

**DETERIORO DE UN ACERO AUSTENÍTICO AISI 316 EXPUESTO AL  
PROCESAMIENTO DE CRUDO PESADO CON ALTO CONTENIDO DE AZUFRE  
A ELEVADAS TEMPERATURAS.**

**CRISTHIAN HERNANDO FLOREZ RUIZ**

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

**2017**

**DETERIORO DE UN ACERO AUSTENÍTICO AISI 316 EXPUESTO AL  
PROCESAMIENTO DE CRUDO PESADO CON ALTO CONTENIDO DE AZUFRE  
A ELEVADAS TEMPERATURAS.**

**CRISTHIAN HERNANDO FLOREZ RUIZ**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar por el título de  
Ingeniero Químico**

**Directores:**

**Dionisio Antonio Laverde Cataño  
Ph.D. en Ingeniería Industrial**

**Javier Alberto Sanabria Cala  
M.Sc. en Ingeniería Química**

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

**2017**

## DEDICATORIA

A Dios principalmente, por ser el dueño de mi vida  
y hacer realidad mí sueño: Ser Ingeniero Químico.

A mis padres Hernando y Lina María por su apoyo y amor incondicional. Por formarme y enseñarme a ser mejor hombre, mejor hijo, mejor hermano. Gracias por sus oraciones...  
Ustedes son mi gran amor y mi motor para continuar luchando por mis sueños.

A mi hermanita Johannita, gracias por ser mi mejor amiga, su apoyo y sus grandes consejos me han ayudado a alcanzar lo que anhela mi corazón. La amo Johis, le mando un abrazo y un beso desde la distancia, que nunca se le olvide #sevalesoñar...

A mis hermanitos Diego y Cata, los quiero muchísimo y le pido a Dios que los bendiga y los proteja en todo momento. Prometo ayudarlos en su formación profesional y espero que sigan el ejemplo de sus hermanos mayores.

A toda mi familia por confiar en mí, por su apoyo y oraciones.  
Gracias Familia Flórez y Familia Ruiz la mejor.

A todos mis amigos y miembros de la Iglesia Cristiana Cuadrangular Jesucristo El Rey, por la ayuda brindada durante mi intercambio académico en Brasil; además de orar constantemente por mis peticiones, Dios los bendiga.

A Karen Camargo, mi compañera de estudios durante toda mi carrera, gracias por su colaboración y ayuda desinteresada en todo momento, que Dios la bendiga en cada meta que se proponga y espero que esta amistad nunca termine.

A mi futura esposa, dondequiera que esté la bendigo y deseo que sus sueños se estén haciendo realidad, así como Dios los está cumpliendo en mi vida.

***Cristhian Hernando Florez Ruiz***

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Industrial de Santander y a la Escuela de Ingeniería Química, por contribuir en el desarrollo de mi formación profesional.

Al profesor Dionisio Antonio Laverde Cataño, por brindarme la oportunidad de trabajar en uno de sus proyectos de investigación.

Al profesor Javier Alberto Sanabria Cala, por su apoyo incondicional, dedicación y compromiso; además de la confianza puesta en mí y sus valiosos aportes que ayudaron en mi formación integral.

A todos los miembros del Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC) por estar siempre dispuestos a colaborarme en todo lo que necesitaba, y de quienes aprendí mucho.

A los diferentes Laboratorios del Parque Tecnológico Guatiguará por su colaboración en el desarrollo de la fase experimental realizada para la ejecución de este proyecto.

A todos y cada uno de ellos, Dios los bendiga.

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	14
1. MARCO TEÓRICO.....	16
1.1 Crudo pesado.....	16
1.2 Corrosión por crudos pesados .....	17
1.3 Corrosión por sulfidación.....	17
1.4 Técnicas de caracterización superficial: SEM, EDS, XRD.....	18
1.5 Técnica de caracterización de las propiedades electroquímicas: EIS.....	18
2. ESTADO DEL ARTE.....	19
3. OBJETIVOS.....	24
3.1 Objetivo General.....	24
3.2 Objetivos Específicos.....	24
4. METODOLOGÍA .....	25
4.1 BÚSQUEDA BIBLIOGRÁFICA .....	25
4.2 VARIABLES DE OPERACIÓN EXPERIMENTAL.....	25
4.3 EQUIPO Y MATERIALES.....	27
4.3.1 Equipo.....	27
4.3.2 Cupones gravimétricos.....	27
4.3.3 Crudo pesado .....	28
4.4 ADECUACIÓN DEL EQUIPO Y PREPARACIÓN DE MATERIALES .....	28
4.4.1 Preparación de los cupones gravimétricos .....	28
4.4.2 Montaje experimental .....	28
4.4.3 Disposición final de los cupones .....	29
4.5 PRUEBAS EXPERIMENTALES Y VELOCIDAD DE CORROSIÓN .....	29
4.6 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN .....	30

4.7	CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN .....	30
4.8	INTERPRETACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	31
4.9	ELABORACIÓN DEL INFORME FINAL.....	31
5.	RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	32
5.1	CARACTERIZACIÓN DEL ACERO.....	32
5.2	CARACTERIZACIÓN DEL CRUDO PESADO.....	32
5.3	ANÁLISIS METALOGRÁFICO DEL ACERO AISI 316.....	33
5.4	VELOCIDAD DE CORROSIÓN DEL ACERO AISI 316.....	33
5.5	RESULTADOS DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL.....	35
5.5.1	Microscopía Electrónica de Barrido y Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X (SEM-EDS) .....	35
5.5.2	Difracción de Rayos X (XRD).....	36
5.6	CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN.....	38
5.6.1	Potencial de circuito abierto (OCP).....	38
5.6.2	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).....	39
6.	CONCLUSIONES .....	41
7.	RECOMENDACIONES.....	42
	CITAS BIBLIOGRÁFICAS.....	43
	BIBLIOGRAFÍA.....	49
	ANEXOS.....	55

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
<b>Figura 1.</b> Gravedad y viscosidad de los crudos pesados.....	16
<b>Figura 2.</b> Diagrama de flujo de la metodología experimental.....	25
<b>Figura 3.</b> Reactor tipo Batch autoclave dinámico Parr 4848.....	27
<b>Figura 4.</b> Cupones gravimétricos de acero AISI 316 a 24, 36, 48 y 60 h.....	27
<b>Figura 5.</b> Dimensionamiento para el cálculo del área del cupón.....	28
<b>Figura 6.</b> Diagrama de Impedancia (Nyquist) para un circuito equivalente.....	31
<b>Figura 7.</b> Celda convencional para análisis electroquímico.....	31
<b>Figura 8.</b> Composición química del acero AISI 316 mediante la técnica de Espectroscopía de emisión atómica.....	58
<b>Figura 9.</b> Microestructura del acero austenítico AISI 316 tomada a 100X, 200X, 500X, 1000X y 1500X.....	59
<b>Figura 10.</b> Gráfica velocidad de corrosión del acero austenítico AISI 316.....	34
<b>Figura 11.</b> SEM-EDS del acero AISI 316 a 350°C y 60h de exposición.....	35
<b>Figura 12.</b> SEM-EDS del acero AISI 316 a 350°C y 48h de exposición.....	64
<b>Figura 13.</b> SEM-EDS del acero AISI 316 a 350°C y 36h de exposición.....	65
<b>Figura 14.</b> SEM-EDS del acero AISI 316 a 350°C y 24h de exposición.....	66
<b>Figura 15.</b> Tamaño de grano del acero AISI 316 vs tiempo a 350°C.....	36
<b>Figura 16.</b> DRX acero austenítico AISI 316, expuesto a 350°C y 60h.....	37
<b>Figura 17.</b> Diagrama potencial de circuito abierto (OCP).....	38
<b>Figura 18.</b> Diagrama de Nyquist del acero AISI 316 a 350°C.....	39
<b>Figura 19.</b> Capacitancia vs tiempo a 350°C.....	67
<b>Figura 20.</b> Resistencia a la transferencia de carga vs tiempo a 350°C.....	67
<b>Figura 21.</b> Resistencia a la solución vs tiempo a 350°C.....	68

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
<b>Tabla 1.</b> Parámetros de operación.....	26
<b>Tabla 2.</b> Pruebas preliminares realizadas a diferentes temperaturas y tiempos de exposición.....	26
<b>Tabla 3.</b> Composición química del acero AISI 316.....	32
<b>Tabla 4.</b> Caracterización del crudo pesado Castilla.....	32
<b>Tabla 5.</b> Diseño de experimentos $a * b$ .....	55
<b>Tabla 6.</b> Pruebas experimentales.....	56
<b>Tabla 7.</b> Propiedades físicas y mecánicas del acero AISI 316.....	57
<b>Tabla 8.</b> Ecuación para calcular velocidad de corrosión del acero AISI 316.....	60
<b>Tabla 9.</b> Valores de la constante K.....	60
<b>Tabla 10.</b> Ganancia de masa del acero AISI 316 a una temperatura de 250°C....	61
<b>Tabla 11.</b> Ganancia de masa del acero AISI 316 a una temperatura de 300°C....	61
<b>Tabla 12.</b> Ganancia de masa del acero AISI 316 a una temperatura de 350°C....	62
<b>Tabla 13.</b> Cálculo del área de los cupones gravimétricos.....	62
<b>Tabla 14.</b> Cálculo de la velocidad de corrosión del acero AISI 316.....	63
<b>Tabla 15.</b> Fases cristalinas presentes en la superficie del acero AISI 316.....	37
<b>Tabla 16.</b> Resultados generales de las propiedades electroquímicas.....	40

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
<b>ANEXO A.</b> Diseño de factores experimentales.....	55
<b>ANEXO B.</b> Pruebas experimentales.....	56
<b>ANEXO C.</b> Información general del material.....	57
<b>ANEXO D.</b> Composición química del acero AISI 316.....	58
<b>ANEXO E.</b> Microestructura del acero austenítico AISI 316.....	59
<b>ANEXO F.</b> Información para calcular velocidad de corrosión acero AISI 316.....	60
<b>ANEXO G.</b> Microscopía electrónica de barrido / Espectrometría de energía dispersiva (SEM / EDS).....	64
<b>ANEXO H.</b> Resultados de las propiedades electroquímicas realizadas a 350°C..	67

## RESUMEN

**TÍTULO:** DETERIORO DE UN ACERO AUSTENÍTICO AISI 316 EXPUESTO AL PROCESAMIENTO DE CRUDO PESADO CON ALTO CONTENIDO DE AZUFRE A ELEVADAS TEMPERATURAS. \*

**AUTOR:** CRISTHIAN HERNANDO FLOREZ RUIZ \*\*

**Palabras Clave:** Corrosión, Sulfidación, Crudo pesado, Sulfuro de hierro, Acero AISI 316, Gravimetría, EIS, Técnicas de caracterización superficial:SEM/EDS, XRD.

### DESCRIPCIÓN:

Desde las últimas décadas, la corrosión sulfídica es uno de los fenómenos más comunes que afectan el procesamiento de crudos pesados en la industria petrolera a nivel nacional e internacional, generando grandes impactos ambientales y pérdidas económicas en el sector debido al deterioro que sufren los diferentes materiales inherentes a su operación. En las operaciones de refinación se trabaja a altas presiones y temperaturas, por esta razón el elevado contenido de azufre presente en los crudos pesados se descompone térmicamente formando ácido sulfhídrico, el cual reacciona con la superficie del metal formando sulfuros de hierro que pueden actuar como una capa protectora que disminuye la velocidad de corrosión del acero. En el presente proyecto de investigación se utilizó un reactor autoclave dinámico Parr 4848 tipo Batch y mediante gravimetría se evaluó la velocidad de corrosión del acero AISI 316 a diferentes temperaturas de 250, 300 y 350 grados centígrados y tiempos de exposición de 24, 36, 48 y 60 horas. En todos los casos, las pruebas se trabajaron con un único porcentaje en peso de azufre en el crudo pesado de 2,231%p/p. Además, se realizó un análisis superficial a las muestras obtenidas aplicando la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS), Difracción de Rayos X (XRD) y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS). A altas temperaturas se espera un incremento de la velocidad de corrosión, sin embargo, los resultados mostraron que a las condiciones establecidas se formaron capas de sulfuro de hierro que generaron protección al material, disminuyendo la velocidad de corrosión sulfídica.

---

\* Proyecto de grado.

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

Directores: Ph.D. Dionisio Antonio Laverde Cataño; M.Sc. Javier Alberto Sanabria Cala

## ABSTRACT

**TITLE:** DETERIORATION OF AUSTENITIC STEEL AISI 316 EXPOSED TO THE PROCESSING OF HEAVY CRUDE OIL WITH HIGH SULPHUR CONTENT AT HIGH TEMPERATURES. \*

**AUTHOR:** CRISTHIAN HERNANDO FLOREZ RUIZ \*\*

**Keywords:** Corrosion, Sulfidation, Heavy crude oil, Sulphur, Iron sulfide, AISI 316  
Surface characterization techniques: SEM/EDS, XRD, Stainless steel, Gravimetry.

### DESCRIPTION:

Since the last decades, the sulphidic corrosion is one of the most common phenomena that affect the processing of heavy crude oil in the petroleum industry at national and international level, generating great environmental impacts and economic losses in the sector due to the deterioration suffered by the different materials inherent in their operation. Refining operations are worked at high pressures and temperatures, for this reason the high sulfur content present in the heavy crude is decomposed thermally forming hydrogen sulfide, which reacts with the metal surface forming iron sulfides that can act as a protective layer that decreases the corrosion rate of the steel. In the present research project used a dynamic autoclave reactor Parr 4848 type Batch was used and by gravimetry the corrosion rate of AISI 316 steel was evaluated at different temperatures of 250, 300 and 350 degrees Celsius and exposure times of 24, 36, 48 and 60 hours. In all cases, the tests were worked with a single percentage by weight of sulphur in the heavy crude of 2231% w/w. In addition, an surface analysis was carried out to the samples obtained by applying Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Dispersive Energy Spectrometry (EDS), X-ray Diffraction (XRD) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). At high temperatures an increase in the speed of corrosion is expected, however, the results showed that to the conditions established were formed layers of iron sulfide that generated protection to the material, reducing the speed of sulphidic corrosion.

---

\* Project of degree.

\*\* Faculty of Engineering Physicochemical. School of Chemical Engineering.

Directors: Ph.D. Dionisio Antonio Laverde Cataño; M.Sc. Javier Alberto Sanabria Cala

## INTRODUCCIÓN

La corrosión es uno de los principales problemas que afectan la economía y energía de un país, debido a que en las grandes industrias se generan pérdidas por mantenimiento, reparación de equipos, además, de presentar contaminación ambiental y riesgos de seguridad industrial. Todo esto ocurre por el deterioro de los metales cuando interactúan con el ambiente al que están expuestos. Según un reporte de “International Measures of Prevention, Application and Economics of Corrosion Technology (IMPACT)”, la NACE International “National Association of Corrosion Engineers” indicó que los costos totales anuales de corrosión en los Estados Unidos subieron por encima de US \$1 billón de dólares a mediados de 2013 y se estimó en US \$2.5 billones de dólares para el año 2016, esto equivale aproximadamente al 3,4% del Producto Interno Bruto (PIB) mundial [1,2]. Actualmente, se está invirtiendo en alta tecnología para el control de la corrosión y de esta manera reducir los costos tan elevados que genera este fenómeno [3]. Gran parte de ese porcentaje se debe actividades relacionadas con el tratamiento de crudos pesados dado que en las refinerías estadounidenses representan cerca del 23% de la producción mundial de petróleo, la mayor capacidad de refinación del mundo; en otros países esta pérdida representa el 5,2 y el 1,5% del PIB [4].

Datos estadísticos indican que la tercera parte de las fallas que ocurren en las diferentes operaciones industriales se deben a la corrosión, quien es el principal fenómeno que influye en la viabilidad y perdurabilidad de las tuberías que transportan fuentes de energía cruciales en todo el mundo. En la industria petrolera se ven afectadas las etapas de exploración, perforación, producción y refinación, además, del almacenamiento y transporte de crudos [5]. Debido al agotamiento que se está presentando de las reservas de crudos livianos, los crudos pesados están llamados a jugar un papel fundamental en el suministro mundial del petróleo, aunque su procesamiento represente pérdidas económicas por la corrosión de sustancias que son adquiridas desde sus yacimientos, se hace necesarios entonces

estudios para mitigar este problema [6]. A causa del alto contenido de azufre presente en los crudos pesados, ocurre el fenómeno de sulfidación, uno de los tipos de corrosión más peligrosos de la industria, ya que los compuestos de azufre como mercaptanos, sulfuros, disulfuros y azufre elemental se descomponen bajo la influencia de altas temperaturas en ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ) [4,8], un compuesto altamente corrosivo además de ser un gas inflamable, el cual actúa como un ácido débil cuando se pone en contacto con el agua causando corrosión. El  $H_2S$  afecta dependiendo de los parámetros operativos como la temperatura, el tiempo de inmersión, la presión y la velocidad del fluido que hacen que aumente la velocidad de corrosión del material [7-10]. Sin embargo, la corrosión por sulfidación también puede formar una capa que pueda ser protectora sobre la superficie del acero, en la que predomina la formación de sulfuro de hierro ( $FeS$ ) y diferentes productos de corrosión tales como Mackinawita, troilita, pirrotita, pirita y otra mezcla de minerales; dichas capas juegan un papel protector que evita el ataque de otras especies corrosivas en el material [8].

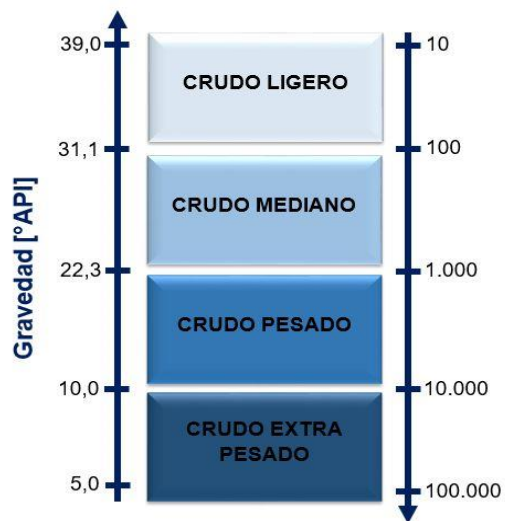
En esta investigación se representa una línea de transferencia que transporta un crudo pesado con alto contenido de azufre donde se estudió la formación de diferentes productos de corrosión sobre la superficie del acero AISI 316, variando dos parámetros: la temperatura y el tiempo de exposición de la muestra en el crudo, adicionalmente se calculó la velocidad de corrosión del material y se analizaron los productos formados mediante técnicas de caracterización superficial como la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) y Difracción de Rayos X (XRD); con la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) se pudo caracterizar las propiedades electroquímicas de los productos de corrosión formados. De acuerdo con los resultados obtenidos, se formaron capas de  $FeS$  que generaron protección al material y disminuyeron la velocidad de su corrosión a medida que aumentaba el tiempo de exposición, logrando predecir el comportamiento del acero frente a la corrosión sulfídica.

## 1. MARCO TEÓRICO

### 1.1 Crudo Pesado

Los crudos pesados son un tipo de petróleo diferente al convencional ya que su recuperación de los depósitos del subsuelo se hace mucho más difícil. La definición de crudos pesados está basada en dos parámetros, uno de ellos es la gravedad API (American Petroleum Institute), encargada de normalizar y estandarizar diferentes materiales y equipos de la industria petrolera bajo especificaciones de control de calidad [11]. Dicha gravedad es un parámetro utilizado para expresar la densidad de líquidos del petróleo; el otro parámetro es la viscosidad. Los crudos pesados presentan una gravedad entre 10 a 20°API y una viscosidad entre 100 y 10.000 centipoise (cP) [0,1 y 10 Pa\*s] a temperatura de yacimiento [12]. La figura 1, muestra la clasificación de los tipos de crudos según la gravedad API y la viscosidad.

**Figura 1.** Gravedad y Viscosidad de los crudos pesados.



Fuente: El Autor.

Para el cálculo de la densidad API se utiliza la medición superficial de la gravedad específica del petróleo desgasificado. La fórmula que relaciona la gravedad específica (S.G) a 60°F con la densidad API es [11]:

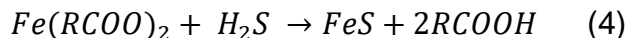
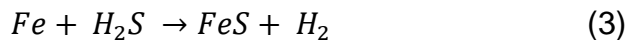
$$\text{Densidad API: } (141,5/S.G.) - 131,5 \quad (1)$$

## 1.2 Corrosión por Crudos Pesados

Los crudos pesados expuestos a elevadas temperaturas generan productos corrosivos que hacen más difícil su transporte por las líneas de transferencia de las unidades de destilación, ya que causan efectos corrosivos en los equipos de refinación de la industria petrolera. Además, existe otro problema en la limitación del volumen de crudo que se pueda procesar, debido a que se generan productos de fondo con alto contenido de azufre, ácidos, nitrógeno y otros metales [13].

## 1.3 Corrosión por Sulfidación

El azufre está presente en los crudos pesados con un contenido entre el 1 y 3%p/p, es uno de los elementos contaminantes corrosivos más comunes en la industria y aparece en diversas formas como sulfuros, disulfuros, polisulfuros, tiofenos, mercaptanos, entre otros, quienes a elevadas temperaturas se pueden descomponer térmicamente en H<sub>2</sub>S causando el proceso de sulfidación, un tipo de corrosión mucho más destructivo que la oxidación normal y que se genera a temperaturas superiores a 200°C, según las siguientes reacciones químicas [14]:



En la primera reacción, se evidencia la corrosión nafténica, donde los ácidos nafténicos (RCOOH) reaccionan sobre el hierro del acero formando naftenato de hierro (Fe(RCOO)<sub>2</sub>) soluble en el hidrocarburo. La segunda reacción muestra la corrosión por sulfidación, donde el ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S) ataca el hierro del material formando una capa que puede tener un potencial de protección en el metal (FeS), la cual no es soluble con el hidrocarburo o puede actuar como un acelerador en el proceso de corrosión si ésta es inestable. Finalmente, en la tercera reacción el naftenato de hierro reacciona con el sulfuro de hidrógeno regenerando ácidos nafténicos y la capa protectora de sulfuro de hierro. Las principales variables a tener

en cuenta son la temperatura, presión, contenido en peso de azufre y el tiempo de exposición del metal en el hidrocarburo [15].

#### **1.4 Técnicas de caracterización superficial: SEM, EDS, XRD.**

Las técnicas de caracterización de materiales son importantes herramientas para el análisis de la estructura y composición de materiales tanto artificiales como naturales en las diferentes disciplinas. Para el caso, la Microscopía electrónica de barrido (SEM) produce imágenes de alta resolución que caracteriza la morfología superficial y sección transversal de la escala de productos de corrosión. Por otro lado, las técnicas de Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) y Difracción de rayos X (XRD) permiten realizar el microanálisis químico de los productos generados por la corrosión de manera rápida y muestran su información estructural y composición química [16-18].

#### **1.5 Técnica de caracterización de las propiedades electroquímicas: EIS.**

La Impedancia se define como la resistencia ( $R$ ) al flujo eléctrico utilizado en circuitos de corriente alterna. En un circuito de corriente directa, la relación entre el potencial ( $E$ ) y la corriente ( $I$ ) está basada en la Ley de Ohm ( $E = I * R$ ), donde  $E$  se mide en voltios,  $I$  en amperios y  $R$  en Ohmios. La impedancia depende de la frecuencia a la cual varía la corriente y el voltaje, donde dicha dependencia puede ser medida utilizando la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, EIS [19]. Esta técnica consiste en la aplicación de una señal sinusoidal de tipo potencial a un electrodo (metal en corrosión) inmerso en un electrolito específico, donde la señal resultante es de tipo eléctrico, la cual determina la impedancia (real e imaginaria) y el ángulo de desfase entre las dos señales al variar la frecuencia en el sistema [20]. La velocidad por corrosión del acero austenítico AISI 316 puede disminuir debido a la formación de una capa protectora de sulfuro de hierro sobre la superficie del material, este parámetro puede ser observado de acuerdo con la propiedad de resistencia a la transferencia de carga del sistema [21,22].

## 2. ESTADO DEL ARTE

**Hui Zhao**, et al.; en el 2014 utilizaron como material experimental tubería de acero comercial X52 con ferrita y perlita típica para investigar los diversos productos de corrosión del acero al carbono en medio acuoso de H<sub>2</sub>S. Estos productos de corrosión se formaron a través de la reacción del hierro y el sulfuro de hidrógeno tanto en fase de vapor como en fase líquida e incluyen Mackinawita, FeS cúbico, Troilita y pirita, los cuales son caracterizados a través de sus diversas formas, composiciones químicas, estructuras cristalinas y modelos tridimensionales. El resultado obtenido mostró que a través de la inmersión del acero X52 en una solución libre de oxígeno saturado con H<sub>2</sub>S a 50°C y 1MPa de presión, produjo la secuencia de los productos principales Mackinawita + FeS cúbico → Troilita; mientras que en el medio acuoso de H<sub>2</sub>S bajo presión atmosférica durante 168h y a diferentes temperaturas se formó únicamente Mackinawita debido a la existencia de iones cloruro en la solución [23].

**Pengpeng Bai**, et al.; en el 2015 investigaron las etapas de corrosión del acero comercial X52 en ambientes de H<sub>2</sub>S, mediante técnicas de caracterización superficial como Microscopía electrónica de barrido (SEM), Microscopía de fuerza atómica (AFM), Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) y Microscopía electrónica de transmisión (TEM). Encontraron que los productos de corrosión se forman inicialmente en ambos lados de los límites de grano, los cuales sufren corrosión en la etapa de iniciación debido a la disolución cerca de esta zona; se estimó también que los productos de corrosión crecían en la etapa de desarrollo, en la interfaz entre la capa de producto de corrosión y el acero. Los principales productos de corrosión son Mackinawita y FeS cúbico. Propusieron un modelo para el proceso de formación de películas de productos de corrosión gracias a que los análisis XPS mostraron la composición y los estados de valencia de los mismos [24].

**Yougui Zheng**, et al.; en el 2015 investigaron el efecto del crecimiento de la capa de sulfuro de hierro sobre la corrosión  $H_2S$  en una tubería de acero comercial X65. Para ello, construyeron una instalación experimental de un sistema que consta de cuatro componentes principales: Pre-acondicionamiento, celda de prueba, depurador de gases y depurador químico. Los ensayos se realizaron purgando  $H_2S/N_2$  al 10%p/p en una solución de NaCl al 1%p/p a diferentes temperaturas, pH y condiciones de flujo, donde el período de exposición fue de 1 a 7 días. La morfología y las composiciones de los productos de corrosión superficial se analizaron mediante diversas técnicas de caracterización de materiales, tales como la Microscopía electrónica de barrido (SEM), Análisis de sección transversal y Difracción de rayos X (XRD). Los resultados obtenidos confirman que la tendencia de escalamiento superficial es un buen indicador para evaluar la probabilidad de formación de capas protectoras de sulfuro de hierro. Estas capas protectoras y la baja velocidad de corrosión se observaron a una alta temperatura, pH y bajo caudal debido a la alta velocidad de precipitación de una capa densa de producto de corrosión [25].

**Shuqi Zheng**, et al.; en el 2015 estudiaron las primeras etapas de corrosión del sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ) en el acero comercial X52 mediante técnicas de Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y Curva de polarización por medio de Extrapolación Tafel para un tiempo de inmersión del acero de 24, 48 y 72h. Los resultados revelaron la formación de diferentes compuestos de sulfuro de hierro durante las primeras etapas de la corrosión, entre ellos numerosas Mackinawitas en forma de escamas después de 15h, además en cuanto el tiempo de inmersión aumentaba las Mackinawitas crecieron y se adhirieron a la superficie. La inmersión se llevó a cabo de 5h a 7 días en  $H_2S$  acuoso, debido a esto se aumentó el grosor de la película de productos de corrosión, lo que permitió demostrar mediante los ensayos EIS y Extrapolación Tafel que esto generaba un aumento en la resistencia a la corrosión [16].

**H.A. Elmawgoud**, et al.; en el 2015 utilizaron un modelo cinético para el proceso de eliminación de sulfuro de hidrógeno de un fluido producido por fases múltiples, minimizando la corrosión y los riesgos operacionales en las instalaciones de producción petrolera. La concentración inicial de H<sub>2</sub>S de la mezcla se redujo antes de la separación de fases, lo cual pudo lograrse mediante la inyección de un producto químico eliminador de H<sub>2</sub>S producido por un instituto Egipcio. El proceso de corrosión por sulfidación también depende de otros parámetros tales como: diámetro de la tubería, caudales de gas, dosis de inyección química, longitud sobre el coeficiente de transferencia de masa y la concentración de salida de H<sub>2</sub>S; los cuales se deben tener en cuenta para minimizar la concentración de sulfuro de hidrógeno en los crudos. Se encontró que a medida que aumentaba la longitud de la tubería, la concentración de salida de H<sub>2</sub>S disminuía debido al tiempo de contacto entre el producto y el acero. Los resultados son útiles para estimar la dosis de inyección química del producto en campos y condiciones similares, obteniendo así una mejor eficiencia en la eliminación de H<sub>2</sub>S [26].

**Jhon E. Torres**, et al.; en el 2016 evaluaron el comportamiento del acero API P110 expuesto a un crudo pesado con diferentes contenidos de azufre (0.5 – 1.5%p/p), números de ácidos totales TAN (2.28 – 6.84gKOH/gcrudo) y a elevadas temperaturas (190 – 250°C) y presiones (8.96x10<sup>6</sup> – 11.72x10<sup>6</sup>Pa). Se encontró que el principal mecanismo de corrosión a estas determinadas condiciones es la corrosión por sulfidación cuyos principales productos de corrosión son el FeS y el óxido de hierro (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) [27].

**Lei Zhang**, et al.; en el 2016 trabajaron con acero API X60 donde analizaron las estructuras cristalinas y micromorfología de los productos de corrosión por sulfidación utilizando diferentes técnicas de caracterización superficial como la Difracción de rayos X (XRD), Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Microscopía electrónica de transmisión (TEM). Se encontró Mackinawita (FeS) con estructura cristalina tetragonal a bajas temperaturas y bajas presiones parciales de

H<sub>2</sub>S además de Pirrotita (Fe<sub>1-x</sub>S) con estructura cristalina hexagonal formada a altas temperaturas y mayores presiones parciales de H<sub>2</sub>S. Se evidenció también la disminución de la velocidad de corrosión del acero API X60 debido a la protección que generó una capa formada de pirrotita sobre la superficie del acero [17].

**Nelson Llovet**, et al.; en el 2017 analizaron las causas de falla en el tubo de un horno localizado en una unidad de destilación primaria. Este tubo fue expuesto a altas temperaturas controlando el flujo de hidrocarburos que fluían en su interior. Se emplearon las técnicas de Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier y Espectrometría de Absorción Atómica de los depósitos encontrados en la zona de falla. El estudio metalográfico demostró la transformación y degradación de la microestructura del acero de baja aleación por causa de las elevadas temperaturas de operación y del medio, evidenciando un deterioro acelerado del acero debido a la corrosión de tipo sulfidación/oxidación [28].

**H.M. Shalaby**, et al.; en el 2017 investigaron una falla ocurrida en un tubo de calentador de carga de acero inoxidable 321 de la unidad de refinería en el procesamiento de crudo pesado. Se inspeccionó visualmente y se encontró una fuga en nueve tubos de convección los cuales tenían depósitos de coque en la superficie externa. Además, se detectó una grieta circunferencial en varios tubos producto del envejecimiento a largo plazo del material. La investigación reveló deposición localizada de sales y coque del crudo pesado formando capas superficiales en el tubo. Esto a su vez dio lugar a la sulfidación en los límites de grano de la superficie interna, formación de ranuras y el agrietamiento intergranular y transgranular del material. Se concluyó que el agrietamiento se debía a la fisuración por corrosión de especies portadoras de azufre y se recomendó la remoción frecuente de incrustaciones en la sección de convección en la refinería para evitar futuros problemas ambientales y económicos debido a este tipo de corrosión [29].

**Gloria Duarte**, et al.; en el 2017 evaluaron el comportamiento frente al fenómeno de corrosión por ácidos nafténicos y por sulfidación de los depósitos formados sobre la superficie del acero al carbono AISI SAE 1020 y acero 5%Cr-0,5%Mo. Para esto, realizaron pruebas de gravimetría dinámica en autoclave utilizando muestras pre-tratadas obtenidas de la destilación atmosférica de una unidad de crudo industrial, con el objetivo de formar capas de sulfuros sobre la superficie de los dos materiales para luego exponer las muestras pre-tratadas y otras no pre-tratadas obtenidas de la torre de destilación atmosférica. La evaluación evidenció que las muestras pre-tratadas disminuyeron la tendencia a la corrosión por ácidos nafténicos y sulfidación en comparación con las muestras no pre-tratadas, esto es debido a la intensidad de depósitos de pirrotita formados sobre la superficie, siendo más estable y por tanto ofreciendo una mayor resistencia a la corrosión [30].

**Mónica Barney**, et al.; en el 2017 identificaron las fases producidas en el acero que contiene silicio expuesto al procesamiento de crudo pesado a alta temperatura. Al caracterizar los productos de corrosión por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Difracción de Rayos X (XRD) en una tubería que se corroe a velocidades insignificantes, se identificó las fases protectoras de troilita y las capas continuas no porosas de magnetita, las cuales son claves para una pasivación adecuada y baja tasa de corrosión. Además, se encontró que por medio de la Espectroscopía de Mössbauer se confirmó la presencia de Magnetita, además de revelar dos fases adicionales: Lepidocrocita ( $\gamma\text{-FeO(OH)}$ ) y Greigita ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ), las cuales se ven típicamente en mecanismos de corrosión acuosos [31].

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 OBJETIVO GENERAL**

- Evaluar el deterioro de un acero austenítico AISI-316 expuesto al procesamiento de crudo con alto contenido de azufre a elevadas temperaturas.

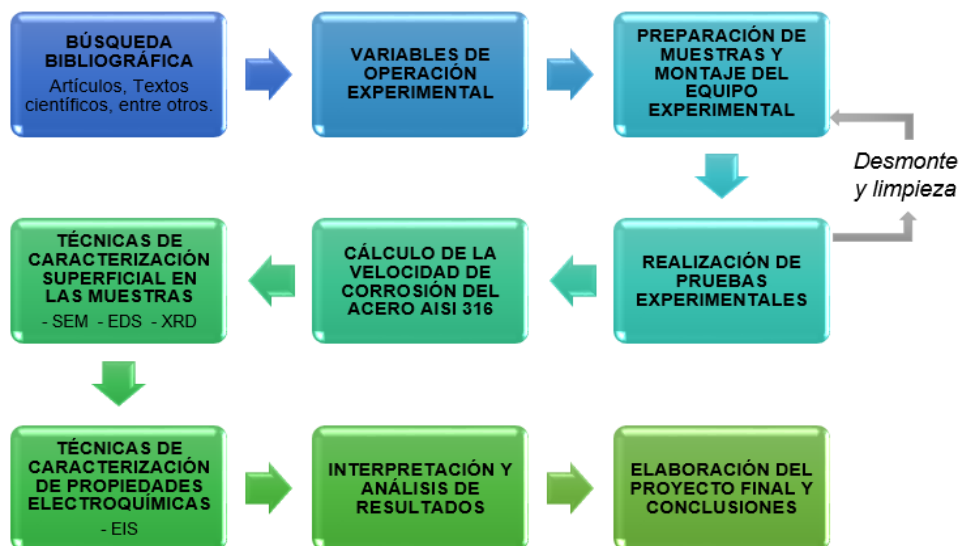
#### **3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Determinar la influencia de la temperatura y el tiempo de exposición sobre la velocidad de corrosión sulfídica del acero AISI-316 expuesto al procesamiento de un crudo pesado con alto contenido de azufre aplicando gravimetría.
- Identificar la morfología de la superficie del acero AISI-316 antes y después de ser expuesto al procesamiento de un crudo pesado con alto contenido de azufre por medio de técnicas de caracterización superficial como: SEM, EDS y DRX.
- Caracterizar las propiedades electroquímicas de los productos de corrosión sulfídica formados sobre la superficie del acero AISI-316 expuesto al procesamiento de un crudo pesado con alto contenido de azufre por medio Espectroscopia de Impedancia Electroquímica EIS.

## 4. METODOLOGÍA

Esta investigación se realizó con base a la metodología planteada en la figura 2, con el objetivo de determinar la velocidad de corrosión sulfídica del acero AISI 316 expuesto al procesamiento de crudo pesado.

**Figura 2.** Diagrama de flujo de la metodología experimental.



Fuente: El Autor.

### 4.1 BÚSQUEDA BIBLIOGRÁFICA

Para esta primera parte de la investigación se realizó una búsqueda en diferentes recursos bibliográficos (Bases de datos, páginas web, libros, revistas, normas y trabajos de grado, entre otros), además, estado del arte de diferentes estudios donde se identifican las variables involucradas y los fenómenos ocurridos respecto al análisis del deterioro de materiales austeníticos causados por su sulfidación en el procesamiento de crudos pesados.

### 4.2 VARIABLES DE OPERACIÓN EXPERIMENTAL

De acuerdo con la búsqueda bibliográfica y la revisión del estado del arte, se establecen las condiciones óptimas para realizar las pruebas gravimétricas. El azufre presente en los crudos pesados tiene un contenido en peso igual o mayor al 2%p/p, y a una temperatura superior a los 200°C se produce el fenómeno de

corrosión por sulfidación [30]. A unas altas temperaturas de operación (mayores a 360°C) puede llegar a formarse una capa de coque como producto de corrosión debido a que el crudo pesado tiene alto contenido de asfaltenos, compuestos que debido a su inestabilidad durante el proceso de extracción y transformación del crudo salen en forma sólida [32]. Por esta razón, se determinó que las variables de operación más influyentes en la velocidad de corrosión del material austenítico son la temperatura, el contenido de azufre en el crudo pesado y el tiempo de exposición. Los parámetros de operación a tener en cuenta son mostrados en la tabla 1.

**Tabla 1.** Parámetros de operación

<b>Parámetros de Operación Constante</b>	
<b>Material:</b> Acero AISI 316	<b>Unidad</b>
Contenido de Azufre	%p/p
Presión	psi
Velocidad del fluido	rpm
Volumen de crudo pesado	mL
<b>Parámetros de Operación Variable</b>	
Temperatura	°C
Tiempo de exposición	h

Fuente: El Autor.

Se fijaron tres temperaturas preliminares de 250, 300 y 350°C, para analizar los efectos que produce la variación de la temperatura en el acero AISI 316; además de establecer 4 tiempos de exposición del acero dentro el crudo pesado (24, 36, 48 y 60h). De esta manera, se estipularon 12 pruebas totales divididas en 3 sesiones como se observa en la tabla 2, esto para poder identificar la influencia de cada variable sobre la velocidad de corrosión del acero en estudio.

**Tabla 2.** Pruebas realizadas a diferentes temperaturas y tiempos de exposición.

	<b>Sesión 1</b>				<b>Sesión 2</b>				<b>Sesión 3</b>			
<b>Prueba</b>	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12
<b>Temperatura [°C]</b>	250				300				350			
<b>Tiempo [h]</b>	24	36	48	60	24	36	48	60	24	36	48	60

## 4.3 EQUIPO Y MATERIALES

### 4.3.1 Equipo

El equipo utilizado en la investigación, para simular las condiciones de una línea de transferencia de crudo pesado en refinería es el Reactor tipo Batch autoclave dinámico Parr 4848 mostrado en la figura 3, por medio del cual se pueden controlar variables como la presión y la temperatura.

**Figura 3.** Reactor tipo Batch autoclave dinámico Parr 4848



Fuente: El Autor.

### 4.3.2 Cupones gravimétricos

Se utilizaron cupones gravimétricos de acero inoxidable AISI 316 para la realización de las diferentes pruebas experimentales, como se muestra en la figura 4. Se caracterizaron de acuerdo con la norma ASTM E145-94 [33], además, se empleó la técnica de espectrometría de emisión atómica con el fin de verificar el tamaño de grano y la composición química del material.

**Figura 4.** Cupones gravimétricos de acero AISI 316 expuestos a 24, 36, 48 y 60 h.



### 4.3.3 Crudo pesado

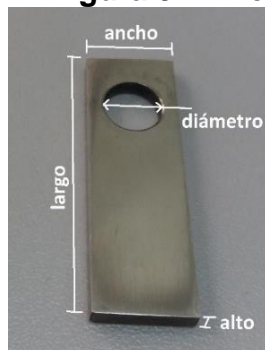
Se utiliza un crudo pesado que presenta valores de TAN (Número de Ácidos Totales) de 0,1 mg KOH/gcrudo y un contenido de azufre del 2,231%p/p [34].

## 4.4 ADECUACIÓN DEL EQUIPO Y PREPARACIÓN DE MATERIALES

### 4.4.1 Preparación de los cupones gravimétricos

Se realiza la preparación metalográfica de los cupones, la cual consiste en generar una superficie homogénea de acuerdo a la norma ASTM G31-72 [35]. Las 6 caras de cada muestra se pulen uniformemente con papel de lija de carburo de silicio N° 150, 220, 400, 600, 1200 y 2000 en ese orden respectivamente. Después, dichas muestras son limpiadas y pesadas en una balanza analítica de referencia XB220A que tiene un margen de error de  $\pm 0,001$ . Finalmente, los cupones son dimensionados (largo, ancho y diámetro del círculo) para calcular el área de exposición del material en el crudo, según la figura 5 y tabla 13 del Anexo F. En el desarrollo del presente trabajo de investigación se utilizan 48 cupones, es decir, 4 cupones por prueba realizada.

**Figura 5.** Dimensionamiento para el cálculo del área del cupón.



$$A_{\text{cupón}} = 2 * ((\text{largo} * \text{ancho}) - (\pi * \text{diámetro}^2 / 4)) + 2 * (\text{largo} * \text{alto}) + 2 * (\text{ancho} * \text{alto}) \quad (5)$$

Fuente: El Autor.

### 4.4.2 Montaje experimental

Cada cupón gravimétrico es instalado en el portacupones que se encuentra ubicado en el centro del reactor y se procede a llenar el reactor con un volumen de crudo pesado de 1000 mL. Luego se cierra el reactor por medio de unas abrazaderas de

16 cm de diámetro, las cuales hacen que se lleve a cabo un sellado seguro y libre de fugas. Se realiza la respectiva calibración de los parámetros variables de presión y temperatura, y se efectúa un proceso de purga con nitrógeno de alta pureza por 30 minutos para asegurar una atmósfera inerte en el sistema.

#### **4.4.3 Disposición final de los cupones**

Los cupones gravimétricos son retirados de la prueba gravimétrica y se limpian individualmente con acetona en un baño ultrasónico por cerca de 10 minutos para eliminar las impurezas o residuos. Luego se secan en el horno a una temperatura de 40°C y se pesan tres veces para obtener un peso promedio final y así encontrar la ganancia de masa, un parámetro útil para calcular la velocidad de corrosión. Finalmente, los cupones son almacenados en aceite mineral para evitar posibles cambios en los productos de corrosión que se formaron en la superficie del material.

#### **4.5 PRUEBAS EXPERIMENTALES Y VELOCIDAD DE CORROSIÓN**

Se efectuaron un total de 12 pruebas experimentales, 3 de repetición y una prueba al centro. De acuerdo con la búsqueda bibliográfica se planteó un diseño factorial de experimentos  $a * b$  mostrado en la tabla 5 del Anexo A, para evaluar la influencia de cada variable independiente sobre la velocidad de corrosión que ocurre en el material; siendo  $a$  los 3 niveles del factor Temperatura y  $b$  los 4 niveles del factor Tiempo, cada réplica contiene todas las  $ab=12$  combinaciones de las pruebas, de acuerdo con el orden de la tabla 6, Anexo B. Además, se realizan los cálculos y gráficas respectivas para encontrar la velocidad de corrosión del acero AISI 316 por medio de gravimetría, a diferentes temperaturas y tiempos de exposición, según la norma ASTM G31-72 [35].

#### **4.6 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN**

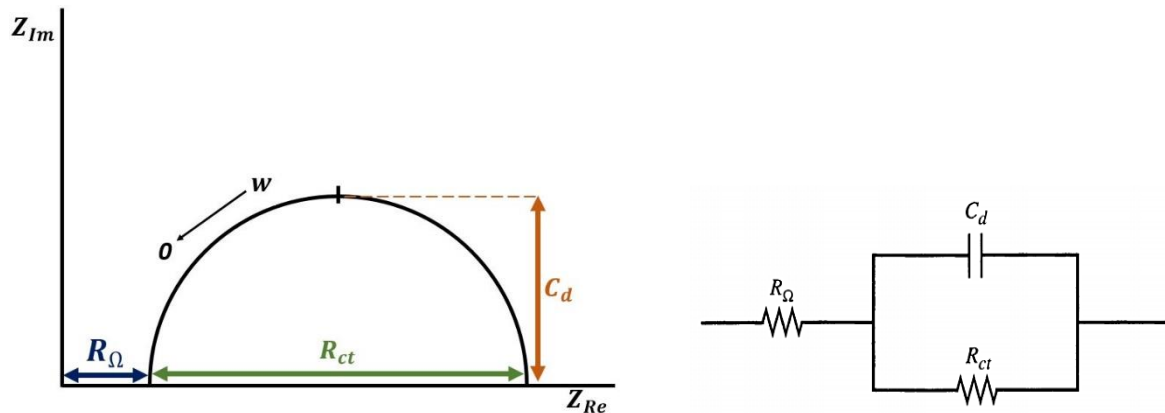
Se eligen 2 de los 4 cupones gravimétricos para realizar el análisis morfológico mediante las diferentes técnicas de caracterización superficial: Microscopía

electrónica de Barrido (SEM), Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) y Difracción de Rayos X (DRX). Para estos análisis se toma un cupón de manera longitudinal y otro transversalmente, los cuales son introducidos en una resina epóxica para después cortarlos y pulirlos con un paño de alúmina de 0.05  $\mu\text{m}$ . Finalmente se limpian con agua destilada y se envían a los diferentes laboratorios para sus respectivos estudios.

#### **4.7 CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN**

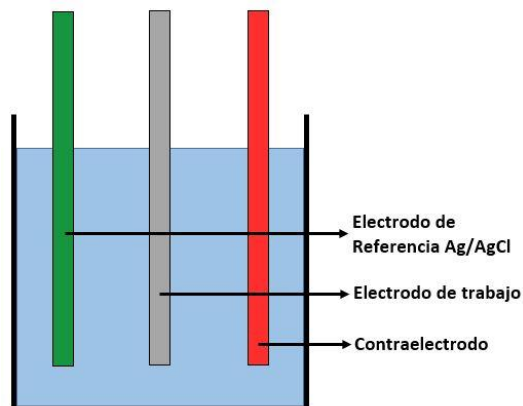
Por medio del diagrama de Nyquist se pueden representar los resultados obtenidos de esta técnica, donde cada punto es una frecuencia específica representada en la parte real (eje de las abscisas) y en la parte imaginaria (eje de las ordenadas), como se evidencia en la figura 6. El montaje para el desarrollo de los ensayos electroquímicos consiste de un Potenciostato Gamry Instruments 3000 y una celda electroquímica de tres electrodos, la cual está compuesta por un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia, una barra de grafito como contraelectrodo y un acero AISI 316 como electrodo de trabajo, el cual presentaba un área de exposición de  $1\text{cm}^2$ . Los ensayos electroquímicos fueron realizados en 60mL de electrolito de NaCl al 3%p/p, según lo mostrado en la figura 7, en un intervalo de frecuencias de 100000 a 0,01 Hz, empleando una amplitud de la señal sinusoidal de 10mV. Los ensayos que ayudaron a determinar las propiedades electroquímicas de los productos de corrosión sulfídica en la superficie del acero fueron: Potencial de Circuito Abierto (OCP) y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS). Todas las pruebas electroquímicas se realizaron siguiendo los lineamientos de las normas ASTM G3 – 89 [36]. A partir de lo anterior, se determinan las propiedades electroquímicas de los productos de corrosión formados en ambientes sulfidantes, para de esta manera calcular su: resistencia a la solución ( $R_{\Omega}$ ), la capacitancia (C) y la resistencia a la transferencia de carga ( $R_{ct}$ ) de los sulfuros de hierro.

**Figura 6.** Diagrama de Impedancia (Nyquist) para un circuito equivalente.



**Fuente:** Tomada del libro “Electrochemical Methods” de Bard y Faulkner, modificada por el autor.

**Figura 7.** Celda convencional para análisis electroquímico.



**Fuente:** El Autor.

#### 4.8 INTERPRETACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

De acuerdo con los resultados obtenidos en las diferentes pruebas experimentales y análisis de las técnicas superficiales que se realizaron a las muestras, se procede a organizar la información, interpretar y comprender de manera más detallada el fenómeno de corrosión sulfídica que ocurre en el sistema.

#### 4.9 ELABORACIÓN DEL INFORME FINAL

Se realiza un trabajo escrito donde se exponen los resultados obtenidos y conclusiones con respecto al tema de investigación propuesto inicialmente.

## 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 5.1 CARACTERIZACIÓN DEL ACERO

La composición química del acero se realizó por medio de un espectrómetro de emisión atómica, marca Bruker Elemental según la norma ASTM E145-94 [33]. El resultado obtenido en el Laboratorio de Espectroscopía se relaciona con la composición estándar ofrecida por el proveedor de los cupones, según lo mostrado en la tabla 3 y en la figura 8 del Anexo D.

**Tabla 3.** Composición química del acero AISI 316.

Elemento	Símbolo	Comp. estándar [%p/p]	Resultados Espectroscopía
Carbono	C	≤ 0,080	0,020
Nitrógeno	N	≤ 0,100	0,058
Silicio	Si	≤ 0,750	0,444
Fósforo	P	≤ 0,045	0,039
Azufre	S	≤ 0,030	< 0,150
Cromo	Cr	16,00 – 18,00	16,48
Manganeso	Mn	≤ 2,000	1,400
Hierro	Fe	Balance	68,220
Níquel	Ni	10,00 – 14,00	10,27
Molibdeno	Mo	2,00 – 3,00	1,95

Fuente: El Autor.

### 5.2 CARACTERIZACIÓN DEL CRUDO PESADO

La caracterización del crudo pesado fue realizada por el Instituto Colombiano del Petróleo, según lo mostrado en la tabla 4:

**Tabla 4.** Caracterización del crudo pesado Castilla.

Característica	Valor
Gravedad API	13,5°
Densidad (15°C)	0,9749 g/cm <sup>3</sup>
Azufre	2,231 %p/p

Cemento Asfáltico	83%
Solventes	17%
Punto de ebullición (1 atm)	38,2 °C
Saturados (%p/p)	25,90%
Aromáticos (%p/p)	46%
Asfaltenos (%p/p)	13,50%
Resinas (%p/p)	14,70%

**Fuente:** Instituto Colombiano del Petróleo, ICP.

### 5.3 ANÁLISIS METALOGRAFICO DEL ACERO AISI 316

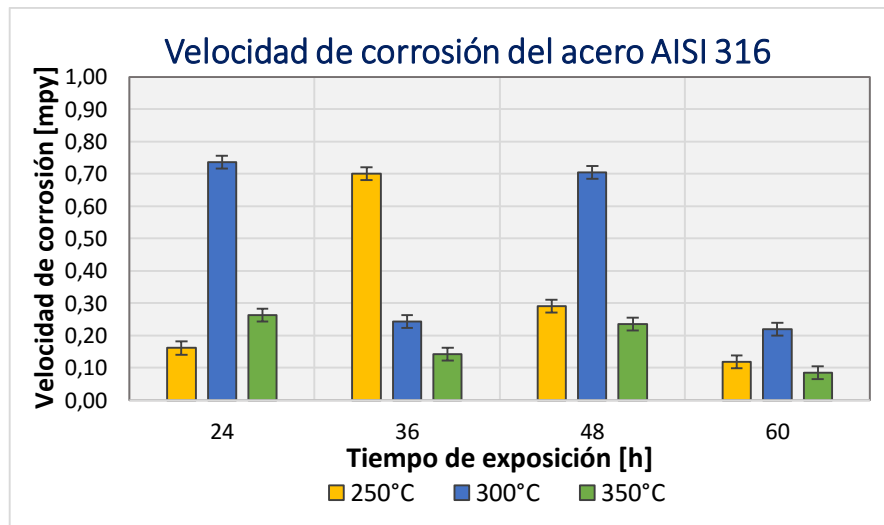
El análisis metalográfico se realizó de acuerdo con la norma ASTM E311 [37], la cual consiste en la preparación de los cupones mediante lijado N° 150, 220, 400, 600, 1200 y 2000. Dichos cupones luego fueron pulidos con paño de alúmina de 0.05 µm, utilizando la pulidora manual Metaserv y la pulidora universal Metkon Forcipol para eliminar completamente los rayones que presentaba el material y garantizar uniformidad en la superficie. Además, al acero AISI 316 se le realizó un ataque electrolítico con ácido oxálico durante 2 minutos aplicando un voltaje de 2,5 volts para que se revelaran los bordes de grano presentes en el material, según la norma ASTM E407-07 [38]. Finalmente, se utilizó el microscopio óptico Olympus GX71 para presentar la microestructura del acero AISI 316 mostrado en la figura 9 (A, B, C, D y E) del Anexo E. En estas micrografías se puede observar los límites de grano bien definidos y una estructura cristalina de la austenita que proporciona al acero propiedades mecánicas a altas temperaturas, según lo mostrado en la tabla 7 del Anexo C. A partir de lo anterior, se determinó que el acero AISI 316 presenta un tamaño de grano número 5, de acuerdo con la norma ASTM E112 [39].

### 5.4 VELOCIDAD DE CORROSIÓN DEL ACERO AISI 316

Aplicando la técnica gravimétrica se determinó la velocidad de corrosión por sulfidación del acero AISI 316 expuesto al procesamiento de crudo pesado con alto contenido de azufre. Las ecuaciones correspondientes, constantes utilizadas y área de los cupones gravimétricos para calcular esta velocidad son mostradas en las

tablas 8, 9, 10, 11, 12, 13 y 14 del Anexo F. La figura 10, muestra la variación en la velocidad de corrosión a medida que aumenta la temperatura y el tiempo de exposición en el sistema. A tiempos de exposición entre 24 y 36 horas y una temperatura de 250°C, la velocidad de corrosión evidencia un comportamiento creciente, lo cual provoca el deterioro del material. Pero a tiempos entre 48 y 60 horas y 250°C el desgaste del acero se hace menor debido a la formación de diferentes productos de corrosión, los cuales actúan como una película protectora que genera resistencia a la corrosión sulfídica, provocando así, una disminución en la velocidad de corrosión del material. A una temperatura de 300°C, y tiempos de exposición entre 24 y 36 horas, la velocidad de corrosión tiende a disminuir, pero a 48 horas aumenta nuevamente y decrece a las 60 horas de exposición del acero en el crudo pesado. Este comportamiento se puede explicar porque se forma una capa no homogénea e inestable termodinámicamente, la cual al desprenderse del material forma pares galvánicos en la superficie haciendo que la velocidad de corrosión vuelva y aumente. A una temperatura de 350°C, y todos los tiempos exposición se detalla una disminución considerable de la velocidad de corrosión del material, por lo tanto, la capa formada de sulfuro de hierro tiene mayor estabilidad y homogeneidad en la superficie del material, formándose productos de corrosión, la cual aumentó la resistencia a la corrosión del material en el sistema.

**Figura 10.** Gráfica velocidad de corrosión del acero AISI 316.

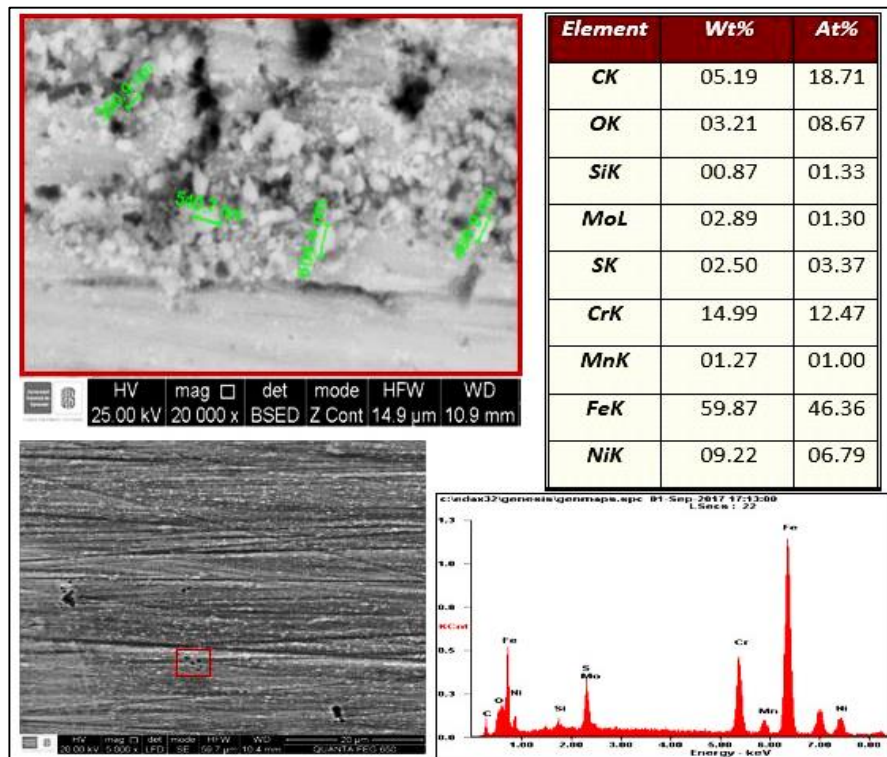


## 5.5 RESULTADOS DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL

### 5.5.1 Microscopía Electrónica de Barrido y Espectrometría Energía Dispersiva de Rayos X.

Este análisis fue realizado a los cupones gravimétricos expuestos a diferentes tiempos y una temperatura constante de 350°C, los cuales presentaron un aumento en la concentración de azufre en la superficie a medida que se incrementó su tiempo de exposición, como se puede observar en las figuras 12, 13 y 14 relacionadas en el Anexo G. En La figura 11 muestra el análisis SEM-EDS realizado a un cupón expuesto a 350°C y 60h de inmersión en el crudo pesado. Al comparar el contenido de azufre de la tabla 3 con los resultados obtenidos, se evidencia que existe un aumento del 2,47%p/p de la concentración de azufre en la superficie del material. Por lo tanto, se corroboran los resultados gravimétricos donde se evidenció una disminución en la velocidad de corrosión del acero AISI 316 por la formación de una película de sulfuro de hierro (FeS) en la superficie del acero.

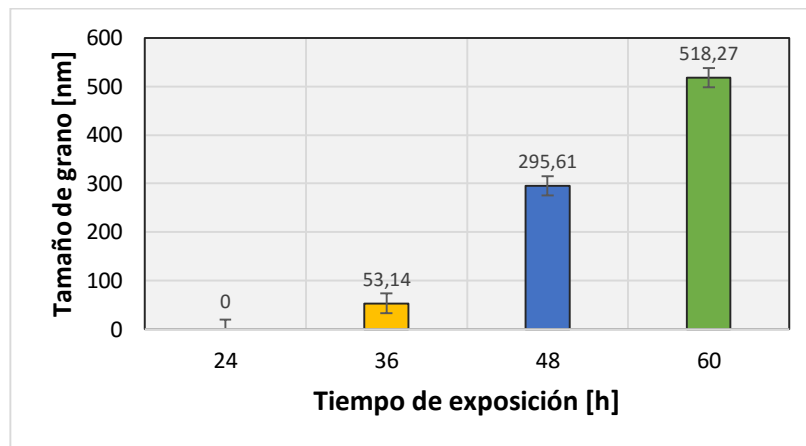
**Figura 11.** SEM-EDS del acero AISI 316 a 350°C y 60h de exposición.



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

De acuerdo con los resultados de SEM-EDS relacionados en el Anexo G, se obtuvo un aumento en el tamaño de grano promedio de los sulfuros de hierro formados en la superficie del material a medida que se incrementa el tiempo de exposición a una temperatura de 350°C. Según la figura 15, se determinó que el tamaño de grano de los productos de corrosión formados varía entre 53 hasta 518 nm, destacándose que a tiempos de 24 horas no se evidencia la formación de ningún tipo de sulfuro en la superficie del material, corroborando las altas velocidades de corrosión obtenidas a esas condiciones de operación.

**Figura 15.** Tamaño de grano del acero AISI 316 vs tiempo a 350°C.

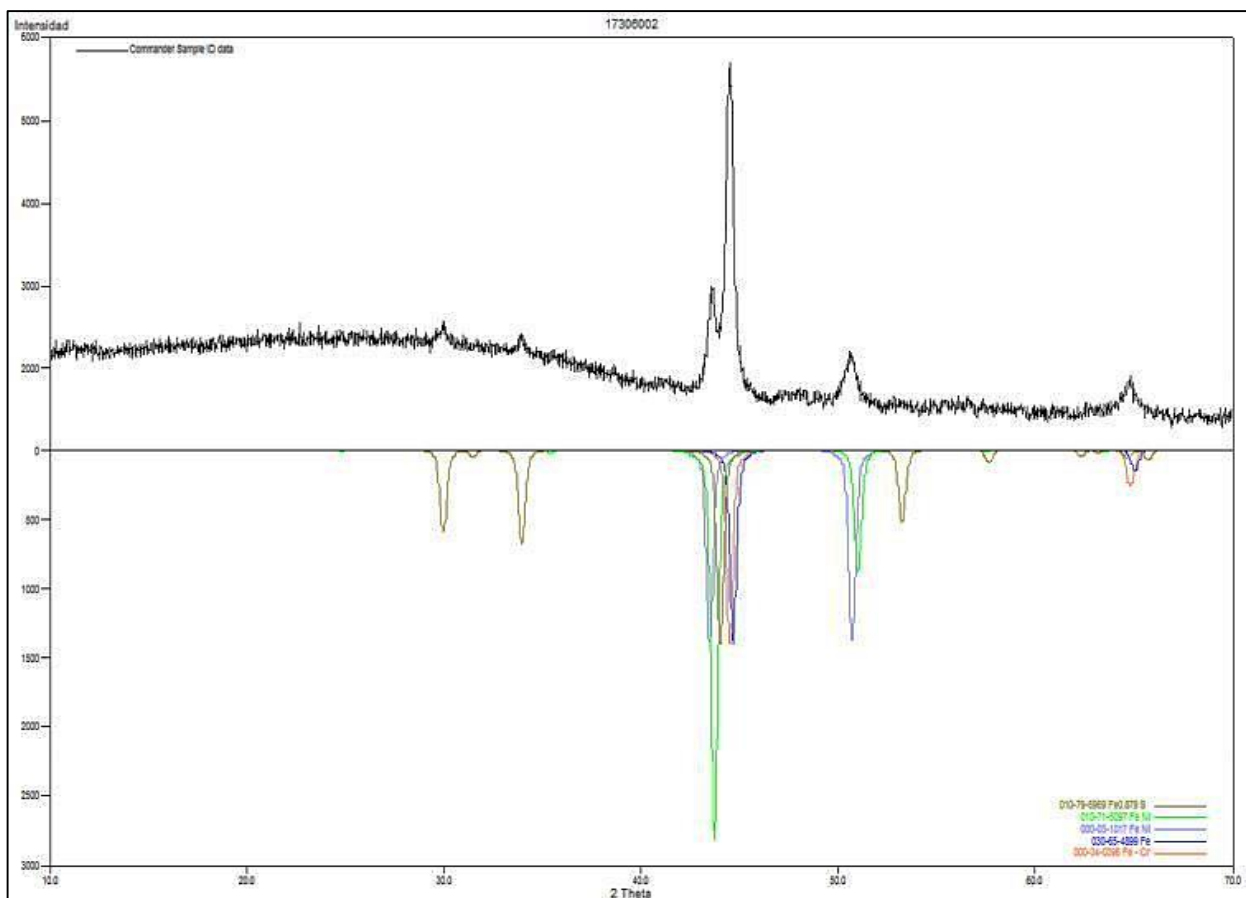


Fuente: El Autor.

### 5.5.2 Difracción de Rayos X (XRD)

Por medio de esta técnica se caracterizó las formas cristalinas formadas en la superficie del acero AISI 316, expuesto a 350°C y 60 horas de exposición. Se utilizó la técnica de haz rasante donde se observó en el difractograma relacionado en la figura 16 y tabla 15 que el nivel de intensidad de radiación fue disminuyendo, encontrándose la formación del sulfuro de hierro tipo Pirrotita no estequiométrica en la superficie de del acero AISI-316.

**Figura 16.** DRX acero austenítico AISI 316, expuesto a 350°C y 60h.



**Fuente:** Laboratorio de Difracción de Rayos X.  
Universidad Industrial de Santander, sede Guatiguará.

**Tabla 15.** Fases cristalinas presentes en la superficie del acero AISI 316.

	FASE	NOMBRE	REPRESENTACIÓN
<b>Cristalino</b>	Fe - Cr	Hierro Cromo	
	Fe	α- Hierro	
	Fe Ni	Níquel Hierro	
	Fe Ni	Tetrataenita	
	Fe <sub>0.879</sub> S	Pirrotita	

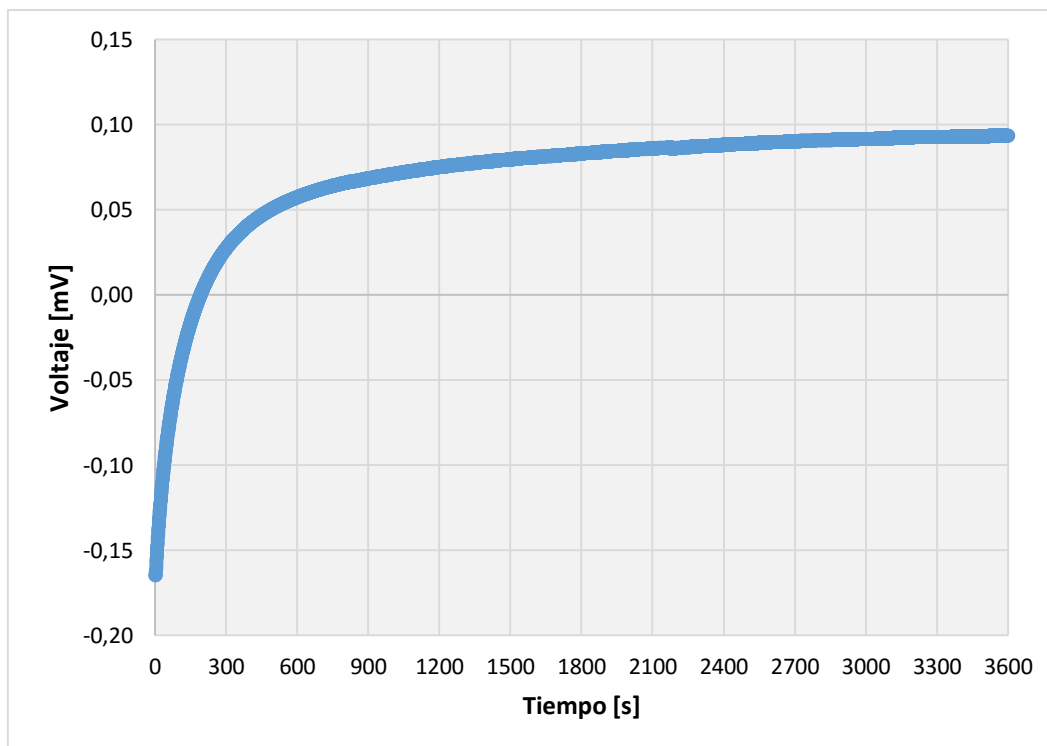
**Fuente:** Laboratorio de Difracción de Rayos X.  
Universidad Industrial de Santander, sede Guatiguará.

## 5.6 CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN

### 5.6.1 Potencial de circuito abierto (OCP)

El potencial de circuito abierto es el potencial que alcanza un material con respecto al tiempo frente a la acción de un electrolito, el cual interacciona con los elementos del material y sufre una transformación ya sea protectora (pasivación) o de degradación del material. Previo a la evaluación electroquímica en el sistema, se realizaron pruebas de potencial de circuito abierto (Open Circuit Potential – OCP), para poder determinar la tendencia anódica o catódica del sistema, de esta manera se facilita el alcance de un estado estable. En la figura 17, se relacionan los valores de voltaje, los cuales muestran un sistema estable, esto se determina porque la variación no supera los 5 mV entre punto y punto, por lo tanto, se asegura que las pruebas electroquímicas de espectroscopia de impedancia electroquímica se ejecutarán establemente.

**Figura 17.** Diagrama potencial de circuito abierto (OCP)

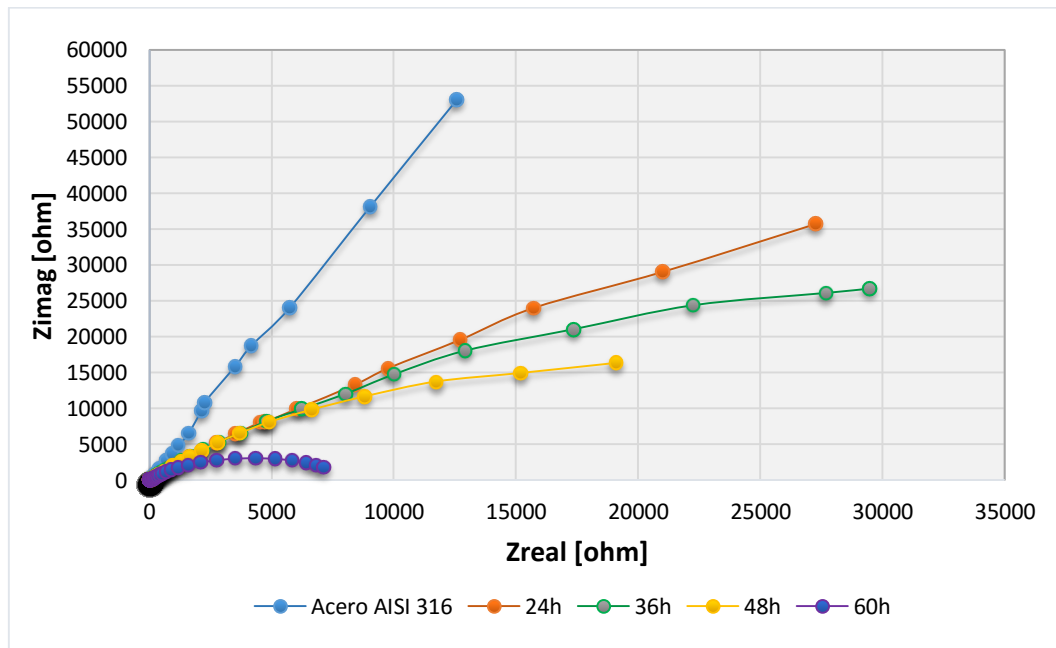


Fuente: El Autor.

### 5.6.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

Los resultados obtenidos de EIS fueron relacionados en el Diagrama de Nyquist, como se observa en la figura 18.

**Figura 18.** Diagrama de Nyquist del acero AISI 316 a 350°C.



**Fuente:** El Autor.

De acuerdo con las figuras 19, 20 y 21 del Anexo H y los diagramas de Nyquist de la figura anterior, se puede afirmar que los valores de la capacitancia a la doble capa muestran una disminución a medida que avanza el tiempo de exposición del metal en el sistema sulfidante, lo que indica que la velocidad de corrosión decrece en los rangos entre 24 a 60h, debido a la formación de una capa protectora de Pirrotita en la superficie del material, por lo cual se disminuye el intercambio de especies entre el electrolito de NaCl y el acero. La figura 20, indica que la transferencia de carga también disminuye al aumentar el tiempo de exposición, siendo ésta la propiedad responsable de controlar la velocidad de corrosión en el acero austenítico AISI 316, por lo cual a menores valores de transferencia de carga se tienen una disminución en la velocidad de corrosión del acero AISI 316, como se relaciona en el anexo H. A altas frecuencias en el sistema se calcularon los valores de la resistencia a la solución, la cual al tener un valor similar para todas las pruebas electroquímica

realizada evidencia la adecuada metodología desarrollada en la preparación del electrolito de NaCl, como se puede observar en la figura 21 y en el anexo H. De esta manera, en la tabla 16, se detalla los valores de las propiedades electroquímicas de los productos de corrosión formados en la superficie del acero, tales como Pirrotita no estequiométrica.

**Tabla 16.** Resultados generales de las propiedades electroquímicas.

<b>Propiedades electroquímicas</b>				
<b>Temperatura [°C]</b>	<b>Tiempo [h]</b>	<b>R<sub>s</sub> [Ohm]</b>	<b>R<sub>ct</sub>[Ohm]</b>	<b>C [Ohm]</b>
<b>350</b>	Acero 316	1,086	114763,36	131667,36
	24	1,048	58426,74	25664,05
	36	1,049	41879,65	17592,87
	48	1,156	36381,16	16578,95
	60	1,117	7687,61	2962,94

**Fuente:** El Autor.

## 6. CONCLUSIONES

- De acuerdo con los ensayos gravimétricos desarrollados, se observó una variación en la velocidad de corrosión entre 24 a 36 horas de exposición debido a la descomposición térmica del bisulfuro el cual forma una capa inestable termodinámicamente de sulfuros de hierro a temperaturas de 250, 300 y 350°C.
- A tiempos de exposición entre 48 y 60h y una temperatura de 350°C, se evidencia un comportamiento decreciente en la velocidad de corrosión sulfídica del acero AISI 316, lo anterior se debe a los productos de corrosión formados que aumentan la resistencia a la corrosión del material, por la formación de una barrera física entre el acero y el medio.
- Mediante las diferentes técnicas de caracterización superficial: SEM, EDS, DRX y EIS realizadas al acero AISI 316 a 350°C y 60 h de exposición; se observó la formación de una capa de sulfuro de hierro no homogénea de tipo Pirrotita con un tamaño de grano promedio de 518.27 nm en la superficie del material, a la cual se le determinaron propiedades electroquímicas con valores de resistencia a la transferencia de carga de 7687,61 Ohm y una capacitancia de 2962,94 Ohm.
- Se logró diseñar una celda electroquímica de tres electrodos en vidrio, con la cual se midieron las propiedades electroquímicas de los productos de corrosión formados por la corrosión sulfídica del acero AISI 316 expuesto al procesamiento de un crudo pesado, esto abre las puertas para utilizar la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica como herramienta de predicción en la identificación de sulfuros de hierro sin utilizar técnicas de caracterización superficial como SEM, EDS y DRX.

## 7. RECOMENDACIONES

- Se recomienda realizar las pruebas con crudo sintético que tenga la misma composición de azufre, para verificar si el comportamiento en la velocidad de corrosión es similar al trabajado con crudo real, para de esta manera poder determinar mecanismo de corrosión sulfídica
- Realizar un estudio económico costo – tiempo para estudiar la posibilidad de un cambio por este acero en las líneas de transferencia inherentes a la refinación de crudos.
- Realizar pruebas a tiempos mayores de exposición, variando la presión y velocidad de agitación, con el fin de corroborar su influencia en la velocidad de corrosión del acero AISI 316 por esfuerzos hidrodinámicos en el sistema.

## CITAS BIBLIOGRÁFICAS

**[1]** JACKSON, Joshua E. Corrosion will cost the US economy over \$1.1 trillion in 2016. [En línea]. G2MT Laboratories. Houston. (Recuperado en 06 Julio 2017.) Disponible en <http://www.g2mtlabs.com/corrosion/cost-of-corrosion/>

**[2]** FEATHER, Jim, et al. International Measures of Prevention, Application and Economics of Corrosion Technology (IMPACT). Study Sets Course Toward Corrosion Management Practices to Increase Safety, Decrease \$2.5 Trillion Global Cost of Corrosion. [En línea]. NACE International. Houston, Texas. (Recuperado en 15 Agosto 2017.) Disponible en [https://www.nace.org/Newsroom/NACE-News/Study-Sets-Course-Toward-Corrosion-Management-Practices-to-Increase-Safety,-Decrease-\\$2-5-Trillion-Global-Cost-of-Corrosion/](https://www.nace.org/Newsroom/NACE-News/Study-Sets-Course-Toward-Corrosion-Management-Practices-to-Increase-Safety,-Decrease-$2-5-Trillion-Global-Cost-of-Corrosion/)

**[3]** EL-SHERIK, A. M. Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies: Production and Transmissions. Sawston: Woodhead Publishing Series in Energy, 2017. 926p.

**[4]** JIN, Peng & NESIC, Srdjan. Mechanism of magnetite formation in high temperature naphthenic acid corrosion by crude oil fractions. Corrosion Science. Febrero, 2017, vol.115, p.93-105.

**[5]** GIL DE FUENTES, Linda. Corrosión en la industria del petróleo y el uso de tecnologías de recubrimientos como alternativa de protección. Segundo Encuentro Internacional de Investigadores en Materiales y Tecnologías del Plasma, 2013.

**[6]** ALBOUDWAREJ, Hussein, et al. La importancia del petróleo pesado. Oilfield Review. Otoño 2006, p.38-59.

**[7]** KHAKSAR, Ladan; WHELAN, Gary y SHIROKOFF, John. Electrochemical and microstructural analysis of FeS films from acidic chemical bath at varying temperatures, pH, and immersion time. Hindawi publishing corporation, International Journal of Corrosion. Julio, 2016, vol.2016, p.1-9.

**[8]** NING, Jing. The role of iron sulfide polymorphism in localized corrosion of mild steel. Tesis de Doctorado. Ohio: Russ College of Engineering and Technology. Department of Chemical and Biomolecular Engineering, 2016, 307 p.

**[9]** ZHAO, Wei, et al. Characterization of the effect of hydrogen sulfide on the corrosion of X80 pipeline steel in saline solution. Corrosion Science. Enero, 2016, vol.102, p.455-468.

**[10]** ARDILA PRADA, Wilmar Yesid & BARRERA SÁNCHEZ, Geovanny Andrés. Evaluación de la velocidad de corrosión por sulfidación del acero AISI 317L expuesto a condiciones de una línea de transferencia en el procesamiento de un crudo pesado. Bucaramanga, 2016. Trabajo de grado (Ingeniería Química). Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química.

**[11]** QUINTERO GÓMEZ, Carolina. Alternativas de Producción más limpia en la estación de Recolección y Tratamiento Castilla II - Superintendencia de Operaciones Apiay - Soa. Bogotá D.C., 2007. Trabajo de grado (Ingeniería Ambiental y Sanitaria). Universidad de la Salle. Facultad de Ingeniería Ambiental y Sanitaria.

**[12]** SPEIGHT, James G. The chemistry and technology of petroleum. Laramie: CRC Press, 2006, 4 ed. 954 p.

**[13]** PEÑA BALLESTEROS, Darío Yesid, et al. Evaluación del efecto corrosivo de los crudos pesados sobre el acero 5Cr-1/2Mo utilizado en las unidades de destilación. Revista ION. Junio, 2010, vol.23, p.99-110.

**[14]** SERNA GIL, José Aníbal. Oxidación, carburación y sulfidación de aleaciones ferríticas Fe-9Cr-1Mo modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550°C y 750°C. Bucaramanga, 2003. Tesis de Doctorado (Ingeniería Química). Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química.

**[15]** JIN, Peng, et al. Characterization of magnetite scale formed in naphthenic acid corrosion. The minerals, metals and materials society. Octubre, 2016, vol.69, p.217-224.

**[16]** ZHENG, Shuqi, et al. Initiation and developmental stages of steel corrosion in wet H<sub>2</sub>S environments. Corrosion Science. Abril, 2015, vol.93, p.109-119.

**[17]** ZHANG, Lei, et al. Polymorphous FeS corrosion products of pipeline steel under highly sour conditions. Corrosion Science. Enero, 2016, vol.102, p.103-113.

**[18]** WEI, Liang; PANG, Xiaolu y GAO, Kewei. Corrosion of low alloy steel and stainless steel in supercritical CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>S systems. Corrosion Science. Junio, 2016, vol.111, p.637-648.

**[19]** MENDOZA FLORES, Juan; DURÁN ROMERO, Rubén y GENESCÁ LLONGUERAS, Joan. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión. Instituto Mexicano del Petróleo. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química.

**[20]** SUÁREZ, Marco Fidel. Electroquímica Física e Interfacial: Una aproximación teórica. Bogotá, D.C., 2011. Universidad Nacional de Colombia ediciones. 207p. ISBN 978-958-761-068-0.

**[21]** VÁZQUEZ GUTIÉRREZ, José Luis. Empleo de la técnica de Espectroscopía de Impedancias Electroquímicas para la caracterización de biomateriales. Aplicación a una aleación de Co-Cr-Mo. Valencia, 2007. Tesis de Máster (Ingeniería Química). Universidad Politécnica de Valencia.

**[22]** BÁEZ, Sandro, et al. La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) aplicada al estudio del mecanismo de la corrosión en caliente por sales fundidas. Dyna. Noviembre, 2004, vol.71, p.39-47.

**[23]** ZHAO, Hui, et al. Investigations of the diverse corrosion products on steel in a hydrogen sulfide environment. Corrosion Science. Julio, 2014, vol.87, p.397-406.

**[24]** BAI, Pengpeng, et al. Initiation and developmental stages of steel corrosion in wet H<sub>2</sub>S environments. Corrosion Science. Abril, 2015, vol.93, p.109-119.

**[25]** ZHENG, Yougui, et al. Mechanistic study of the effect of iron sulfide layers on hydrogen sulfide corrosion of carbon steel. NACE International. 2015, paper no.5933., p.1-20.

**[26]** ELMAWGOUD, Hussein, et al. Modeling of hydrogen sulfide removal from petroleum production facilities using H<sub>2</sub>S scavenger. Egyptian Journal of Petroleum. Junio, 2015, vol.24, p.131-137.

**[27]** TORRES, Jhon E.; PEÑA, Darío Yesid y LAVERDE, Dionisio. Evaluación de la influencia de las condiciones de fondo de pozo en el deterioro de un acero API P110,

en ambientes simulados del proceso de combustión in situ, por gravimetría y EIS. Revista Matêria. Junio, 2016, vol.21, no.3., p.780-795.

**[28]** LLOVET DE ARMAS, Nelson Felipe, et al. Deterioro de un acero bajo aleado en medio sulfuroso y elevadas temperaturas. Revista Cubana de Química. Mayo, 2017, vol.29, p.199-211.

**[29]** SHALABY, H. M., et al. Failure of 321 stainless steel heater tube in heavy crude oil. Case Studies in Engineering Failure Analysis. Mayo, 2017, p.1-8.

**[30]** DUARTE, Gloria, et al. Evaluación del efecto protector de los depósitos formados por corrosión nafténica y sulfidación sobre acero al carbono y acero 5Cr-0,5Mo expuestos en fracciones de destilación atmosférica. Revista de Metalurgia, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Mayo, 2017, vol.53, p.1-7.

**[31]** BARNEY, Mónica M.; EMBAID, B. P. y NISSAN, Andrew. Identifying phases in protective scale formed during high temperature corrosion. Corrosion Science. Junio, 2017, p.1-6.

**[32]** ANCHEYTA, Jorge, et al. Formación de sedimentos durante la hidrodesintegración de residuos del petróleo. Revista de la Sociedad Química de México. 2003, vol.47, p.260-266.

**[33]** MORGAN, Katharine, et al. ASTM International. Standard Specification for Gravity-Convection and Forced-Ventilation Ovens. [En línea]. ASTM Compass. (Recuperado en 23 agosto 2017.) Disponible en [https://compass.astm.org/EDIT/html\\_annot.cgi?E145+94\(2011\)](https://compass.astm.org/EDIT/html_annot.cgi?E145+94(2011))

**[34]** QUINTERO GÓMEZ, Carolina. Alternativas de Producción más limpia en la estación de Recolección y Tratamiento Castilla II - Superintendencia de

Operaciones Apiay - Soa. Bogotá D.C., 2007. Trabajo de grado (Ingeniería Ambiental y Sanitaria). Universidad de la Salle. Facultad de Ingeniería Ambiental y Sanitaria.

**[35]** MORGAN, Katharine, et al. ASTM International. Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals. [En línea]. ASTM Compass. (Recuperado en 18 agosto 2017.) Disponible en <https://compass.astm.org/Standards/HISTORICAL/G31-72R04.htm>

**[36]** MORGAN, Katharine, et al. ASTM International. Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing. [En línea]. ASTM Compass. (Recuperado en 11 octubre 2017.) Disponible en <https://compass.astm.org/Standards/HISTORICAL/G3-89R10.htm>

**[37]** MORGAN, Katharine, et al. ASTM International. Recommended Practice for Sampling and Sample Preparation Techniques in Spectrochemical Analysis. [En línea]. ASTM Compass. (Recuperado en 27 septiembre 2017.) Disponible en <https://www.astm.org/DATABASE.CART/WITHDRAWN/E311.htm>

**[38]** MORGAN, Katharine, et al. ASTM International. Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. [En línea]. ASTM Compass. (Recuperado en 27 septiembre 2017.) Disponible en [https://compass.astm.org/EDIT/html\\_annot.cgi?E407+07\(2015\)e1](https://compass.astm.org/EDIT/html_annot.cgi?E407+07(2015)e1)

**[39]** MORGAN, Katharine, et al. ASTM International. Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. [En línea]. ASTM Compass. (Recuperado en 27 septiembre 2017.) Disponible en [https://compass.astm.org/EDIT/html\\_annot.cgi?E112+13](https://compass.astm.org/EDIT/html_annot.cgi?E112+13)

## BIBLIOGRAFÍA

ALBOUDWAREJ, Hussein, et al. La importancia del petróleo pesado. Oilfield Review. Otoño 2006, p.38-59.

ANCHEYTA, Jorge, et al. Formación de sedimentos durante la hidrodesintegración de residuos del petróleo. Revista de la Sociedad Química de México. 2003, vol.47, p.260-266.

ARDILA PRADA, Wilmar Yesid & BARRERA SÁNCHEZ, Geovanny Andrés. Evaluación de la velocidad de corrosión por sulfidación del acero AISI 317L expuesto a condiciones de una línea de transferencia en el procesamiento de un crudo pesado. Bucaramanga, 2016. Trabajo de grado (Ingeniería Química). Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química.

BÁEZ, Sandro, et al. La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) aplicada al estudio del mecanismo de la corrosión en caliente por sales fundidas. Dyna. Noviembre, 2004, vol.71, p.39-47.

BAI, Pengpeng, et al. Initiation and developmental stages of steel corrosion in wet H<sub>2</sub>S environments. Corrosion Science. Abril, 2015, vol.93, p.109-119.

BARNEY, Mónica M.; EMBAID, B. P. y NISSAN, Andrew. Identifying phases in protective scale formed during high temperature corrosion. Corrosion Science. Junio, 2017, p.1-6.

DUARTE, Gloria, et al. Evaluación del efecto protector de los depósitos formados por corrosión nafténica y sulfidación sobre acero al carbono y acero 5Cr-0,5Mo expuestos en fracciones de destilación atmosférica. Revista de Metalurgia, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Mayo, 2017, vol.53, p.1-7.

ELMAWGOUD, Hussein, et al. Modeling of hydrogen sulfide removal from petroleum production facilities using H<sub>2</sub>S scavenger. Egyptian Journal of Petroleum. Junio, 2015, vol.24, p.131-137.

EL-SHERIK, A. M. Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies: Production and Transmissions. Sawston: Woodhead Publishing Series in Energy, 2017. 926p.

FEATHER, Jim, et al. International Measures of Prevention, Application and Economics of Corrosion Technology (IMPACT). Study Sets Course Toward Corrosion Management Practices to Increase Safety, Decrease \$2.5 Trillion Global Cost of Corrosion. [En línea]. NACE International. Houston, Texas. (Recuperado en 15 Agosto 2017.) Disponible en [https://www.nace.org/Newsroom/NACE-News/Study-Sets-Course-Toward-Corrosion-Management-Practices-to-Increase-Safety,-Decrease-\\$2-5-Trillion-Global-Cost-of-Corrosion/](https://www.nace.org/Newsroom/NACE-News/Study-Sets-Course-Toward-Corrosion-Management-Practices-to-Increase-Safety,-Decrease-$2-5-Trillion-Global-Cost-of-Corrosion/)

GIL DE FUENTES, Linda. Corrosión en la industria del petróleo y el uso de tecnologías de recubrimientos como alternativa de protección. Segundo Encuentro Internacional de Investigadores en Materiales y Tecnologías del Plasma, 2013.

JACKSON, Joshua E. Corrosion will cost the US economy over \$1.1 trillion in 2016. [En línea]. G2MT Laboratories. Houston. (Recuperado en 06 Julio 2017.) Disponible en <http://www.g2mtlabs.com/corrosion/cost-of-corrosion/>

JIN, Peng, et al. Characterization of magnetite scale formed in naphthenic acid corrosion. The minerals, metals and materials society. Octubre, 2016, vol.69, p.217-224.

JIN, Peng & NESIC, Srdjan. Mechanism of magnetite formation in high temperature naphthenic acid corrosion by crude oil fractions. Corrosion Science. Febrero, 2017, vol.115, p.93-105.

KHAKSAR, Ladan; WHELAN, Gary y SHIROKOFF, John. Electrochemical and microstructural analysis of FeS films from acidic chemical bath at varying temperatures, pH, and immersion time. Hindawi publishing corporation, International Journal of Corrosion. Julio, 2016, vol.2016, p.1-9.

LLOVET DE ARMAS, Nelson Felipe, et al. Deterioro de un acero bajo aleado en medio sulfuroso y elevadas temperaturas. Revista Cubana de Química. Mayo, 2017, vol.29, p.199-211.

MENDOZA FLORES, Juan; DURÁN ROMERO, Rubén y GENESCÁ LLONGUERAS, Joan. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión. Instituto Mexicano del Petróleo. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química.

MORGAN, Katharine, et al. ASTM International. Standard Specification for Gravity-Convection and Forced-Ventilation Ovens. [En línea]. ASTM Compass. (Recuperado en 23 agosto 2017.) Disponible en [https://compass.astm.org/EDIT/html\\_annot.cgi?E145+94\(2011\)](https://compass.astm.org/EDIT/html_annot.cgi?E145+94(2011))

MORGAN, Katharine, et al. ASTM International. Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals. [En línea]. ASTM Compass. (Recuperado en 18 agosto 2017.) Disponible en <https://compass.astm.org/Standards/HISTORICAL/G31-72R04.htm>

MORGAN, Katharine, et al. ASTM International. Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing. [En línea]. ASTM

Compass. (Recuperado en 11 octubre 2017.) Disponible en <https://compass.astm.org/Standards/HISTORICAL/G3-89R10.htm>

MORGAN, Katharine, et al. ASTM International. Recommended Practice for Sampling and Sample Preparation Techniques in Spectrochemical Analysis. [En línea]. ASTM Compass. (Recuperado en 27 septiembre 2017.) Disponible en <https://www.astm.org/DATABASE.CART/WITHDRAWN/E311.htm>

MORGAN, Katharine, et al. ASTM International. Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. [En línea]. ASTM Compass. (Recuperado en 27 septiembre 2017.) Disponible en [https://compass.astm.org/EDIT/html\\_annot.cgi?E407+07\(2015\)e1](https://compass.astm.org/EDIT/html_annot.cgi?E407+07(2015)e1)

MORGAN, Katharine, et al. ASTM International. Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. [En línea]. ASTM Compass. (Recuperado en 27 septiembre 2017.) Disponible en [https://compass.astm.org/EDIT/html\\_annot.cgi?E112+13](https://compass.astm.org/EDIT/html_annot.cgi?E112+13)

NING, Jing. The role of iron sulfide polymorphism in localized corrosion of mild steel. Tesis de Doctorado. Ohio: Russ College of Engineering and Technology. Department of Chemical and Biomolecular Engineering, 2016, 307 p.

PEÑA BALLESTEROS, Darío Yesid, et al. Evaluación del efecto corrosivo de los crudos pesados sobre el acero 5Cr-1/2Mo utilizado en las unidades de destilación. Revista ION. Junio, 2010, vol.23, p.99-110.

QUINTERO GÓMEZ, Carolina. Alternativas de Producción más limpia en la estación de Recolección y Tratamiento Castilla II - Superintendencia de Operaciones Apiay - Soa. Bogotá D.C., 2007. Trabajo de grado (Ingeniería Ambiental y Sanitaria). Universidad de la Salle. Facultad de Ingeniería Ambiental y Sanitaria.

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

SHALABY, H. M., et al. Failure of 321 stainless steel heater tube in heavy crude oil. Case Studies in Engineering Failure Analysis. Mayo, 2017, p.1-8.

SPEIGHT, James G. The chemistry and technology of petroleum. Laramie: CRC Press, 2006, 4 ed. 954 p.

SUÁREZ, Marco Fidel. Electroquímica Física e Interfacial: Una aproximación teórica. Bogotá, D.C., 2011. Universidad Nacional de Colombia ediciones. 207p. ISBN 978-958-761-068-0.

TORRES, Jhon E.; PEÑA, Darío Yesid y LAVERDE, Dionisio. Evaluación de la influencia de las condiciones de fondo de pozo en el deterioro de un acero API P110, en ambientes simulados del proceso de combustión in situ, por gravimetría y EIS. Revista Matêria. Junio, 2016, vol.21, no.3., p.780-795.

VÁZQUEZ GUTIÉRREZ, José Luis. Empleo de la técnica de Espectroscopía de Impedancias Electroquímicas para la caracterización de biomateriales. Aplicación a una aleación de Co-Cr-Mo. Valencia, 2007. Tesis de Máster (Ingeniería Química). Universidad Politécnica de Valencia.

WEI, Liang; PANG, Xiaolu y GAO, Kewei. Corrosion of low alloy steel and stainless steel in supercritical CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>S systems. Corrosion Science. Junio, 2016, vol.111, p.637-648.

ZHANG, Lei, et al. Polymorphous FeS corrosion products of pipeline steel under highly sour conditions. Corrosion Science. Enero, 2016, vol.102, p.103-113.

ZHAO, Hui, et al. Investigations of the diverse corrosion products on steel in a hydrogen sulfide environment. Corrosion Science. Julio, 2014, vol.87, p.397-406.

ZHAO, Wei, et al. Characterization of the effect of hydrogen sulfide on the corrosion of X80 pipeline steel in saline solution. Corrosion Science. Enero, 2016, vol.102, p.455-468.

ZHENG, Shuqi, et al. Initiation and developmental stages of steel corrosion in wet H<sub>2</sub>S environments. Corrosion Science. Abril, 2015, vol.93, p.109-119.

ZHENG, Yougui, et al. Mechanistic study of the effect of iron sulfide layers on hydrogen sulfide corrosion of carbon steel. NACE International. 2015, paper no.5933., p.1-20.

## ANEXOS

### ANEXO A. Diseño de factores experimentales

**Tabla 5.** Diseño de experimentos  $a * b$

		Factor $a$ : Temperatura		
		1 250°C	2 300°C	3 350°C
Factor $b$ : Tiempo	1 24h	P1 (1,1)	P2 (1,2)	P3 (1,3)
	2 36h	P4 (2,1)	P5 (2,2)	P6 (2,3)
	3 48h	P7 (3,1)	P8 (3,2)	P9 (3,3)
	4 60h	P10 (4,1)	P11 (4,2)	P12 (4,3)

Fuente: El Autor.

## ANEXO B. Pruebas experimentales

**Tabla 6.** Pruebas experimentales.

<b>Tipo de material: Acero AISI 316</b>		
<b>Contenido de azufre: 2,231%p/p</b>		
<b>Parámetros variables</b>		
<b>N° Prueba</b>	<b>Temperatura [°C]</b>	<b>Tiempo [h]</b>
<b>P1</b>	250	24
<b>P2</b>		36
<b>P3</b>		48
<b>P4</b>		60
<b>P5</b>	300	24
<b>P6</b>		36
<b>P7</b>		48
<b>P8</b>		60
<b>P9</b>	350	24
<b>P10</b>		36
<b>P11</b>		48
<b>P12</b>		60

**Fuente:** El Autor.

## ANEXO C. Información general del material.

**Tabla 7.** Propiedades físicas y mecánicas del acero AISI 316.

Propiedades Físicas	Densidad	0,29 Lb/in <sup>3</sup> 8,07 g/cm <sup>3</sup>
	Módulo de elasticidad en tensión	29*10 <sup>6</sup> psi (200 GPa)
	Calor específico	a 20°C: 450 J/kg*K
		a 93°C: 485 J/kg*K
	Conductividad térmica	a 20-100°C: 14,6 W/m*K
	Coeficiente promedio de expansión térmica	a 20-100°C: 16,5*10 <sup>-6</sup> (m/m)*K
		a 20-500°C: 17,6*10 <sup>-6</sup> (m/m)*K
		a 20-1000°C: 19,5*10 <sup>-6</sup> (m/m)*K
	Resistencia eléctrica	a 20°C: 79 μ-ohm*cm
	Rango punto de fusión	1390 - 1440°C
Propiedades Mecánicas	Límite elástico 0,2% Desplazamiento	30000 psi
		205 MPa
	Resistencia a la Tracción	75000 psi
		515 MPa
	Porcentaje de Elongación en 2" ó 51 mm.	40,0
	Dureza Máxima	217 Brinell
95 R <sub>B</sub>		

**Fuente:** Laboratorio de Microscopía, UIS.

Parque Tecnológico Guatiguará, Edificio de Investigaciones.

## ANEXO D. Composición química del acero AISI 316.

**Figura 8.** Composición química del acero AISI 316 mediante la técnica de Espectroscopía de emisión atómica.

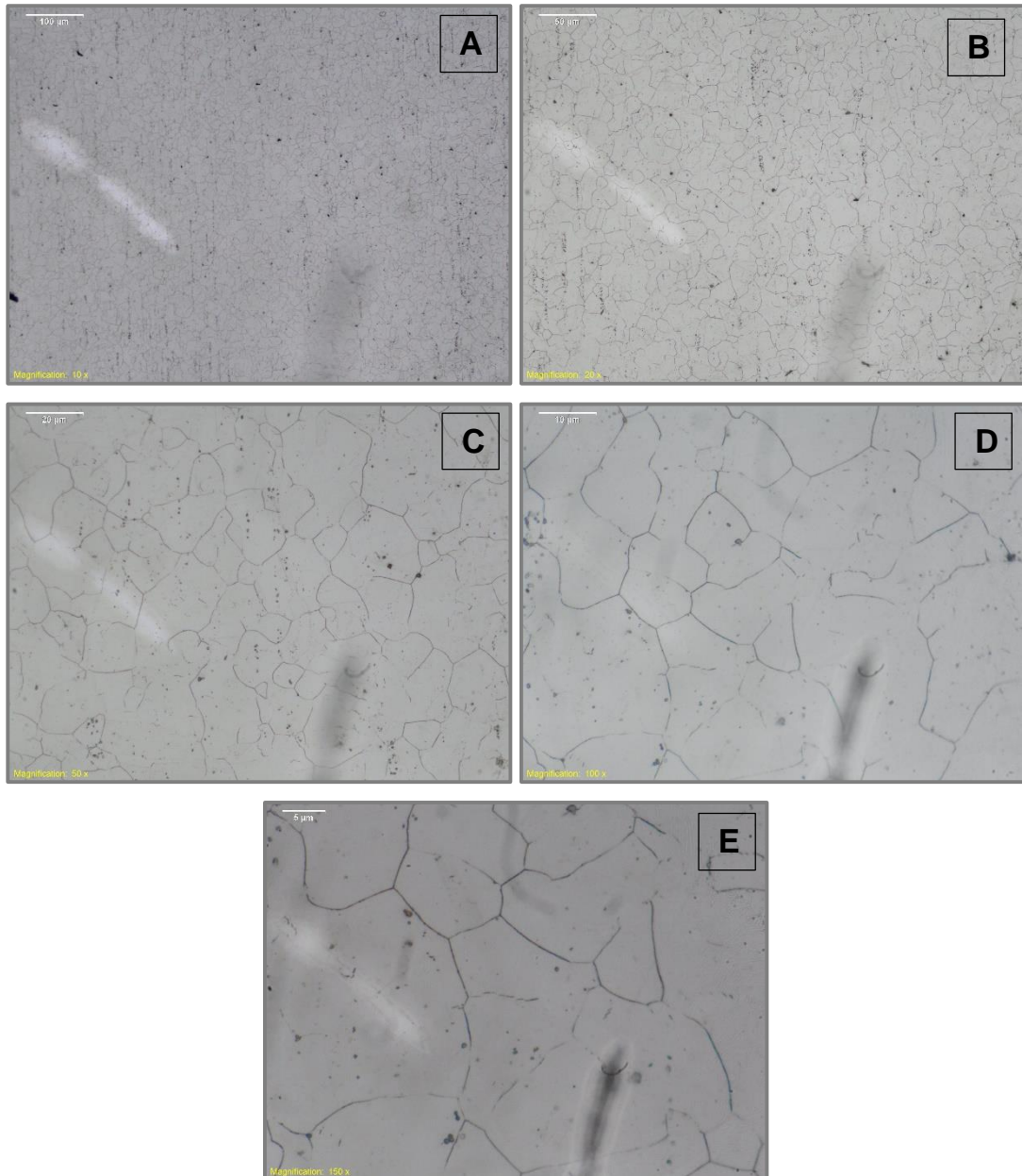
### RESULTADOS DE ANALISIS

Sample Identification										
SampleNo										
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Al
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1.	0.019	0.453	1.396	0.039	<0.150	16.47	1.954	10.39	0.097	<0.0050
2.	0.021	0.445	1.399	0.039	<0.150	16.50	1.948	10.22	0.096	<0.0050
3.	0.020	0.434	1.404	0.038	<0.150	16.48	1.950	10.21	0.096	<0.0050
Ø	<b>0.020</b>	<b>0.444</b>	<b>1.400</b>	<b>0.039</b>	<b>&lt;0.150</b>	<b>16.48</b>	<b>1.951</b>	<b>10.27</b>	<b>0.096</b>	<b>&lt;0.0050</b>
σ	0.0010	0.0095	0.0041	0.00071		0.016	0.0031	0.101	0.00071	
υ	5.000	2.140	0.293	1.821		0.097	0.159	0.983	0.740	
	As	B	Bi	Ca	Co	Mg	N	Nb	Pb	Sb
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1.	0.0074	0.0016	0.067	<0.0	0.061	0.024	0.070	0.012	0.015	<0.010
2.	0.0077	0.0015	0.070	<0.0	0.060	0.026	0.056	0.011	0.017	<0.010
3.	0.0076	0.0018	0.069	<0.0	0.060	0.025	0.048	0.013	0.017	<0.010
Ø	<b>0.0076</b>	<b>0.0016</b>	<b>0.069</b>	<b>0.0</b>	<b>0.060</b>	<b>0.025</b>	<b>0.058</b>	<b>0.012</b>	<b>0.016</b>	<b>&lt;0.010</b>
σ	0.00016	0.00016	0.0016		0.00071	0.00100	0.011	0.0010	0.0012	
υ	2.105	10.00	2.319		1.183	4.000	18.97	8.333	7.500	
	Sn	Ta	Ti	V	W	Zn	Zr	Se	Fe	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
1.	<0.0050	0.495	0.034	0.110	0.029	0.018	0.0074	0.022	68.09	
2.	<0.0050	0.457	0.033	0.110	0.028	0.019	0.0078	0.022	68.28	
3.	<0.0050	0.487	0.033	0.111	0.031	0.018	0.0076	0.020	68.29	
Ø	<b>&lt;0.0050</b>	<b>0.480</b>	<b>0.033</b>	<b>0.110</b>	<b>0.029</b>	<b>0.018</b>	<b>0.0076</b>	<b>0.021</b>	<b>68.22</b>	
σ		0.020	0.00071	0.00071	0.0016	0.00071	0.00020	0.0012	0.113	
υ		4.167	2.152	0.645	5.517	3.944	2.632	5.714	0.166	

**Fuente:** Laboratorio de Espectroscopía, Universidad Industrial de Santander.  
Parque Tecnológico Guatiguará, Edificio de Investigaciones.

## ANEXO E. Microestructura del acero austenítico AISI 316.

**Figura 9.** Microestructura del acero austenítico AISI 316. **A)** Micrografía tomada a 100X, **B)** Micrografía tomada a 200X, **C)** Micrografía tomada a 500X, **D)** Micrografía tomada a 1000X, **E)** Micrografía tomada a 1500X.



**Fuente:** El Autor.

**ANEXO F. Información para calcular la velocidad de corrosión del acero austenítico AISI 316.**

**Tabla 8.** Ecuación para calcular la velocidad de corrosión del acero AISI 316.

<b>Velocidad de Corrosión</b>		
$v_c = \frac{(K * w)}{(A * t * d)} \quad [mpy] \quad (6)$		
<b>Símbolo</b>	<b>Representación</b>	<b>Unidades</b>
<i>K</i>	Constante de la ecuación de la velocidad de corrosión	[mpy]
<i>w</i>	Ganancia de masa	[g]
<i>A</i>	Área del cupón	[cm <sup>2</sup> ]
<i>t</i>	Tiempo de exposición	[h]
<i>d</i>	Densidad del acero	[g/cm <sup>3</sup> ]

**Fuente:** El Autor.

**Tabla 9.** Valores de la constante K.

<b>Unidades de la velocidad de corrosión</b>	<b>Valor</b>
milipulgadas por año [mpy]	3,45 x 10 <sup>6</sup>
pulgadas por año [ipy]	3,45 x 10 <sup>3</sup>
pulgadas por mes [ipm]	2,87 x 10 <sup>2</sup>
milímetros por año [mm/y]	8,76 x 10 <sup>4</sup>
micrómetros por año [µm/y]	8,76 x 10 <sup>7</sup>
picómetros por año [pm/y]	2,78 x 10 <sup>8</sup>
gramos sobre metro cuadrado por hora [g/m <sup>2</sup> *h]	1,00 x 10 <sup>4</sup> x D <sup>A</sup>
miligramos por decímetro cuadrado por día [mdd]	2,40 x 10 <sup>8</sup> x D <sup>A</sup>

**Fuente:** Norma ASTM G31-72. Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, 2004 [35].

**Tabla 10.** Ganancia de masa del acero AISI 316 a una temperatura de 250°C.

	Tiempos de exposición			
	24h	36h	48h	60h
<b>Pesos iniciales [g]</b>	8,8640	7,8157	9,0383	9,5619
	8,8641	7,8158	9,0384	9,5619
	8,8641	7,8158	9,0385	9,5620
<b>Promedio [g]</b>	8,86407	7,81577	9,03840	9,56193
<b>Pesos finales [g]</b>	8,8640	7,8158	9,0385	9,5621
	8,8645	7,8158	9,0389	9,5622
	8,8642	7,8161	9,0387	9,5622
<b>Promedio [g]</b>	8,86423	7,81590	9,03870	9,56217
<b>Ganancia de masa [g]</b>	<u>0,00016</u>	<u>0,00013</u>	<u>0,00030</u>	<u>0,00024</u>

Fuente: El Autor.

**Tabla 11.** Ganancia de masa del acero AISI 316 a una temperatura de 300°C.

	Tiempos de exposición			
	24h	36h	48h	60h
<b>Pesos iniciales [g]</b>	9,0398	8,9135	8,7566	8,7037
	9,0397	8,9131	8,7569	8,7037
	9,0401	8,9136	8,7570	8,7039
<b>Promedio [g]</b>	9,03987	8,91340	8,75683	8,70377
<b>Pesos finales [g]</b>	9,0403	8,9135	8,7572	8,7045
	9,0405	8,9136	8,7582	8,7043
	9,0402	8,9138	8,7578	8,7043
<b>Promedio [g]</b>	9,04033	8,91363	8,75773	8,70437
<b>Ganancia de masa [g]</b>	<u>0,00046</u>	<u>0,00023</u>	<u>0,00090</u>	<u>0,00060</u>

Fuente: El Autor.

**Tabla 12.** Ganancia de masa del acero AISI 316 a una temperatura de 350°C.

	Tiempos de exposición			
	24h	36h	48h	60h
Pesos iniciales [g]	8,7898	7,7933	8,9857	9,4319
	8,7901	7,7933	8,9855	9,4321
	8,7899	7,7936	8,9859	9,4318
Promedio [g]	8,78993	7,79340	8,98570	9,43193
Pesos finales [g]	8,7899	7,7941	8,9861	9,4324
	8,7899	7,7940	8,9861	9,4322
	8,7903	7,7940	8,9860	9,4322
Promedio [g]	8,79003	7,79403	8,98607	9,43227
Ganancia de masa [g]	<u>0,00010</u>	<u>0,00063</u>	<u>0,00037</u>	<u>0,00033</u>

Fuente: El Autor.

**Tabla 13.** Cálculo del área de los cupones gravimétricos según sus dimensiones.

Temperatura [°C]	Tiempo [h]	Largo [cm]	Ancho [cm]	Grosor [cm]	Diámetro [cm]	Área del cupón [cm <sup>2</sup> ]
250	24	3,80	1,25	0,27	0,77	11,29567
	36	3,70	1,26	0,27	0,77	11,07107
	48	3,79	1,25	0,28	0,77	11,36607
	60	7,58	1,24	0,15	0,77	19,58175
300	24	3,77	1,26	0,27	0,77	11,28527
	36	3,80	1,24	0,29	0,77	11,41587
	48	3,73	1,25	0,30	0,77	11,38167
	60	7,59	1,24	0,14	0,77	19,43295
350	24	3,77	1,23	0,27	0,77	11,04287
	36	3,71	1,24	0,25	0,77	10,74447
	48	3,77	1,25	0,27	0,77	11,20447
	60	7,61	1,27	0,14	0,77	19,95315

Fuente: El Autor.

**Tabla 14.** Cálculo de la velocidad de corrosión del acero AISI 316.

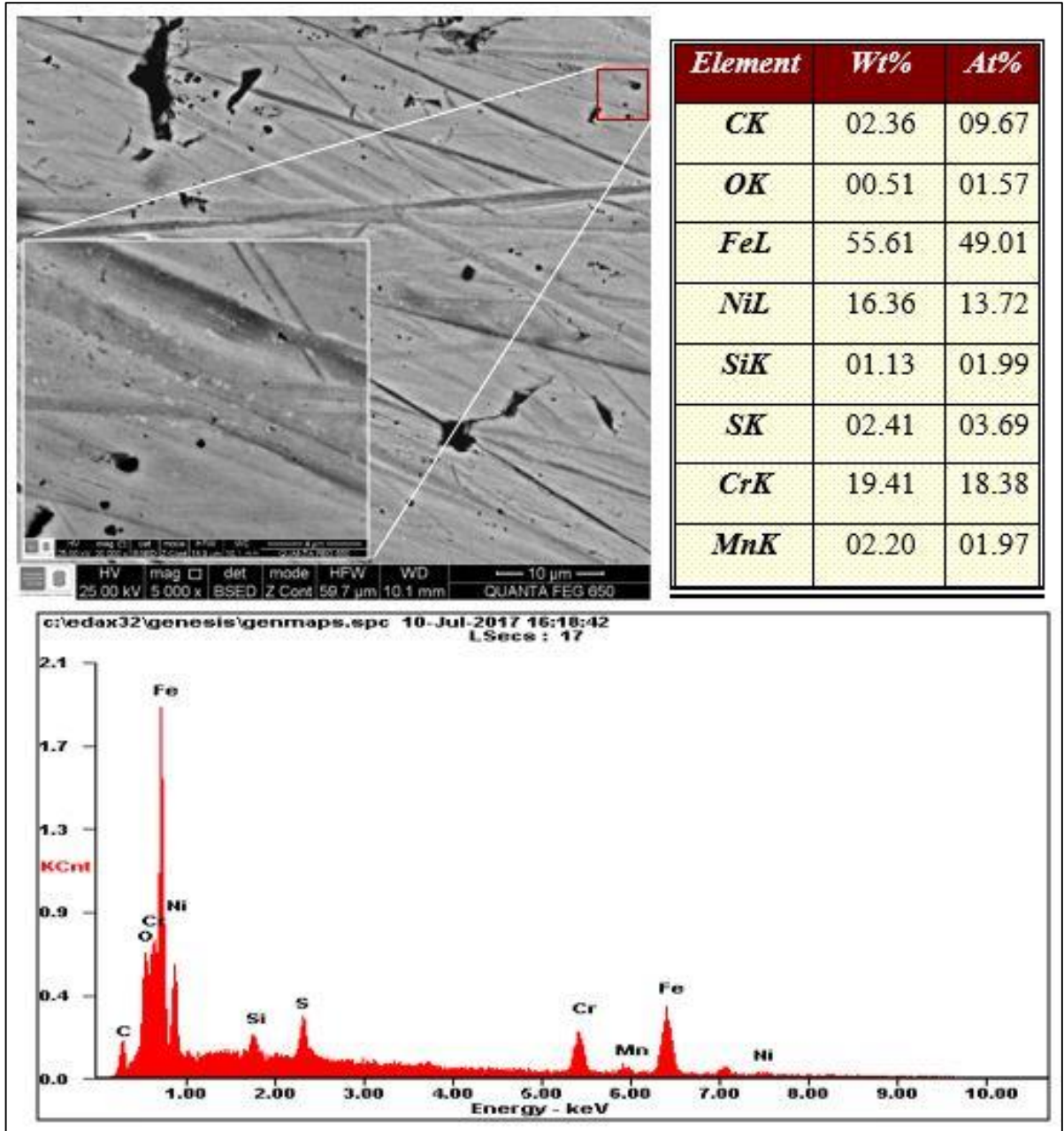
- Densidad del acero AISI 316 = 8,07 g/cm<sup>3</sup>
- Constante K = 3,45 x 10<sup>6</sup> mpy

Temperatura [°C]	Tiempo de exposición [h]	Ganancia de masa [g]	Área del cupón [cm <sup>2</sup> ]	Velocidad de corrosión [mpy]
250	24	0,00016	11,29567	0,252314
	36	0,00013	11,07107	0,139443
	48	0,00030	11,36607	0,235079
	60	0,00024	19,58175	0,087328
300	24	0,00046	11,28527	0,726073
	36	0,00023	11,41587	0,242723
	48	0,00090	11,38167	0,704272
	60	0,00060	19,43295	0,219991
350	24	0,00010	11,04287	0,161306
	36	0,00063	10,74447	0,699987
	48	0,00037	11,20447	0,291463
	60	0,00033	19,95315	0,119031

**Fuente:** El Autor.

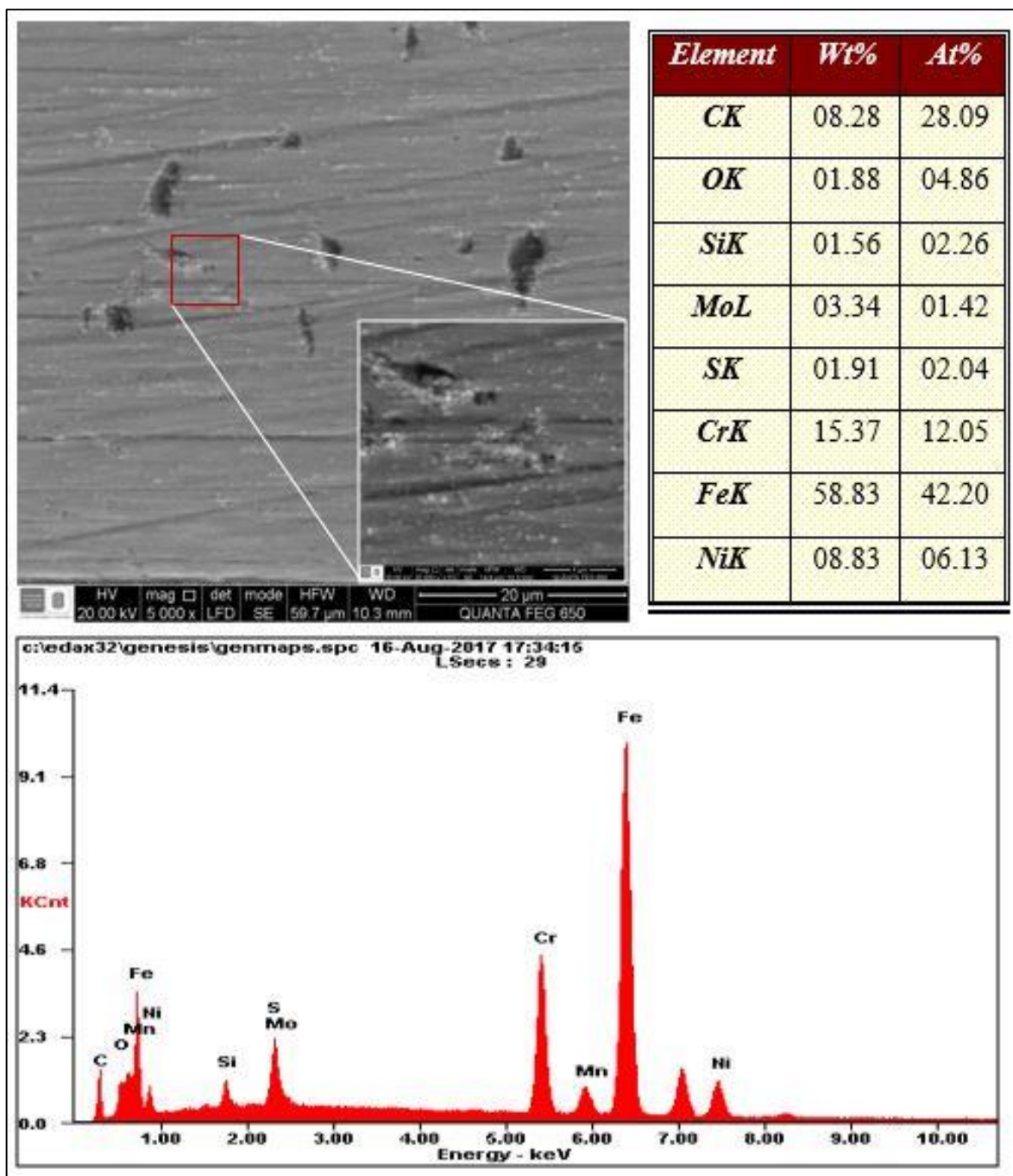
**ANEXO G. Microscopía Electrónica de Barrido / Espectrometría de Energía Dispersiva (SEM / EDS)**

**Figura 12. SEM-EDS del acero AISI 316 a 350°C y 48h de exposición.**



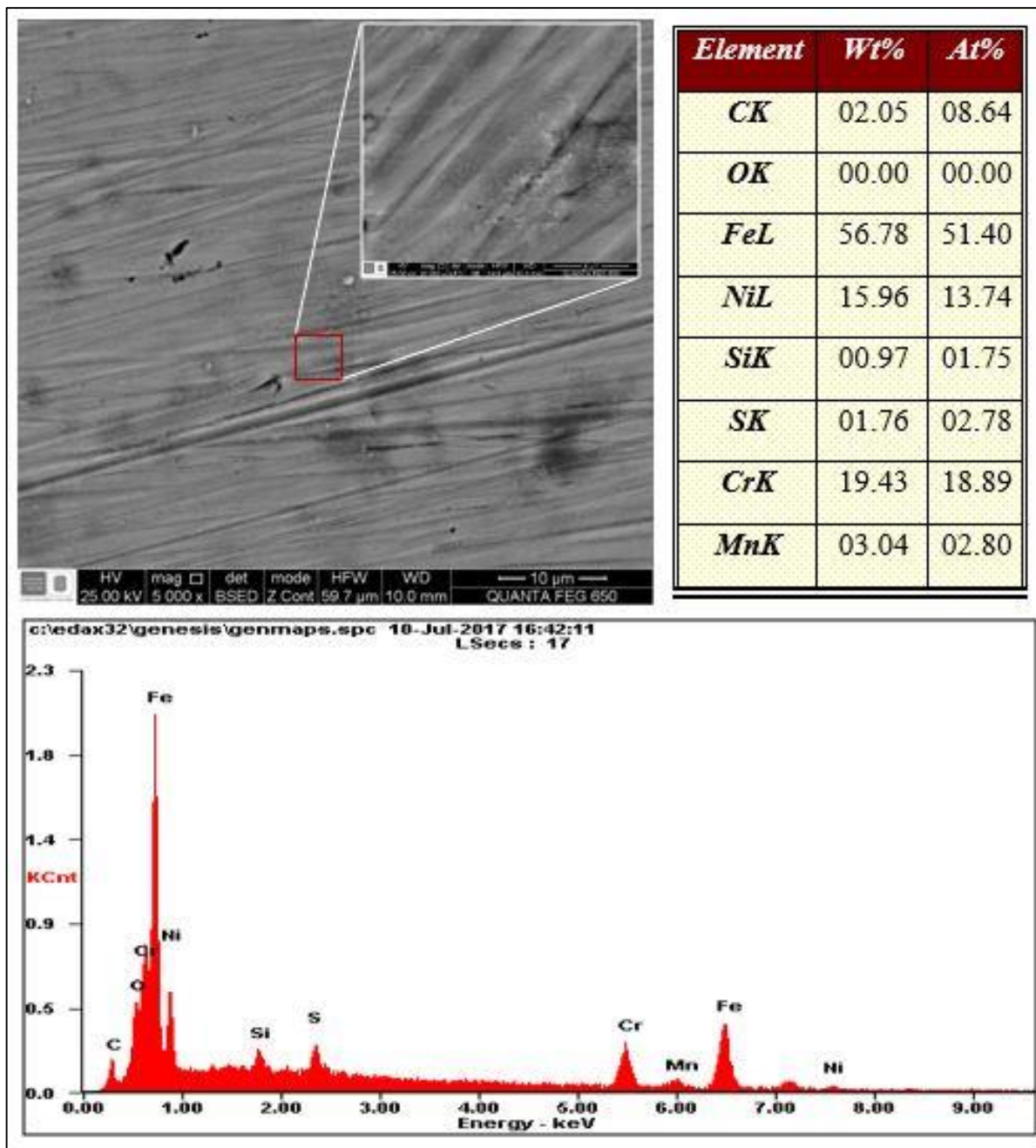
**Fuente:** Laboratorio SEM. Universidad Industrial de Santander, sede Guatiguará.

**Figura 13.** SEM-EDS del acero AISI 316 a 350°C y 36h de exposición.



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

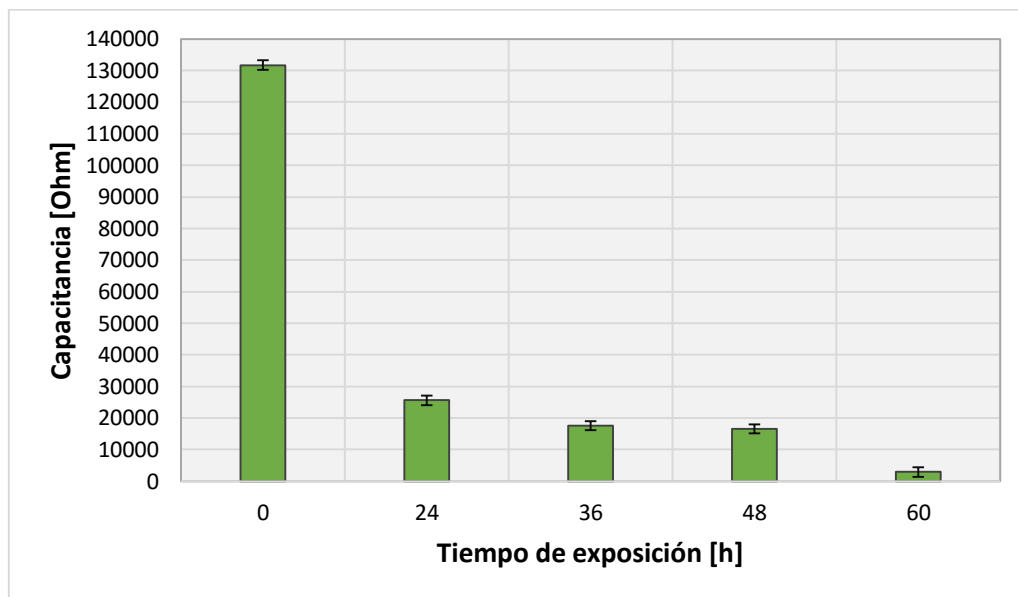
Figura 14. SEM-EDS del acero AISI 316 a 350°C y 24h de exposición.



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

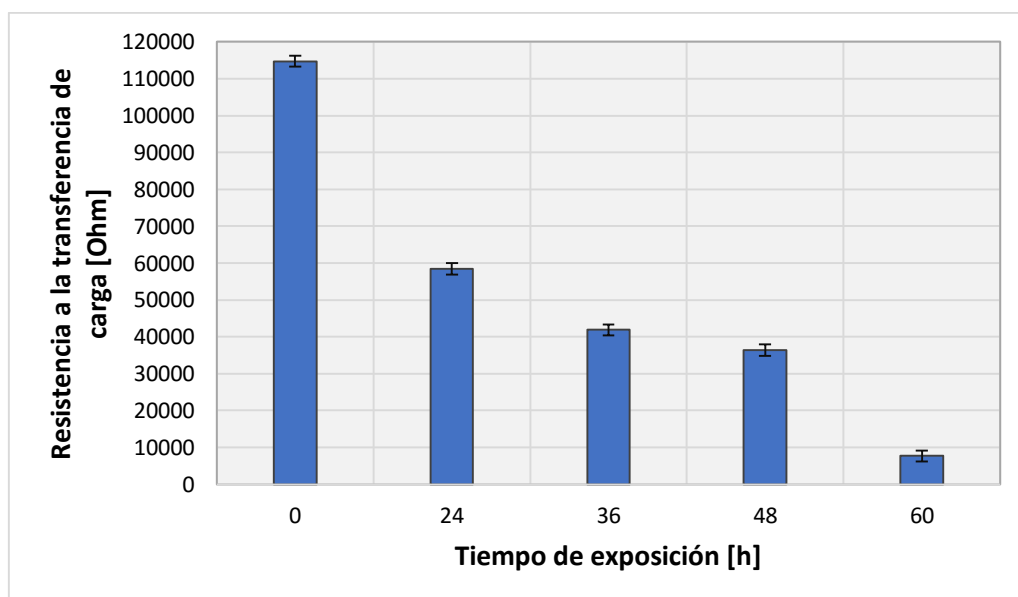
**ANEXO H. Resultados de las propiedades electroquímicas realizadas a 350°C.**

**Figura 19.** Capacitancia vs tiempo a 350°C.



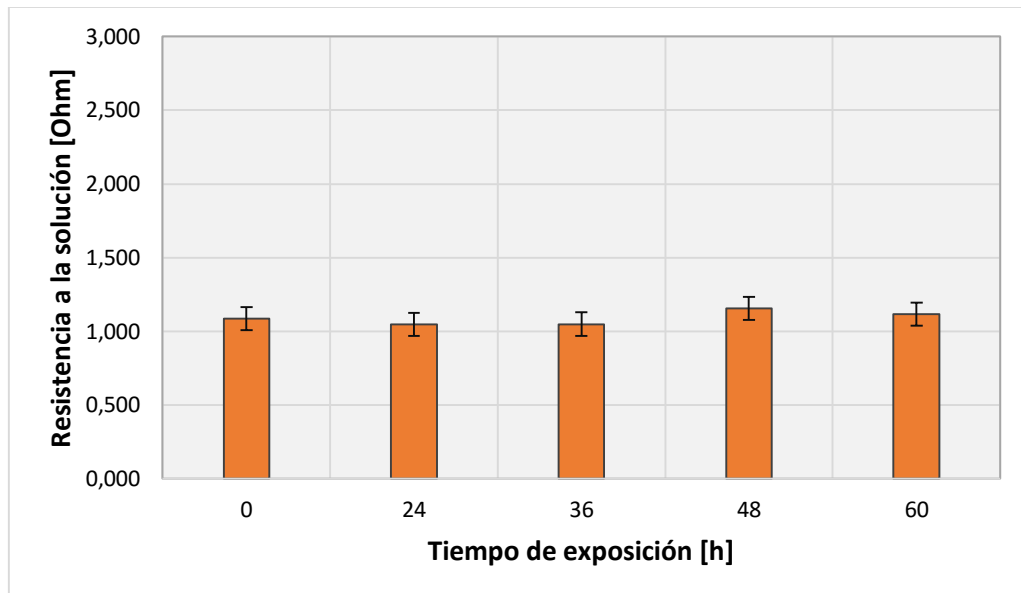
Fuente: El Autor.

**Figura 20.** Resistencia a la transferencia de carga vs tiempo a 350°C.



Fuente: El Autor.

**Figura 21.** Resistencia a la solución vs tiempo a 350°C.



**Fuente:** El Autor.