

**INFLUENCIA DEL TIEMPO Y LA TEMPERATURA EN LA VELOCIDAD DE  
CORROSIÓN DEL ACERO AISI 316 EN FASE GASEOSA EN EL  
PROCESAMIENTO DE UN CRUDO PESADO**

**NELSON ALBERTO VARGAS GIL  
ANDRES GILBERTO YAYA GAVILAN**

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

**2015**

**INFLUENCIA DEL TIEMPO Y LA TEMPERATURA EN LA VELOCIDAD DE  
CORROSIÓN DEL ACERO AISI 316 EN FASE GASEOSA EN EL  
PROCESAMIENTO DE UN CRUDO PESADO**

**NELSON ALBERTO VARGAS GIL  
ANDRES GILBERTO YAYA GAVILAN**

**Trabajo de grado para optar al título de ingeniero químico**

**Directores**

**Ph.D. en Ingeniería Industrial.**

**Dionisio Laverde Cataño**

**M.sc. en Ingeniería Química.**

**Javier Alberto Sanabria Cala**

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

**2015**

## DEDICATORIA

*A Dios, por la fortaleza que me ha dado durante todo este camino.*

*A mis padres **Gilberto Yaya y Ana Gavilán** que con su apoyo incondicional, no permitieron que me desviara del camino. Su determinación, esfuerzo y amor brindado, han hecho de mí una gran persona. Los amo.*

*A mi hermano **John Alexander Yaya Gavilán** que con su gran esfuerzo, apoyo y dedicación hacen de él una persona íntegra y un gran profesional, doy gracias a Dios porque siempre estuviste a mi lado, eres un ejemplo a seguir.*

*A mi hermana **Jenny Rocío Yaya Gavilán**, que a pesar de las adversidades siempre saliste adelante, porque nos has dado dos grandes alegrías que son la fuente de nuestro hogar, porque siempre serás mi hermanita querida.*

*A mis sobrinos **Sebastián y Andrés**, que dan felicidad a nuestro hogar, porque siempre con una sonrisa me llenan el alma y me dan pie para seguir.*

*A mi compañero **Nelson Vargas**, que con su paciencia, apoyo y conocimiento nunca me dejo atrás y sé que siempre contare con él como compañero y amigo.*

*A él ingeniero **Javier Sanabria**, que nos brindó su conocimiento y apoyo.*

*A **Orlando Pulido**, por su carácter y su esfuerzo, eres una gran persona.*

*A **Marcela Cañón**, por el temple y el apoyo incondicional.*

*A **Lina Castillo**, te quiero.*

**Andrés Gilberto Yaya Gavilán**

## **DEDICATORIA**

*El esfuerzo, empeño y dedicación puestos en este trabajo lo dedico.*

### **A MI MADRE.**

*Por su amor y apoyo incondicional y en todo momento, sus consejos, sus valores, por la motivación constante que me ha permitido alcanzar grandes metas y ser la persona que hoy soy.*

### **A MI PADRE.**

*Por su ejemplo de perseverancia, respeto, rectitud, constancia y lealtad que lo caracterizan y que me ha infundado siempre, por el valor que me ha dado para salir adelante pero sobre todo por su amor que me da fuerzas para continuar.*

*A los dos quienes con mucho esfuerzo me han dado los medios necesarios para mi formación académica que tengo hasta hoy en día.*

### **A MIS HERMANOS**

*Quienes con su compañía y afecto me han dado fortaleza para seguir adelante en los momentos de dificultad, en medio de risas, juegos y abrazos, me han mostrado su cariño y me han dado un bonito hogar.*

*A los cuatro los amo, son mi orgullo y mi ejemplo de familia feliz*

*A mis demás familiares que siempre me brindaron su apoyo y buenos consejos.*

### **A TODAS Y CADA UNA DE LAS PERSONAS**

*Que de alguna u otra manera, contribuyeron con sus consejos y compañía a que lograra esta meta que me propuse en la vida, que me ha permitido crecer intelectualmente como persona y como ser humano.*

**Nelson Alberto Vargas Gil**

## AGRADECIMIENTOS

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

**Dr. Dionisio Laverde Cataño.** Por darnos la oportunidad de trabajar en uno de sus proyectos.

**Dr. Darío Yesid Peña.** Por permitirnos hacer arte del grupo de investigación en corrosión.

**M.sc. Javier Alberto Sanabria,** por el tiempo dedicado, los consejos y la paciencia en la guía.

**M.sc. Carlos Mejía** por los consejos que nos brindó.

**Al profesor Custodio Vásquez,** por la guía en el proyecto.

**Al Grupo de Investigación de Corrosión,** Por la atención y la colaboración durante el desarrollo.

**A los diferentes laboratorios del Parque Tecnológico Guatiguará** por la colaboración en el desarrollo en las diferentes pruebas realizadas.

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCION.....	15
1. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA.....	21
1.1 MATERIALES.....	22
1.2 DISEÑO EXPERIMENTAL.....	22
1.3 EQUIPOS.....	24
1.4 DESCRIPCIÓN DEL MONTAJE EXPERIMENTAL.....	25
1.5 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN.....	26
1.6 ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	26
1.7 ELABORACIÓN DEL INFORME FINAL.....	26
2. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	27
2.1 CARACTERIZACIÓN DE CRUDO.....	27
2.2 CARACTERIZACIÓN DEL ACERO.....	27
2.2.1 ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ÓPTICA.....	27
2.2.2 ANÁLISIS METALOGRAFICO.....	28
2.3 VELOCIDAD DE CORROSIÓN DEL ACERO AISI 316.....	29
2.4 ANALISIS ESTADISITICO DE LAS VARIABLES DEL PROCESO.....	31
2.5 ENERGÍA DE ACTIVACIÓN.....	34
2.6 RESULTADOS OBTENIDOS DE LAS TECNICAS DE CARACTERIZACION.....	35
2.6.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO SEM-EDS.....	35
2.6.2 <i>RESULTADOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS</i> .....	38
3. CONCLUSIONES.....	39
4. RECOMENDACIONES.....	40
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	41
BIBLIOGRAFÍA.....	42
ANEXOS.....	46

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Variables.....	23
Tabla 2. Pruebas preliminares.....	23
Tabla 3. Diseño experimental.....	24
Tabla 4. Composición del crudo pesado.....	27
Tabla 5. Caracterización del acero AISI 316.....	28
Tabla 6. Resultados de pérdida de masa aplicando la técnica gravimétrica.....	30
Tabla 7. Análisis de varianza para la velocidad de corrosión (mpy) del acero AISI 316 (ANOVA).....	32
Tabla 8. Coeficientes de regresión para la velocidad de corrosión de acero AISI 316.....	33
Tabla 9. Energía de activación para 36h A) mpy Vs temperatura y B) Ln (mpy) Vs 1/Temperatura.....	34

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Descripción global de las etapas realizadas durante el trabajo.....	21
Figura 2. Dimensiones del cupón gravimétrico acero AISI316.....	22
Figura 3. Montaje experimental.....	24
Figura 4. Micrografía del acero AISI 316.....	29
Figura 5. Resultados de ensayos gravimetricos de 250 a 320 °C.....	30
Figura 6. Diagrama de Pareto de las variables operacionales.....	31
Figura 7. Diagrama de los efectos principales.....	33
Figura 8. Energía de activación.....	34
Figura 9A. Microanálisis SEM de la superficie del cupón a 60 horas de exposición.....	36
<i>Figura 9B.</i> SEM-EDS de la superficie del cupón a 60 horas de exposición y 320°C.....	37
<i>Figura 10.</i> DRX de la superficie del cupón AISI 316 a 60 horas de exposición y 320°C. ....	38

## LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A: ecuación empleada para los cálculos de la velocidad de corrosión y tabla de Valores de k para las diferentes unidades de velocidad de corrosión.....	46
ANEXO B: Cálculo de la velocidad de corrosión del acero AISI 316.....	47
ANEXO C: velocidad de corrosión según el criterio NACE RP775.....	49
ANEXO D: mecanismo de control de acuerdo a la energía de activación.....	49
ANEXO E: Cálculos de la energía de activación.....	50
ANEXO F: Caracterización de los productos de corrosión a una temperatura de 320°C por medio de SEM-EDS a diferentes tiempos de exposición.....	51

## RESUMEN

**TITULO:** INFLUENCIA DEL TIEMPO Y LA TEMPERATURA EN LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN DEL ACERO AISI 316 EN FASE GASEOSA EN EL PROCESAMIENTO DE UN CRUDO PESADO.\*

**AUTORES:** NELSON ALBERTO VARGAS GIL

ANDRES GILBERTO YAYA GAVILAN\*\*

**PALABRAS CLAVES:** corrosión, sulfidación, petróleo, temperatura

**DESCRIPCIÓN:** los problemas de corrosión son frecuentes en la industria del petróleo. Uno de los principales es la corrosión por sulfidación, que se genera por el contenido de compuestos de sulfuro en el crudo que por las altas temperaturas de tratamiento son reaccionantes con los aceros y sus aleaciones. Las líneas de transferencia han presentado evidencia de corrosión por sulfidación en fase gaseosa, esto se debe a que estas líneas llevan un 60% fluido, generando gases que son la fuente del ataque corrosivo en la estructura del material. La corrosión por sulfidación generalmente se presenta a temperaturas superiores a los 220°C. Para el desarrollo del presente proyecto se usó un reactor tipo batch, con el fin de realizar el estudio de la velocidad de corrosión sobre la superficie metálica del acero AISI 316, teniendo un volumen constante y variando el tiempo de exposición del material en el crudo y la temperatura. Mediante ensayos gravimétricos se calculó la velocidad de corrosión y se caracterizó la morfología en la superficie del acero con la difracción de rayos X, SEM-EDS. Los resultados obtenidos mostraron la generación de una capa de FeS que inhibe la corrosión por ácidos y proporciona una protección al material a unas condiciones establecidas. La interacción entre la temperatura y el tiempo de exposición muestra que son las variables más influyentes en los ataques corrosivos y en especial en la corrosión por sulfidación.

## ABSTRACT

**TITLE:** INFLUENCE OF TIME AND TEMPERATURE ON THE SPEED OF CORROSION OF STEEL AISI 316 GAS PHASE IN PROCESSING HEAVY CRUDE \*.

**AUTHORS:** NELSON ALBERTO VARAGAS GIL

ANDRES GILBERTO YAYA GAVILAN\*\*

**KEYWORDS:** corrosion, sulfidation, oil, temperature

**DESCRIPTION:** corrosion problems are common in the petroleum industry, is a major sulfidation corrosion, which is generated by the content of sulfur compounds in the crude oil by high temperature treatment are reactants with the steels and alloys. Transfer lines have presented evidence of corrosion sulfidation gas phase, this is because these lines carry a 60% fluid, generating gases that are the source of corrosive attack on the material structure, corrosion sulfidation usually occurs at temperatures above 220 ° C. For the development of this project, a batch type reactor was used to carry out the study of the rate of corrosion on the metal surface of steel AISI 316, having a constant volume and varying the exposure time of the raw material and temperature. By gravimetric testing corrosion rate was calculated and morphology was characterized on the surface of steel with the XRD, SEM-EDS. The results showed the generation of a FeS layer that inhibits corrosion by acids and provides a protective material to established conditions. The interaction between the temperature and time of exposure shows that variables are the most influential in corrosive attack and especially sulfidation corrosion.

---

Degree Project

Faculty Of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering

Director: Laverde Cataño Dionisio; Sanabria Cala Javier.

## INTRODUCCIÓN

El aumento en el consumo de productos derivados del petróleo es el principal factor por el cual las reservas de crudo liviano sean escasas para esta época, esto sumado a los altos costos en la producción de energías ha incentivado a las compañías petroleras a la explotación de yacimientos de crudos pesados o también llamados crudos de oportunidad. Estos representan una opción atractiva y favorable para cubrir la demanda de los combustibles y demás derivados del petróleo. Según el comunicado del ministerio de Minas y Energía la producción promedio de crudo en el mes de diciembre de 2014 fue de 1.007.400 barriles por día (BPD) [1].

Se consideran crudos extrapesados aquellos cuya densidad oscila en el rango 0,0 - 9,9° API y los pesados en el rango 10 - 22,3 °API con una viscosidad entre 1200 y 95000 cp. El alto contenido en azufre, parafinas, asfáltenos, metales, resinas y otros compuestos [3], hace que el proceso de refinación requiera tratamientos especiales para obtener productos de calidad y tener los resultados deseados para su comercialización. La densidad del petróleo es importante para evaluar el valor del recurso, estimar el rendimiento y los costos de refinación. La propiedad del crudo que más afecta su productibilidad y recuperación, es su viscosidad, cuanto más viscoso, más difícil resulta su procesamiento [4].

El proceso de la refinación es el paso siguiente a la extracción, necesario para aumentar la calidad y el precio de los derivados de petróleo. Sin embargo, a causa de su composición química, el procesamiento del mismo trae consigo grandes problemas de corrosión al material en el que están construidas las líneas de transferencia entre los hornos de calentamiento y las unidades de destilación atmosférica, ésta puede darse por sales, azufre y por ácidos nafténicos, lo que se traduce en pérdidas millonarias para la industria petrolera. El azufre, está presente en el crudo de oportunidad como una impureza con un contenido entre 1

y 3%. Su presencia a altas temperaturas (230–455°C) lo posiciona como el principal agente corrosivo en los aceros al carbón y aceros con baja aleación [5]. Según lo anterior, esta investigación estudió la influencia de la temperatura y el tiempo de exposición en la velocidad de corrosión del acero AISI 316, caracterizando los productos de corrosión que se generaron en la fase gaseosa del procesamiento de un crudo de oportunidad, este estudio se desarrolló en un autoclave que simula el ambiente del procesamiento de crudos pesados en la industria. Finalmente mediante ensayos gravimétricos se determinó la velocidad de corrosión del material expuesto y se caracterizó la morfología en la superficie del acero, utilizando difracción de rayos X (DRX), y mediante fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (Energy-dispersive X-ray spectroscopy - EDS) en combinación con microscopía electrónica de barrido (Scanning electron microscopy - SEM), teniendo en cuenta estos resultados la industria podrá predecir el comportamiento del material respecto a la corrosión por sulfidación y así tomar decisiones acertadas en la realización de mantenimientos preventivos para evitar paradas de planta no programadas las cuales conllevan a grandes pérdidas económicas para el sector.

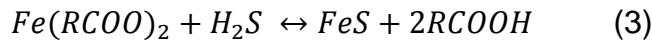
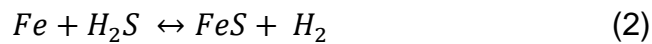
La corrosión se puede definir como el deterioro de una sustancia, por lo general de un metal, o de las propiedades de la misma a causa de una reacción con su ambiente (NACE 1984; sheler et al, 1995). En principio el proceso de corrosión estaba ligado a la teoría electroquímica; sin embargo, en los últimos años se han considerado las actividades moleculares y las interacciones entre iones y electrones [3]. Durante el procesamiento de crudos pesados se puede presentar corrosión por: sales, azufre y por ácidos nafténicos. La reacción de los compuestos de sulfuros con el acero y aleaciones a altas temperaturas, se denomina corrosión sulfídica o sulfidación. La composición del material, la temperatura y la concentración de compuestos de sulfuros son los factores más influyentes para que se presente dicho fenómeno. La sulfidación generalmente ocurre a temperaturas superiores a los 220°C en aleaciones de hierro y su

susceptibilidad a la corrosión se determina por la capacidad de formar capas protectoras de sulfuro de hierro (FeS) en la superficie del acero [6]. Los hidrocarburos están constituidos principalmente por carbono, hidrógeno y azufre, este último se puede presentar como mercaptanos, sulfuros y polisulfuros, que por sí solos no son tan corrosivos como el sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S). Sin embargo, por descomposición térmica estos compuestos se pueden transformar en H<sub>2</sub>S, el cual es el principal responsable de la corrosión por sulfidación [4,5]. La velocidad de corrosión es función del tipo de compuesto, mientras que el grado de formación de H<sub>2</sub>S es función de la temperatura de operación. En el caso del ataque por sulfidación en la superficie interna de los tubos, con tiempos largos de exposición, se incrementa el espesor de los depósitos de FeS sobre el material y por su fragilidad, eventualmente la capa de FeS se desprende y la superficie vuelve a estar expuesta al azufre activo. Este ciclo de crecimiento y desprendimiento se repite periódicamente y contribuye a un mayor ataque y deterioro de la superficie del material. Bajo ciertas condiciones las capas de FeS sobre el material ofrecen una protección moderada como ocurre con las películas de óxidos, pero en general estas películas son más quebradizas y sujetas a la exfoliación comparada con las capas de óxidos [4, 6,7].

La mayor severidad del daño por sulfidación se explica porque las capas formadas tienen mayor número de defectos (no estequiométricos), hay mayor relación de volumen (más exfoliación de la capa), se forman compuestos con menores puntos de fusión (eutécticos de níquel) y se presenta cinética lineal y paralineal (mayor velocidad de corrosión) [6,10].

Existen dos mecanismos que se consideran en la corrosión por sulfidación, el primero se da de la reacción directa de los compuestos de azufre activo, como los mercaptanos, con superficies metálicas para formar sulfuro de hierro [4,13]. El segundo a través de H<sub>2</sub>S que se produce por la descomposición térmica de compuestos de azufre activos [8].

Lo efectos corrosivos combinados de ácido nafténico y compuestos de azufre se resumen según las siguientes reacciones químicas a continuación [9]:



La primera reacción es el ataque de los ácidos nafténicos sobre el hierro, la segunda es la reacción en donde ocurre la corrosión por sulfidación. Una diferencia relevante de estos ataques corrosivos es que los naftenatos de hierro producidos en la corrosión nafténica son altamente solubles en el crudo, mientras que los sulfuros de hierro tienden a formar una capa protectora sobre el material. La última reacción representa el caso en que el H<sub>2</sub>S reacciona con el naftenato de hierro para producción de FeS, el cual se precipita en el crudo [4, 9].

Los ácidos nafténicos son compuestos orgánicos de tipo carboxilo presentes en el crudo, en altas concentraciones se ha convertido en un problema en el procesamiento de crudo pesados debido a su gran corrosividad a altas temperaturas. Los productos de corrosión de la reacción (1) son altamente solubles, por ello la corrosión nafténica, no deja ninguna capa de productos de corrosión sobre la superficie del material, produciendo así un daño acelerado del metal [1]. La distribución de los ácidos nafténicos se representan por el TAN (Total Acid Number), la temperatura a la cual ocurre corrosión por ácidos nafténicos está en el rango de 200 a 400°C [5], la velocidad de corrosión aumenta con la temperatura, alcanza un máximo en valores cercanos a los 340°C y después decae. El descenso en la corrosividad después del máximo se debe a la evaporación de los ácidos nafténicos. Por encima de 315°C la corrosión predominante es sulfidación y a 371°C la sulfidación es agravada por el ataque de los ácidos nafténicos al material [5]. La presión tiene solo un ligero efecto en la

corrosión de aceros por ácidos nafténicos. Las variaciones en la presión afectan la vaporización de los ácidos y por lo tanto indirectamente a la corrosión [10].

Estos tipos de corrosión mostrados anteriormente afectan directamente el estado del material, la corrosión nafténica genera problemas mucho más complicados en la superficie del metal, pero dada la interacción que existe entre la corrosión por sulfidación y la corrosión nafténica a ciertas temperaturas, se puede favorecer la corrosión por sulfidación generando capas protectoras de FeS que tienen una solubilidad limitada en el crudo y son adherentes a las superficies de la aleación, actuando como una capa inhibidora de la corrosión [13].

**Gonzales. R, en 2007**, mencionó que las presiones parciales del H<sub>2</sub>S puede inhibir la corrosión nafténica, ya que genera una capa protectora de FeS sobre el material. A bajas presiones, la superficie metálica está expuesta al medio corrosivo. Si el H<sub>2</sub>S contribuye a la inhibición de la corrosión por ácidos nafténicos (Reacción 2), probablemente debe existir un valor de TAN por encima del cual el H<sub>2</sub>S no afecte la corrosión. Cuando el porcentaje de azufre en el crudo varía de 2 a 3%, se formará una capa protectora de FeS que reduce la corrosión por ácidos nafténicos [1].

**Kanukuntla. V y colaboradores, en 2009**, encontraron que para una serie de valores de TAN se mantenía la tasa de corrosión hasta que se encontró un valor crítico, que era una función del contenido total de azufre en el crudo. A mayor TAN, la velocidad de corrosión del material aumento significativamente marcando una transición entre la sulfidación y la corrosión por ácido nafténico [2].

**Ghasemi. H, en 2010**, concluyó que el acero al carbón no es el material más adecuado para los tubos de los calentadores, en las zonas de radiación y convección, debido al alto contenido de componentes de azufre en el crudo generan un daño irreparable en la infraestructura del acero, con lo cual

recomienda aleaciones con más resistencias a la corrosión como 9Cr, 14Cr o aceros inoxidable [3].

**En 2010, Peña. D. Y. y colaboradores**, encontraron que para un crudo con una concentración de azufre de 2 y 3% y un TAN de 0.1 en un rango de temperaturas entre 250 y 300°C, el fenómeno dominante como mecanismo de corrosión fue la sulfidación que se incrementó con la temperatura, dado que el aumento en la temperatura disminuyó la viscosidad del crudo, permitiendo una mayor velocidad de difusión de las especies reactivas presentes en el fluido hacia la superficie de los materiales evaluados [4].

**Sanmiguel. D y Rodríguez. F, en 2013**, en un sistema en el que predominó la corrosión por sulfidación se presentó una disminución en el daño del material a temperaturas de 200, 230 y 260°C, disminuyendo así el ataque por ácidos nafténicos, el cual es más crítico en un rango de temperaturas de 260 a 280°C. Además los tiempos de exposición de 3, 6 y 9 horas, fueron cortos lo que no permitió que se presentaran otros mecanismos de reacción [5].

**Sanabria. J, en 2014**, durante el procesamiento de un crudo pesado, entre un rango de 10 hasta 20 horas de tiempo de exposición y a temperaturas de 260°C hasta 320°C, encontró que la velocidad de corrosión del acero ASTM A335-P9 permanece estable en este rango de tiempo y temperatura [6].

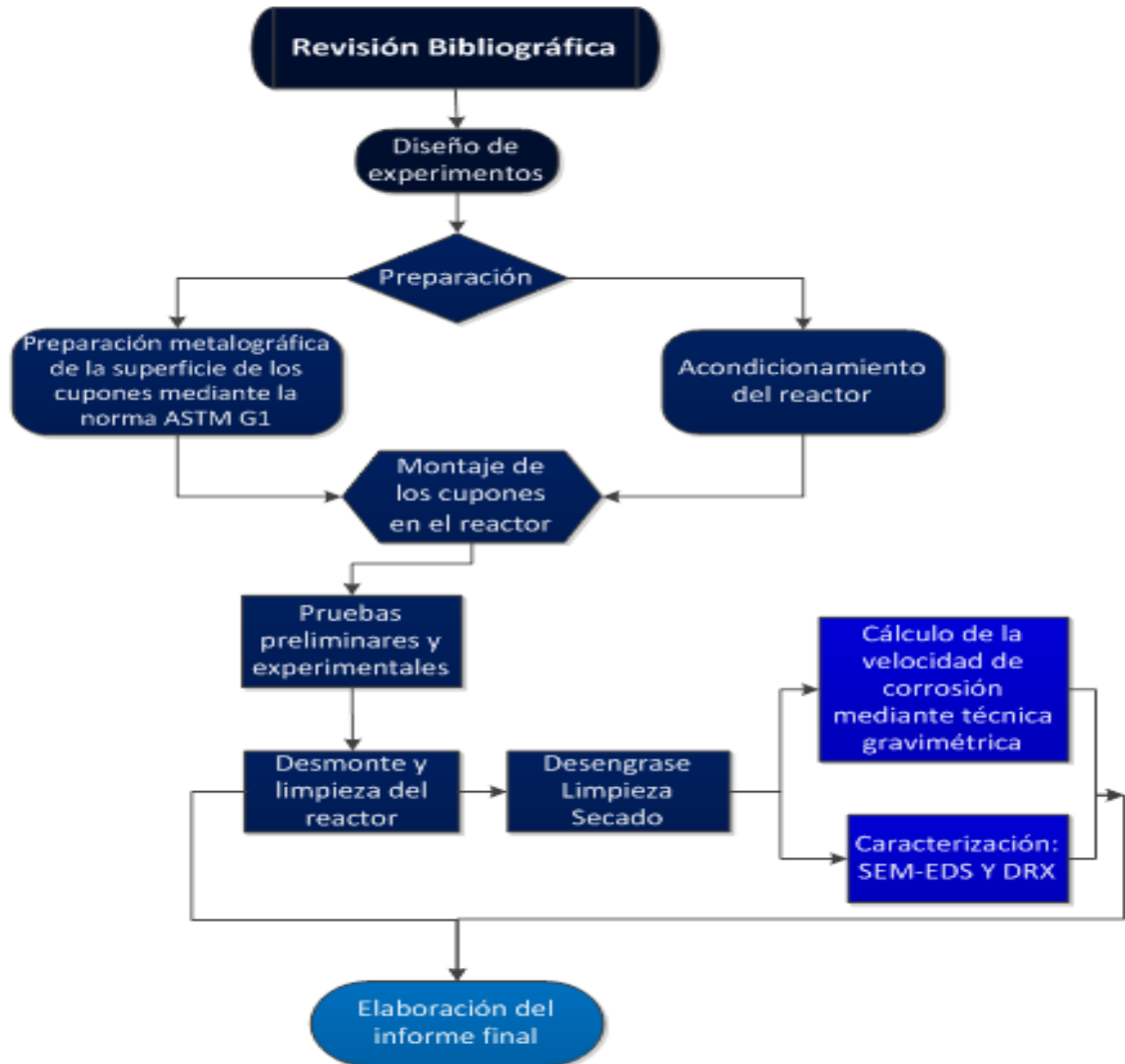
**Badillo. E y Uribe. J, en 2014** sometieron a pruebas dos tipos de acero, el acero AISI/SAE 1020 y el acero AISI 316 en un crudo pesado, comparando el comportamiento de ambos materiales a las mismas condiciones (tiempo y temperatura) y encontraron que la velocidad de corrosión del acero AISI 316 es inferior con respecto a la del acero AISI/SAE 1020 comprobando que este material presenta una mejor resistencia a la corrosión [7].

## 1. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA

Para llevar a cabo el presente trabajo de investigación se realizó una revisión bibliográfica y un estado del arte respecto al fenómeno de sulfidación e influencia de variables como temperatura y tiempo de exposición en la velocidad de corrosión de aceros austeníticos. Para el desarrollo experimental se utilizó un reactor tipo batch (autoclave dinámico Parr 4848) en el cual se realizó el procesamiento de un crudo pesado con alto contenido de azufre.

La metodología realizada en el presente proyecto se muestra en la figura 1.

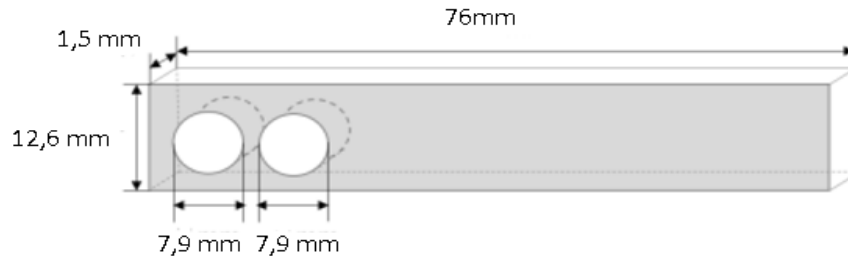
Figura 1. Descripción global de las etapas realizadas durante el trabajo.



## 1.1 MATERIALES

Para llevar a cabo las pruebas se usaron cupones gravimétricos los cuales fueron maquinados a partir de un acero AISI 316 con las siguientes dimensiones:

**Figura 2.** Dimensiones del cupón gravimétrico acero AISI316



## 1.2 DISEÑO EXPERIMENTAL

En el procesamiento de un crudo pesado se tomaron en cuenta las variables más influyentes en la velocidad de corrosión del material de estudio según las pruebas preliminares, siendo estas la temperatura y el tiempo de exposición. Este estudio se desarrolló en fase gaseosa y se ubicó en la línea de transferencia que conecta a la torre de destilación primaria. Se realizó una preparación metalográfica de la superficie de los cupones gravimétricos mediante la norma ASTM G1 para tener una superficie uniforme.

Se usó un crudo pesado con un TAN (Total Acid Number) de 0.5 mg KOH/g y un porcentaje de azufre en peso del 2,5%, se utilizó un crudo con estas características para que los ácidos nafténicos no fuera una factor influyente en la corrosión del material y así descartar la variable TAN de nuestro sistema [2].

Las condiciones de temperatura se establecieron según el estado del arte y la revisión bibliográfica anteriormente realizada, para un rango entre 230 y 455°C en un crudo con un contenido de azufre igual o superior a 2% es corrosivo [6]. En las pruebas preliminares se establecieron inicialmente 3 temperaturas, 250, 300 y 350°C y los tiempos de exposición fueron 24, 36 y 48 h. Después de realizadas estas pruebas preliminares se concluyó que con un tiempo de exposición de 24 horas no se evidenciaba cambios en la velocidad de corrosión del cupón gravimétrico, debido a esto se hizo necesario hacer el estudio empezando en un

tiempo de exposición de 36 hasta 60h. En el caso de la temperatura en los ensayos preliminares se encontró que cuando el sistema se encuentra a 350°C ocurría el fenómeno de ensuciamiento, fenómeno que se presenta por el alto contenido de asfáltenos en el crudo y altas temperaturas de operación, dado esto se hizo necesario disminuir la temperatura a 320°C, las variables utilizadas en la experimentación se muestran en la tabla 1 y el diseño de experimentos de las pruebas preliminares se relacionan en la tabla 2.

*Tabla 1. Variables*

Parámetro	Unidad	Condición
Presión inicial	[PSI]	Constante
Velocidad de flujo	[rpm]	Constante
Material	AISI 316	Constante
Volumen de Crudo	[ml]	Constante
Fase de Estudio	Gaseosa	Constante
Temperatura	[°C]	Variable
Tiempo	[Horas]	Variable

*Tabla 2. Pruebas preliminares*

		Temperatura (°C)		
		1 (250)	2 (300)	3 (350)
Tiempo (h)	1 (24)	1, 1	1, 2	1, 3
	2 (36)	2, 1	2, 2	2, 3
	3 (48)	3, 1	3, 2	3, 3

A partir de las pruebas preliminares se establecieron las condiciones ideales para llevar a cabo los ensayos experimentales. Con el fin de evaluar la influencia de cada variable independiente a medida que va ocurriendo el proceso de degradación sobre la variable dependiente (velocidad de corrosión del material) se empleó un diseño estadístico experimental, el método empleado es un diseño factorial de tres niveles,  $3^n=N$ , como se detalla en la tabla 3.

Tabla 3. Diseño experimental

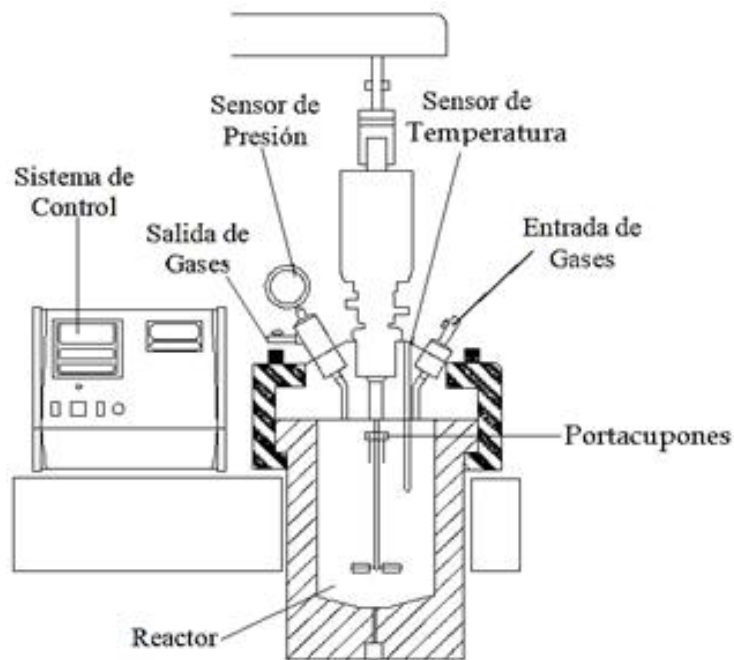
		Temperatura [°C]		
		250 (1)	285 (2)	320 (3)
Tiempo [h]	36 (1)	1,1	1,2	1,3
	48 (2)	2,1	2,2	2,3
	60 (3)	3,1	3,2	3,3

### 1.3 EQUIPOS

Se determinaron las condiciones de trabajo de los equipos que se emplearon para realizar los ensayos experimentales, además se procedió a una calibración de los respectivos equipos.

Las pruebas se llevaron a cabo en el montaje que se muestra en la figura 3.

Figura 3. Montaje experimental



**Fuente:** deposición electroforética sobre el acero 316l de películas de A/Mgo (A: K o Cs), para su utilización en la remoción de ácidos naftenicos de crudos pesados colombianos [20].

## 1.4 DESCRIPCIÓN DEL MONTAJE EXPERIMENTAL

- **Acondicionamiento de los cupones AISI 316:** Al acero se le realizó un análisis químico para su caracterización superficial mediante la técnica de microscopia de emisión óptica. Además, una preparación metalográfica de acuerdo a la norma ASTM G1 para garantizar una superficie uniforme pero sin alterar la composición original del cupón.
- **Adecuación del reactor:** los cupones gravimétricos fueron colocados en el portacupones, se adicionó un volumen de 500mL de crudo y fue necesario 50 Lb/ft de torque para sellar el reactor, después se instaló el sistema de control de temperatura y presión. Antes de iniciar cada prueba, se purgó el sistema con nitrógeno durante 15 minutos, a fin de eliminar la mayor cantidad de oxígeno presente en el sistema.
- **Desmonte y limpieza del reactor:** transcurrido el tiempo de exposición, se dejó enfriar el sistema hasta temperatura ambiente, se despresurizó abriendo la válvula de salida de gases y se iniciaba el desmonte del reactor.
- **Limpieza de los cupones:** se llevó a cabo de acuerdo a la norma ASTM G1, se hizo una limpieza empleando acetona, luego son llevados al baño ultrasónico por 12 minutos con el fin de eliminar cualquier impureza que pueda afectar las mediciones, dichos cupones son pesados en una balanza analítica y posteriormente rotulados y guardados en un desecador.
- **Decapado de los cupones gravimétricos:** Seguido a esto se realizó un proceso de decapado, proceso que consistió en la inmersión de los cupones en una solución de ácido nítrico y fluorhídrico durante 5 minutos y el registro de las respectivas mediciones de masa, este proceso se repitió hasta que los de pérdidas de masa tendían a los valores de daño del

material previamente determinados con cupones que fueron preparados metalográficamente y sometidos al ataque por ácido, este proceso se realiza para encontrar el delta de daño en el material.

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

Se realizó este análisis tomando un cupón gravimétrico en sentido longitudinal y transversal de la muestra de estudio. Se caracterizó la morfología de la superficie del acero utilizando microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X.

### **1.6 ANÁLISIS DE RESULTADOS**

Se estudió toda la información y resultados obtenidos en cada una de las etapas, para establecer un concepto de los alcances obtenidos y así proporcionar una idea clara de las ventajas y desventajas de la investigación realizada.

### **1.7 ELABORACIÓN DEL INFORME FINAL**

En esta etapa se escribió el informe final del proyecto, y la socialización de los resultados.

## 2. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este apartado se presentan los resultados obtenidos durante el desarrollo del proyecto de investigación de acuerdo a la metodología expuesta en el literal anterior, por microscopia electrónica de barrido (SEM-EDS) y DRX se determinó la formación de posibles capas de FeS y mediante gravimetría se determinó la velocidad de corrosión del acero AISI 316.

### 2.1 CARACTERIZACIÓN DE CRUDO

La caracterización del crudo pesado lo realizó el Instituto Colombiano de Petróleo. Los resultados del análisis se presentan en la tabla 4.

*Tabla 4. Composición de crudo pesado*

Propiedad	Norma	Valor	Unidad
Gravedad	ASTM 5002	12,2	°API
S	D4294	2,5	[% Peso]
TAN	D664	0,5	[mg KOH/g]
Densidad (15 °C)	ASTM D287-82	0,9848	[g/mL]

*Fuente: Instituto Colombiano del Petróleo (ICP)*

### 2.2 CARACTERIZACIÓN DEL ACERO

La caracterización del acero se realiza con el fin de corroborar que las especificaciones ofrecidas por el vendedor sean las correctas, para ello se emplearon las siguientes técnicas:

**2.2.1 Espectrometría De Emisión Óptica:** Aplicando esta técnica se obtiene la composición química del acero. Se realizó mediante un espectrómetro de emisión

óptica, marca Bruker. En la tabla 5 se presenta la composición del acero, estos valores son comparados con los necesarios para clasificar dentro de la norma ASTM E 1086-08, se determinó que el acero de trabajo es un AISI 316.

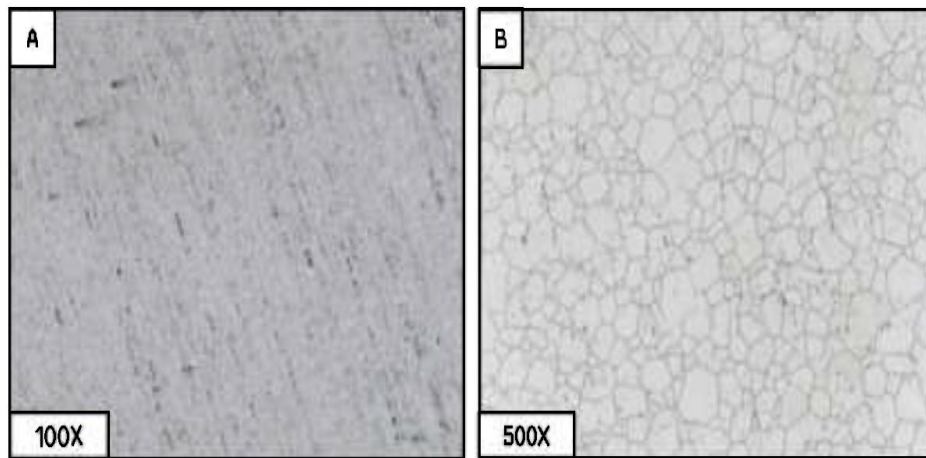
*Tabla 5. Caracterización del acero AISI 316*

Componentes	Acero AISI 316	Composición estándar.
% C	0.017	≤ 0.07
% P	0.032	≤ 0.045
% S	< 0.150	≤ 0.015
% Mn	0.175	≤ 2.00
% Si	0.571	≤ 1.0
% Cr	18.13	16.5 - 18.5
% Ni	10.212	10.0 - 13.0
% Mo	1.725	2.00 -2.50

*Fuente: Laboratorio Microscopia, Universidad Industrial de Santander, Parque Tecnológico Guatiguará, Edificio de Investigaciones.  
Equipo: espectrómetro de emisión óptica marca Bruker.*

**2.2.2 Análisis metalográfico:** Dicho análisis se realizó mediante la norma ASTM E3-11, se preparó la superficie de los cupones mediante lijado y pulido mecánico para garantizar uniformidad en la superficie, adicional a esto se realizó un ataque químico según la norma ASTM E407, para obtener la microestructura presente en el acero. Las microestructuras obtenidas para el acero AISI 316 se detallan en la figura 3A y 3B, las cuales fueron tomadas en un microscopio óptico. En la figura 3A se puede observar una estructura equiaxial austenítica la cual proporciona al acero propiedades mecánicas a altas temperaturas. En la figura 3B se puede apreciar de forma más clara los granos de la austenita equiaxial, con sus límites de grano bien definidos, aplicando la norma ASTM E112 se determinó que el acero AISI 316 posee un tamaño de grano mixto.

*Figura 4. Micrografía del acero AISI 316. A) Micrografía tomada a 100X.  
B) Micrografía tomada a 500X.*



Fuente: Laboratorio Microscopia, Universidad Industrial de Santander, Parque Tecnológico Guatiguará, Edificio de Investigaciones  
Equipo: microscopio óptico OLYMPUS GX71

### **2.3 VELOCIDAD DE CORROSIÓN DEL ACERO AISI 316.**

Para determinar la velocidad de corrosión del acero AISI 316 expuesto al procesamiento de un crudo pesado con alto contenido de azufre, se utilizó la técnica gravimétrica, los cálculos realizados y constantes utilizadas para tal fin se detallan en el anexo A.

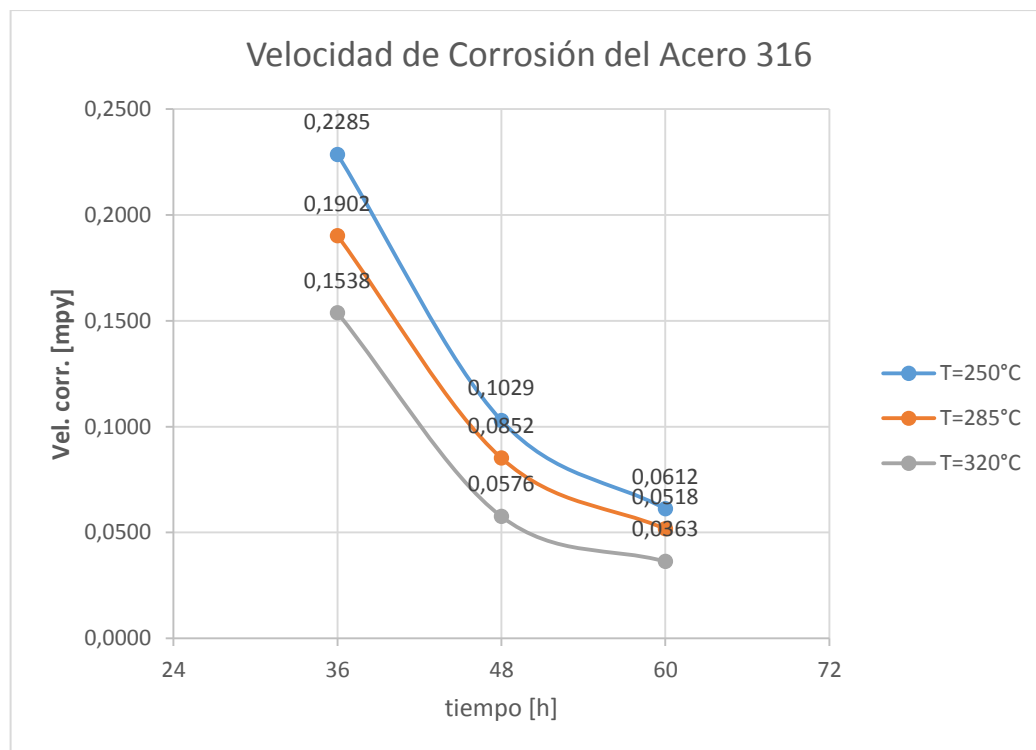
En el anexo B tabla 6.1 se relacionan los resultados de pérdida de masa de los cupones gravimétricos expuestos bajo las condiciones de trabajo descritas en la Tabla 3. Los resultados obtenidos demuestran que el acero AISI 316, al ser expuesto al procesamiento de un crudo con alto contenido de azufre e ir aumentando la temperatura y tiempo de exposición en su procesamiento, produce una disminución en el daño del material, como se ilustra en los resultados de la tabla 6 y tabla 6.2. En la figura 5, las curvas muestran una disminución de la velocidad de corrosión del material, evidenciando un comportamiento decreciente a medida que aumenta el tiempo de exposición y temperatura en el sistema, lo

cual puede ser atribuido a la formación de una capa de sulfuro de hierro como producto de corrosión en la superficie del acero, la cual podría tener un carácter protector. Una reacción de los compuestos de azufre tales como sulfuros, disulfuros, polisulfuros y mercaptanos, que reaccionan con la superficie del metal puede formar: sulfuros metálicos y sulfuro de hidrógeno [20]. Según el anexo C la corrosión encontrada es leve.

Tabla 6. Resultados de pérdida de masa aplicando la técnica gravimétrica

Velocidad de corrosión [mpy]			
Acero AISI 316			
Fase gaseosa			
	T=250°C	T=285°C	T=320°C
Tiempo	Vel. Corr.	Vel. Corr.	Vel. Corr.
36	0,2285	0,1902	0,1538
48	0,1029	0,0852	0,0576
60	0,0612	0,0518	0,0363

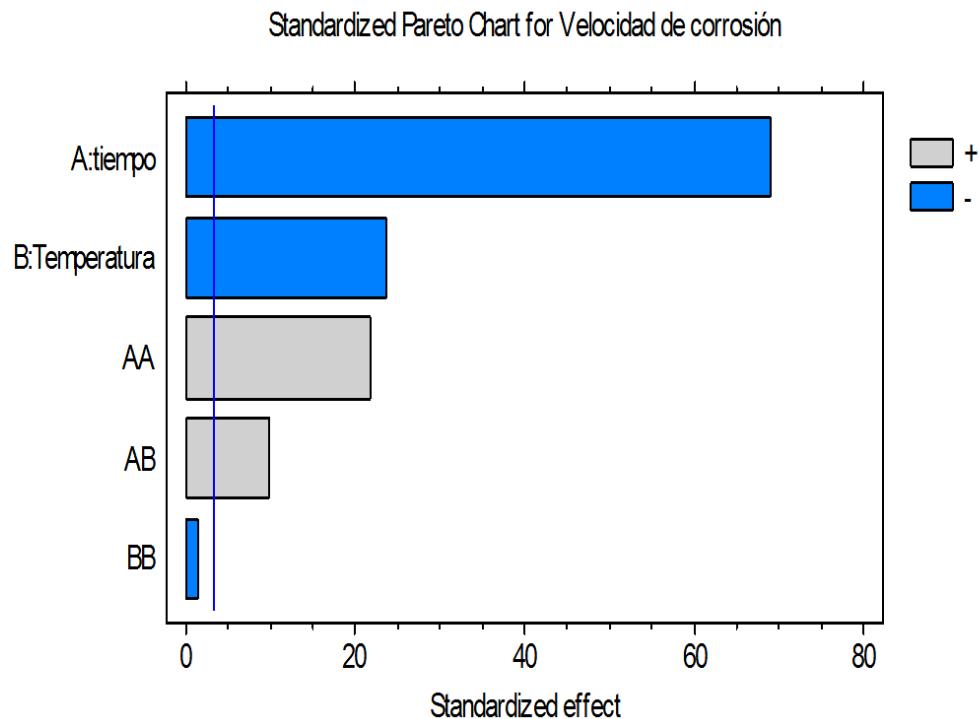
Figura 5. Resultados de ensayos gravimetricos de 250 a 320 °C



## 2.4 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LAS VARIABLES DEL PROCESO

Las velocidades de corrosión relacionadas en la figura 6, se analizaron utilizando un software estadístico para poder establecer una correlación con los datos temperatura y tiempo de exposición. La variable dependiente es la velocidad de corrosión y las variables independientes son tiempo de exposición y temperatura.

Figura 6. Diagrama de Pareto de las variables operacionales



En la figura 6 se muestra el diagrama de Pareto, este diagrama permite comparar la influencia de las variables independientes sobre la dependiente, en este caso la variable más influyente es el tiempo de exposición mientras que la temperatura es estadísticamente menos relevante en la velocidad de corrosión del material.

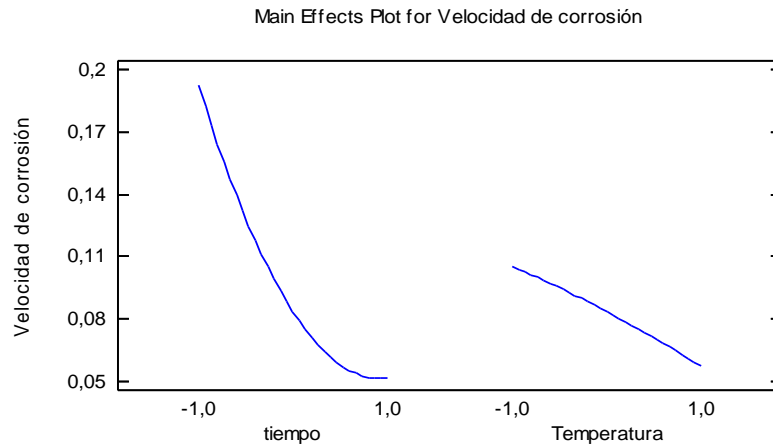
Tabla 7. Análisis de varianza para la velocidad de corrosión (mpy) del acero AISI 316 (ANOVA)

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:tiempo	0,02985	1	0,02985	4752,3	0
B:Temperatura	0,003499	1	0,003499	557,12	0,0002
AA	0,002949	1	0,002949	469,52	0,0002
AB	0,00062	1	0,00062	98,71	0,0022
BB	1,1E-05	1	1,1E-05	1,76	0,2767
Total error	1,88E-05	3	6,28E-06		
Total (Corr.)	0,036948	8			

- R-Cuadrado = 99,949%
- R-Cuadrado (ajustado por GI.) = 99,864%
- Error estándar del estimado. = 0,00250621
- Error absoluto medio = 0,00123333

La tabla 7 muestra que existen 4 factores con valor –P menor a 0,05 lo que indica que son significativamente diferentes de cero en un intervalo de confianza del 95% comprobando lo que se muestra en el diagrama de Pareto (Figura 6). El estadístico R-Cuadrado indica que el modelo propuesto simula 99,949% de la variabilidad de la velocidad de corrosión de los datos obtenidos experimentalmente. El R-Cuadrado ajustado es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables, es 99,864%. El error estándar estimado muestra la desviación estándar de los productos residuales que es 0,002506. Este valor se puede construir para estimar los límites de predicción para las nuevas observaciones. El error absoluto medio es 0,00123 que es el valor promedio de los residuos.

Figura 7. Diagrama de los efectos principales



En la figura 7, se puede analizar que la velocidad de corrosión del acero AISI 316 disminuye, al aumentar la temperatura y el tiempo de exposición en el sistema de forma no lineal, teniendo como variable más influyente el tiempo de exposición.

Tabla 8. Coeficientes de regresión para la velocidad de corrosión de acero AISI 316

Coeficiente	Estimado
constante	0,083467
A:tiempo	-0,070533
B:Temperatura	-0,02415
AA	0,0384
AB	0,01245
BB	-0,00235

La tabla 8 muestra los coeficientes usados para obtener el modelo de regresión lineal múltiple, que describe la relación entre la velocidad de corrosión con las dos variables independientes tiempo (t) y temperatura (T), la ecuación (4) describe el modelo ajustado, para los tiempos de exposición de 36, 48 y 60 horas, Donde los valores de las variables se especifican en sus unidades originales.

$$\text{Vel. Corr.} = 0,083 - 0,071*t - 0,024*T + 0,038*t^2 + 0,012*t*T - 0,002*T^2$$

**Ecuación (4)**

## 2.5 ENERGÍA DE ACTIVACIÓN.

La temperatura también es una variable influyente en la velocidad de corrosión del material expuesto, se realizan los cálculos de la energía de activación con el fin de determinar el mecanismo de control, empleando la ecuación de Arrhenius.

En el Anexo E se muestran los ajustes que se hacen a la ecuación de Arrhenius, y en la tabla 9a del mismo anexo, los cálculos empleados para determinar la energía de activación.

En la figura 8 se presentan las curvas de  $\ln(\text{mpy})$  Vs.  $1/T$  de las cuales se obtiene el valor de la pendiente reportadas en la tabla 9.b del anexo C.

Figura 8. Curvas  $\ln(\text{mpy})$  Vs.  $1/T$

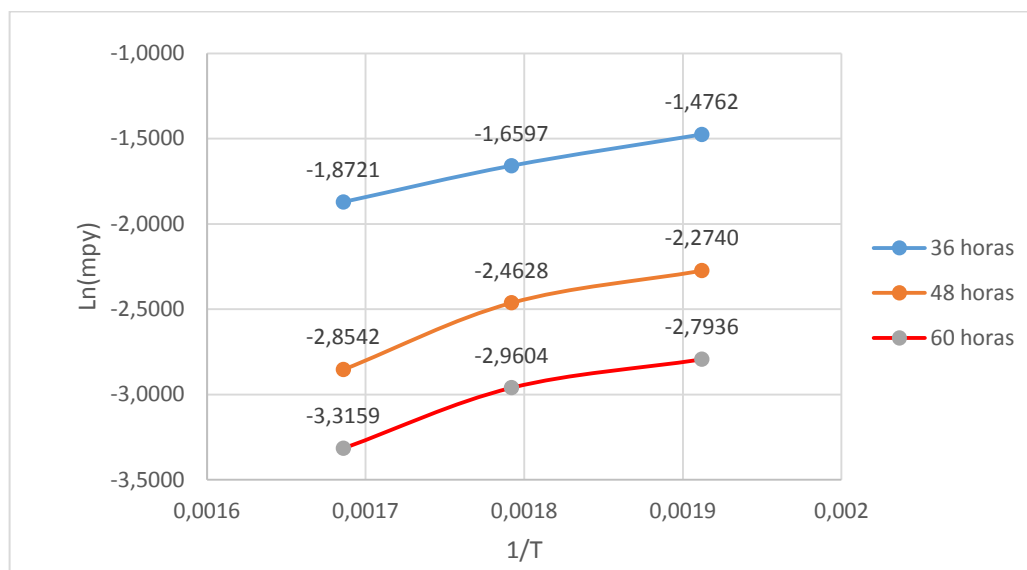


Tabla 9. Valores de Energía de activación obtenidos

Tiempo	m	Energía de activación	Ea	Unidad
36	1749	$1749 \cdot 1,98717$	3,4756	[Kcal/mol K]
48	2548,6	$2548,6 \cdot 1,98717$	5,0645	
60	2293,7	$2293,7 \cdot 1,98717$	4,5580	

Teniendo en cuenta el anexo D y los bajos valores de energía de activación obtenidos, el control a tiempos de 36 a 48 horas está dado por transferencia de masa y el tiempos de 48 a 60 horas el control es mixto en el procesamiento de un crudo de oportunidad.

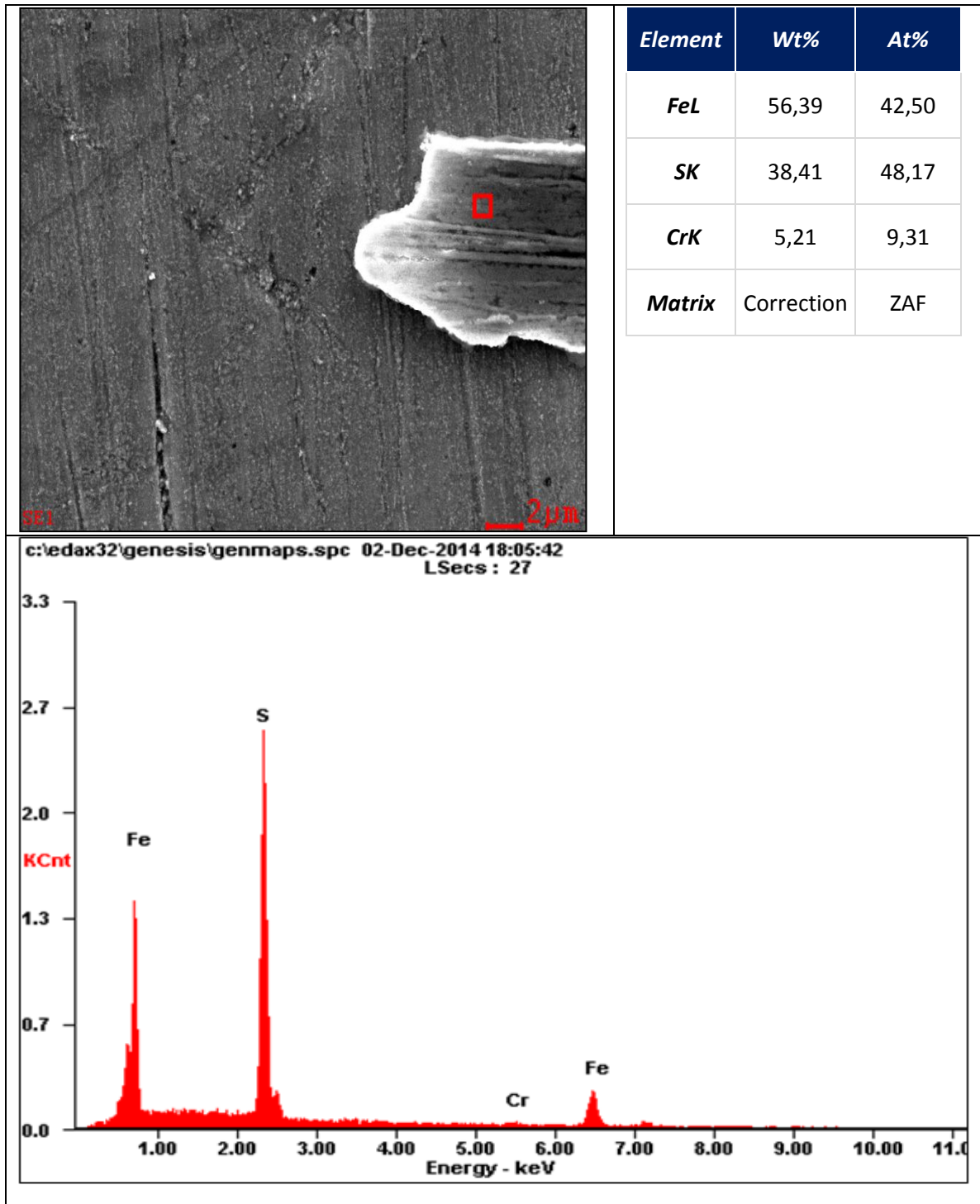
## **2.6 RESULTADOS DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.**

**2.6.1 Microscopía Electrónica de Barrido SEM-EDS:** El análisis de microscopía electrónica de barrido se realizó a los cupones expuestos en el crudo a una temperatura de 320°C, la elección de los cupones se realizó en base a los resultados obtenidos del análisis gravimétrico, donde se encontró que aunque a las tres temperaturas ocurre una mitigación de la velocidad de corrosión del acero, los menores valores se encontraron a dicha temperatura.

En el anexo F se muestran los resultados de la técnica de microscopía electrónica de barrido SEM-EDS para tiempos de exposición de 24, 36, 48 y 60 horas a una temperatura de 320°C. Se observó que a 24 horas no existe aumento en el porcentaje de azufre por lo tanto se descarta la formación de una película en la superficie a esas condiciones, pero a medida que aumenta el tiempo de exposición y una temperatura constante de 320°C, se detalla un aumento progresivo en el porcentaje de azufre en la superficie del material lo cual evidencia la posible formación de una capa de sulfuro de hierro.

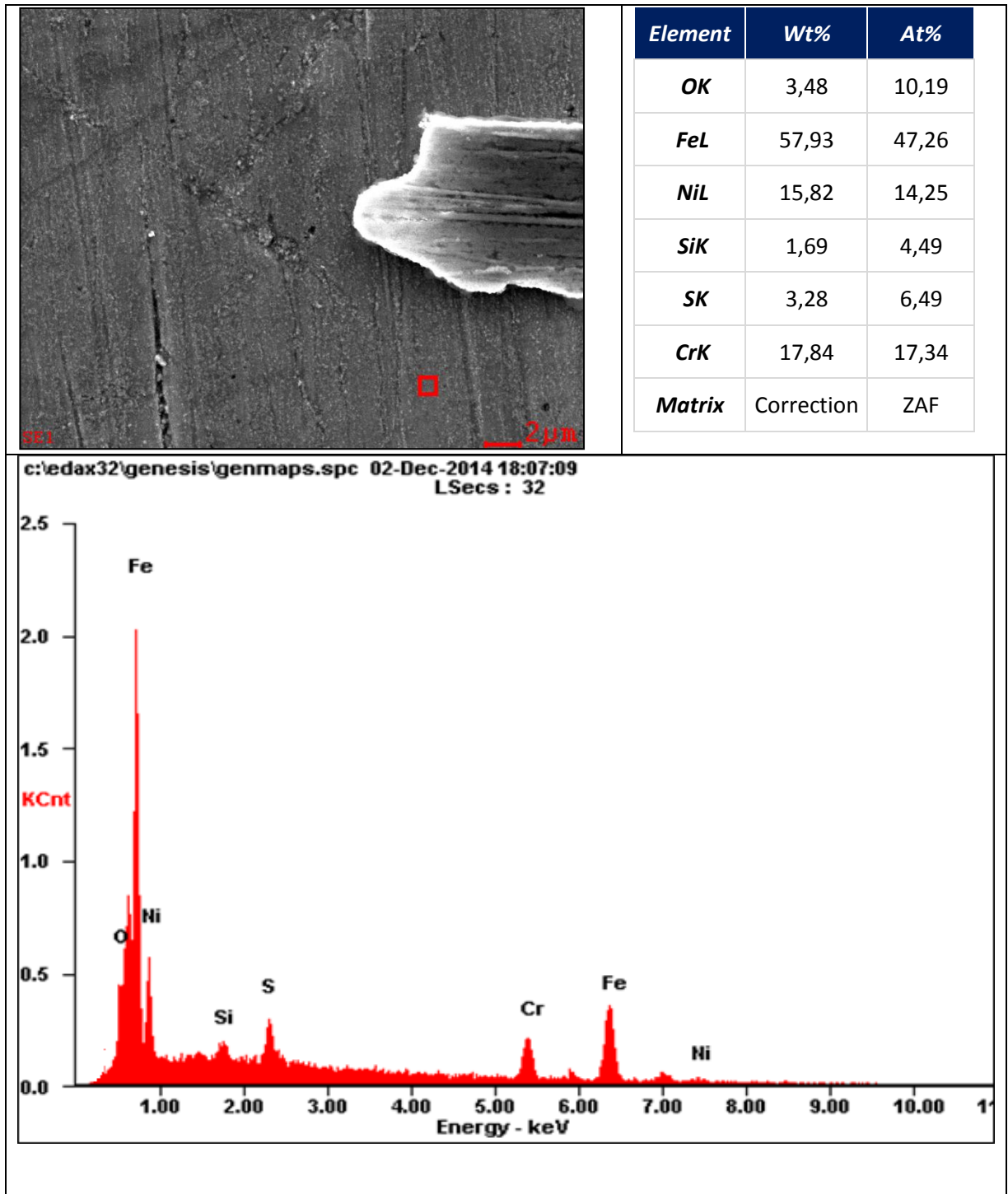
En la figura 9A y 9B, se puede observar una capa no homogénea a unas condiciones de 320°C y 60 horas, de esta manera se valida las pruebas gravimétricas realizadas, que indicaban una disminución de la velocidad de corrosión del acero debido a la formación de una capa de sulfuro de hierro. Además el máximo aumento en la cantidad de azufre en la superficie del acero AISI 316 es de 38.41%Wt de azufre.

Figura 9A. SEM-EDS de la superficie del cupón a 60 horas de exposición y 320°C.



Fuente: Laboratorio de metalografía, Universidad industrial de Santander, Guatiguará

Figura 9B. SEM-EDS de la superficie del cupón a 60 horas de exposición y 320°C.

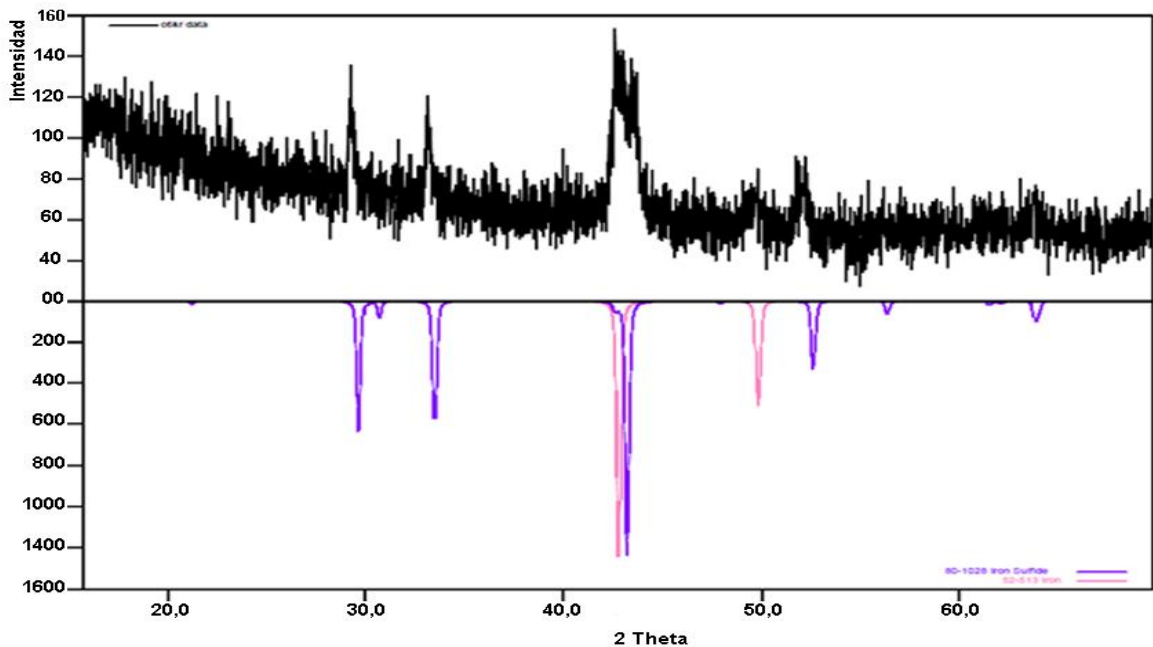


Fuente: Laboratorio de metalografía, Universidad industrial de Santander, Guatiguará.

### 2.6.2 Resultados de difracción de Rayos X.

Los resultados de difracción de rayos X evidencian la formación de una capa de sulfuro de hierro, como se detalla en la figura 10. Del análisis se determinó que el tiempo de exposición es la variable que más influye en la formación de la capa de sulfuro en la superficie del acero AISI 316 en el procesamiento de un crudo de oportunidad.

Figura 10. DRX de la superficie del cupón a 60 horas de exposición y 320°C.



FASE		NOMBRE
Cristalinos	Fe	Hierro-gamma
	FeS	Sulfuro de Hierro

Fuente: Laboratorio de Difracción de Rayos-X, Universidad industrial de Santander, Guatigará.

### 3. CONCLUSIONES

Los ensayos gravimétricos realizados en un autoclave dinámico a condiciones de 320°C y 60 h en fase gaseosa, generó la menor velocidad de corrosión del acero AISI 316 expuesto al procesamiento de un crudo con alto contenido de azufre.

Estadísticamente se establece que la variable más influyente en fase gaseosa de la velocidad de corrosión del material es el tiempo de exposición, aunque la temperatura también juega un papel importante para que se presente el fenómeno de sulfidación.

Mediante la aplicación de técnicas de caracterización SEM – EDS y DRX a los productos de corrosión, se corrobora la formación de una capa sulfuro de hierro no uniforme en la superficie de los cupones gravimétricos del acero AISI 316 en fase gaseosa.

#### **4. RECOMENDACIONES**

Se propone realizar pruebas a tiempos mayores con el fin de corroborar si la tendencia en la velocidad de corrosión sigue hacia un valor de estabilización o si por el contrario tiene un cambio en la tendencia.

Se recomienda realizar pruebas con diferentes composiciones de azufre y ácidos naftenicos con el fin de encontrar hasta qué punto se puede aumentar la concentración de estos 2 componentes y seguir favoreciendo el proceso de formación de capas de sulfuro de hierro como productos de corrosión.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. González Duran RA. Evaluación del efecto corrosivo de crudos pesados sobre el acero 5Cr-1/2 Mo, AISI 316Ti y monel 400, utilizados en unidades de destilación. 2007. trabajo de investigación, para optar por el título de Magister en Ingeniería Metalúrgica. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías físicoquímicas, escuela de Ingeniería Metalúrgica, Bucaramanga.
2. Kanukuntla V, Qu D, Nestic S. Experimental Study of Concurrent Naphthenic Acid and Sulfidation corrosion. NACE International. 2009;(2764).
3. Ghasemi H. High temperature sulfidation of carbon steel heater tubes in gas condensate containing sulfur compounds. ELSEVIER. 2010 November.
4. Peña DY, González R, Quiroga H, Serna A. Evaluación del efecto corrosivo de los crudos pesados 5Cr-1/2Mo utilizado en las unidades de destilación. ION. 2010 junio; 23(1).
5. Rodríguez f, Sanmiguel D. Evaluación de la influencia del azufre en la velocidad de corrosión de un acero ASTM A335-P9, en ambientes que simulen el procesamiento de crudo pesado por medio del método gravimétrico. Trabajo de grado, para optar al título de Ingeniero Metalúrgico. Universidad Industrial de Santander, Facultad de FísicoQuímicas. Escuela de Ingenierías Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Bucaramanga, 2008..
6. Sanabria J. Evaluación Mediante Técnica Gravimétrica y Electroquímicas, del Efecto del Azufre de un Ambiente que Simula el Procesamiento de un crudo Pesado, en la Velocidad de Corrosión del Acero ASTM A335-P9.. Trabajo de Investigación para optar al título de Magister en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander, Facultad de FísicoQuímicas. Escuela de Ingeniería Química. Bucaramanga, 2014.

7. Badillo E, Uribe J. Evaluación del Deterioro a Alta Presión de un Acero Inoxidable AISI316 Y un Acero AISI-SAE 1020 en un Crudo Pesado por Medio de la Técnica de Gravimetría. Trabajo de Grado, Para Optar al Título de Ingeniero Metalúrgico. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica, Bucaramanga, 2008.

## **BIBLIOGRAFÍA**

Badillo E, Uribe J. Evaluación del Deterioro a Alta Presión de una Acero Inoxidable AISI 316 y un Acero AISI-SAE 1020 en un Crudo Pesado por Medio de la Técnica de Gravimetría. Trabajo de Grado, Para Optar al Título de Ingeniería Metalúrgica. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Santander; 2014.

Becerra M. Plan de Inspección on Stream y en Turn Around en las Líneas de las Cinco Unidades de Crudo del Departamento de Refinación de Crudos, GRB de ECOPETROL S.A. Trabajo de Grado, Para Optar al Título de Ingeniero mecánico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Santander; 2011.

Bota G, Qu D, Nesic S. Naphthenic Acid Corrosion of Mild Steel in the Presence of Sulfide Scales Formed in Crude Oil Fractions at High Temperature. NACE International. 2010;( Paper No. 10353).

Cardenas DH. Reporte Integrado de Gestión Sostenible 2013. Bogota: Ecopetrol, Cundinamarca; 2014.

Coatl M. Estudio de la Velocidad de Corrosion de Acero al Carbon en Soluciones Acuicas de Alcanolaminas Y sales Térmicamente Estables. Tesis Profesional como Requisito Para obtener el titulo de Licenciatura en Ingeniería Química.

Cholula: Universidad de la Americas Puebla, Puebla; 2009.

Corredor L, Valero M. Estudio y Análisis del Procesamiento a Nivel Piloto de Crudos Pesados Por Conversión Térmica. Trabajo de Grado Para Optar al Título de Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Santander; 2004.

Criado M, Fajardo S, Valdes B, Bastidas J. Aspectos Cinéticos de la Corrosión y Fenómenos de Pasividades. In Wiener S, editor. Corrosión y Preservación de la Infraestructura industrial. Barcelona; 2013. p. 11-32.

Dias H, Dixini P, Almeida L, Vanini , et.al. Evidencing the Crude Oil Corrosion by Raman Spectroscopy, Atomic Force Microscopy And Electrospray Ionization FT-ICR Mass Spectrometry. Fuel. 2014 August;(139).

Ghasemi H. High Temperature Sulfidation of Carbon Steel Heater Tubes in Gas Condensate Containing Sulfur Compounds. Engineering Failure Analysis. 2010 December; 18(980-987).

Gil JAS. Oxidación, Carburación y Sulfidación de Aleaciones Ferríticas Fe-9Cr-1Mo Modificadas en Ambientes con Hidrocarburos a temperaturas Entre 550 y 750°C. Tesis Doctoral. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Santander; 2003.

González R. Evaluación del Efecto Corrosivo de Crudos Pesados Sobre los Aceros 5Cr-1/2Mo, AISI 316Ti y Monel 400, Utilizados en Unidades de Destilación. Trabajo de Investigación, Para optar al Título de Magíster en Ingeniería Metalúrgica. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Santander; 2007.

Kanukuntla V, Dingrong Q, Srdjan N. Experimental Study of Concurrent Naphthenic Acid and Sulfidation Corrosion. NACE International. 2009;(2764).

Kraus R. Proceso de Refino del Petróleo. In Bethencourt A, editor. Enciclopedia de Salud y Trabajo. Madrid: Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales; 1998. p. 34.

Mejía C. Deposición Electrofotérica Sobre el Acero 316L de Películas de AlMgO (Al:K o Cs) Para su Utilización en la Remoción de Ácidos Nafténicos de Crudos pesados Colombianos. Trabajo de Investigación, Para Optar al Título de Magister en Ingeniería de Materiales. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Santander; 2009.

Mohamed D, Mohannad K, Abdulla A, Al-kind Z. Medición de la Corrosión en las Tuberías de Revestimiento para prolongar la vida de los activos. Oilfield Review. 2013 Julio; 25(3).

Pabón C, Peña D, Mejía C, Quiroga H. Determinación de la Corrosividad por Ácido Nafténico en un Acero ASTM A-106 Grado B, Bajo Condiciones de Fluido Dinámico. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. 2009 Julio; S1(2).

Peña D, Gonzalez 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. ION. 2010 Junio; 23(1).

Prato MdR, Gonzáles A, Reyes R. Estudio Cinético de la Corrosión del Acero por Aguas Agrias Alcalinas. LatinAmerican Journal of Metallurgy and Materials. 1987; 7(1 y 2).

Ramirez J. Fenómenos de Porrosion en Plantas de Crudo Piedecuesta: ECOPETROL- ICO; 1998.

Rodríguez F, Diego. S. Evaluación de la Influencia del Azufre en la Velocidad de Corrosión de un Acero ASTM A335-P9, en Ambientes que Simulen el Procesamiento de un Crudo Pesado por Medio del Método Gravimétrico. Trabajo de Grado, Para Optar al Título de Ingeniero Metalúrgico. Bucaramanga:

Universidad Industrial de Santander, Santander; 2013.

Russell K, Chambers. High Temperature Crude Oil Corrosivity: Where Sulfur and Naphthenic Acid Chemistry and Metallurgy Meet. Corrosion Solutions. 2011;(4A).

Sanabria J. Evaluación Mediante Técnica Gravimétrica y Electroquímicas, del Efecto del Azufre de un Ambiente que Simula el Procesamiento de Crudo Pesado. Trabajo de Investigación para optar al título de Magíster en Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Santander; 2014.

Treviño M. Venezuela y Canadá son el Boom con sus Crudos y Bitúmenes. "Futuro Pesado". Carta Petrolera ECOPETROL S.A. 2003 Abril-Mayo; 114: p. 2.

## ANEXOS

**Anexo A** ecuación empleada para los cálculos de la velocidad de corrosión y tabla de Valores de *k* para las diferentes unidades de velocidad de corrosión.

Se empleó el procedimiento planteado en la norma ASTM G31-72, la cual recomienda la siguiente ecuación para el cálculo de la velocidad de corrosión:

$$\text{Velocidad de corrosión} = \frac{k * w}{A * t * d}$$

Donde:

*K*: constante de (tabla 6)

*W*: pérdida de masa

*A*: área del cupón [cm<sup>2</sup>]

*t*: tiempo de exposición [h]

*d*: densidad [g/cm<sup>3</sup>]

Valores de la constante (*K*)

Unidades de la velocidad de corrosión		Constante (K) de la ecuación de la velocidad de corrosión
milípulgadas 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>6</sup> x D <sup>A</sup>

Fuente: Norma ASTM G-31. Standart practice for laboratory inmersión corrosion testing of metals. 1999.

**Anexo B** Cálculo de la velocidad de corrosión del acero AISI 316

Tabla 6.1 registro de pesos antes y después de los ensayos gravimétricos

Prueba	Muestra No	Peso inicial				Peso final				Δ de peso
		Medición No			Promedio	Medición No			Promedio	
		1	2	3		1	2	3		
3,1	1	9,3160	9,3160	9,3159	9,3160	9,3160	9,3160	9,3160	9,3160	0,0000
	31	9,6603	9,6603	9,6604	9,6603	9,6604	9,6603	9,6604	9,6604	0,0000
	2	9,3160	9,3160	9,3159	9,3160	9,3161	9,3161	9,3161	9,3161	0,0001
2,1	3	9,1831	9,1831	9,1831	9,1831	9,1831	9,1831	9,1831	9,1831	0,0000
	4	9,1948	9,1947	9,1947	9,1947	9,1947	9,1947	9,1948	9,1947	0,0000
	5	9,0159	9,0159	9,0159	9,0159	9,0160	9,0159	9,0159	9,0159	0,0000
1,1	1	9,0697	9,0697	9,0697	9,0697	9,0697	9,0697	9,0696	9,0697	0,0000
	35	9,4643	9,4643	9,4643	9,4643	9,4644	9,4644	9,4644	9,4644	0,0001
	31	9,6450	9,6450	9,6450	9,6450	9,6449	9,6450	9,6450	9,6450	0,0000
3,3	18	9,4684	9,4685	9,4684	9,4684	9,4686	9,4685	9,4685	9,4685	0,0001
	1	9,3197	9,3197	9,3197	9,3197	9,3197	9,3198	9,3198	9,3198	0,0001
	7L	9,9113	9,9113	9,9113	9,9113	9,9113	9,9113	9,9113	9,9113	0,0000
3,2	7	10,9356	10,9356	10,9355	10,9356	10,9356	10,9356	10,9355	10,9356	0,0000
	1	8,0757	8,0757	8,0756	8,0757	8,0756	8,0756	8,0757	8,0756	0,0000
	2	8,8279	8,8278	8,8279	8,8279	8,8279	8,8279	8,8279	8,8279	0,0000
2,2	7	9,7478	9,7478	9,7478	9,7478	9,7478	9,7479	9,7479	9,7479	0,0001
	2	7,8884	7,8884	7,8885	7,8884	7,8884	7,8884	7,8884	7,8884	0,0000
	1L	9,3468	9,3468	9,3468	9,3468	9,3469	9,3468	9,3468	9,3468	0,0000
2,3	1	8,9861	8,9862	8,9862	8,9862	8,9864	8,9863	8,9863	8,9863	0,0002
	32	9,6633	9,6633	9,6633	9,6633	9,6635	9,6635	9,6635	9,6635	0,0002
	35	9,4148	9,4147	9,4147	9,4147	9,4149	9,4149	9,4149	9,4149	0,0002
1,3	11	8,8573	8,8573	8,8574	8,8573	8,8575	8,8575	8,8576	8,8575	0,0002
	34	9,4350	9,4351	9,4350	9,4350	9,4352	9,4352	9,4353	9,4352	0,0002
1,2	12	9,0592	9,0592	9,0593	9,0592	9,0593	9,0593	9,0592	9,0593	0,0000
	31	9,5796	9,5796	9,5795	9,5796	9,5796	9,5796	9,5796	9,5796	0,0000

Tabla 6.2 Cálculo de la velocidad de corrosión

K	3,45E+06		[mpy]	densidad Acero 316		7,98	[g/cm <sup>3</sup> ]		
Prueba	Condiciones		Muestra No	Peso promedio		Masa ganada en la Prueba [g]	ΔW en el decapado [g]	Area del cupón [cm <sup>2</sup> ]	Vel. Corr. [mpy]
	tiempo [h]	Temp. [°C]		inicial	Final				
3,1	250	60	1	9,3160	9,3160	9,3160	0,0001	11,7710	0,0612
			31	9,6603	9,6604	9,6604	0,0002	21,1180	0,0614
			2	9,3160	9,3161	9,3161	0,0001	11,7310	0,0614
2,1	250	48	3	9,1831	9,1831	9,1831	0,0001	11,6740	0,1029
			4	9,1947	9,1947	9,1947	0,0001	11,6690	0,1029
			5	9,0159	9,0159	9,0159	0,0001	11,7150	0,1025
1,1	250	36	1	9,0697	9,0697	9,0697	0,0002	11,6640	0,2286
			35	9,4643	9,4644	9,4644	0,0004	20,5690	0,2277
			31	9,6450	9,6450	9,6450	0,0004	20,9830	0,2289
3,3	320	60	18	9,4684	9,4685	9,4685	0,0001	20,8500	0,0363
			1	9,3197	9,3198	9,3198	0,0001	11,7050	0,0363
			7	9,9113	9,9113	9,9113	0,0001	21,1480	0,0363
3,2	285	60	7	10,9356	10,9356	10,9356	0,0002	21,4832	0,0512
			1	8,0757	8,0756	8,0756	0,0002	21,3482	0,0512
			2	8,8279	8,8279	8,8279	0,0001	11,5950	0,0511
2,2	285	48	7	9,7478	9,7479	9,7479	0,0002	21,1480	0,0865
			2	7,8884	7,8884	7,8884	0,0001	11,6740	0,0864
			1	9,3468	9,3468	9,3468	0,0002	20,8500	0,0864
2,3	320	48	1	8,9862	8,9863	8,9863	0,0001	11,6330	0,0576
			32	9,6633	9,6635	9,6635	0,0001	20,8496	0,0576
			35	9,4147	9,4149	9,4149	0,0001	21,4832	0,0572
1,3	320	36	11	8,8573	8,8575	8,8575	0,0003	20,8747	0,1534
			34	9,4350	9,4352	9,4352	0,0003	20,8280	0,1538
1,2	285	36	12	9,0592	9,0593	9,0593	0,0003	21,0510	0,1902
			31	9,5796	9,5796	9,5796	0,0003	20,8468	0,1920

**Anexo C. velocidad de corrosión según el criterio NACE RP775**

Denominación	Valor	Unidad
bajo	0 - 1	mpy
leve	1 - 4,9	
moderado	05-oct	
severo	>10	

*Fuente. Ing. Raúl Alfredo González Duran. Evaluación del efecto corrosivo de crudos pesados sobre los aceros 5Cr-1/2Mo, AISI 316 Ti y Monel 400, utilizados en unidades de destilación.*

**Anexo D. mecanismo de control de acuerdo a la energía de activación**

Energía de activación [kcal/mol k]	Tipo de control
1 a 5	Transferencia de masa
5 a 10	Mixto
> 10	Reacción química

*Fuente. Jessica Rodríguez, Eduardo Santos. Evaluación de la corrosión a temperatura alta de un acero ASTM A335 P92 en contacto con una mezcla de sales de  $K_2SO_4$  - NaCl*

**Anexo E. Cálculos de la energía de activación.**

$$\text{Ecuación de Arrhenius, } k = A * e^{-\frac{Ea}{R*T}}$$

$$\text{Aplicando logaritmo, } \ln k = -\frac{Ea}{R} * \frac{1}{T} + \ln A$$

En donde la constante cinética (k), corresponde a la velocidad de corrosión (Vc). Siendo ésta una corrosión que disminuye a medida que aumenta el tiempo de exposición.

$$\ln Vc = \frac{Ea}{R} * \frac{1}{T} + \ln A$$

Relacionando esta ecuación con la de una línea recta  $y = m X + b$ , la pendiente corresponde a la relación  $m = - Ea/R$ , siendo R la constante universal de los gases  $R = 1,98717$  [cal/mol K], despejando se obtiene la energía de activación del sistema  $Ea = -m*R$

*Tabla 9a. Energía de activación para 36h, 48h y 60h. A) mpy Vs temperatura y B) Ln (mpy) Vs 1/Temperatura.*

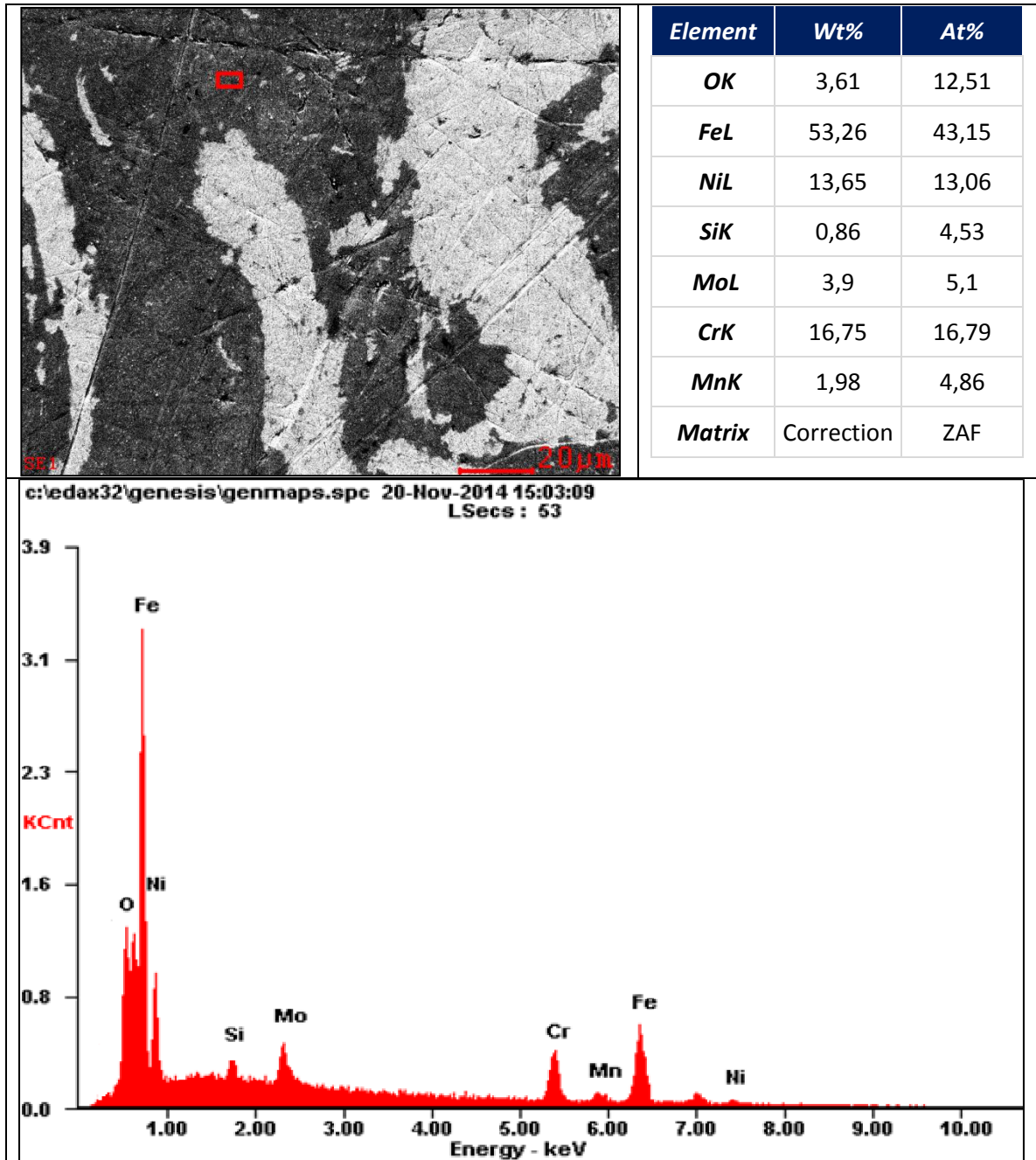
Tiempo [h]	A		B	
	Temperatura [°K]	mpy	1/T	Ln(mpy)
36	523	0,2285	0,00191	-1,4762
	558	0,1902	0,00179	-1,6597
	593	0,1538	0,00169	-1,8721
48	523	0,1029	0,00191	-2,274
	558	0,0852	0,00179	-2,4628
	593	0,0576	0,00169	-2,8542
60	523	0,0612	0,00191	-2,7936
	558	0,0518	0,00179	-2,9604
	593	0,0363	0,00169	-3,3159

*Tabla 9b. Ecuaciones de las energías de activación.*

Tiempo	Ecuación	R <sup>2</sup>
36	y = 1749x - 4,812	R <sup>2</sup> = 0,9939
48	y = 2548,6x - 7,1098	R <sup>2</sup> = 0,9457
60	y = 2293,7x - 7,1447	R <sup>2</sup> = 0,9426

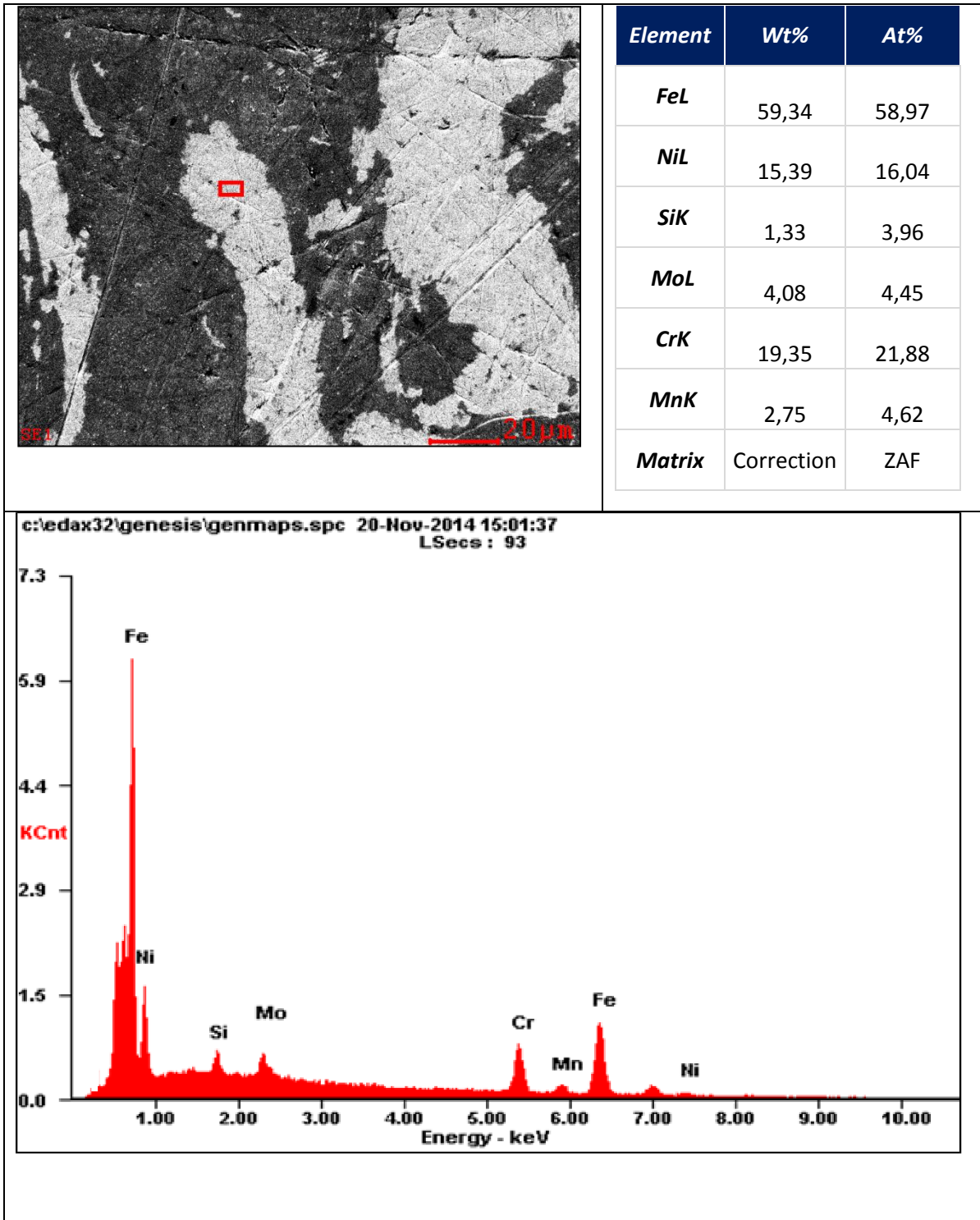
**Anexo F** Caracterización de los productos de corrosión a una temperatura de 320°C por medio de SEM-EDS y diferentes tiempos de exposición.

Figura 9a SEM de la superficie del cupón a 24 horas de exposición.



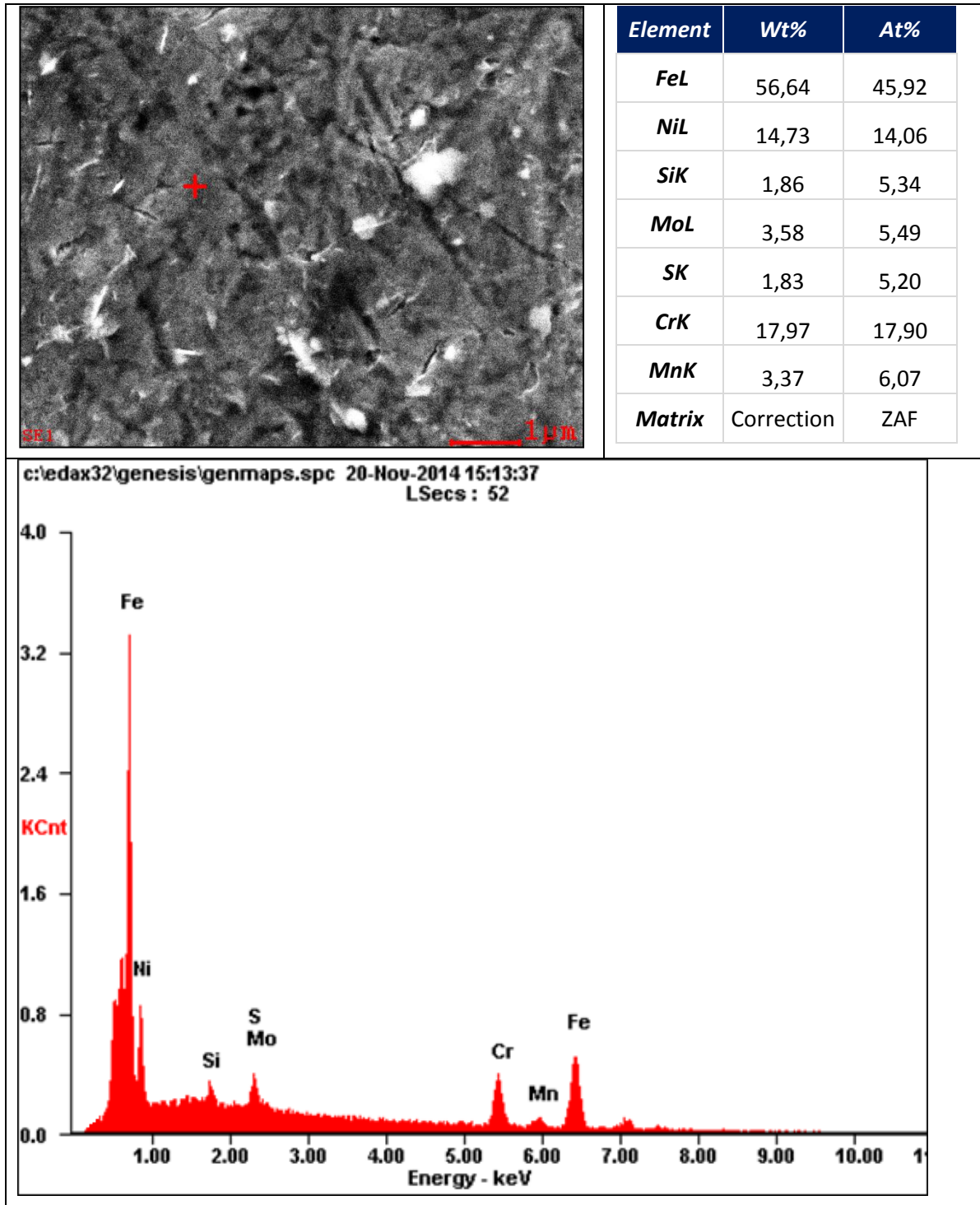
Fuente: Laboratorio de metalografía, Universidad industrial de Santander, Guatiguará.

Figura 9b SEM de la superficie del cupón a 24 horas de exposición.



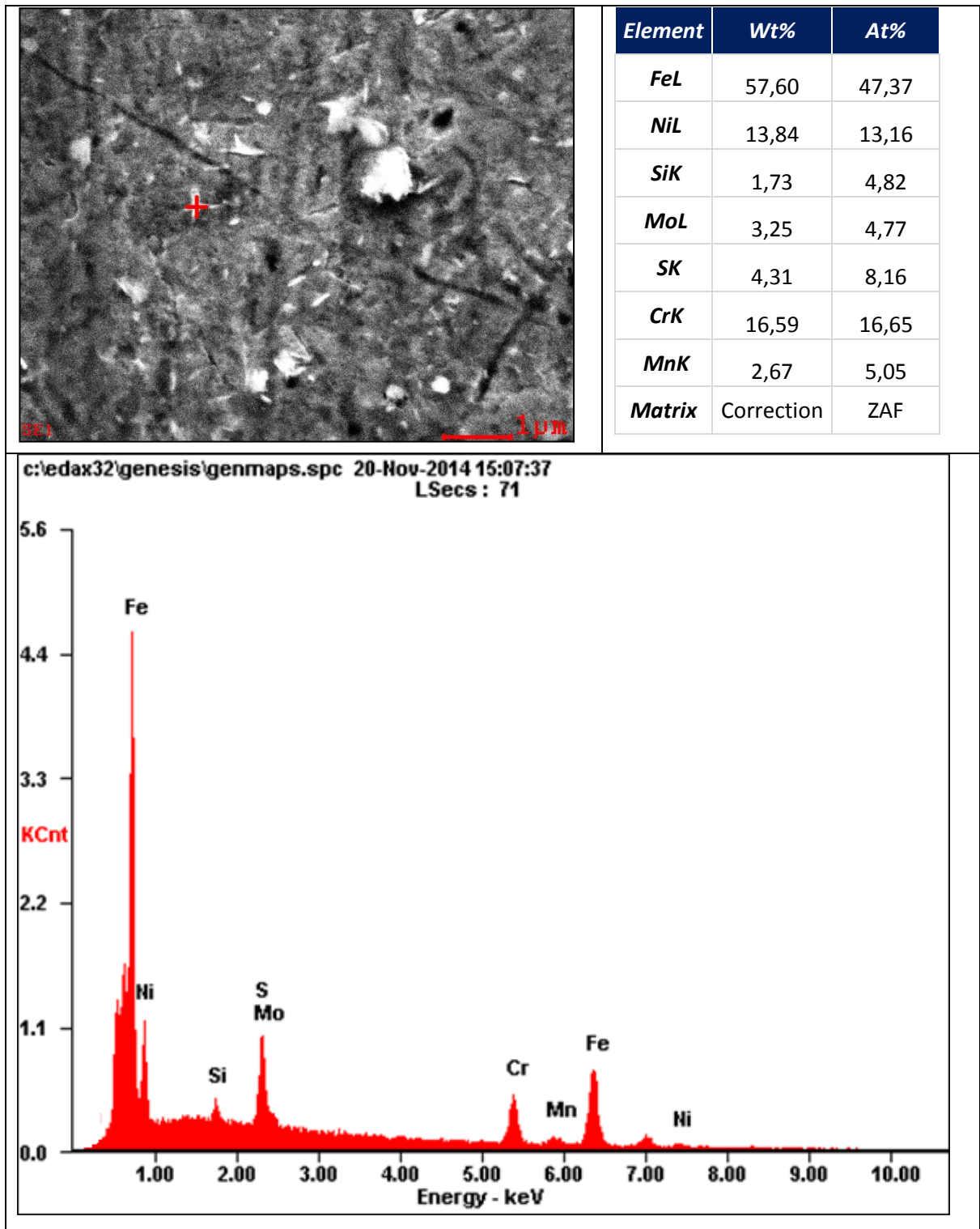
Fuente: Laboratorio de metalografía, Universidad industrial de Santander, Guatiguará.

Figura 9c SEM de la superficie del cupón a 36 horas de exposición.



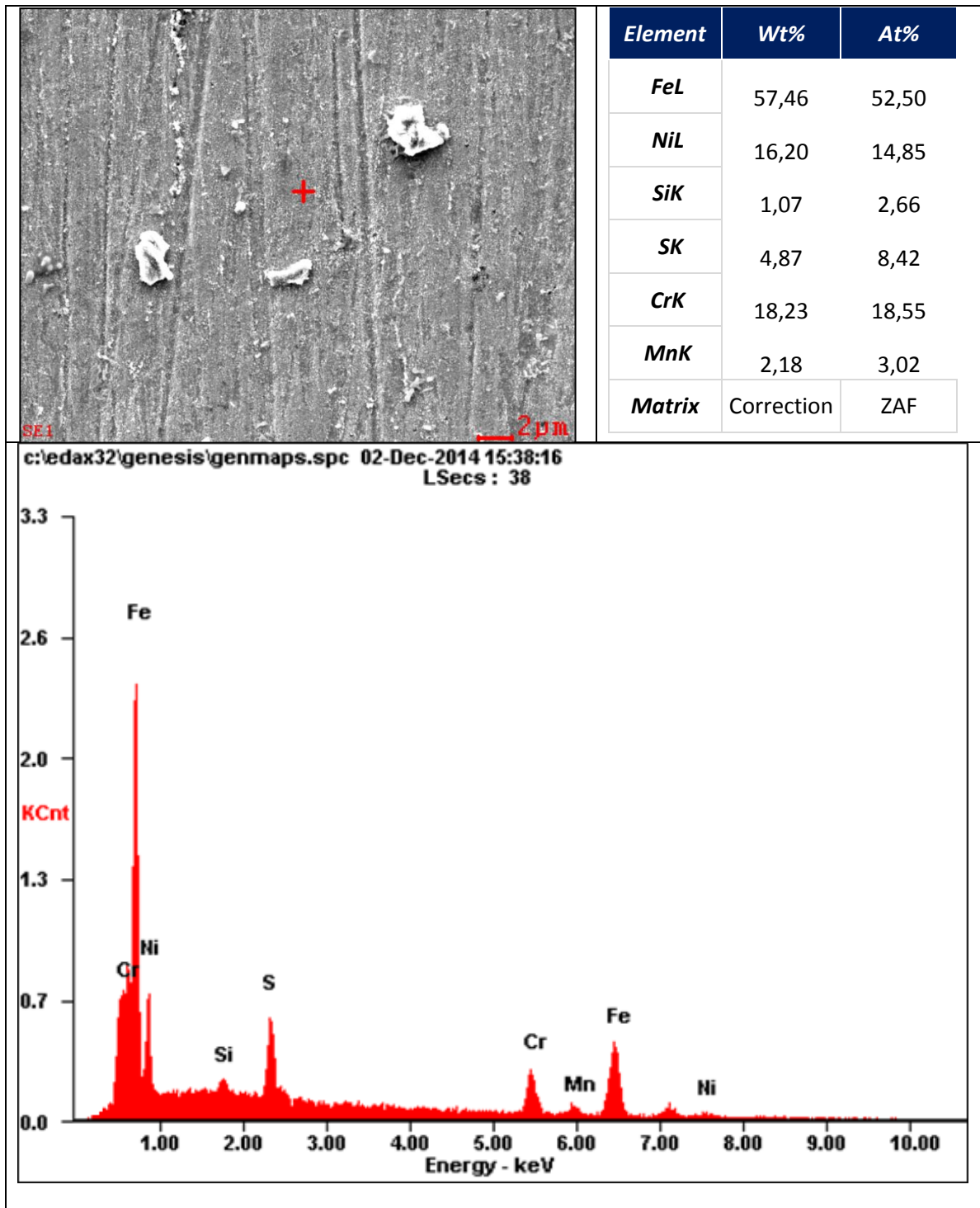
Fuente: Laboratorio de metalografía, Universidad industrial de Santander, Guatiguará.

Figura 9d SEM de la superficie del cupón a 36 horas de exposición.



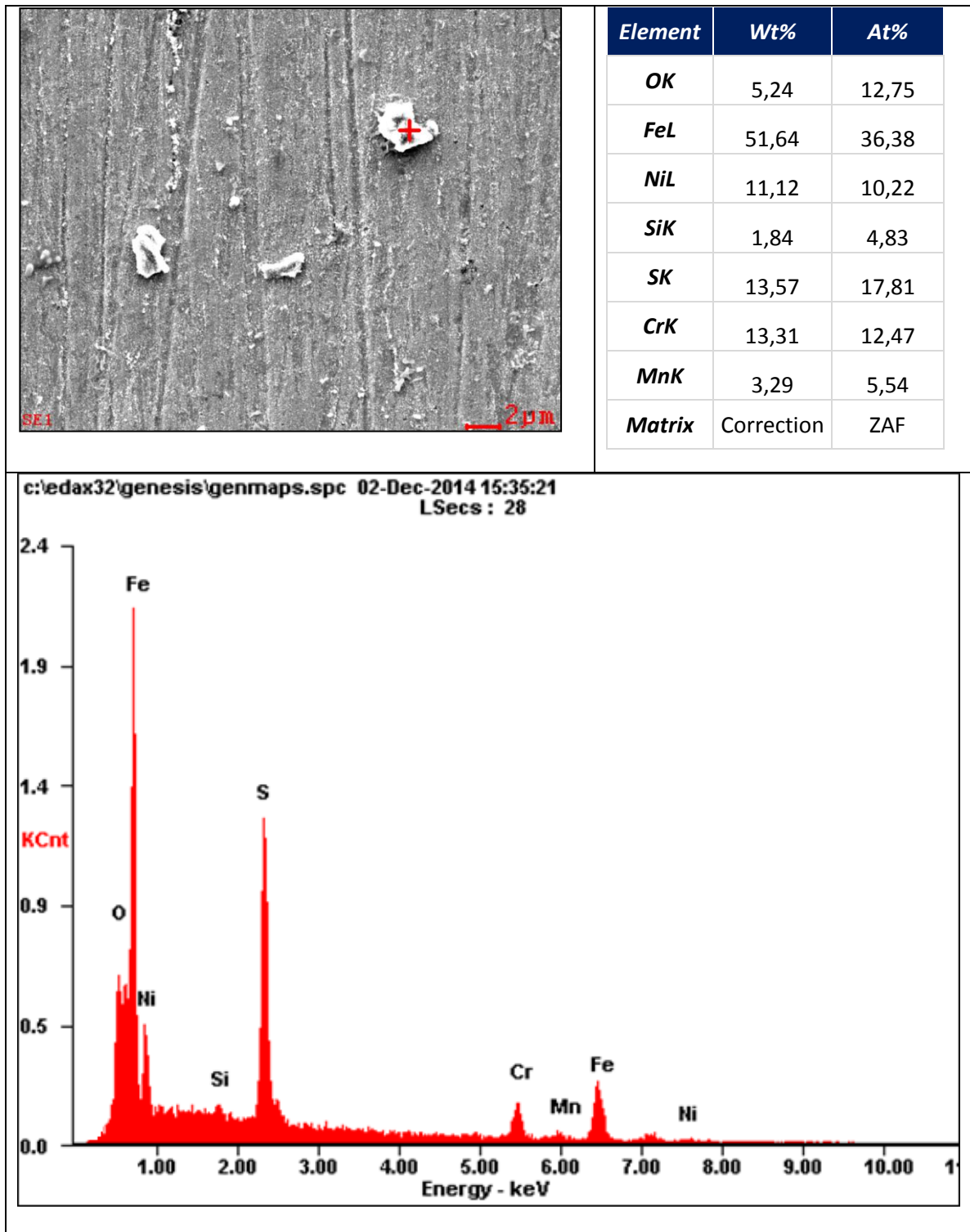
Fuente: Laboratorio de metalografía, Universidad industrial de Santander, Guatiguará.

Figura 9e SEM de la superficie del cupón a 48 horas de exposición.



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

Figura 9f SEM de la superficie del cupón a 48 horas de exposición.



Fuente: Laboratorio de metalografía, Universidad industrial de Santander, Guatigará.