

**EFFECTO DEL TIEMPO Y LA TEMPERATURA SOBRE LA VELOCIDAD DE
CORROSIÓN POR SULFIDACIÓN A PARTIR DEL DIMETIL DISULFURO DEL
ACERO API P110 A CONDICIONES DE UNA LÍNEA DE TRANSPORTE DE
CRUDOS**

**JUAN PABLO AGUDELO SILVA
JULIO CÉSAR GÓMEZ NIÑO**

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

2016

**EFFECTO DEL TIEMPO Y LA TEMPERATURA SOBRE LA VELOCIDAD DE
CORROSIÓN POR SULFIDACIÓN A PARTIR DEL DIMETIL DISULFURO DEL
ACERO API P110 A CONDICIONES DE UNA LÍNEA DE TRANSPORTE DE
CRUDOS**

**JUAN PABLO AGUDELO SILVA
JULIO CÉSAR GÓMEZ NIÑO**

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

Directores

PhD. Darío Yesid Peña Ballesteros

Msc. Javier Alberto Sanabria Cala

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

2016

DEDICATORIA

A Dios

... Por darme la oportunidad de vivir
Y por estar conmigo en cada paso que doy y haberme dado
A la mejor mamá del mundo.

A mi madre

... Por su apoyo, por creer en mí
Y ser el soporte de mi vida para luchar día a día.

A mis tías

... Por su apoyo incondicional

Al ingeniero Javier Sanabria

... Por su orientación, dedicación, y su gran aporte para
La culminación de este trabajo.

A mis amigos

... Por su enseñanza y compañía en este proceso

Juan Pablo Agudelo Silva

DEDICATORIA

A Dios por ser la luz en mi camino.

A mi madre por acompañarme en todo momento y brindarme siempre su amor incondicional, a ella que por siempre ha creído en mí.

A mi padre y amigo, por enseñarme que la vida no es fácil y que cada esfuerzo tiene su recompensa.

A mi hermano que ha sido el motor de mi vida.

A mi Abuelita Silenia, por darme todo su amor y comprensión.

A mi tía Nohema, que ha sido primordial en mi formación personal y mi segunda mamá.

A mis tíos Elsa y Carlos Eduardo, por sus consejos y ayuda que me han brindado siempre.

Al ingeniero Javier Sanabria, por su aporte en mi desarrollo profesional.

A mis amigos y compañeros que he conocido en este camino que llaman vida.

Julio César Gómez Niño.

AGRADECIMIENTOS

Los autores presentan sus más sinceros agradecimientos por el desarrollo de este proyecto:

A Dios, por darnos fortaleza y sabiduría para llevar a cabo este proyecto.

Dr. Darío Yesid Peña Ballesteros, Por brindarnos la oportunidad de laborar en uno de sus proyectos.

M.sc. Javier Alberto Sanabria, por el tiempo consagrado a este proyecto, la confianza puesta en nosotros, la paciencia y sus valiosos consejos

.

M.sc. Carlos Mejía Por sus valiosos consejos, cordialidad y su ayuda desinteresada.

Al Grupo de Investigaciones en Corrosión, Por la atención y la colaboración durante el desarrollo de este proyecto.

A los laboratorios del Parque Tecnológico Guatiguará por su colaboración en el desarrollo en las diferentes pruebas realizadas para nuestro proyecto.

Al técnico Domingo Anaya, por su colaboración y ayuda

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	16
1. MARCO TEÓRICO	18
2. ESTADO DEL ARTE	21
3. METODOLOGÍA	23
3.1 .REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA:.....	24
3.2. PREPARACIÓN DE MATERIALES:.....	24
Cupones gravimétricos:.....	24
Crudo simulado:	26
Crudo pesado:.....	26
Equipo:	27
3.3. PRUEBAS PRELIMINARES:.....	27
3.4. DISEÑO EXPERIMENTAL:	27
3.5. PREPARACIÓN Y MONTAJE EXPERIMENTAL:	28
3.6. DESARROLLO EXPERIMENTAL:	28
3.7. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN:	28
3.8. CÁLCULO DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN:.....	29
3.9. ANÁLISIS DE RESULTADOS	29
3.10. INFORME FINAL:	29
4. ANÁLISIS DE RESULTADOS:.....	30
4.1. CARACTERIZACIÓN DEL CRUDO PESADO:	30
4.2. CARACTERIZACIÓN DEL ACERO:.....	30
4.3. VELOCIDAD DE CORROSIÓN DEL ACERO API P110:	31
4.4. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LAS VARIABLES DEL DISEÑO DEL PROCESO:	33
4.5. RESULTADOS DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN:.....	35
Microscopía Electrónica de Barrido SEM-EDS:.....	35
Difracción de rayos-X (DRX):	38

5. CONCLUSIONES.....	39
6. RECOMENDACIONES.....	40
REFERENCIAS.....	41
BIBLIGROAFÍA	44

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Metodología de la investigación.	23
Figura 2. Dimensiones de los cupones gravimétricos.	25
Figura 3. Comportamiento del acero API P110 expuesto a un crudo simulado. A) Velocidad de corrosión Vs. Tiempo. B) Pérdida de peso Vs. Tiempo.	32
Figura 4. Comportamiento del acero API P110 expuesto a un crudo pesado. A) Velocidad de corrosión Vs. Tiempo. B) Pérdida de peso Vs. Tiempo.	33
Figura 5. Diagrama de Pareto de las variables de operación con crudo simulado.	34
Figura 6. Diagrama de los efectos principales.....	34
Figura 7. SEM-EDS de las capas de productos de corrosión en el acero expuesto a un crudo simulado con DMDS, a 96 horas y 300°C.	36
Figura 8. SEM-EDS de las capas de productos de corrosión después de la exposición al crudo pesado a una temperatura de 300°C y 480 horas.	37
Figura 9. DRX de los productos de corrosión formados a una temperatura de 300°C y 81 horas en Dimetil Disulfuro.....	38

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de los crudos según su gravedad API [$^{\circ}$ API].	18
Tabla 2. Volúmenes para la preparación del crudo simulado.	27
Tabla 3. Variables.	27
Tabla 4. Caracterización del crudo pesado.....	30
Tabla 5. Composición química obtenida por fluorescencia del acero API P110. ...	31

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. Diseño experimental para pruebas realizadas.....	47
ANEXO B. Caracterización del acero AP1I P110.....	48
ANEXO C. Ecuación para calcular la velocidad de corrosión y tabla de valores de la constante (K) para diferentes unidades de velocidad corrosión.....	50
ANEXO D. Cálculos de las velocidades de corrosión del acero API P110.....	51
ANEXO E. Análisis de varianza ANOVA para el acero API P110 expuesto a un crudo simulado.....	52
ANEXO F. Análisis estadístico de las variables del diseño con crudo pesado.....	53
ANEXO G. DRX de los productos de corrosión formados a una temperatura de 300°C y 480 horas en un crudo pesado.....	54

RESUMEN

TÍTULO: EFECTO DEL TIEMPO Y LA TEMPERATURA SOBRE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN POR SULFIDACIÓN A PARTIR DEL DIMETIL DISULFURO DEL ACERO API P110 A CONDICIONES DE UNA LÍNEA DE TRANSPORTE DE CRUDOS*.

AUTORES: JUAN PABLO AGUDELO SILVA**
JULIO CÉSAR GÓMEZ NIÑO**

PALABRAS CLAVES: Sulfidación, Crudo simulado, Corrosión, Dimetil Disulfuro.

DESCRIPCIÓN:

En la industria petrolera colombiana, uno de los principales problemas es el alto contenido de azufre en las reservas de crudos pesados (CP) con las que cuenta el país actualmente, el azufre al exponerse a elevadas temperaturas en la refinación de CP da paso a la formación de sulfuro de hidrógeno (H_2S), el cual reacciona con las superficies de los diferentes aceros que componen los equipos y líneas de transferencia generando su deterioro, dicho fenómeno es conocido como corrosión por sulfidación. En este trabajo de investigación, se evaluaron variables como el tiempo de exposición y la temperatura en la formación de productos de corrosión generados por ambientes sulfidantes sobre la superficie del acero API P110, expuesto a un crudo simulado con un alto contenido de Dimetil Disulfuro. Empleando técnicas como: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) y Difracción de Rayos X (DRX) se caracterizaron morfológicamente sulfuros de hierro formados como productos de corrosión en la superficie del acero API P110, los cuales actuaron como una barrera física entre el acero y los contaminantes presentes en el sistema. Por medio de gravimetría se determinó que los productos de corrosión formados tienden a inhibir la velocidad de corrosión del material a mayores tiempos de exposición en ambientes con alto contenido de H_2S .

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química.

Directores: PhD. Darío Yesid Peña, Msc. Javier Sanabria Cala

ABSTRACT

TITLE: TIME AND TEMPERATURE EFFECTS ON THE RATE OF SULFIDATION CORROSION AS FROM DIMETHYL DISULPHIDE ON THE API P110 STEEL EXPOSED TO CONDITIONS OF A TRANSFER LINE IN THE CRUDE PROCESSING. *

AUTHORS: JUAN PABLO AGUDELO SILVA**

JULIO CÉSAR GÓMEZ NIÑO**

KEYWORDS: Sulfidation, Crude simulated, Corrosion, Dimethyl disulfide.

DESCRIPTION:

In the Colombian oil industry, one of the main problems is the high sulfur content on the heavy oil reserves, which when exposing to high temperatures on its processing allow to hydrogen sulfide (H_2S) formation, this reacts with the different steel surfaces that compound the equipment and transfer lines producing deterioration on these, this phenomenon is known like sulfidation corrosion. In this research were evaluated variables as, exposition time and temperature on the corrosion products formation originated by sulfurizing environments on API P110 steel surface, this was exposed to environment of a simulated crude with high content of Dimethyl Disulphide. Using techniques like: Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Energy Dispersive Spectrometry (EDS) and X-Ray Diffraction (XRD) the iron sulfides on the API P110 steel surface were characterized morphologically, this acted as a physic wall between the steel and the pollutants. By means of the gravimetric, it determinated that the corrosion products formed tend to inhibit the material corrosion when the exposition time increasing in environments with high H_2S content.

* Degree project

** School of Physics-Chemical Engineering- School of Chemical Engineering.

Directors: PhD. Dario Yesid Peña, Msc. Javier Sanabria Cala

INTRODUCCIÓN

La industria del petróleo y gas ha venido a lo largo del tiempo posesionándose como el factor más influyente en la economía nacional y mundial, representando alrededor del 60% de las exportaciones colombianas, además, cerca del 25% de los ingresos de la Nación proviene de esta industria [1]. El petróleo a nivel mundial cuenta con dos variedades, los convencionales (crudos ligeros), los cuales son de fácil extracción y refinación, y los no convencionales (crudos pesados), que por su composición química requieren métodos más costosos y difíciles para llevar a cabo sus procesos de refinación. Colombia ocupa el quinto lugar a nivel latinoamericano en cuanto a reservas de crudos pesados, según Campetrol las reservas de este tipo de crudos representan actualmente el 55% de la totalidad de las reservas a nivel Nacional [2]. A causa de esto las industrias petroleras han venido explorando nuevas alternativas para el procesamiento de crudos pesados o de oportunidad.

Los crudos pesados se caracterizan por tener propiedades fisicoquímicas como: alta viscosidad, concentración de azufre y de ácidos nafténicos, entre otros, lo que hace que el procesamiento en las refinerías para este tipo de crudos sea de mayor dificultad, llegando a causar problemas de corrosión en las unidades como las torres de destilación, hornos de precalentamiento y líneas de transferencia, entre otros equipos [3]. El procesamiento de crudos pesados genera ambientes sulfidantes altamente corrosivos por la cantidad de azufre que contienen (superior a 0,2% p/p), lo anterior, sumado a las elevadas temperaturas a las cuales se exponen las aleaciones, se tiene como consecuencia el deterioro acelerado de los aceros expuestos en el procesamiento de crudos pesados [3]. El azufre del crudo pesado a altas temperaturas se descompone térmicamente para formar sulfuro de hidrógeno (H_2S), causante principal del fenómeno de corrosión por sulfidación, la cual se presenta como uno de los tipos de corrosión más peligrosos en la industria petrolera actualmente [5].

En este trabajo de investigación, se evaluó la influencia de la temperatura y el tiempo de exposición en la formación de productos de corrosión sobre la superficie

del acero API P110, expuesto a un crudo simulado con un alto contenido de un compuesto azufrado (Dimetil Disulfuro). Las pruebas gravimétricas se llevaron a cabo en un autoclave dinámico tipo batch, sistema donde se puede simular las condiciones de operación de una línea de transferencia que ingresa a la torre de destilación primaria en el procesamiento de crudos pesados. Empleando técnicas como: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) y Difracción de Rayos X (DRX) se caracterizaron morfológicamente los productos de corrosión formados en la superficie del acero API P110, además, se evaluó por gravimetría un comportamiento de estabilidad en la velocidad de corrosión del material expuesto a un crudo simulado durante un periodo de tiempo, dicho comportamiento en la velocidad de corrosión del material se atribuyó a la formación de productos de sulfuros de hierro no estequiométricos sobre la superficie del material, por el contrario el material expuesto a crudo pesado formó capas homogéneas las cuales actúan como una barrera física entre el acero API P110 y otros contaminantes en el sistema, como consecuencia se puede aumentar la vida útil del material, generando de esta manera menores costos de operación en la refinación y transporte de crudos pesados.

1. MARCO TEÓRICO

Los hidrocarburos están constituidos principalmente por carbono, hidrógeno y azufre, sin embargo, su composición química puede variar por su origen geográfico. Las principales características para clasificar los crudos en general son: la gravedad API, contenido de azufre (% en peso) y números de ácidos totales (TAN) [6]. La industria mundial de hidrocarburos líquidos clasifica el petróleo de acuerdo con su densidad API (parámetro internacional del Instituto Americano del Petróleo), en la tabla 1 se observa la clasificación de los crudos respecto a los grados API.

Tabla 1. Clasificación de los crudos según su gravedad API [°API].

TIPO DE CRUDO	DENSIDAD	DENSIDAD
	[g/cm ³]	[°API]
Extra pesado	>10	10
Pesado	1,0-0,92	10-22,3
Mediano	0,92-0,87	22,3-31,1
Ligero	0,87-0,83	31,1-39
Supe ligero	<0,83	>39

Fuente: Instituto Mexicano de Petróleo (IMP).

La gravedad API es una propiedad física que es usada como un indicador de la calidad de los crudos, a menor gravedad API los crudos son más pesados, tienen un menor valor comercial, mayor viscosidad, alta tendencia aditiva y escasa tendencia a emulsificarse [7].

Los crudos pesados colombianos poseen características generalmente de alta densidad con elevados contenidos de azufre y ácidos nafténicos [6], llegando a tener cerca del 55% de sus reservas en este tipo de crudos [3].

Actualmente la principal preocupación de la industria petrolera es poder realizar el proceso de refinación minimizando los daños que puedan ocasionar los contaminantes como el azufre en los equipos y líneas de transferencia involucrados en este proceso, a causa de la corrosión por sulfidación.

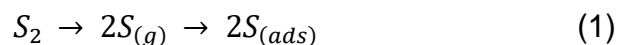
El deterioro que sufren algunos materiales (principalmente las aleaciones), a causa de reacciones químicas o electroquímicas con el ambiente al cual se encuentren

expuestos, se le conoce como corrosión. Dicho fenómeno se encuentra presente en las industrias o equipos construidos por diferentes aleaciones expuestos ambientes oxidantes [4]. La industria de los hidrocarburos es donde se evidencia con mayor grado esta problemática, sucede por los crudos pesados que operan como agentes corrosivos, debido a que poseen porcentajes altos de ácidos orgánicos (ácidos nafténicos) y de azufre, que, a altas velocidades de flujo, presión y temperaturas elevadas, resultan corrosivos en la mayoría de equipos, tales como los de refinación o de transporte [5].

El azufre es uno de los contaminantes presentes en mayor concentración en los crudos pesados, la presencia de éste a altas temperaturas lo posiciona como uno de los principales agentes corrosivos de los aceros, debido a que al descomponerse térmicamente da paso a la formación del ácido sulfhídrico (H₂S), que es el principal compuesto responsable del fenómeno de la corrosión por sulfidación, a temperaturas superiores a los 232°C [8].

A temperaturas elevadas ocurre el fenómeno de la corrosión por sulfidación, los factores de mayor influencia que afectan esta clase de corrosión son: la composición de la aleación y del medio, la temperatura, el tiempo de exposición y la concentración de los compuestos de azufre en el crudo pesado. La velocidad de corrosión por sulfidación estará limitada por uno de los procesos parciales que se describen a continuación [5].

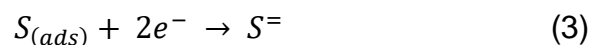
- a) Disociación y adsorción de las moléculas de azufre en el interior de los átomos, en la frontera sulfuro/azufre.



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



Continuado por un flujo de electrones orientados hacia la interfaz vapor/sulfuro/azufre, permitiendo la producción de iones de azufre.



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



Una de las principales técnicas empleadas para determinar la velocidad de corrosión de un acero es la técnica gravimétrica, la cual consiste en exponer el material a estudiar, bajo un ambiente corrosivo, con condiciones y periodos de tiempo específicos, como resultado a este proceso el material pierde peso y de esta manera se puede realizar una aproximación de la vida útil del material [9]. Por lo anterior, la gravimetría es ampliamente usada por la facilidad y variabilidad en su aplicación, las unidades que expresan la velocidad de corrosión son mpy (milipulgadas por año) o también mmy (milímetros por año), las cuales reflejan el alcance de la corrosión en el material, basándose en la norma ASTM G31 [10].

2. ESTADO DEL ARTE

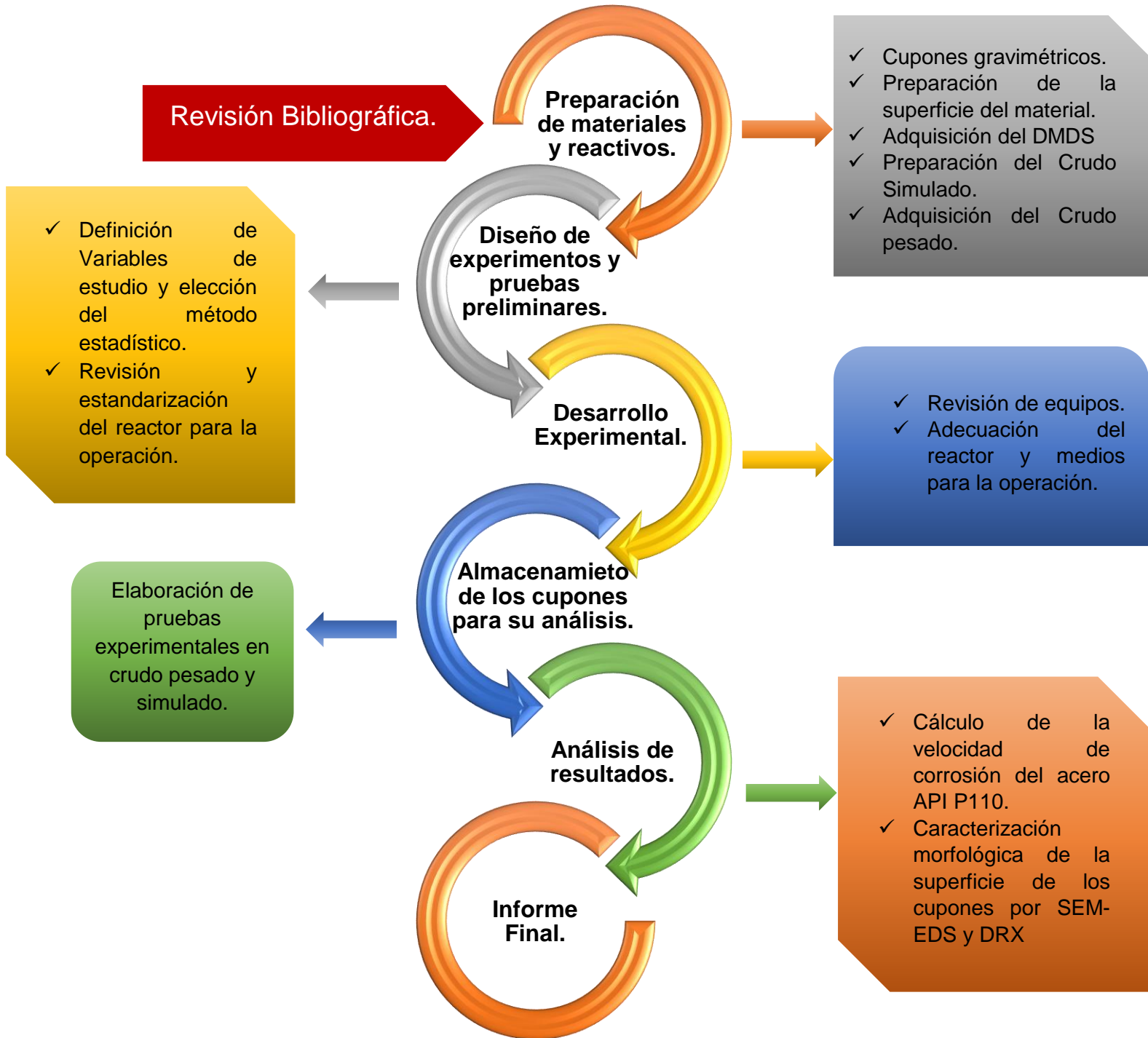
- **Mabruck Suleiman**, en 2015, realizó pruebas de corrosión por sulfidación en las unidades de destilación del proceso de refinación utilizando ácido sulfhídrico (H_2S), mercaptanos y otras impurezas. Se utilizaron piezas de acero grado A106 y de baja aleación (9Cr-1Mo) a temperaturas de $275^{\circ}C$, indicando que las velocidades de corrosión de los aceros se encontraron principalmente relacionadas con las especies de mercaptanos, conjuntamente, concluyó que la temperatura de descomposición de ésta especie, es una variable de operación útil en la predicción de la corrosión por sulfidación [11].
- **Pengpeng Bai** y colaboradores en 2015, realizaron pruebas de corrosión por sulfidación, en ambientes con H_2S a tuberías de acero X52 con contenidos de perlita y ferrita empleadas en la construcción de líneas de transporte de crudo en refinería, emplearon diferentes métodos para caracterizar los productos de corrosión como: Microscopía Electrónica de Barrido, Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X, Microscopía Electrónica de Trasmisión y Microscopía de Fuerza Atómica, obteniendo como resultado que los límites de grano se corroen en la etapa de iniciación y de igual manera se identificó que los productos de corrosión se acumulan en ellos, generando posibles reducciones en la dureza del material [12].
- **Farzad Nasirpouri** y colaboradores en 2014 trabajaron el nivel de daño producido en el tubo de acero CK45 material de calidad AISI 1045 después de un corto período de servicio en una línea de transferencia en la refinería. Se realizaron estudios a la superficie de la parte interna del tubo con Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) y Difracción de Rayos X, los anteriores resultados muestran que en la superficie interna del tubo, donde se está exponiendo a gas corrosivo mixto conformado por H_2S y CO_2 , que los productos de corrosión formados son típicamente porosos y que no pueden proporcionar

una capa homogénea en la superficie del acero lo cual generó una corrosión localizada en la superficie del material [13].

- **Jhon Torres** en 2015 evaluó el comportamiento del acero API P110 expuesto a un crudo pesado con diferentes concentraciones de azufre, en condiciones de un proceso de extracción por combustión in situ, en este medio se encuentran atmósferas de sulfuro de hierro (H_2S), entre otros gases a temperaturas y presiones elevadas, cuyo medio genera corrosión por sulfidación en el material. Por medio de técnicas gravimétricas se determinó la velocidad de corrosión y se identificó una estabilidad a tiempos mayores de 24 horas, dicho fenómeno se atribuyó a la formación de un producto de corrosión sobre la superficie del material llevando de esta manera a la pasivación del proceso de oxidación en crudos con bajos porcentajes de azufre (menores a 0,5% en peso), se encontró que a medida que se aumentaba la concentración de azufre en la muestra de crudo empleado para la prueba, los productos de corrosión se hacían más inestables causando un deterioro acelerado del material expuesto [14].
- **Mike Hazelton** y colaboradores en 2015 documentaron sistemáticamente la relación entre la corrosión y el ensuciamiento de la superficie de dos materiales, un acero al carbono P91 y un acero inoxidable 347 (empleados en operaciones de refinería), expuestos a crudos pesados con altos porcentajes de azufre, por medio de técnicas analíticas como Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido, entre otros, donde se evidencia que el ensuciamiento comienza con la corrosión por sulfidación en la superficie de los materiales y evoluciona hasta llegar a coque, los análisis demostraron que existió una mala adherencia de la capa de sulfuro en el acero P91 mientras el acero inoxidable formó una fina capa de sulfuros de hierro [15].

3. METODOLOGÍA

Figura 1. Metodología de la investigación.



En la figura 1, se aprecia la metodología para la determinación de la influencia del tiempo de exposición y la temperatura en la velocidad de corrosión del acero API P110 expuesto a un ambiente con Dimetil Disulfuro (DMDS), teniendo como base el estado del arte actual sobre el fenómeno corrosión por sulfidación.

3.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA:

Se realizó una búsqueda de información bibliográfica en libros, artículos científicos, tesis de pregrado y maestría, donde fue enfocada a determinar las condiciones de operación óptimas para la formación de capas de sulfuros de hierro, de esta manera poder utilizar un contaminante del crudo en un beneficio para el procesamiento de crudos pesados.

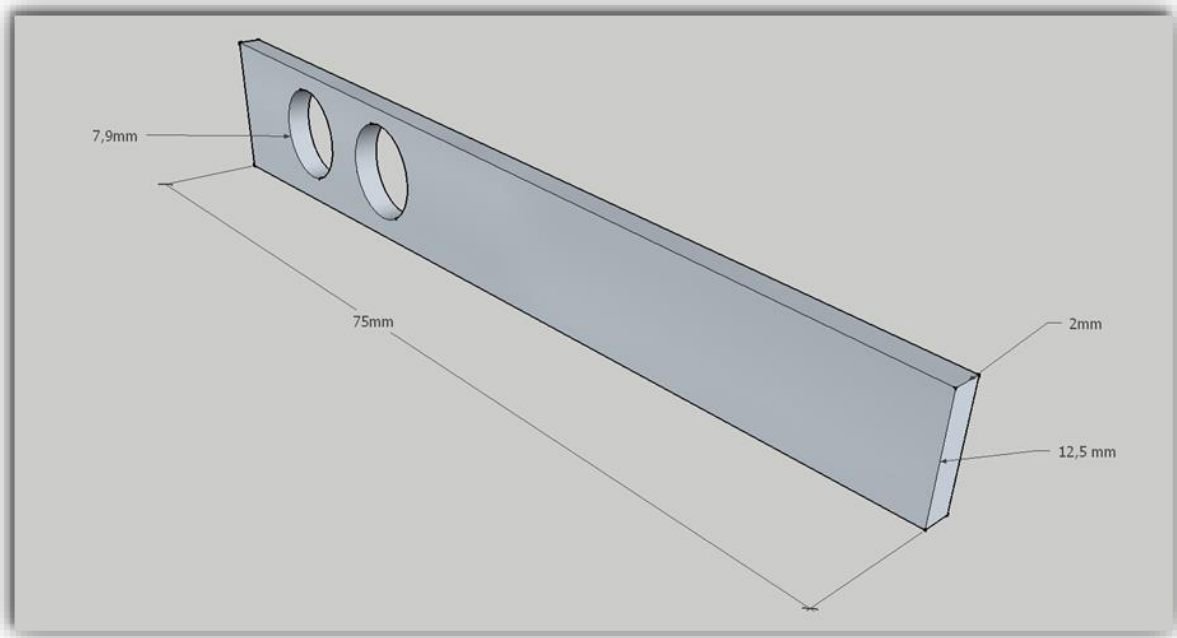
3.2. PREPARACIÓN DE MATERIALES:

Para el desarrollo experimental de este trabajo se utilizó el acero API P110, el cual se maquina para obtener cupones gravimétricos, además, se empleó aceite mineral de alto grado de pureza para preparar una solución homogénea con Dimetil Disulfuro (DMDS).

Cupones gravimétricos:

Para la realización de las pruebas gravimétricas fue necesario maquinar los cupones a partir de una pieza de acero API P110 con unas dimensiones determinadas para el montaje experimental, las cuales fueron: largo 75 [mm], ancho 12,5 [mm], profundidad 2 [mm], y un diámetro de 7,9 [mm] de los orificios a los cuales se soportó el cupón gravimétrico dentro del reactor, como se representa en la figura 2.

Figura 2. Dimensiones de los cupones gravimétricos.



Preparación metalográfica de los cupones gravimétricos:

Para la preparación metalográfica de los cupones gravimétricos, éstos fueron desbastados con papel abrasivo de carburo de silicio N° 400, 600, 1200, 2000 y 2500, de una manera ascendente y consecutiva, después fueron desengrasados con acetona en un baño ultrasónico, posteriormente se ingresaron a un horno con una temperatura de 120°C con el objetivo de eliminar cualquier residuo líquido en el cupón, por último, se rotularon y almacenaron en un desecador para su posterior análisis. Todos los cupones gravimétricos se prepararon siguiendo la Norma ASTM G1-03.

Caracterización de los cupones gravimétricos:

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

- **Espectrometría de fluorescencia:** Al aplicar ésta técnica se obtuvo la composición química del acero. Siguiendo la norma ASTM A751-14, la cual no arroja el porcentaje de carbono que contiene el acero, pero en el anexo B, tabla B se encuentra la composición nominal, junto con la encontrada en el estado del arte.
- **Análisis Metalográfico:** Por medio de este tipo de análisis se obtuvo la microestructura del acero, la cual se realizó empleando la norma ASTM E3-11 y se encuentra en el anexo B Figura B.

Crudo simulado:

Se empleó una mezcla de aceite mineral y un compuesto azufrado para fabricar el crudo simulado. El aceite mineral se sometió preliminarmente a un pretratamiento expuesto a una temperatura de 350°C y 15 horas para verificar que no tenga residuos de compuestos azufrados, los cuales pueden alterar el desarrollo de las pruebas y por consiguiente los resultados. El compuesto azufrado utilizado en la preparación del crudo simulado es el Dimetil Disulfuro, que a altas temperaturas se descompone formando H₂S, generando un ambiente de corrosión por sulfidación en el sistema [14].

Crudo pesado:

El crudo empleado en todas las pruebas tiene un contenido de azufre de 2,5 %p/p y una TAN de 0,5, estas condiciones permiten una mayor formación de productos de corrosión [16], según el análisis de estudios anteriores [15].

Preparación del crudo simulado:

Se realizaron cálculos para determinar los volúmenes necesarios y así generar un crudo simulado con una concentración de azufre de 2,5% p/p, lo anterior se realizó

a partir de las respectivas densidades de cada compuesto. Los volúmenes empleados de cada sustancia se presentan en la tabla 2:

Tabla 2. Volúmenes para la preparación del crudo simulado.

SUSTANCIA	VOLUMEN [cm ³]
DIMETIL DISULFURO	6
ACEITE MINERAL	994

Equipo:

Para las pruebas se empleó un reactor tipo batch (autoclave dinámico Parr 4848), con capacidad de llenado de 1800 [cm³], por medio del cual se pueden simular las condiciones de operación de una línea de transferencia.

3.3. PRUEBAS PRELIMINARES:

Se realizaron diversas pruebas preliminares para determinar las condiciones en las cuales se podrían obtener una mayor cantidad de productos de corrosión, como sulfuros de hierro en la superficie del acero API P110.

3.4. DISEÑO EXPERIMENTAL:

Se determinó que las variables de operación que más influyen en la velocidad de corrosión del material son el tiempo de exposición, la temperatura y el porcentaje en peso del azufre del crudo simulado, según el estado del arte. Se simularon las condiciones de operación de una línea de transferencia en el procesamiento de un crudo pesado. Las variables se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Variables.

Parámetro	Unidad	Condición
Presión	[PSI]	Constante
Material	API P110	Constante
Volumen de crudo	[cm ³]	Constante
Temperatura	[°C]	Variable

Tiempo de exposición	[Horas]	Variable
Crudo simulado.	%p/p de azufre.	Constante

3.5. PREPARACIÓN Y MONTAJE EXPERIMENTAL:

Antes de realizar las diferentes pruebas gravimétricas se evaluó el estado y funcionamiento de los equipos, principalmente del autoclave dinámico tipo batch y su correspondiente sistema de control. Para los cupones gravimétricos se registró la diferencia de peso, para lo anterior, se empleó una balanza analítica con una precisión de $\pm 0,001$. El reactor fue llenado con un volumen de 1000 [cm³] con crudo simulado que tiene una concentración de 2,5%p/p, para cada prueba gravimétrica a realizar, se continuó con el sellado del reactor aplicando un torque de 50 [lb/ft]. Se instalaron las conexiones para el sistema operativo y control del reactor, se continuó con la purga con nitrógeno analítico de alta pureza con el fin de contar con una atmósfera inerte en cada prueba.

3.6. DESARROLLO EXPERIMENTAL:

Se realizaron 15 pruebas experimentales con crudo simulado y 12 con crudo pesado, según lo establecido por el diseño de experimentos, las cuales se realizaron en el orden mostrado en las tablas A1 y A2 para crudo simulado y crudo pesado respectivamente, Anexo A.

3.7. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN:

La morfología de la superficie del acero API P110 se caracterizó por medio de técnicas analíticas como: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) combinada con Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) y Difracción de Rayos X (DRX).

3.8. CÁLCULO DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN:

La velocidad de corrosión por sulfidación del acero API P110 se determinó mediante la técnica gravimétrica, basándose en los lineamientos de la norma NACE/ASTM G31.

3.9. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los resultados se analizan para poder determinar el comportamiento del acero API P110 en ambientes sulfidantes y de esta manera aportar al estado del arte en el procesamiento de crudos pesados con altos contenido de azufre.

3.10. INFORME FINAL:

Se redactó un informe en el cual se expresan y se socializan los resultados obtenidos durante todo el proyecto.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS:

En este capítulo se presentan los resultados y análisis de la investigación. Aplicando las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDS) y Difracción de rayos X (DRX), se caracterizaron los productos de corrosión formados en la superficie del material y se calculó la velocidad de corrosión por sulfidación en el acero API P110 expuesto a un crudo simulado y un crudo pesado con alto contenido de azufre.

4.1. CARACTERIZACIÓN DEL CRUDO PESADO:

La caracterización del crudo la realizó el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP), en la tabla 4 se especifican los resultados del análisis.

Tabla 4. Caracterización del crudo pesado.

PROPIEDAD	NORMA	VALOR	UNIDAD
Gravedad	ASTM 5002	12,2	°API
S	D4294	2,5	[% p/p]
TAN	D664	0,5	[mg KOH/g]
Densidad (15 °C)	ASTM D287-82	0,9848	[g/ml]

Fuente: Instituto Colombiano del Petróleo.

4.2. CARACTERIZACIÓN DEL ACERO:

En el anexo B, tabla B se correlaciona la composición química del acero según el estado del arte, respecto a los valores nominales establecidos en las normas API 5A y 5AC/16J, de igual manera se presenta la metalografía del material.

Se realizó una prueba de Espectrometría de Fluorescencia para determinar la composición química del acero y compararla con resultados relacionados en el estado del arte, el resultado se relaciona en la tabla 5.

Tabla 5. Composición química obtenida por fluorescencia del acero API P110.

ELEMENTO	COMPOSICIÓN NÓMINAL [%]	MUESTRA CARACTERIZADA [%]
Hierro	≤ 97	97,59
Azufre	≤ 0,01	0,02
Silicio	0,17-0,37	0,39
Manganeso	0,4-0,7	1,3
Fosforo	≤ 0,02	-----
Cromo	0,8-1,10	0,32
Níquel	≤ 0,2	0,07
Cobre	≤ 0,2	0,16
Molibdeno	0,15-0,25	0,04
Vanadio	≤ 0,08	-----
Aluminio	≤ 0,02	0,06
Carbono	0,26-0,35	-----

Fuente: Laboratorio de Rayos X, Universidad Industrial de Santander, Parque Tecnológico Guatiguará, Edificio de Investigaciones.

Comparando la composición del acero caracterizado por fluorescencia con los valores nominales encontrados en el estado del arte, se evidencia que el material se encuentra desfasado en algunos elementos.

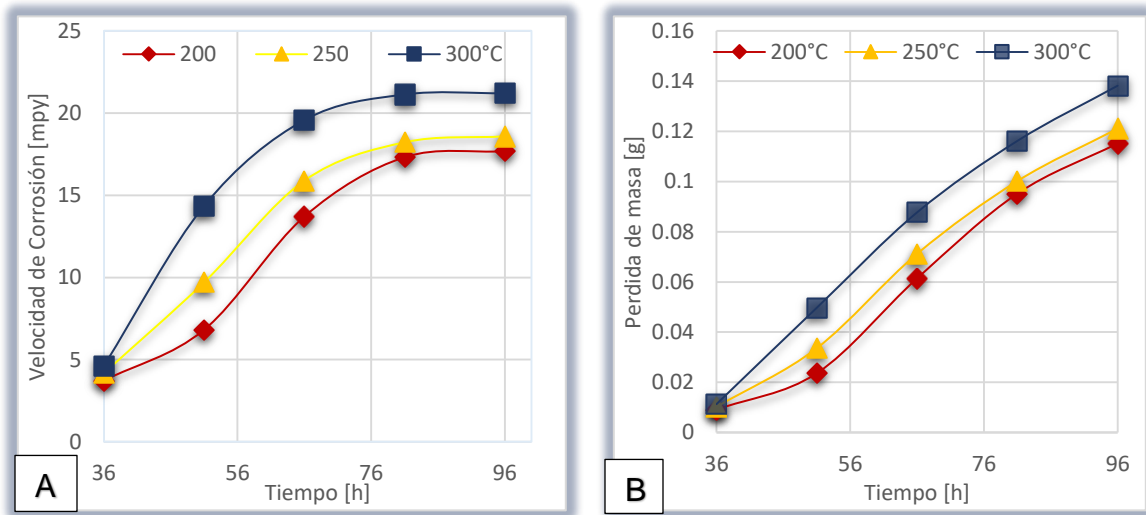
4.3. VELOCIDAD DE CORROSIÓN DEL ACERO API P110:

Para determinar la velocidad de corrosión del acero API P110, el cual fue expuesto a un crudo simulado con alto contenido de un compuesto azufrado, se utilizó gravimetría, los resultados obtenidos demuestran que el acero API P110, se deterioró con mayor facilidad al ir aumentando la temperatura y el tiempo de exposición como se ilustra en la figura 3.

En la figura 3A, el comportamiento de las gráficas muestran un aumento en la velocidad de corrosión del material, evidenciando un comportamiento creciente con el tiempo de exposición y la temperatura en el sistema, lo anterior es atribuido al fenómeno de corrosión por sulfidación, de igual manera se evidencia una estabilidad en la velocidad de corrosión del acero API P110 en un periodo de exposición mayor a 66h, debido a la formación de una capa de sulfuros de hierro en la superficie del

material. En la figura 3B se expone la pérdida de peso que sufre el material a lo largo del tiempo, tendiendo un comportamiento creciente al aumentar el tiempo de exposición y la temperatura.

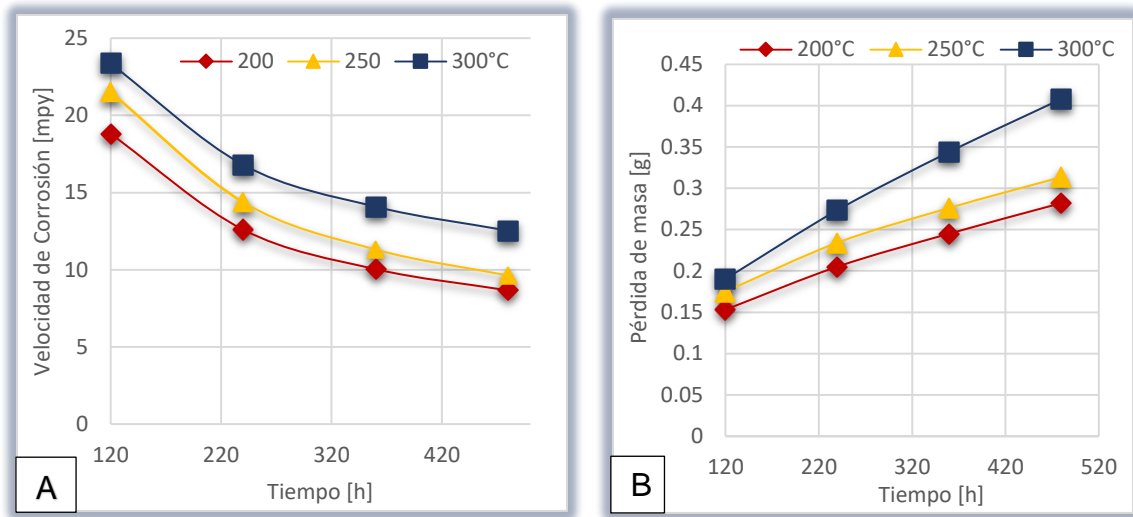
Figura 3. Comportamiento del acero API P110 expuesto a un crudo simulado. A) Velocidad de corrosión Vs. Tiempo. B) Pérdida de peso Vs. Tiempo.



De igual manera se empleó la gravimetría para analizar el comportamiento del acero API P110 expuesto al procesamiento de un crudo pesado con un contenido de azufre de 2,5 [%p/p] a condiciones de una línea de transferencia, los resultados se presentan en la figura 4.

Los tiempos fueron determinados de acuerdo a pruebas preliminares, donde el acero expuesto al crudo simulado no obtuvo una formación de capas homogéneas, observando la agresividad del compuesto azufrado en el material se determinó un límite de tiempo de 96 horas, donde se puede evidenciar una estabilización en el valor de la velocidad de corrosión por sulfidación; mientras que para el material expuesto a un crudo pesado se encontró una formación de capas homogéneas a partir de un tiempo de 120 horas.

Figura 4. Comportamiento del acero API P110 expuesto a un crudo pesado. A) Velocidad de corrosión Vs. Tiempo. B) Pérdida de peso Vs. Tiempo.

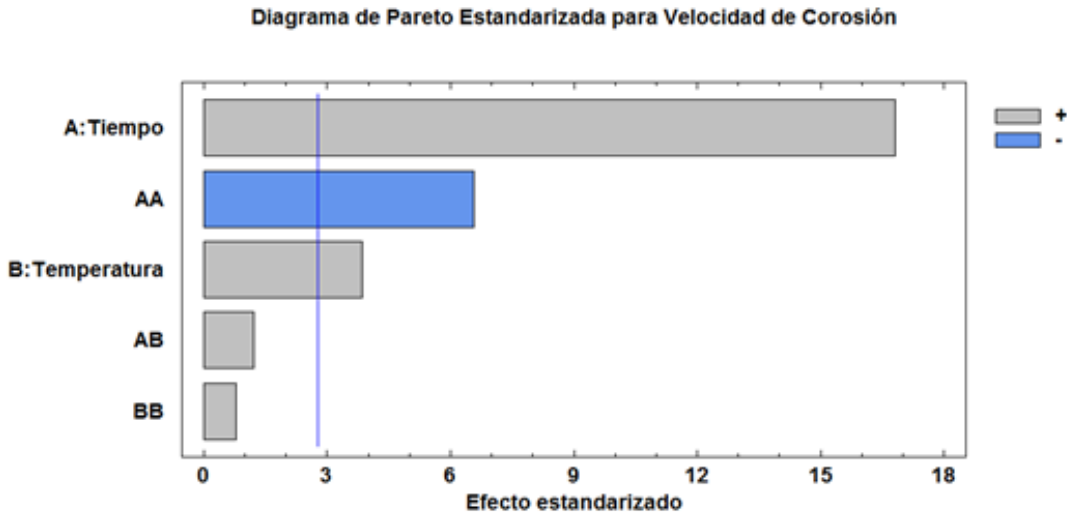


La figura 4A, muestra la disminución de la velocidad de corrosión en tiempos de exposición mayores a 120 horas, esto se atribuye a la formación de capas de sulfuros de hierro estables y homogéneas en la superficie del acero, disminuyendo así el deterioro del material. La figura 4B muestra la pérdida de peso con una tendencia creciente a medida que aumenta el tiempo de exposición y la temperatura. Los cálculos de la velocidad de corrosión se encuentran en el anexo D.

4.4. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LAS VARIABLES DEL DISEÑO DEL PROCESO:

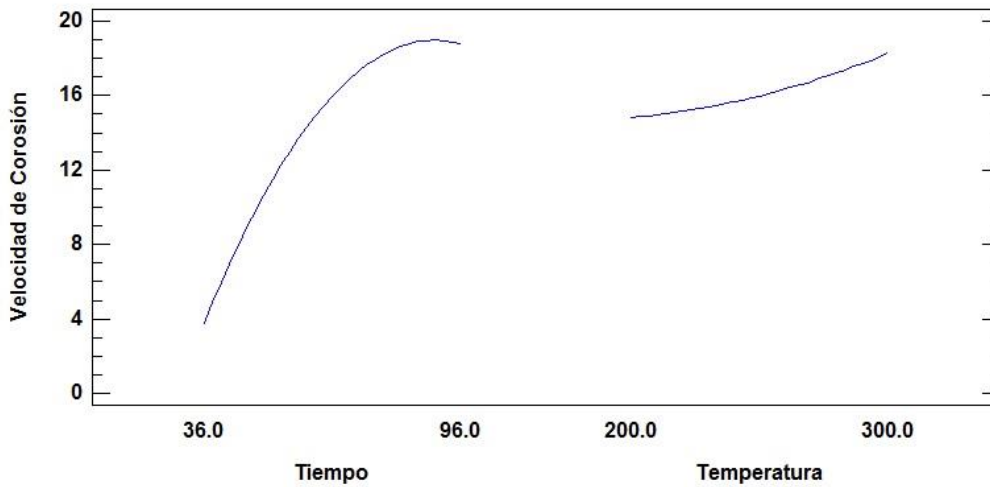
Se empleó un software estadístico para analizar las velocidades de corrosión del acero API P110 y así poder establecer una correlación con las variables más influyentes, las cuales son el tiempo de exposición y la temperatura, los datos se relacionan con la velocidad de corrosión observada en la figura 3, la cual es la variable dependiente en el sistema del acero API P110 y las variables independientes son el tiempo de exposición y la temperatura.

Figura 5. Diagrama de Pareto de las variables de operación con crudo simulado.



El diagrama de Pareto mostrado en la figura 5, detalla los efectos más influyentes sobre la velocidad de corrosión por sulfidación en el acero API P110 expuesto a un crudo simulado con DMDS. Estos efectos son los que sobrepasan la línea azul vertical mostrada en el diagrama, en este caso la variable con mayor influencia es el tiempo de exposición del material; cualquier barra que sobrepase esta línea corresponde a efectos que son estadísticamente significativos con un nivel de confianza del 95%.

Figura 6. Diagrama de los efectos principales.
Gráfica de Efectos Principales para Velocidad de Corrosión



En la figura 6, se puede analizar que la velocidad de corrosión por sulfidación del acero API P110 presenta un comportamiento no lineal al aumentar el tiempo de exposición y la temperatura en el sistema, teniendo como variable más influyente en el proceso de degradación del material el tiempo de exposición.

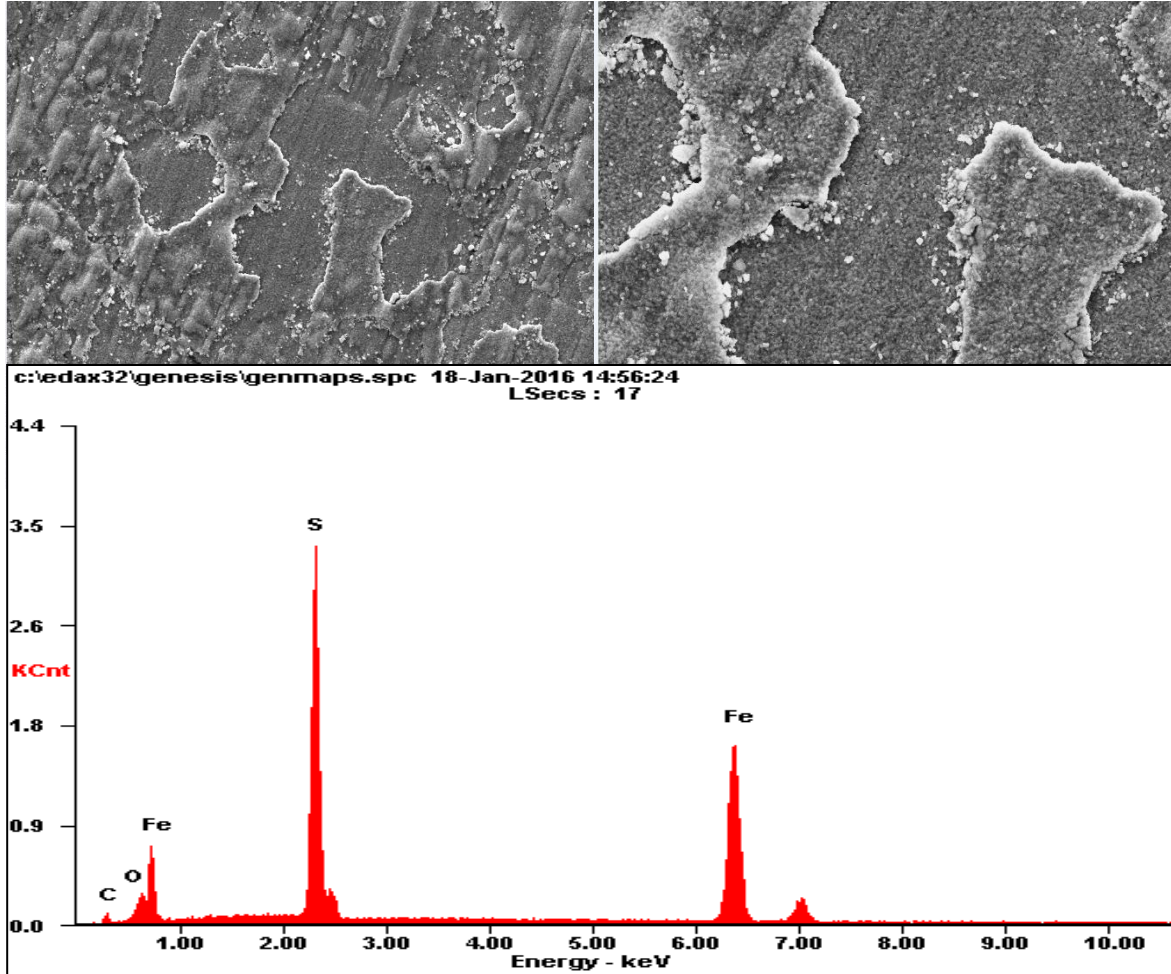
4.5. RESULTADOS DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN:

Microscopía Electrónica de Barrido SEM-EDS:

El análisis de Microscopía Electrónica de Barrido se le realizó a los cupones gravimétricos, los cuales fueron expuestos a un crudo simulado con una temperatura de 300°C y unos tiempos de exposición de 36, 51, 66, 81 y 96 horas, la elección de los cupones se realizó basándose en los resultados gravimétricos obtenidos en la figura 3, la cual indica que a mayores tiempos de exposición y temperaturas en el sistema se produjo una mayor velocidad de corrosión del acero estudiado, significando la posible formación de productos de corrosión de sulfuros de hierro en la superficie de los cupones gravimétricos.

En la figura 7 se muestran los resultados de la técnica de microscopía electrónica de barrido SEM-EDS para el acero API P110 expuesto a un crudo simulado con DMDS y tiempos de exposición de 96 horas a una temperatura de 300°C, se observa una formación de capas no estequiométricas de troilita y troilita 2H en la superficie del material las cuales se desprenden de la superficie del material debido a la baja adherencia de éstas, aun cuando la velocidad de corrosión tiene la posibilidad de estabilizarse.

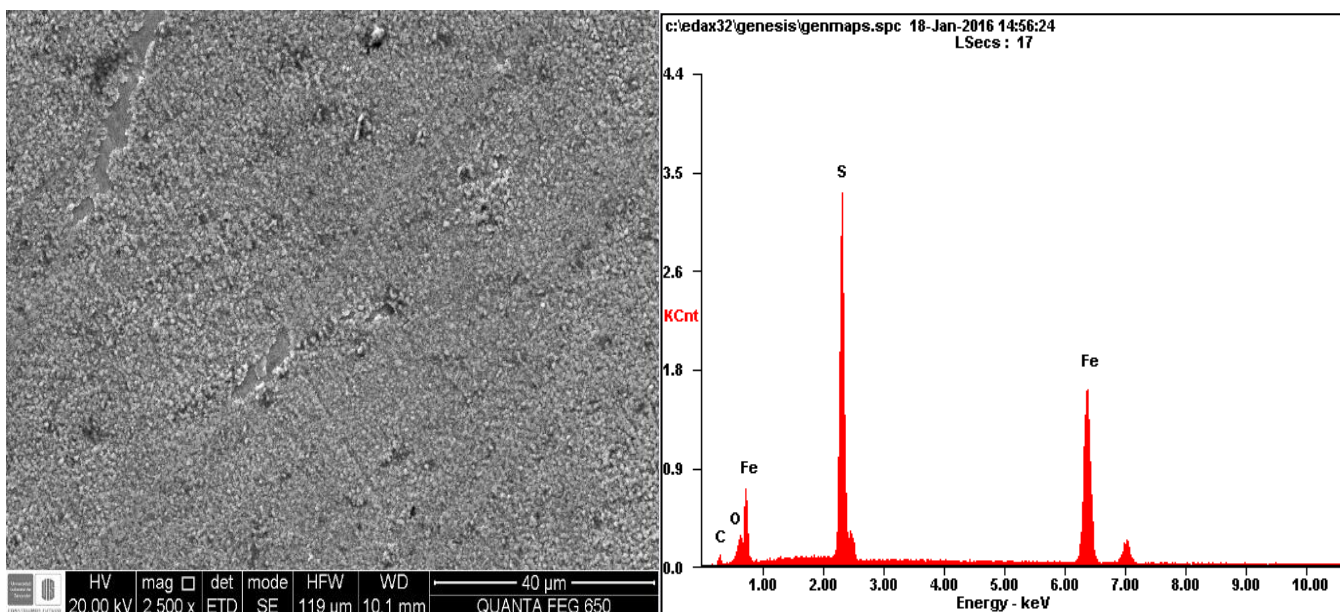
Figura 7. SEM-EDS de las capas de productos de corrosión en el acero expuesto a un crudo simulado con DMDS, a 96 horas y 300°C.



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

La figura 8 presenta los resultados de la técnica de microscopía electrónica de barrido SEM-EDS para el acero API P110 expuesto a un crudo pesado con tiempos de exposición de 480 horas a temperatura de 300°C.

Figura 8. SEM-EDS de las capas de productos de corrosión después de la exposición al crudo pesado a una temperatura de 300°C y 480 horas.



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

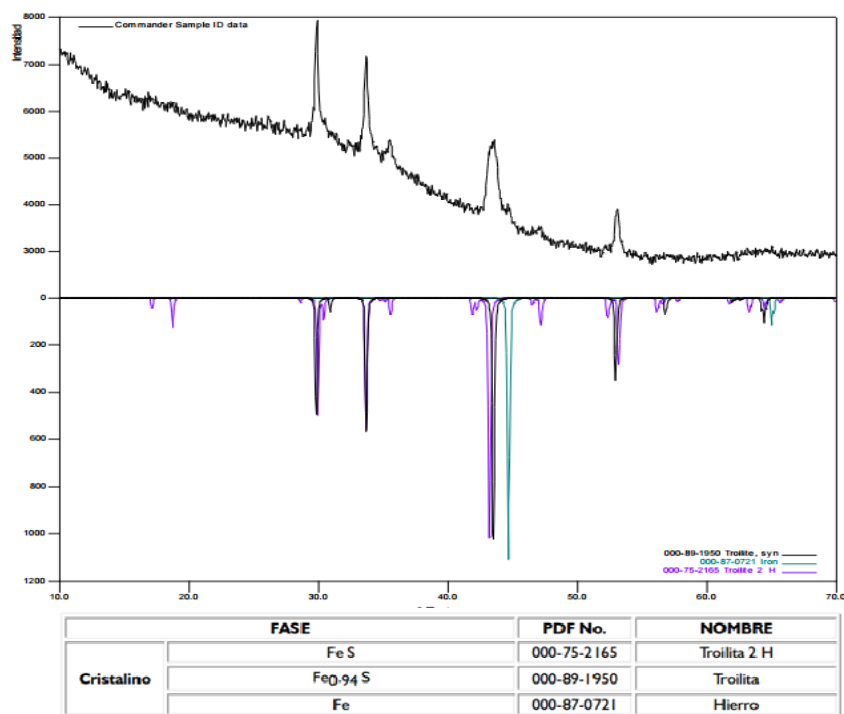
En la figura 8 encontramos la formación de una capa homogénea en la superficie del material con un tiempo de 480 horas, a consecuencia de esto la velocidad de corrosión del material expuesto a un crudo pesado disminuye debido a la protección física que ofrece la capa de sulfuro de hierro en su superficie, como se evidencia en la figura 4.

Como se observó en la figura 8, la estabilidad de las capas puede ser atribuida a que los diferentes contaminantes en el crudo pesado tienen una influencia en la formación de la capa sobre la superficie del material, dándole a esta mayor adherencia, a diferencia del material expuesto a un compuesto azufrado, donde no se formaron capas homogéneas, como se observa en la figura 7.

Difracción de rayos-X (DRX):

Los resultados de difracción de rayos X, presentados en la figura 9 muestran las fases presentes sobre el acero API P110, luego de ser expuesto a una temperatura de 300°C y 81 horas en un ambiente de Dimetil Disulfuro, para la formación de productos de corrosión. En el anexo G se encuentra el DRX para el material expuesto a un crudo pesado con un tiempo de 480 horas y 300°C.

Figura 9. DRX de los productos de corrosión formados a una temperatura de 300°C y 81 horas en Dimetil Disulfuro.



Fuente: Laboratorio Microscopía, Universidad Industrial de Santander, Parque Tecnológico Guatiguará.

La formación de Troilita y Troilita 2H es atribuido al fenómeno de corrosión por sulfidación, pero la formación de estas no garantizó una protección al material expuesto a un compuesto azufrado, siendo 81 horas uno de los puntos en los cuales la velocidad de corrosión tiende a estabilizarse y se hace en este punto con el fin de identificar qué tipo de sulfuro de hierro está favoreciendo a la estabilización de la velocidad de corrosión en el acero API P110.

5. CONCLUSIONES

- La variable con más influencia en la velocidad de corrosión en el acero API P110 expuesto a un crudo simulado con Dimetil Disulfuro (DMDS), al igual que para el crudo pesado, es el tiempo de exposición.
- Mediante gravimetría se estableció que el acero API P110 expuesto a un crudo simulado con Dimetil Disulfuro (DMDS) aumenta su velocidad de corrosión con una estabilización de su comportamiento a tiempos mayores de 66 horas y 300 °C. El acero API P110 expuesto a un crudo pesado disminuyó su velocidad de corrosión a tiempos de exposición mayores de 120h y 300 °C.
- Los productos de corrosión formados en la superficie del acero API P110 a condiciones de 300°C, 96 y 81 horas respectivamente, expuesto a un crudo simulado compuesto por Dimetil Disulfuro (DMDS), fueron capas no uniformes conformadas por troilita y troilita 2H, mientras que el acero expuesto a crudo pesado con tiempo de exposición de 480 horas y una temperatura de 300°C, formó una capa homogénea de sulfuro de hierro que le brindó protección al material y de esta manera disminuyó su velocidad de corrosión.

6. RECOMENDACIONES

- Realizar pruebas gravimétricas al acero API P110 expuesto a un crudo simulado con diferentes moléculas de azufre, y determinar el comportamiento de la velocidad de corrosión por sulfidación en el material.
- Incluir la velocidad de agitación como variable del proceso dentro del sistema, y así determinar el comportamiento de los productos de corrosión formados por sulfidación en el acero API P110.

REFERENCIAS

1. Chagüendo, F. E. (26 de octubre de 2014). Economía colombiana, en jaque por la caída del precio del petróleo. *El País*, págs. 6-10
2. Campetrol, C. C. (13 de septiembre de 2016). *Campetrol*. Obtenido de <http://campetrol.org/el-55-del-petroleo-que-se-produce-en-colombia-es-crudo-pesado/>
3. HERNÁNDEZ Marian, GÓMEZ Elías. Reducción de la corrosividad de un crudo pesado colombiano de alta acidez mediante la esterificación de los ácidos nafténicos. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2010, p. 16-23.
4. JACOBSON Gretchen. Corrosion - A natural but controllable process. Corrosión 101, NACE International. [En línea]. Disponible en: <https://www.nace.org/Corrosion-101/> [Fecha de consulta: 13/01/2016].
5. PEÑA Dario, GONZÁLEZ R., QUIROGA H., SERNA A.. EVALUACIÓN DEL EFECTO CORROSIVO DE LOS CRUDOS PESADOS SOBRE EL ACERO 5Cr-1/2Mo UTILIZADO EN LAS UNIDADES DE DESTILACIÓN. Revista ION, 2010: 99-110.
6. GARY James, HANDWERK Glenn, KAISER Mark. Petroleum Refining Technology and Economics, Fifth Edition, CRC Press; 2007.
7. OREJUELA Paola. CARATERIZACION DE LA GRAVEDAD API EN EL CAMPO LISAMA (CUENCA VALLE MEDIO MAGDALENA) A PARTIR DE LA PIROLISIS RCOK-EVAL VI. Trabajo de grado para optar al título de Geóloga. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga 2010. PP. 37-38.
8. SERNA Aníbal. Oxidación, carburación y sulfidación de aleaciones ferríticas Fe-9Cr-1Mo modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550 y 750°C. Tesis de Doctorado. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, octubre 2003. 285p.

9. LIZCANO Lucia, CASTRILLON Xiomara. Determinación de la velocidad de Corrosión de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla acida salmuera /H₂S/CO₂ en un sistema a escala piloto, usando técnicas electroquímicas. Tesis (Ingeniería Química). Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas. 2004. Páginas 28-29.
10. SANABRIA Javier. Evaluación mediante técnica gravimétrica y electroquímicas, del efecto del azufre de un ambiente que simula el procesamiento de un crudo pesado, en la velocidad de corrosión del hacer ASTM A335-P9. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2014, Paginas 21-33.
11. SULEIMAN, Mabruk. Sulphur species corrosivity in refinery feed stock. En: International Scientific Conference Corrosion. 2015, p. 213-216.
12. BAI Pengpeng, ZHENG Shuqi, ZHAO Hui, DING Yu, WU Jian, CHEN Cahngfeng. Investigations of the diverse corrosion products on steel in a hydrogen sulfide environment. China University of Petroleum, Beijing 102249, CHINE. 2014, vol. 87, pp. 397-406.
13. NASIRPOURI Farzad, MOSTAFEI Amir, FATHYUNES Leila, JAFARI Robabeh. Assessment of localized corrosion in carbon steel tube-grade AISI 1045 used in output oil–gas separator vessel of desalination unit in oil refinery industry. Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz 51335-1996, Iran. ELSEVIER, Engineering Failure Analysis, 2014. Páginas 75-89.
14. TORRES Jhon. EVALUCIÓN DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE FONDO DE POZO EN EL DETERIORO DE UN ACERO API P110, EN AMBIENTES SIMULADOS DEL PROCESO DE COMBUSITON IN SITU, POR MEDIO DE TÉCNICAS DE GRAVIMETRIA Y ELECTROQUIMICAS. Trabajo para optar al título de magister en Ingeniería de materiales. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas, 2015.

- 15.** HAZELTON Mike, STEPHENSON Tyler, LEPORE Justin, SUBRAMANI Velu, MITLIN David. Sulfide promoted chronic fouling in a refinery: A broad phenomenon spanning a range of heat transfer surfaces and oil types. Elsevier 2015. Fuel N°160 paginas 479-489.
- 16.** ABELLO, Viviana y DÍAZ, Ingrid. Influencia de la temperatura y el tiempo en la formación de productos de corrosión sobre el acero AISI/SAE 1020 expuesto al procesamiento de crudos. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2015. 57p.

BIBLIOGRAFÍA

ABELLO, Viviana y DÍAZ, Ingrid. Influencia de la temperatura y el tiempo en la formación de productos de corrosión sobre el acero AISI/SAE 1020 expuesto al procesamiento de crudos. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2015. 57p.

BAI Pengpeng, ZHENG Shuqi, ZHAO Hui, DING Yu, WU Jian, CHEN Cahngfeng. Investigations of the diverse corrosion products on steel in a hydrogen sulfide environment. China University of Petroleum, Beijing 102249, CHINE. 2014, vol. 87, pp. 397-406.

Campetrol, C. C. (13 de septiembre de 2016). *Campetrol*. Obtenido de <http://campetrol.org/el-55-del-petroleo-que-se-produce-en-colombia-es-crudo-pesado/>.

Chagüendo, F. E. (26 de octubre de 2014). Economía colombiana, en jaque por la caída del precio del petróleo. *El País*, págs. 6-10.

GARY James, HANDWERK Glenn, KAISER Mark. Petroleum Refining Technology and Economics, Fifth Edition, CRC Press; 2007.

HAZELTON Mike, STEPHENSON Tyler, LEPORE Justin, SUBRAMANI Velu, MITLIN David. Sulfide promoted chronic fouling in a refinery: A broad phenomenon spanning a range of heat transfer surfaces and oil types. Elsevier 2015. Fuel N°160 paginas 479-489.

HERNÁNDEZ Marian, GÓMEZ Elías. Reducción de la corrosividad de un crudo pesado colombiano de alta acidez mediante la esterificación de los ácidos nafténicos. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2010, p. 16-23.

JACOBSON Gretchen. Corrosion - A natural but controllable process. Corrosión 101, NACE International. [En línea]. Disponible en: <https://www.nace.org/Corrosion-101/> [Fecha de consulta: 13/01/2016].

LIZCANO Lucia, CASTRILLON Xiomara. Determinación de la velocidad de Corrosión de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla acida salmuera /H₂S/CO₂ en un sistema a escala piloto, usando técnicas electroquímicas. Tesis (Ingeniería Química). Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas. 2004. Páginas 28-29.

NASIRPOURI Farzad, MOSTAFEI Amir, FATHYUNES Leila, JAFARI Robabeh. Assessment of localized corrosion in carbon steel tube-grade AISI 1045 used in output oil-gas separator vessel of desalination unit in oil refinery industry. Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz 51335-1996, Iran. ELSEVIER, Engineering Failure Analysis, 2014. Páginas 75-89.

OREJUELA Paola. CARATERIZACION DE LA GRAVEDAD API EN EL CAMPO LISAMA (CUENCA VALLE MEDIO MAGDALENA) A PARTIR DE LA PIROLISIS RCOK-EVAL VI. Trabajo de grado para optar al título de Geóloga. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga 2010. PP. 37-38.

PEÑA Dario, GONZÁLEZ R., QUIROGA H., SERNA A.. EVALUACIÓN DEL EFECTO CORROSIVO DE LOS CRUDOS PESADOS SOBRE EL ACERO 5Cr-

1/2Mo UTILIZADO EN LAS UNIDADES DE DESTILACIÓN. Revista ION, 2010: 99-110.

SANABRIA Javier. Evaluación mediante técnica gravimétrica y electroquímicas, del efecto del azufre de un ambiente que simula el procesamiento de un crudo pesado, en la velocidad de corrosión del hacer ASTM A335-P9. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2014, Paginas 21-33.

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

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

TORRES Jhon. EVALUCIÓN DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE FONDO DE POZO EN EL DETERIORO DE UN ACERO API P110, EN AMBIENTES SIMULADOS DEL PROCESO DE COMBUSITON IN SITU, POR MEDIO DE TÉCNICAS DE GRAVIMETRIA Y ELECTROQUIMICAS. Trabajo para optar al título de magister en Ingeniería de materiales. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías físicoquímicas, 2015.

ANEXOS

ANEXO A. Diseño experimental para pruebas realizadas.

Tabla A1. Diseño experimental para pruebas realizadas con crudo simulado.

PRUEBAS [N°]	MATERIAL	Azufre [%p/p]	VARIABLES	
			Temperatura [°C]	Tiempo [h]
1	Acero API P110	2,5	200	36
2			250	
3			300	
4			200	51
5			250	
6			300	
7			200	66
8			250	
9			300	
10			200	81
11			250	
12			300	
13			200	96
14			250	
15			300	

Tabla A2. Diseño experimental para pruebas realizadas con crudo pesado.

PRUEBAS [N°]	MATERIAL	Azufre [%p/p]	VARIABLES	
			Temperatura [°C]	Tiempo [h]
1	Acero API P110	2,5	200	120
2			250	
3			300	
4			200	240
5			250	
6			300	
7			200	360
8			250	
9			300	
10			200	480
11			250	
12			300	

ANEXO B. Caracterización del acero AP1I P110.

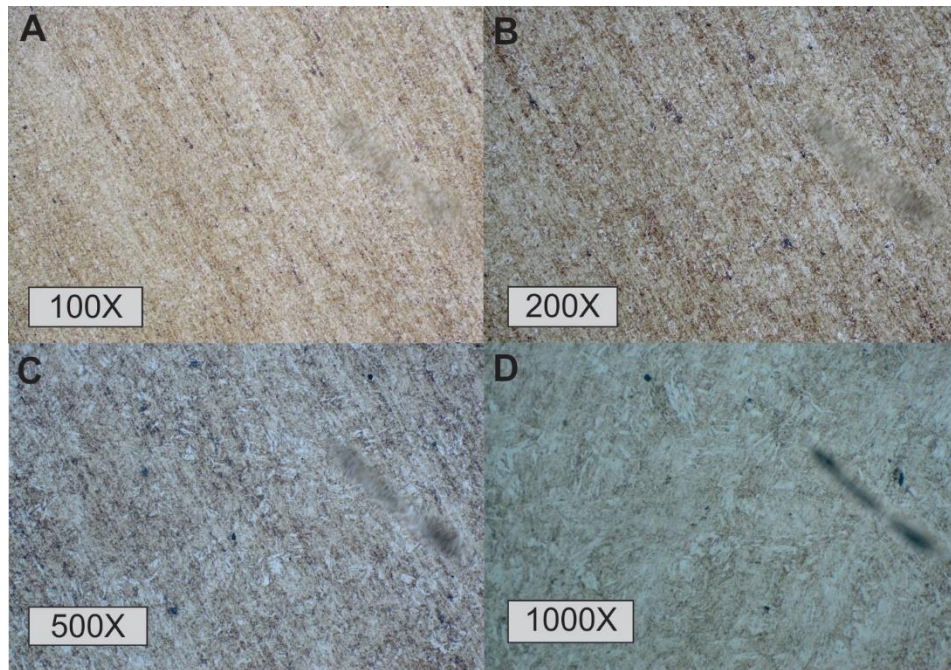
Tabla B. Caracterización del acero AP1I P110.

Componentes	Acero API P110	Composición química nominal.
% C	0,209	0,26-0,35
%S	0,0027	≤ 0,01
% Si	0,353	0,17-0,37
% Mn	1,405	0,4-0,7
% P	0,01	≤ 0,02
% Cr	0,105	0,8-1,10
% Ni	0,074	≤ 0,2
% Cu	0,227	≤ 0,2
%Mo	0,037	0,15-0,25
%V	0,005	≤ 0,08
%Al	0	≤ 0,02
%Nb	0,004	

Fuente: Behavior of corrosion of steels grade API J-55, P-110 and N-80 in Saline environment with flow CO₂.

ANÁLISIS METALOGÁFICO.

Figura B. Micrografía del acero AP1 P110. A) Micrografía tomada a 100X. B) Micrografía tomada a 200X. C) Micrografía tomada a 500X. D) Micrografía tomada a 1000X.



Fuente: Laboratorio escuela de ingeniería metalúrgica.

Mediante este análisis se obtuvo la microestructura presente en el acero, aplicando la norma ASTM E3-11. La microestructura obtenida para el acero API P110 se muestra en la figura B1 (A, B, C Y D), esta técnica se realizó mediante un ataque químico, con NITAL al 2%, según la norma ASTM E407, usando un microscopio óptico OLYMPUS GX71. En la figura B1A es posible observar una estructura de agujas martensíticas, de igual manera se evidenció que el material fue expuesto a tratamientos térmicos, lo que permite al acero tener ciertas propiedades mecánicas para su uso en líneas de transferencia, por tal motivo no se pudo determinar el límite de grano, como se relaciona en las figuras B1B, B1C y B3D.

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

Se calculó la velocidad de corrosión según la norma NACE/ASTM G31-72, mediante la siguiente ecuación:

$$Velocidad\ de\ Corrosión\ (Vc) = \frac{K * W}{A * t * d}$$

Dónde:

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

W: Pérdida de peso

A: Área del cupón [cm²]

t: Tiempo de exposición [h]

d: Densidad [g/cm³]

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

UNIDADES DE VELOCIDAD DE CORROSIÓN		CONSTANTE (K)
Milipulgadas por año	[mpy]	3,45 × 10 ⁶
Pulgadas por año	[ipy]	3,45 × 10 ³
Pulgadas por mes	[ipm]	2,87 × 10 ²
Milímetros por año	[mm/y]	8,76 × 10 ⁴
Micrómetros por año	[µm/y]	8,76 × 10 ⁷
Picómetros por segundo	[pm/s]	2,78 × 10 ⁶
Gramos sobre metro cuadrado por hora	[g/m ² *h]	1,00 × 10 ⁴ × D ^A
Miligramos por decímetro cuadrado por día	[mdd]	2,40 × 10 ⁶ × D ^A
Microgramos sobre metro cuadrado por segundo	[g/m ² *s]	2,78 × 10 ⁶ × D ^A

ANEXO D. Cálculos de las velocidades de corrosión del acero API P110.

Tabla D1. Velocidades de corrosión del acero API P110 en crudo simulado.

Constante K [mpy]	Área del cupón [cm ²]	Densidad Acero API P110 [g/cm ³]	Tiempo [h]	Temperatura [°C]	Diferencia de peso [g]	Velocidad de corrosión [mpy]
3,45E+06	20,261	11,5563	36	200	0,0091	3,7246
				250	0,0102	4,1748
				300	0,0113	4,6250
			51	200	0,0236	6,8183
				250	0,0336	9,7074
				300	0,0497	14,3589
			66	200	0,0614	13,7076
				250	0,0712	15,8954
				300	0,0877	19,5790
			81	200	0,0952	17,3176
				250	0,1002	18,2271
				300	0,1162	21,1377
96	200	0,1152	17,6814			
	250	0,1211	18,5870			
	300	0,1382	21,2116			

Tabla D2. Velocidades de corrosión del acero API P110 en crudo pesado.

Constante K [mpy]	Área del cupón [cm ²]	Densidad Acero API P110 [g/cm ³]	Tiempo [h]	Temperatura [°C]	Diferencia de peso [g]	Velocidad de corrosión [mpy]
3,45E+06	20,261	11,5563	120	200	0,1532	18,8110617
				250	0,1752	21,5123891
				300	0,1903	23,366482
			240	200	0,2052	12,5980087
				250	0,2342	14,378429
				300	0,2736	16,7973449
			360	200	0,2452	10,0358406
				250	0,2763	11,3087388
				300	0,3441	14,0837387
			480	200	0,2821	8,65959612
				250	0,3136	9,62654854
				300	0,4081	12,528429

ANEXO E. Análisis de varianza ANOVA para el acero API P110 expuesto a un crudo simulado.

La significancia estadística de cada efecto se puede probar mediante el análisis de varianza ANOVA, se realiza comparando su cuadrado medio contra el error experimental estimado. La tabla xx muestra el efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental por medio del análisis de variable (ANOVA).

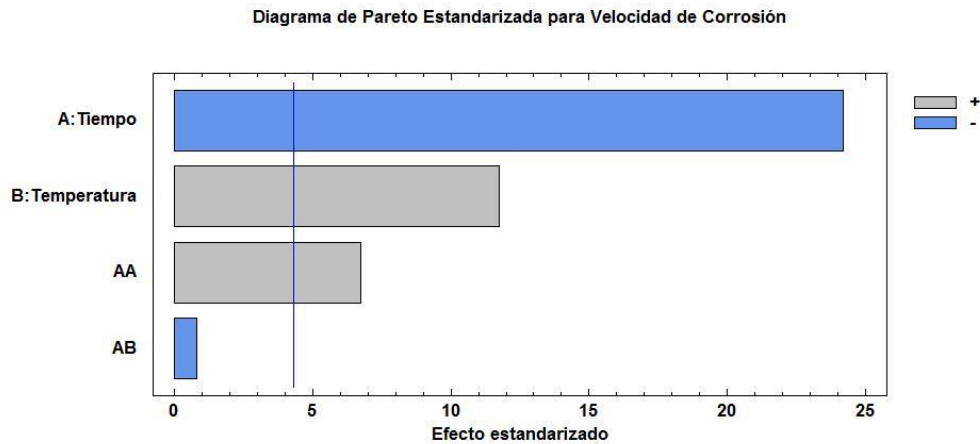
Tabla E. Análisis de varianza (ANOVA) para la velocidad de corrosión por sulfidación.

Fuente	Suma de Cuadrados	GL	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: Tiempo	336,835	1	336,835	283,05	0,0001
B: Temperatura	17,6888	1	17,6888	14,86	0,0182
AA	51,4628	1	51,4628	43,25	0,0028
AB	1,72883	1	1,72883	1,45	0,2945
BB	0,747758	1	0,747758	0,63	0,4723
Error total	4,75999	4	1,19		
Total (Corr.)	412,588	9			

En el caso de la tabla E se tienen tres efectos con un valor-P menor que 0.05, lo que indica que son elocuentemente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95%, comprobando lo que se muestra en el diagrama de Pareto, figura 6.

ANEXO F. Análisis estadístico de las variables del diseño con crudo pesado.

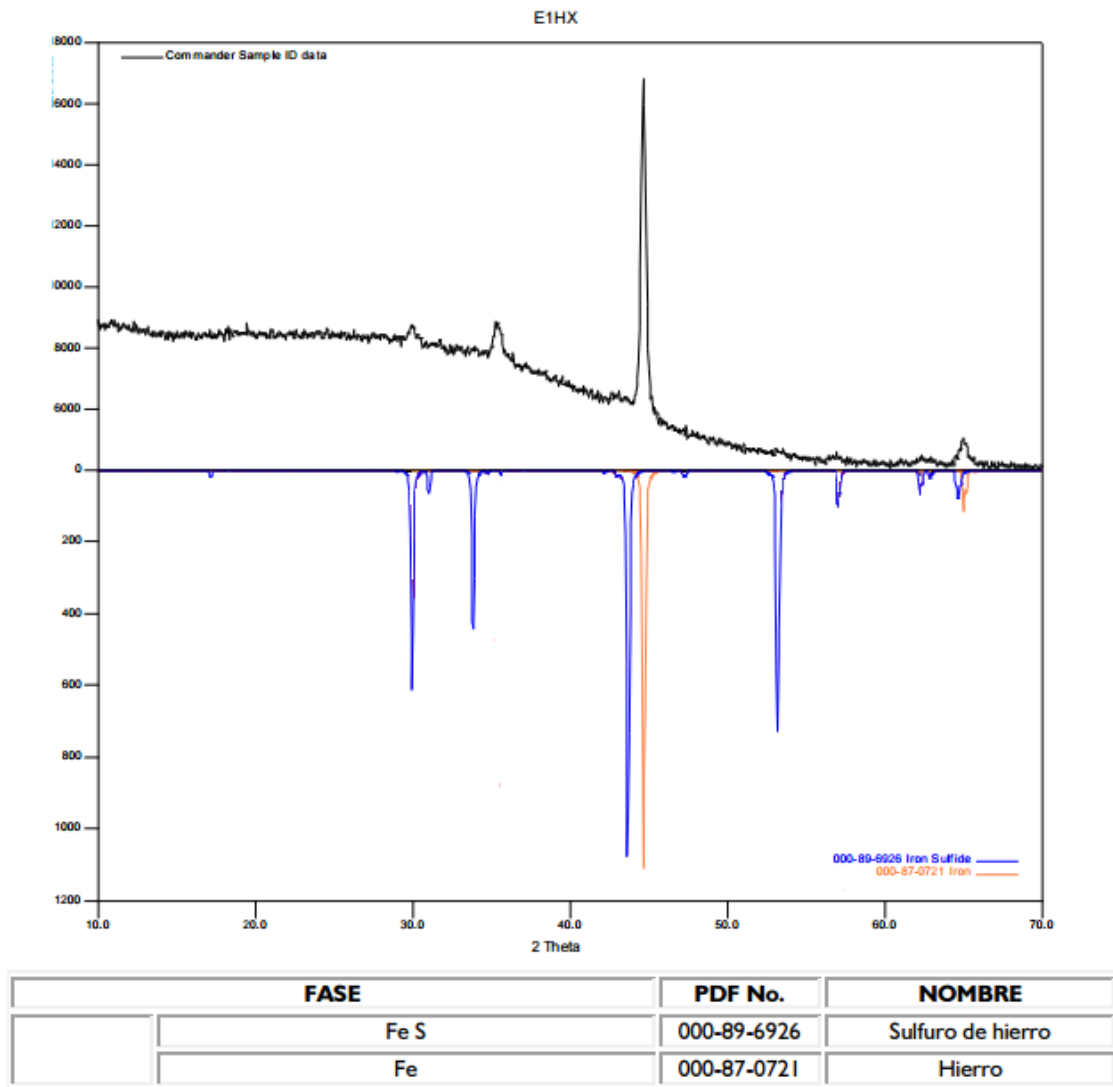
Figura F. Diagrama de Pareto de las variables de operación con crudo pesado.



El diagrama de Pareto mostrado en la figura F1, detalla los efectos más influyentes sobre la velocidad de corrosión por sulfidación en el acero API P110 expuesto a un crudo pesado. Estos efectos son los que sobrepasan la línea azul vertical mostrada en el diagrama, en este caso, igual que para el ambiente con crudo simulado, la variable con mayor influencia es el tiempo de exposición del material.

ANEXO G. DRX de los productos de corrosión formados a una temperatura de 300°C y 480 horas en un crudo pesado.

Figura G. DRX de los productos de corrosión formados a una temperatura de 300°C y 480 horas en un crudo pesado.



Fuente: Laboratorio Microscopía, Universidad Industrial de Santander, Parque Tecnológico Guatiguará.

La formación de sulfuros de hierro es la garante en la homogeneidad de la capa protectora presente en la superficie del acero expuesto a un crudo pesado y la cual actúa como una barrera física, para favorecer la vida útil del material. Se muestra el DRX del acero con el mayor tiempo de exposición para demostrar que la capa de sulfuro de hierro se mantiene en tiempos largos.