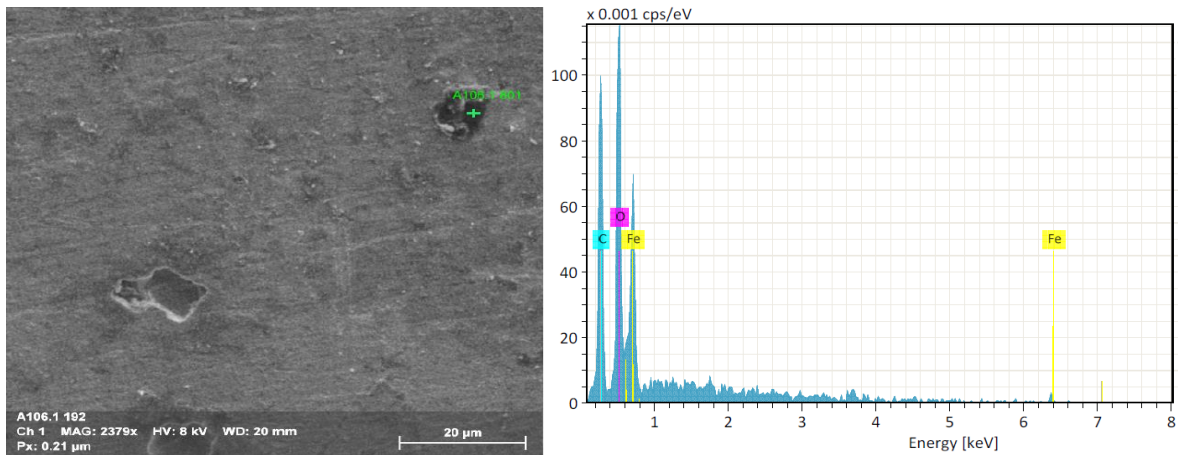
a)



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	0,71	3,2
<i>SiK</i>	0,29	0,57
<i>MnK</i>	0,63	0,62
<i>FeK</i>	98,37	95,61

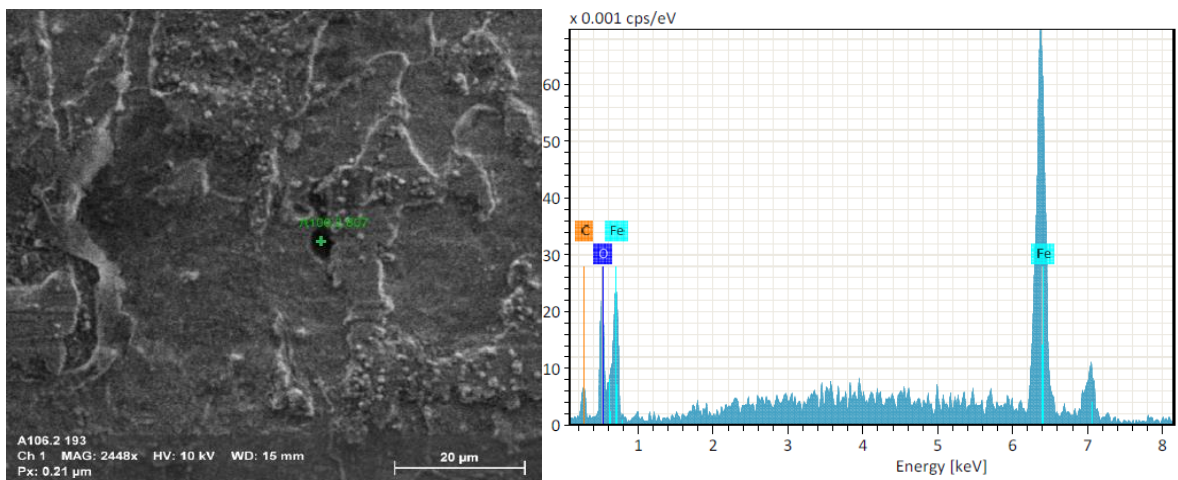
Fuente: Laboratorio de SEM, Universidad Industrial de Santander, Guatiguará.

b)



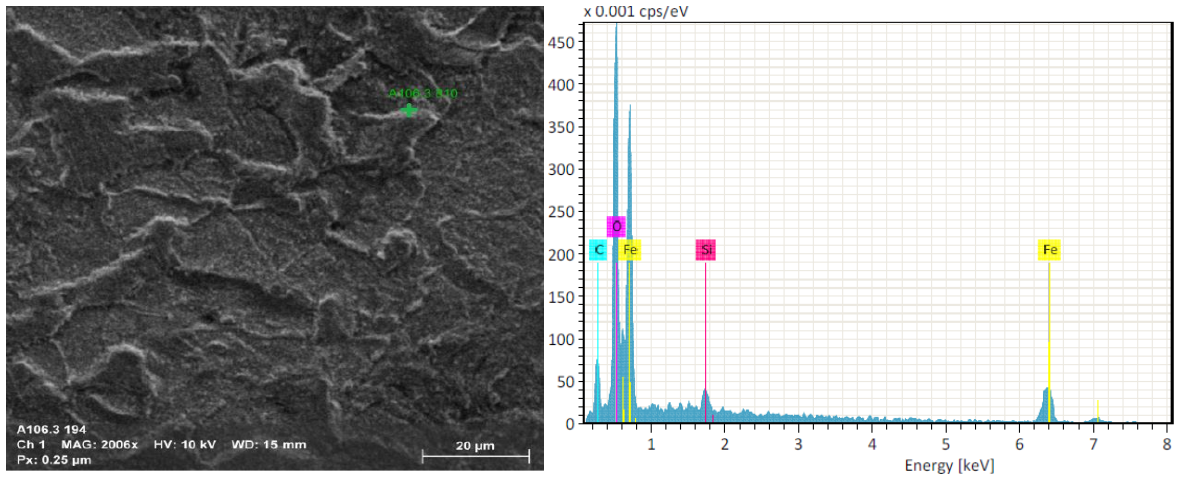
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	51,06	65,84
<i>OK</i>	29,8	28,85
<i>FeK</i>	19,14	5,31

c)



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	2,96	10,63
<i>OK</i>	7,52	20,27
<i>FeK</i>	89,52	69,1

d)



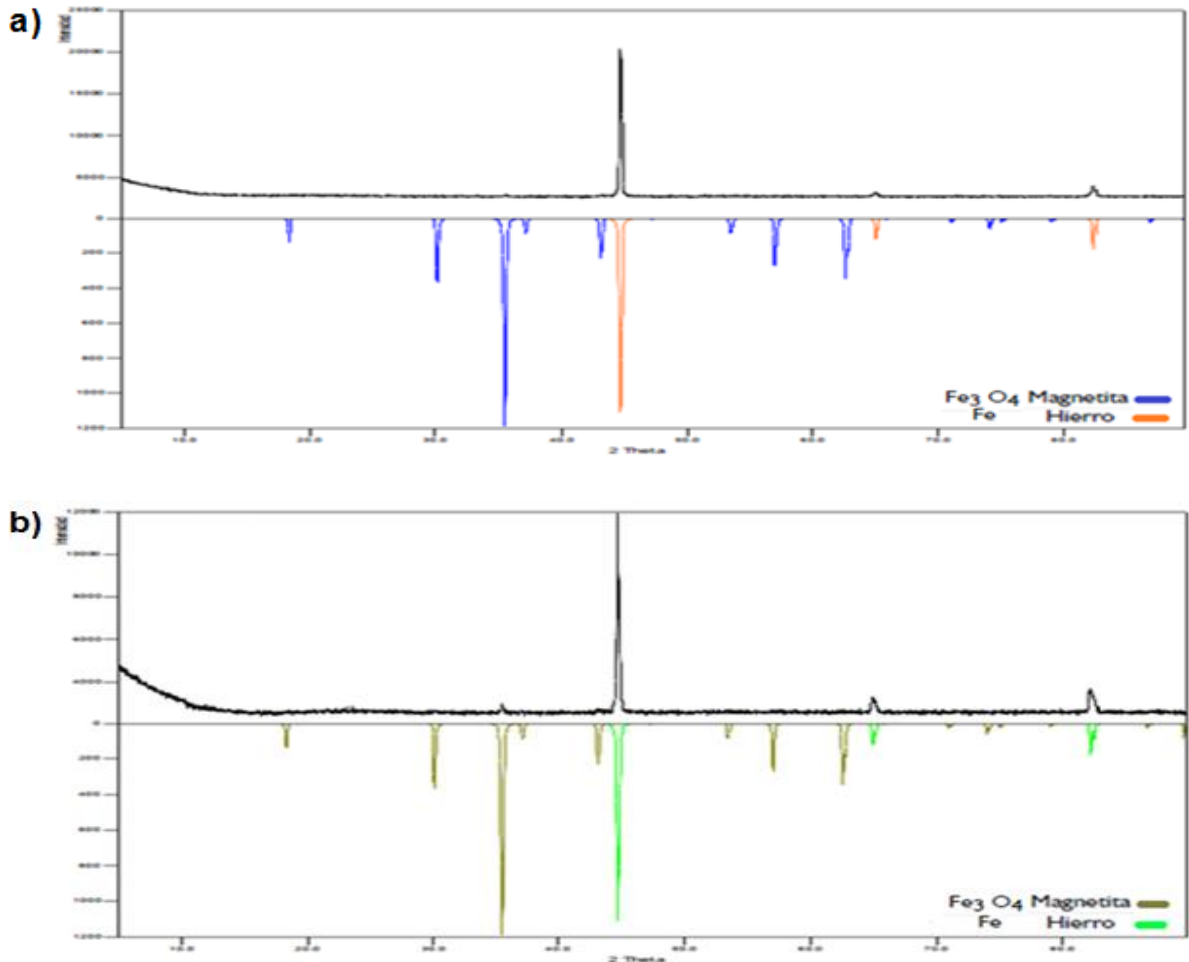
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	7,77	18,49
<i>OK</i>	26,4	47,17
<i>FeK</i>	64,6	33,07
<i>SiK</i>	1,24	1,26

Fuente: Laboratorio de Nanociencia y Nanotecnología de la Universidad Pontificia Bolivariana, Bucaramanga Santander.

2.4.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Los resultados del análisis de Difracción de Rayos X en la figura 11 muestran la formación de hierro y magnetita, siendo esta última un óxido de hierro que, al ser estable, se adhiere a la superficie del material beneficiándolo ante posibles ataques corrosivos que se presenten por otros agentes del sistema [26].

Figura 11. Difracción de Rayos-X (DRX) para a) acero AISI/SAE 1020. b) acero ASTM A106.



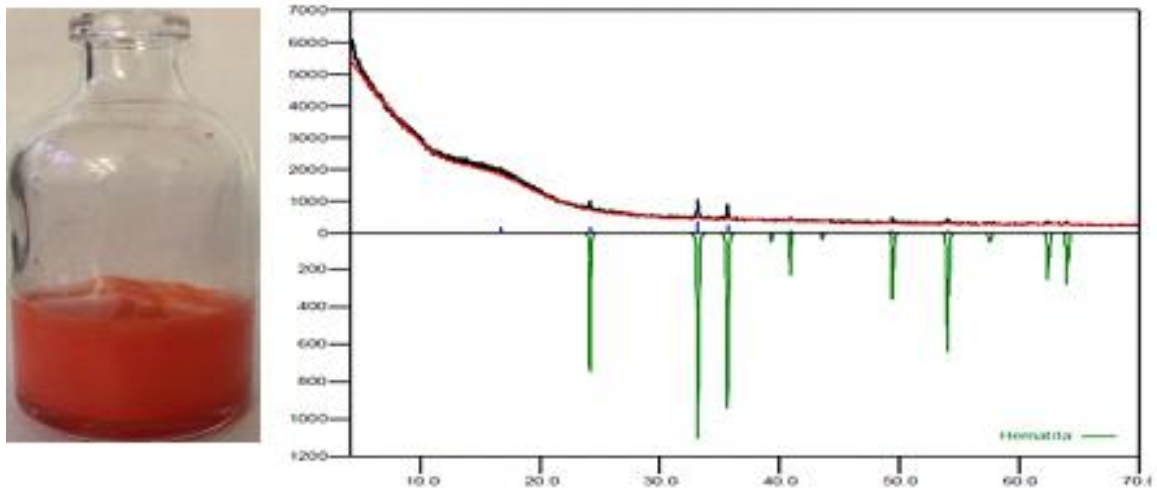
Fuente: Laboratorio de Difracción de Rayos-X, Universidad Industrial de Santander, Parque Tecnológico Guatiguará, Piedecuesta Santander.

2.4.3 Análisis de los compuestos encontrados en los reactores

Con el análisis de Difracción de Rayos X de la figura 12 se encontró la formación de hematita, que es un producto común de los fenómenos de corrosión a alta temperatura del acero, que se torna de color rojizo. Éste óxido de hierro se disuelve en el medio debido a que es un óxido débil, por lo cual, no tiene la capacidad de

adherirse al metal, sin embargo, cuando el reactor alcanza la temperatura ambiente, éste se adhiere a las paredes [27].

Figura 12. Formación de hematita a 120°C y 120 ppm de HCl y difracción de rayos X (DRX) para la formación de productos de corrosión sobre la pared de los recipientes.



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

3. CONCLUSIONES

- Con los resultados obtenidos en los ensayos gravimétricos se pudo apreciar que la velocidad de corrosión por HCl se incrementa linealmente con el aumento de la temperatura de operación y la concentración de ácido en el sistema.
- Las velocidades de corrosión obtenidas en todos los ensayos están catalogadas como corrosión severa según la norma NACE RP 0775.
- De los análisis estadísticos se estableció que las dos variables estudiadas y la combinación entre estas son significativas, pero la variable con mayor efecto en la velocidad de corrosión es la temperatura de operación. Además, el modelo empírico de primer orden encontrado para cada tipo de acero, permite predecir la velocidad de corrosión en el medio corrosivo de HCl descrito en el proyecto.
- Los análisis realizados por las técnicas de caracterización SEM – EDS y DRX a los productos de corrosión formados en las superficies de los dos tipos de acero, exhibieron la formación de óxidos de hierro estables e inestables, siendo la magnetita el óxido estable que se adhirió a la placa de hierro y la hematita el óxido inestable que se diluyó en el medio.
- El efecto de la temperatura y la concentración sobre los dos aceros fue negativo. Sin embargo, la solución que plantea este proyecto es que con el modelo propuesto, se pueda saber con anticipación la actividad corrosiva según la dieta del crudo suministrado y así garantizar un mejor control de la corrosión en la cima de las torres de destilación.

4. RECOMENDACIONES

Para trabajos posteriores, se sugiere realizar pruebas y análisis electroquímicos a las condiciones descritas en éste trabajo con el fin de lograr un análisis complementario de la afectación de los dos aceros en medios ácidos de HCl.

Se sugiere, realizar trabajos posteriores evaluando el efecto conjugado del HCl y el H₂S en la velocidad de corrosión, teniendo en cuenta que este último también es uno de los principales agentes corrosivos en el sistema de cima.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Campetrol. El 55% del petróleo que se produce en Colombia es crudo pesado, Cámara Colombiana de Bienes & Servicios petroleros <http://campetrol.org/el-55-del-petroleo-que-se-produce-en-colombia-es-crudo-pesado/>.
2. ALBOUDWAREJ, H.; R. BADRY; A. BAKER; G. BROWN; C. WEST. La Importancia Del Petróleo Pesado. Oilfield Review. 2006. pp. 38–59.
3. Caída del precio del petróleo afecta metas del 2015, Nohora Celedón, nohcel@portafolio.com <http://www.portafolio.co/economia/finanzas/caida-precio-petroleo-afecta-metas-2015-53920>.
4. SAAB M. S., DIAS O. C., FAQEER F. M., Damage mechanisms and corrosion control in a crude unit overhead line, NACE International, CORROSION 2005.
5. NACE technical committee report, crude unit distillation column overhead corrosion, Houston Texas, Julio 2008.
6. CASTELLANOS B. DAVID E., Evaluación del impacto integrado de la dieta de crudo y las variables de operación en el punto de rocío y punto de sal en el circuito de cima de una unidad de destilación atmosférica usando metamodelos. Trabajo de investigación para optar el título de Magister en Ingeniería de Materiales. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Santander; 2012.
7. GUTZEIT Joerg, BREEZE Gulf, Controlling crude unit overhead corrosion, NACE International, CORROSION 2007.

8. DUGGAN George, RECHTIEN Randy, ROBERTS Lionel, Multiple corrosion mechanisms in a crude distillation overhead system. NACE International, CORROSION 2009.
9. CHAMBERS Brian Ph.D., MENG Y. Kwei, SRINIVASAN Sridhar, YUNOVICH Mark, Corrosion in crude distillation unit overhead operations: a comprehensive review, NACE International, CORROSION 2011.
10. JONES Denny A., Principles and Prevention of Corrosion, Second Edition, Prentice Hall, Upper Saddle River, 1996.
11. SMITH William F., HASHEMI Javad, Fundamentos de la ciencia e ingeniería de los materiales, cuarta edición, editorial McGraw Hill, 2006.
12. PEÑA D., GONZÁLEZ R, QUIROGA H, SERNA A. Evaluación del efecto corrosivo de los crudos pesados 5Cr-1/2Mo utilizados en las unidades de destilación. Revista ION Bucaramanga Junio 2010, vol 23 pp. 99-110.
13. NOOR Etheram A., Al-MOUBARAKI Aisha H., Corrosion Behavior of Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution, International Journal of Electrochemical Science, May 2008 pp. 806-818.
14. OJEDA Elaini, HING Romelia, ARGVICH Leonardo. Estudio de la Velocidad de Corrosión en el Circuito del Tope de la Torre de Destilación Atmosférica de la Refinería (Hermanos Díaz), Santiago de Cuba, Tecnología Química Vol. 22 N0.1, 2002.
15. ELNOUR M.M, GASMELSEED G.A, KARAMA B.A, The effects of high HCl and changes in pH levels in CDU overhead corrosion. Journal of Applied and Industrial Science. University of Karari, Sudan, Department of Chemical Engineering, 2014 pp. 238-243.

16. VALENZUELA Diego P., DEWAN Ashok K. Refinery Crude Column Overhead Corrosion Control, Amine Neutralizer Electrolyte Thermodynamic, Thermochemical Properties and Phase Equilibria, Houston Texas, January 1999.
17. SAAVEDRA B. Daisy X., QUIROGA Haidée, LAVERDE Dionisio, Evaluación de la Formación de Ácido Clorhídrico a Partir de la Hidrólisis de las Sales Inorgánicas en Crudos con Presencia de Ácidos Nafténicos, Revista ION Bucaramanga, Vol. 28 No.1 Enero/Junio 2015.
18. SANDOVAL C. Andrea P., RODRÍGUEZ B. Jeisson F., LAVERDE C. Dionisio A., Evaluación del efecto del ácido clorhídrico en la velocidad de corrosión de un acero al carbono A106 y AISI/SAE 1020, Bucaramanga 2015.
19. TANG J., SHAO Y., ZHANG T., MENG Z., WANG F., Corrosion behavior of carbon steel in different concentrations of HCl solutions containing H₂S at 90°C. Corrosion Science, China 2011 pp. 1715-1723.
20. BOUMHARA K., TABYAOUI M., JAMA C., BENTISS F., Artemisia mesatlantica essential oil as Green inhibitor for carbon steel corrosion in 1 M HCl solution: Electrochemical and XPS investigations. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 2015.
21. PARK Sun-Ah, Kim S., YOO Y., KIM J., Effect of chloride ions on the corrosion behavior of low-alloy steel containing copper and antimony in sulfuric acid solution. Metals and Materials International. May 2015 V. 21, pp 470-478.
22. GUTIÉRREZ P. Humberto, SALAZAR Román, Análisis y diseño de experimentos, editorial McGrawHill, segunda edición, 2008.

23. HAO X., DONG J., NABUK ETIM I., WEI J., KE W., Sustained effect of remaining cementite on the corrosion behavior of ferrite-pearlite steel under the simulated bottom plate environment of cargo oil tank. *Corrosion Science*. April 2016 V. 110 pp 296-304.
24. CALDERON H. JOSE W., BRAGA L. IARA B., HINCAPIE L. DUBERNEY, ALONSO F. NEUSA, Estudio de la resistencia a la corrosión por picadura de aceros inoxidable austeníticos: Influencia de la adición de manganeso en solución sólida. *Revista Ion*. Enero 2015 P63-72.
25. PEÑA O. OSCAR I., Evaluación de la corrosión por picado de un acero inoxidable AISI-SAE 630 endurecido por precipitación en agua de mar sintética mediante técnicas electroquímicas. Trabajo de investigación para optar el título de Ingeniero Metalúrgico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander; 2007.
26. JIN P., ROBBINS W., BOTA G., Mechanism of magnetite formation in high temperature corrosion by model naphthenic acids. *Corrosion Science*. June 2016.
27. RESTREPO C. ALEX H., ECHEVERRÍA E. FÉLIX, Análisis de corrosión en ductos de conducción de gases en una planta de Clinker. *Revista chilena de ingeniería*. 2009, vol. 17 pp. 76-84.

BIBLIOGRAFÍA

ALBOUDWAREJ, H.; R. BADRY; A. BAKER; G. BROWN; C. WEST. La Importancia Del Petróleo Pesado. Oilfield Review. 2006. pp. 38–59.

CASTELLANOS B. DAVID E., Evaluación del impacto integrado de la dieta de crudo y las variables de operación en el punto de rocío y punto de sal en el circuito de cima de una unidad de destilación atmosférica usando metamodelos. Trabajo de investigación para optar el título de Magister en Ingeniería de Materiales. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Santander; 2012.

CHAMBERS Brian Ph.D., MENG Y. Kwei, SRINIVASAN Sridhar, YUNOVICH Mark, Corrosion in crude distillation unit overhead operations: a comprehensive review, NACE International, CORROSION 2011.

DUGGAN George, RECHTIEN Randy, ROBERTS Lionel, Multiple corrosion mechanisms in a crude distillation overhead system. NACE International, CORROSION 2009.

ELNOUR M.M, GASMELSEED G.A, KARAMA B.A, The effects of high HCl and changes in pH levels in CDU overhead corrosion. Journal of Applied and Industrial Science. University of Karari, Sudan, Department of Chemical Engineering, 2014 pp. 238-243.

GUTIÉRREZ P. Humberto, SALAZAR Román, Análisis y diseño de experimentos, editorial McGrawHill, segunda edición, 2008.

JONES Denny A., Principles and Prevention of Corrosion, Second Edition, Prentice Hall, Upper Saddle River, 1996.

NACE technical committee report, crude unit distillation column overhead corrosion, Houston Texas, Julio 2008.

OJEDA Elaini, HING Romelia, ARGVICH Leonardo. Estudio de la Velocidad de Corrosión en el Circuito del Tope de la Torre de Destilación Atmosférica de la Refinería (Hermanos Díaz), Santiago de Cuba, Tecnología Química Vol. 22 N0.1, 2002.

PARK Sun-Ah, Kim S., YOO Y., KIM J., Effect of chloride ions on the corrosion behavior of low-alloy steel containing copper and antimony in sulfuric acid solution. Metals and Materials International. May 2015 V. 21, pp 470-478.

PEÑA D., GONZÁLEZ R, QUIROGA H, SERNA A. Evaluación del efecto corrosivo de los crudos pesados 5Cr-1/2Mo utilizados en las unidades de destilación. Revista ION Bucaramanga Junio 2010, vol 23 pp. 99-110.

SAAB M. S., DIAS O. C., FAQEER F. M., Damage mechanisms and corrosion control in a crude unit overhead line, NACE International, CORROSION 2005.

SMITH William F., HASHEMI Javad, Fundamentos de la ciencia e ingeniería de los materiales, cuarta edición, editorial McGraw Hill, 2006.

TANG J., SHAO Y., ZHANG T., MENG Z., WANG F., Corrosion behavior of carbon steel in different concentrations of HCl solutions containing H₂S at 90°C. Corrosion Science, China 2011 pp. 1715-1723.

VALENZUELA Diego P., DEWAN Ashok K. Refinery Crude Column Overhead Corrosion Control, Amine Neutralizer Electrolyte Thermodynamic, Thermochemical Properties and Phase Equilibria, Houston Texas, January 1999.

ANEXOS

Anexo A. Ecuación, constante k y cálculo de la velocidad de corrosión para cupones gravimétricos de acero.

Para calcular la velocidad de corrosión, se siguió conforme la norma ASTM G1-03, que sugiere para dicho cálculo las siguientes ecuaciones:

$$W = W_i - W_f$$

$$\text{Velocidad de Corrosión (Vc)} = \frac{K * W}{A * T * D}$$

En donde:

K=Constante

W_i =Masa inicial

W_f =Masa final

W=Pérdida de masa en gramos

A=Área en cm^2

T=Tiempo de exposición en horas

D=Densidad en g/cm^3

Tabla A1. Constante K para la velocidad de corrosión.

Unidades de la velocidad de corrosión	Constante [K]
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 sobre año [mm/y]	$8,76 \times 10^4$
Micrometros sobre año [$\mu\text{m}/\text{y}$]	$8,76 \times 10^7$
Picometros sobre segundo [pm/s]	$2,78 \times 10^6$
Gramos sobre metro cuadrado por hora [$\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$]	$1.00 \times 10^4 \times D$
Miligramos por decímetro cuadrado por día [mmd]	$2.40 \times 10^6 \times D$
Microgramos sobre metro cuadrado por segundo [$\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$]	$2,78 \times 10^6 \times D$

Fuente: Practica estándar para la preparación, limpieza y la evaluación de la corrosión ASTM G1-03.

Tabla A2. Calculo de la velocidad de corrosión del acero AISI/SAE 1020.

Constante	Densidad	Tiempo	Área	Temperatura	Concentración	delta masa	Velocidad de corrosión [mm/año]
87600	7,86 g/cm ³	6h	3,4577	50	60	0,0009	0,4835
				120	60	0,0024	1,2893
				50	120	0,0015	0,8058
				120	120	0,0047	2,5249
				50	60	0,0009	0,4835
				120	60	0,0026	1,3967
				50	120	0,0017	0,9133
				120	120	0,0045	2,4174
				50	60	0,0009	0,4835
				120	60	0,0023	1,2356
				50	120	0,0016	0,8595
				120	120	0,0048	2,5786
				85	90	0,0021	1,1281
				85	90	0,0020	1,0744
				85	90	0,0020	1,0744

Tabla A3. Calculo de la velocidad de corrosión del acero ASTM A106.

Constante	Densidad	Tiempo	Área	Temperatura	Concentración	delta masa	Velocidad de corrosión [mm/año]
87600	7,86 g/cm ³	6h	3,4577	50	60	0,0009	0,4835
				120	60	0,0023	1,2356
				50	120	0,0017	0,9133
				120	120	0,0045	2,4174
				50	60	0,0009	0,4835
				120	60	0,0027	1,4505
				50	120	0,0014	0,7521
				120	120	0,0049	2,6323
				50	60	0,0009	0,4835
				120	60	0,0025	1,3430
				50	120	0,0016	0,8595
				120	120	0,0047	2,5249
				85	90	0,0022	1,1819
				85	90	0,0021	1,1281
				85	90	0,0021	1,1281

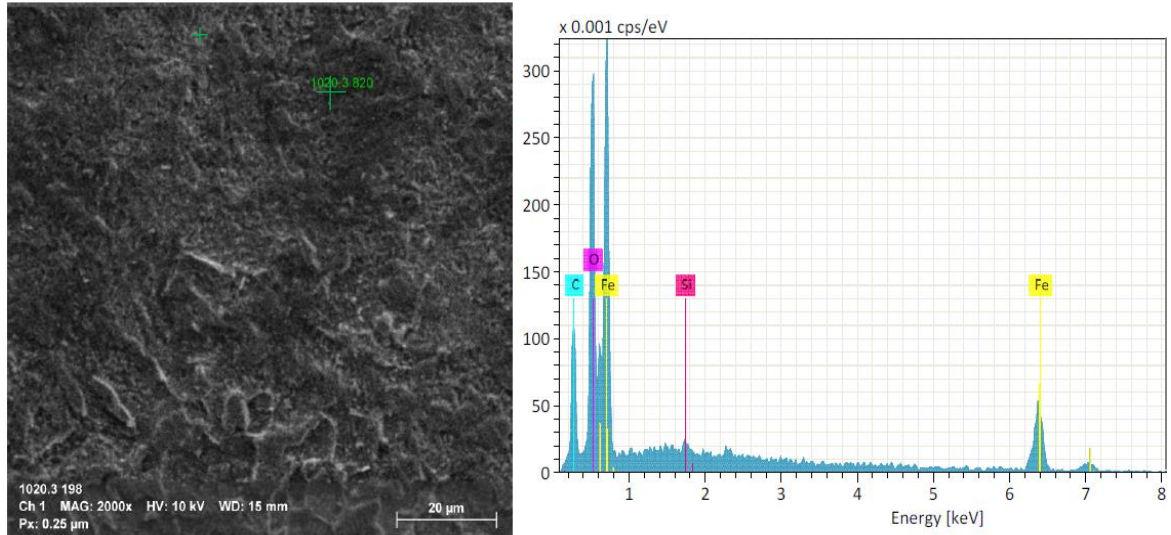
Anexo B. Parámetros para la interpretación de la velocidad de corrosión según la norma NACE RP 0775.

Condición	Velocidad de corrosión [mm/y]
Leve	<0.025
Moderada	0.025-0.12
Alta	0.13-0.25
Severa	>0.25

Fuente: NACE RP 0775 Preparation, Installation, Analysis and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations, 2005.

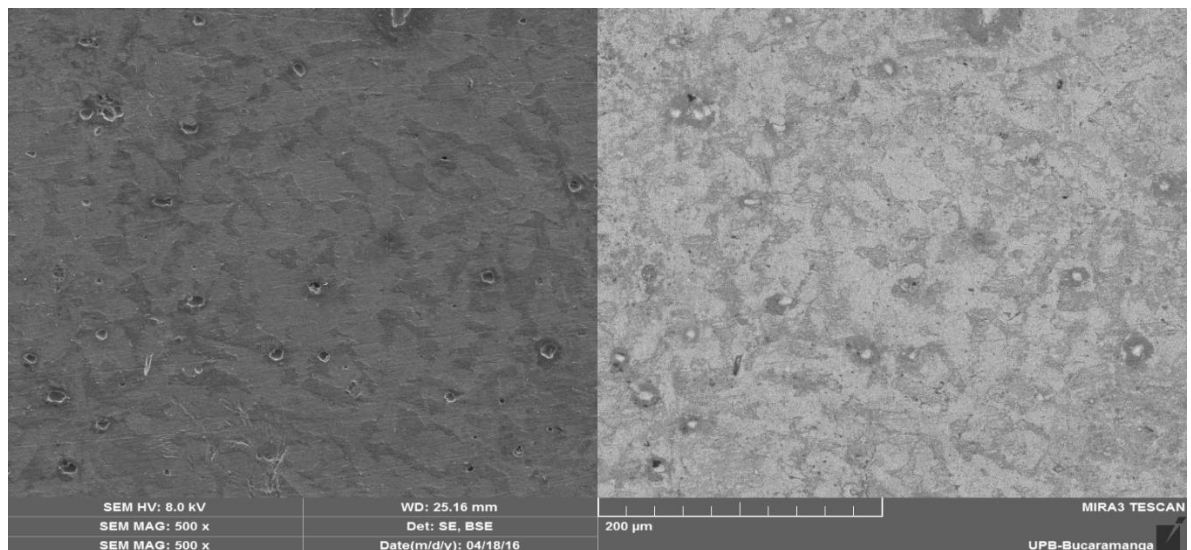
Anexo C. Análisis de la superficie de los aceros por SEM y EDS.

Figura C1. Acero AISI/SAE 1020 a 120°C y 120 ppm.



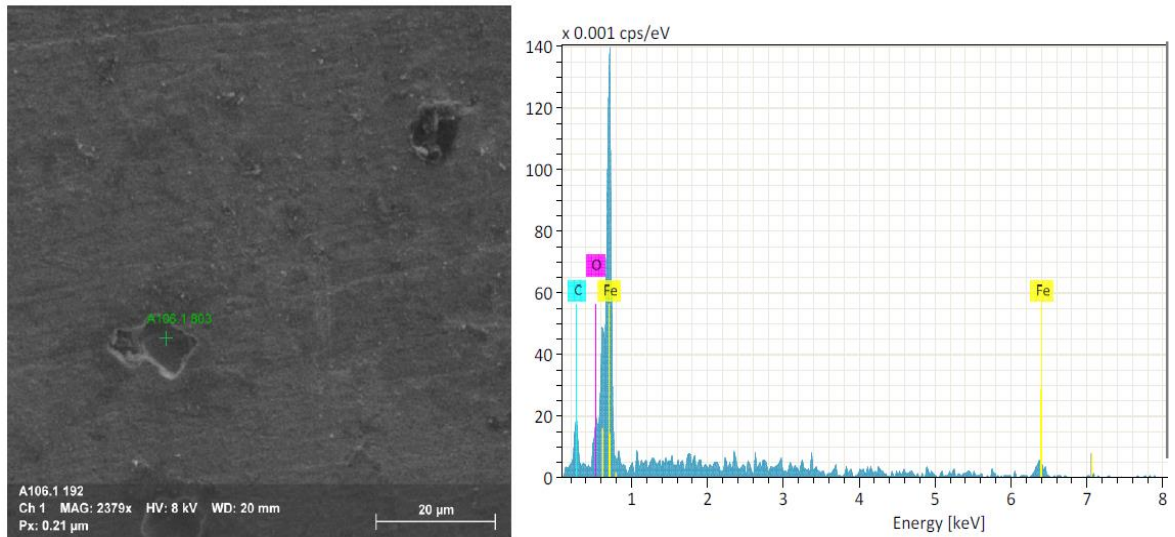
Fuente: Laboratorio de Nanociencia y Nanotecnología de la Universidad Pontificia Bolivariana, Bucaramanga Santander.

Figura C2. Acero ASTM A106 a 50 °C y 60 ppm y a 500x.



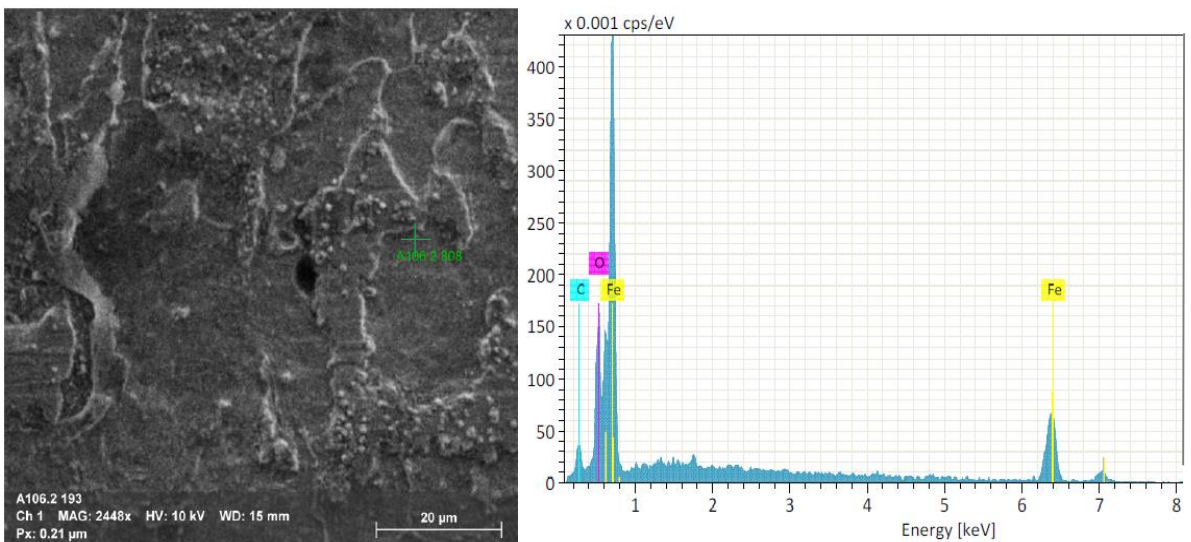
Fuente: Laboratorio de Nanociencia y Nanotecnología de la Universidad Pontificia Bolivariana, Bucaramanga Santander.

Figura C3. Acero ASTM A106 a 50 °C y 60 ppm.



Fuente: Laboratorio de Nanociencia y Nanotecnología de la Universidad Pontificia Bolivariana, Bucaramanga Santander.

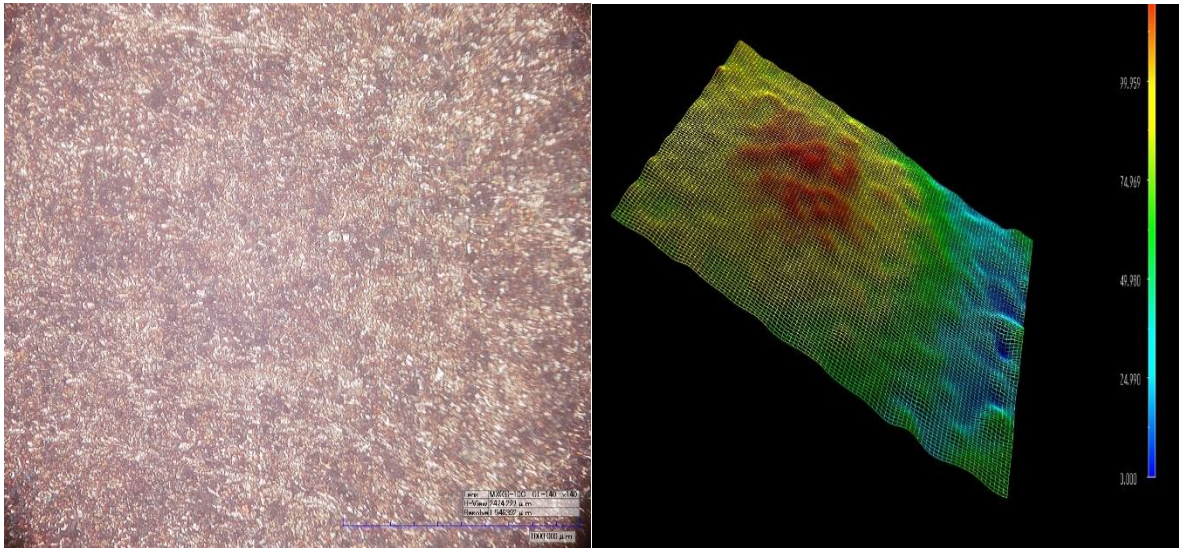
Figura C4. Acero ASTM A106 a 120 °C y 60 ppm.



Fuente: Laboratorio de Nanociencia y Nanotecnología de la Universidad Pontificia Bolivariana, Bucaramanga Santander.

Anexo D. Análisis de la superficie con el microscopio confocal HIROX

Figura D1. Acero ASTM A106 a 120 °C y 60 ppm 140x.



Fuente: Laboratorio de Fotónicos, escuela de Metalúrgica de la Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga Santander.