

**EVALUACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN FORMADOS POR
SULFIDACIÓN COMO INHIBIDORES DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN
NAFTÉNICA DEL ACERO AISI 316 EXPUESTO A CONDICIONES DE
PROCESAMIENTO DE UN CRUDO SIMULADO**

**JESSICA PAOLA VALDERRAMA RICAURTE
HELMUTH SMITH MARTÍNEZ ORTEGÓN**

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

2016

**EVALUACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN FORMADOS POR
SULFIDACIÓN COMO INHIBIDORES DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN
NAFTÉNICA DEL ACERO AISI 316 EXPUESTO A CONDICIONES DE
PROCESAMIENTO DE UN CRUDO SIMULADO**

**JESSICA PAOLA VALDERRAMA RICAURTE
HELMUTH SMITH MARTÍNEZ ORTEGÓN**

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

Directores

PhD. Dario 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, sin él, nada de esto sería posible.

A mis padres, Myriam y Luis Alejandro, que con su apoyo incondicional me demostraron su amor, su inagotable confianza y me dieron el impulso necesario para superar los obstáculos y perseverar en la realización de este logro. Los amo profundamente.

A Carlota, “mi hermano favorito”, por el apoyo, la compañía y la palabra adecuada en el momento justo. Por enseñarme a seguir luchando a pesar de las adversidades. Te adoro mi carloti.

A Camilo Bonilla, por llegar a mi vida en el momento justo, por no juzgar sino valorar, ayudar y estar presente en cada uno de los pasos para la culminación de este logro. Te amo amor.

A mamá Rosita, tío Elbert, Lore y demás familiares y amigos por acompañarme en este camino y brindar su amor y confianza.

A mi compañero de proyecto y amigo, Helmuth, por la paciencia, la dedicación, las risas, los momentos compartidos y no desfallecer ante ningún obstáculo.

Jessica Paola Valderrama Ricaurte

DEDICATORIA

Este es el resultado de un plan perfecto de **DIOS** en mi vida, sus bendiciones son en grande, él y la **Virgen María** son los protagonistas de este tan anhelado sueño.

A mi madre Sonia Ortegón, por ser la mujer guerrera que me ha demostrado que nunca te puedes rendir para cumplir tus sueños. A mi padre Ángel Martínez, por ser el hombre luchador que me ha inculcado el tener un corazón noble y entregado. A Migue porque con cada una de sus sonrisas y sus palabras siempre ha sido y será mi motivo de luchar cada día, a los tres por ser la mejor familia en la que DIOS me pudo poner. ¡LOS AMO CON TODO MI CORAZÓN! Gracias por todo.

A Pandi por ser una amiga incondicional, esa persona que jamás sin importar nada me dejó sentir derrotado por las pruebas de la vida, por ser quien siempre me sacó una sonrisa y estuvo ahí cuando más lo necesite. A Fercha porque me enseñó lo que es ser una persona fuerte, capaz de ganarle a la vida en cada obstáculo, por ser mi amiga. A ustedes dos porque me han permitido reír y llorar al lado de ustedes y han sido mi compañía en toda esta experiencia.

A Pao Valderrama mi compañera de tesis y amiga, por sus valiosos consejos, colaboración, motivación, dedicación y por tantos momentos compartidos. Mil Gracias Ingeniera.

Finalmente a cada una de las personas con las que viví tantos momentos, porque de cada uno de ellos me llevo los mejores recuerdos y grandes enseñanzas. Infinitas gracias.

Helmuth Martínez.

AGRADECIMIENTOS

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

Dr. Darío Yesid Peña Ballesteros. Por darnos la oportunidad de trabajar en uno de sus proyectos y por permitirnos hacer parte del grupo de investigación en corrosión.

M.sc. Javier Alberto Sanabria Cala. Por su esfuerzo y dedicación, por sus valiosos consejos y paciencia en la guía.

M.sc. Carlos Augusto Mejía Miranda. Por su colaboración y orientación en la investigación.

Al grupo de Investigación en Corrosión (GIC). Por abrirnos sus puertas y facilitarnos todos los recursos necesarios para la investigación, a cada una de las personas que lo conforman por su ayuda.

Al técnico del laboratorio de la escuela de Ingeniería Metalúrgica Juan Domingo Carreño. Por su disposición y contribución en el desarrollo de la investigación.

Al grupo de seguridad del Parque Tecnológico Guatiguará. Por su gran colaboración y amable atención.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	16
1 MARCO TEÓRICO.....	19
2 METODOLOGÍA.....	25
2.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	26
2.2 ADQUISICIÓN Y PREPARACIÓN DE MATERIALES	26
2.2.1 Crudo pesado..	26
2.2.2 Crudo simulado.....	26
2.2.3 Cupones gravimétricos.....	27
2.2.4 Equipo	28
2.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL	28
2.3.1 Formación de Productos de corrosión en la superficie del acero AISI 316.....	28
2.3.2 Evaluación de los productos de corrosión formados por sulfidación en un acero AISI 316 como inhibidores de la velocidad de corrosión nafténica.	30
2.4 DISPOSICIÓN DE CUPONES GRAVIMÉTRICOS	31
2.4.1 Cálculo de la velocidad de corrosión..	31
2.4.2 Caracterización morfológica de los productos de corrosión..	31
2.5 ANÁLISIS DE RESULTADOS	31
2.6 REALIZACIÓN DEL INFORME FINAL	32
3 ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	33
3.1 FORMACIÓN DE PRODUCTOS DE CORROSIÓN EN LA SUPERFICIE DEL ACERO AISI 316	33
3.2 EVALUACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN COMO INHIBIDORES DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN NAFTÉNICA	34

3.3	CARACTERIZACIÓN DEL ACERO	34
3.4	CARACTERIZACIÓN DEL CRUDO PESADO	34
3.5	VELOCIDAD DE CORROSIÓN NAFTÉNICA DEL ACERO AISI 316 SIN Y CON PRODUCTOS DE CORROSIÓN.....	35
3.6	ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LAS VARIABLES DEL PROCESO	37
3.7	RESULTADOS DE LAS TÉCNICAS DE CARATERIZACIÓN.....	39
3.7.1	Microscopía Electrónica de Barrido SEM-EDS.....	39
3.7.2	Difracción de Rayos X (DRX)	41
4	CONCLUSIONES.....	42
5	RECOMENDACIONES	43
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44
	BIBLIOGRAFÍA.....	49
	ANEXOS.....	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Zonas propensas a la corrosión nafténica en unidades de destilación de crudos.....	21
Figura 2. Diagrama de flujo de la metodología experimental.....	25
Figura 3. Pérdida de peso Vs. Tiempo. Acero AISI 316. A) Cupones sin productos de corrosión. B) Cupones con productos de corrosión. ..	35
Figura 4. Velocidad de corrosión Vs. Tiempo. Acero AISI 316. A) Cupones sin productos de corrosión. B) Cupones con productos de corrosión. ..	36
Figura 5. Fenómeno presentado a la temperatura de 350 °C sobre la superficie del acero AISI 316 con productos de corrosión.	37
Figura 6. Diagrama de Pareto estandarizado para la velocidad de corrosión. A). Cupones sin productos de corrosión. B) Cupones con productos de corrosión.....	37
Figura 7. SEM-EDS de las capas de productos de corrosión A) Antes y B) Después de la exposición al crudo simulado TAN =1 a una temperatura de 350°C y 192 horas.	39
Figura 8. DRX de los productos de corrosión formados a una temperatura de 330°C y 96 horas.....	41

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Datos de preparación del crudo simulado.....	27
Tabla 2. Diseño de experimentos para formación de productos.....	29
Tabla 3. Diseño experimental para la evaluación de los productos de corrosión. .	30
Tabla 4. Diseño experimental para la formación de productos.....	33
Tabla 5. Diseño experimental para la evaluación de los productos de corrosión. .	34

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Caracterización del acero AISI 316.	54
Anexo B. Caracterización del crudo pesado.....	56
Anexo C. Cupones gravimétricos y equipo utilizados en el desarrollo de la metodología.....	57
Anexo D. Cálculo de TAN (número total de acidez).	58
Anexo E. Resultados de gravimetría y caracterización morfológica (SEM) de los productos de corrosión formados según el diseño de experimentos de la tabla 2.	59
Anexo F. Resultados de gravimetría de los productos de corrosión formados a una temperatura de 330°C y 96 h de exposición.	60
Anexo G. Resultados gravimétricos de la evaluación de los productos de corrosión expuestos a condiciones de corrosión nafténica para un tiempo de exposición de 36 h, según el diseño de experimentos de la tabla 3.	61
Anexo H. Ecuación para calcular la velocidad de corrosión y tabla de valores de la constante (K) para diferentes unidades de velocidad de corrosión. ...	62
Anexo I. Cálculos de las velocidades de corrosión del acero AISI 316.	63
Anexo J. Resultados de la técnica gravimétrica y velocidades de corrosión del acero AISI 316.	64
Anexo K. Parámetros para la interpretación de la velocidad de corrosión según la norma NACE RP 0775.	65
Anexo L. Análisis de varianza ANOVA	66
Anexo M. Coeficientes de regresión para la velocidad de corrosión.	68
Anexo N. SEM-EDS del acero AISI 316 sin productos de corrosión, expuestos a una temperatura de 350°C y un tiempo de 192 horas de exposición. ...	69
Anexo O. Micrografías del acero AISI 316 con productos de corrosión formados por sulfidación, expuestos a una temperatura de 350°C y un tiempo de 192 horas de exposición.	70

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN FORMADOS POR SULFIDACIÓN COMO INHIBIDORES DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN NAFTÉNICA DEL ACERO AISI 316 EXPUESTO A CONDICIONES DE PROCESAMIENTO DE UN CRUDO SIMULADO.*

AUTORES: HELMUTH SMITH MARTÍNEZ ORTEGÓN**
JESSICA PAOLA VALDERRAMA RICAURTE**

PALABRAS CLAVES: Ácidos nafténicos, Crudos pesados, Sulfuro de hierro, Acero AISI 316, Sulfidación.

DESCRIPCIÓN:

Los ácidos nafténicos presentes en el petróleo de la mayoría de las regiones del mundo son considerados en este momento como los principales responsables de los problemas de corrosión nafténica en la industria de la refinería. El fenómeno de sulfidación, que acompaña a la corrosión por ácidos nafténicos en aplicaciones de refinería a alta temperatura, ocurre cuando la combinación de H_2S con Fe forma capas de sulfuro de hierro (FeS) en la superficie del material, que pueden protegerlo del ataque de otras especies corrosivas como ácidos nafténicos. En este trabajo, se evaluaron los productos de corrosión formados por sulfidación como inhibidores de la velocidad de corrosión nafténica del acero AISI 316 expuesto a condiciones de procesamiento de un crudo simulado en un autoclave dinámico. El cálculo de la velocidad de corrosión nafténica se determinó aplicando gravimetría, los cupones gravimétricos expuestos fueron caracterizados morfológicamente mediante SEM-EDS y DRX. En los resultados obtenidos, se determinó un efecto inhibitor de los productos de corrosión a las condiciones de 250 y 300 °C, donde se presentaban menores velocidades de corrosión. Para la temperatura de 350 °C aumentaron las velocidades de corrosión nafténica debido a la deposición de los ácidos nafténicos en las zonas donde los productos de corrosión formados por sulfidación tienen menor homogeneidad y estabilidad en la superficie, acelerando la destrucción del acero AISI 316.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química.
Directores: PhD. Darío Yesid Peña, Msc. Javier Sanabria Cala

ABSTRACT

TITLE: ASSESSMENT OF CORROSION PRODUCTS FORMED BY SULPHIDATION AS INHIBITORS OF NAPHTHENIC CORROSION VELOCITY IN AISI 316 STEEL EXPOSED TO PROCESSING CONDITIONS OF SIMULATED CRUDE OIL*

AUTHORS: HELMUTH SMITH MARTÍNEZ ORTEGÓN**
JESSICA PAOLA VALDERRAMA RICAURTE**

KEY WORDS: Naphthenic acids, heavy crude, iron sulphur, AISI 316 steel, sulphidation.

DESCRIPTION:

Naphthenic acids present in oil from most regions worldwide currently stand as the main culprit in the naphthenic corrosion problems affecting the oil-refining industry. The phenomenon of sulphidation, accompanying corrosion processes brought about by naphthenic acids in high-temperature refining plant applications, takes place when the combination of H_2S with Fe forms layers of iron Sulphur (FeS) on the surface of the material, layers with the potential to protect the material from attack by other corrosive species like naphthenic acid. This work assessed corrosion products formed by sulphidation as inhibitors of naphthenic corrosion velocity in AISI 316 steel exposed to processing conditions of simulated crude oil in a dynamic autoclave. Calculation of naphthenic corrosion velocity was determined through application of gravimetry; exposed gravimetric coupons were morphologically characterized by means of SEM-EDS and DRX. One of the results obtained was determination of an inhibiting effect of corrosion products at 250 and 300 °C, where lower corrosion velocity levels were detected. For the temperature of 350 °C, naphthenic corrosion velocities increased as a result of deposition of naphthenic acids on the areas where corrosion products formed by sulphidation have lower homogeneity and stability on the surface, thus accelerating the destruction of 316 AISI steel.

* Graduation work

** School of Physics-Chemistry Engineering- School of Chemical Engineering.
Directors: PhD. Dario Yesid Peña, Msc. Javier Sanabria Cala

INTRODUCCIÓN

Actualmente las reservas mundiales de crudo convencional o liviano han disminuido notablemente debido a la baja composición de azufre y ácidos nafténicos, lo cual facilita su refinación, transporte y almacenamiento, posicionándose como la primera opción de la industria petrolera para abastecer las demandas que cada día van en ascenso en el mercado nacional e internacional. Como consecuencia, la industria petrolera explora nuevas alternativas para el procesamiento de crudos pesados y extra pesados, convirtiéndose en recursos estratégicos que representan una opción económicamente favorable para cubrir la demanda actual de los combustibles y demás derivados del petróleo [1,2]. Los crudos pesados son una mezcla de hidrocarburos que al ser comparado con los crudos livianos presentan diferentes propiedades fisicoquímicas. Éstos muestran características muy particulares como por ejemplo: 1) alta viscosidad, 2) baja gravedad API, 3) alto contenido de azufre, 4) alto contenido de metales pesados y 5) alto contenido de ácidos orgánicos [3]. El procesamiento de crudos pesados, se ha convertido en tareas cada vez más difíciles para las refinerías, debido a los daños en los equipos y en las líneas de transferencia causados por medios corrosivos, agravados por las altas condiciones de presión y de temperatura a las que se encuentran sometidos. Para disminuir esta problemática se hace necesario encontrar alternativas que logren inhibir o mitigar la corrosión presente en el manejo de estos crudos [3, 4, 5].

Los crudos pesados poseen un alto contenido de azufre (mayor al 0,2% w/w) factor que lo convierte en un agente altamente corrosivo en aceros al carbono o de baja aleación, expuestos a temperaturas superiores a 230 °C. Esto se debe a la descomposición térmica del azufre que causa la formación de H₂S, directo responsable del fenómeno de sulfidación. Éste es uno de los tipos de corrosión más peligrosos en la industria actualmente [4,6]. Sumado a lo anterior, y el alto

grado de acidez producido por la presencia de ácidos nafténicos en los crudos pesados, causa el fenómeno de corrosión nafténica que ocurre en fase líquida y genera grandes problemas de corrosión en unidades a altas temperaturas, generalmente entre 200-400 °C [3].

En el fenómeno de sulfidación, la combinación de H_2S con Fe forma capas de sulfuro de hierro (FeS) en la superficie del material a temperaturas mayores de 204 °C, éstas pueden proteger por la formación de una barrera física que evita el ataque al material por otras especies corrosivas tales como los ácidos nafténicos [6]. La formación de una capa homogénea y estable termodinámicamente de sulfuro de hierro en la superficie del acero por sulfidación varía de acuerdo a las condiciones de formación dadas por el estado del arte como: 1) el porcentaje de azufre en el crudo, 2) la temperatura, 3) la velocidad del fluido y 4) el tiempo de exposición [7].

Por otra parte, una alternativa para evitar que la superficie del material sea vulnerable a la severidad de los procesos de refinería, es el uso de materiales que posean excelentes propiedades mecánicas a la hora de exponerlos en ambientes agresivos como lo es el procesamiento de crudos pesados. El acero austenítico AISI 316 presenta una mayor resistencia a la corrosión debido a la adición de cromo y molibdeno, además, de otras características como excelente soldabilidad, no se endurecen por tratamiento térmico y se pueden utilizar tanto a temperaturas criogénicas como a elevadas temperaturas (400-700°C) [8,9].

En este trabajo de investigación, se evaluaron los productos de corrosión formados por sulfidación como inhibidores de la velocidad de corrosión nafténica del acero AISI 316 expuesto a condiciones de procesamiento de un crudo simulado. Se calculó la velocidad de corrosión nafténica del material y se identificó la morfología de los productos de corrosión formados por sulfidación sobre el acero AISI 316 antes y después de ser expuestos a la corrosión nafténica, aplicando Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) combinada con

Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) y Difracción de Rayos X (DRX). Se representó, mediante un modelo estadístico, el posible efecto inhibitor de los productos de corrosión sobre la velocidad de corrosión nafténica del acero AISI 316. Con los resultados tanto gravimétricos como microscópicos obtenidos, se brinda un aporte a la industria petrolera en la búsqueda de nuevas alternativas hacia el control de la corrosión por el ataque de ácidos nafténicos, a partir de la formación de capas de FeS como producto de la corrosión por sulfidación, investigando la capacidad de protección de estas capas, mediante el estudio de las variables de operación, la temperatura y el tiempo de exposición a las que fue expuesto el material en el sistema.

1 MARCO TEÓRICO

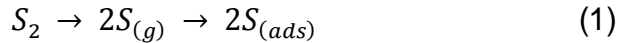
La corrosión es un fenómeno natural definida como el deterioro de un material (generalmente una aleación), que resulta de una reacción química o electroquímica con su entorno. Fenómeno presente en las industrias en las que los equipos e infraestructura están constituidos por aleaciones, allí la corrosión puede ocurrir debido a la acción de diferentes mecanismos, como las reacciones electroquímicas y la química del medio [15]. Una industria en la cual se ve reflejada esta problemática es la industria del petróleo, ya que los crudos pesados al ser una mezcla compleja de compuestos químicos orgánicos llamados hidrocarburos, contienen impurezas tanto solubles como insolubles. Éstas en su mayoría son agentes corrosivos que ocasionan problemas en la refinación del crudo, ya que contribuyen al deterioro de equipos y tuberías en las refinerías, al mismo tiempo que absorben el calor en los equipos de calentamiento y columnas en el proceso de destilación, lo que incrementa los costos en el combustible y en el mantenimiento [6].

Las características de este tipo de crudo son: 1) Baja gravedad API que varía entre 8 y 20, 2) Alta viscosidad que varía entre 100 y 10,000 Cp, 3) Alto contenido de azufre que va en un rango de 0% al 6% en peso y 4) Alto contenido de ácidos nafténicos en concentraciones de ± 1 mg KOH/g [2, 6, 11]. El azufre se encuentra como impureza en los crudos pesados, su presencia a altas temperaturas lo posiciona como el principal agente corrosivo de los aceros al carbono y de baja aleación, ya que al descomponerse térmicamente forma H_2S , el cual es el principal compuesto responsable del fenómeno de la sulfidación [2, 8, 14].

El proceso de corrosión por sulfidación se refiere a la degradación de materiales por acción del sulfuro de hidrógeno (H_2S) a temperaturas altas entre 230 y 455°C, siendo un daño mucho más destructivo que la oxidación normal. Los factores más influyentes para que se presente dicho fenómeno son: 1) la composición del material, 2) el contenido de azufre en el crudo pesado y 3) la temperatura del

sistema. La velocidad de corrosión por sulfidación estará limitada por uno de los procesos parciales que se describen a continuación [8]:

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



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



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



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



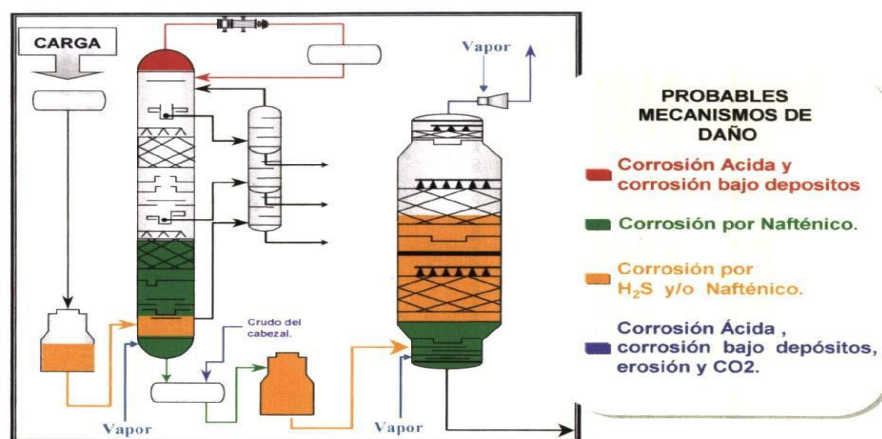
Cuando el volumen del sulfuro producido (FeS) es mayor que el volumen del metal consumido, las capas de productos de corrosión formadas son protectoras, si el crecimiento de la capa ocurre por una difusión al interior de la capa de aniones. Esto puede afirmarse, hasta cuando la relación de volumen sulfuro/metal con potencial protector favorable, existe dentro de un sistema de reacción dado; ya que existen mayores esfuerzos que son producidos dentro del sistema por consecuencia de dicha relación de volumen, en donde la capa protectora se rompe mecánicamente, generando porosidad y conduciendo a un aumento en la velocidad de reacción [8].

En aplicaciones de refinería la sulfidación a alta temperatura acompaña a la corrosión por ácidos nafténicos [16]. Los ácidos nafténicos son ácidos orgánicos con alto punto de ebullición, se componen principalmente de ácidos carboxílicos alquil-sustituídos y ciclo alifáticos. Los ácidos nafténicos presentes en el petróleo de la mayoría de las regiones del mundo son considerados en este momento como los principales responsables de los problemas de corrosión nafténica en la industria de la refinería; la corrosión nafténica es otra forma de corrosión a alta temperatura. Los parámetros principales del proceso corrosivo son: 1) la acidez del crudo, 2) tipo de ácido nafténico, 3) temperatura y 4) velocidad de flujo. En este tipo de deterioro del material no crecen productos de corrosión sobre la superficie metálica, debido a que los nafténatos de hierro producidos son altamente solubles en el crudo [17,18]. La reacción que representa la corrosión por ácidos nafténicos es la siguiente:



En la figura 1, se ilustran las zonas propensas a la corrosión por ácidos nafténicos en unidades de destilación de crudo. Los equipos más propensos a sufrir corrosión nafténica son aquellos que están sometidos a altas temperaturas. Por consiguiente, aparece con mayor severidad en las partes bajas de las torres de destilación, hornos y líneas de transferencia [19].

Figura 1. Zonas propensas a la corrosión nafténica en unidades de destilación de crudos.



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

Un factor que hace crítica la corrosión nafténica, es la tendencia a destruir las capas formadas como producto de corrosión de otras sustancias (como el sulfuro de hierro) producidos por sulfidación, eliminándolas parcialmente. Este fenómeno se conoce como corrosión por intrusión, un tipo de corrosión localizada en la cual se elimina la capa protectora formada en zonas específicas, quedando expuesta al continuo ataque de los ácidos nafténicos [13]. Otra característica de este mecanismo de corrosión, es que los ácidos nafténicos en fase gaseosa tienen un potencial de corrosión casi despreciable, lo cual significa que no habrá corrosión nafténica en puntos en donde los ácidos estén presentes en forma de vapor [10,12,19].

Continuando con el análisis del efecto de las variables involucradas tanto en la corrosión nafténica como en la formación de capas por sulfidación, se presenta el siguiente estado del arte.

Gheorghe M. Bota. y colaboradores, en 2010, investigaron el efecto protector de las capas de sulfuro de hierro, formadas en diferentes fracciones de aceite crudo, contra el ataque de los ácidos nafténicos en condiciones de alta temperatura y velocidad de flujo en acero al carbono y acero inoxidable 5Cr (5Cr, 0,5 Mo) . Se analizó que para todas las fracciones de petróleo crudo probadas, así como el aceite modelo, las capas de sulfuro de hierro formadas protegen la superficie del acero, obteniendo una velocidad de corrosión menor en comparación con la obtenida en un acero virgen, además se concluyó que estas capas protegen el acero con mayor eficiencia para un TAN de 3,5 que para uno de 6,5. Los resultados de los ensayos demostraron que es difícil predecir el espesor de la capa protectora de sulfuro de hierro basado sólo en el contenido de azufre presente en las fracciones de petróleo crudo que generan las capas [20].

Chen Wang. y colaboradores, en 2011, estudiaron la corrosión en los medios de refinado sintético que contienen ácidos nafténicos, para evaluar la influencia de :
1) la temperatura entre 150-320°C, 2) el índice de acidez total (TAN) entre 3,0-10

mgKOH/g y 3) la velocidad del fluido entre 0,6-6,75 m/s en la velocidad de corrosión por ácidos nafténicos en los aceros Q235, 1,25Cr0,5Mo y 304. En el rango de temperaturas estudiadas en el experimento, se logró concluir que la tendencia general de las velocidades de corrosión por ácidos nafténicos en estos aceros, aumenta con el incremento de la temperatura y están influenciados por el número total de ácido (TAN), aunque el 304 presento una mayor resistencia a la corrosión a diferencia del Q235 que desde bajas temperaturas presenta una corrosión mayor [21].

Hejian Sun. y colaboradores, en 2012, estudiaron el efecto del sulfuro de hierro como inhibidor de la corrosión sobre un acero al carbono X65 en un ambiente altamente ácido. Los experimentos se realizaron en autoclaves y se estudiaron los efectos del sulfuro de hierro en dos casos por separado: 1) Directamente depositados sobre la superficie del acero y 2) Suspendidos en una solución de ensayo, variando las cantidades de sulfuro de hierro en ambos casos y aplicando la pérdida de peso para estudiar la eficiencia de inhibición. Los resultados obtenidos en cada caso fueron: 1) Se observó que cuando el sulfuro de hierro es pre depositado disminuye la eficiencia de la inhibición a la corrosión, al evitar cubrir de manera uniforme la superficie del acero, también a medida que se aumentó la adición del sulfuro de hierro sobre la superficie del acero aumento en general la velocidad de corrosión, 2) Se concluyó que el sulfuro de hierro suspendido no tiene gran efecto sobre la eficiencia de inhibición de la corrosión bajo las condiciones de ensayo, ni tampoco lo tiene la variación en la cantidad de sulfuro de hierro adicionado [22].

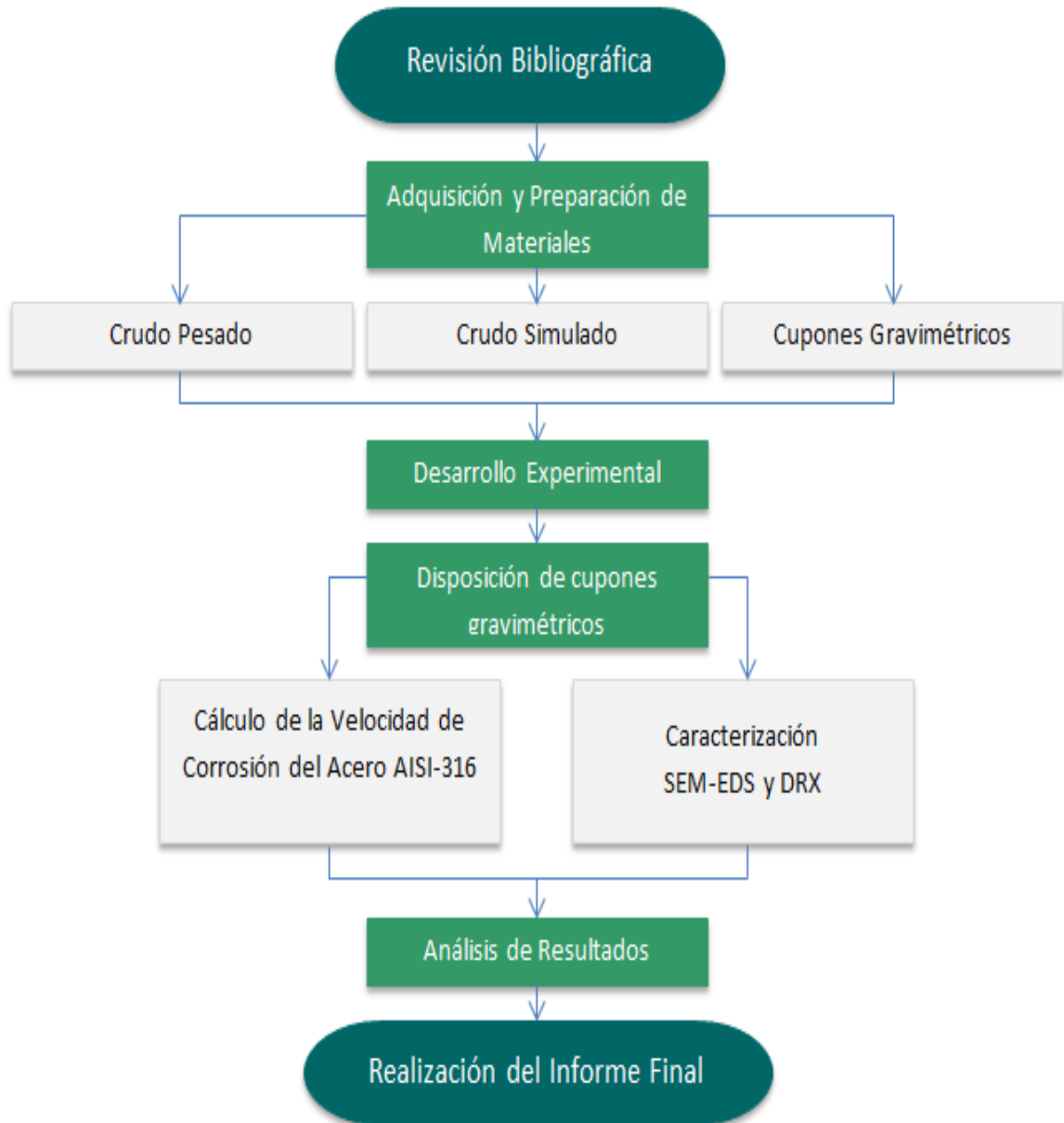
Huang B. y colaboradores, en 2012, estudiaron el efecto de la sinergia en la corrosión por ácidos nafténicos y la corrosión por sulfidación a alta temperatura (280°C) en la unidad de destilación de crudo, usando muestras de acero Q235 y AISI 316. Se realizaron pruebas individuales en medios con diferentes contenidos de azufre y TAN. Los resultados mostraron que en medios que contienen solamente azufre, la velocidad de corrosión de Q235 y AISI 316 primero aumentó

y luego disminuyó a medida que aumentaba el contenido de azufre, indicando que la película de productos de corrosión que cubre al acero logra mitigar la corrosión. Las fases estables detectadas en la capa de productos de corrosión de AISI 316 fueron consideradas como la razón por la que el 316 tiene una mayor resistencia a la corrosión que el acero Q235, además que las variaciones de azufre y de TAN influyeron notablemente sobre la velocidad de corrosión de los dos aceros [23].

Suleiman M., en 2015, aisló las especies de azufre, activos responsables de la corrosión por sulfidación en las unidades de destilación de refinería. Para ello se usaron dos muestras con diferente composición de azufre total, mercaptanos RHS, tiofenos y otras impurezas. Se utilizó cupones de acero al carbono A106 y de baja aleación 9Cr-1Mo a 300°C en un autoclave. Mediante su estudio observaron que la velocidad de corrosión de los aceros se debió principalmente a la muestra que contenía la mayor composición de mercaptanos dentro del azufre total, además se concluyó que la temperatura de descomposición de estos mercaptanos, es una herramienta útil en la predicción de la corrosión [24].

2 METODOLOGÍA

Figura 2. Diagrama de flujo de la metodología experimental.



Para llevar a cabo el presente trabajo de investigación se realizó una revisión bibliográfica y del estado del arte respecto a los fenómenos de corrosión por ácidos nafténicos y sulfidación, así como las variables más influyentes en la formación de productos de corrosión por sulfidación, velocidad de corrosión nafténica y el comportamiento del acero AISI 316 expuesto a crudos pesados. El desarrollo de esta investigación consistió en la formación de productos de corrosión por sulfidación en la superficie del acero AISI 316, con el fin de formar una barrera física que pudiera evitar el ataque por ácidos nafténicos, al ser expuesta a condiciones de corrosión nafténica en el procesamiento de un crudo simulado.

2.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Se realizó una revisión y selección de información bibliográfica en artículos, libros científicos y demás, como base para el planteamiento de ensayos y análisis finales de los resultados experimentales.

2.2 ADQUISICIÓN Y PREPARACIÓN DE MATERIALES

2.2.1 Crudo pesado. Se utilizó un crudo con un contenido de azufre de 2,5 %w/w, ya que según la revisión bibliográfica, este porcentaje permite una mayor formación de productos de corrosión [25]. Este crudo fue suministrado y caracterizado por el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP).

2.2.2 Crudo simulado. Se usó un crudo simulado de aceite mineral con ácidos nafténicos, con un TAN de 1mg de KOH/g (el cálculo se detalla en el anexo D), que garantice la evaluación del fenómeno de corrosión nafténica [2,26].

2.2.2.1 Preparación del Crudo simulado Se le realizó un calentamiento al aceite mineral previo a la preparación del crudo simulado para eliminar cualquier compuesto de azufre presente y así garantizar que el fenómeno principal sea la corrosión nafténica, fijando un tiempo de calentamiento de 8 horas y una temperatura de 350°C en un autoclave dinámico Parr 4848

Posteriormente se mezcló con ácidos nafténicos (marca ALDRICH Chemistry) y se agitó para garantizar la uniformidad de la solución. En la tabla 1 se describen los datos utilizados para la preparación del crudo simulado.

Tabla 1. Datos de preparación del crudo simulado.

PARÁMETROS	UNIDADES	VALOR
Crudo simulado	[ml]	1000
Ácidos Nafténicos (92% pureza)	[ml]	4.35
Aceite Mineral	[ml]	995.65

2.2.3 Cupones gravimétricos. 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: 37 mm de largo, 12 mm de alto y 2 mm de ancho. Los cupones gravimétricos que se utilizaron para el desarrollo de la metodología se muestran en el anexo C.

2.2.3.1 Preparación metalográfica de los cupones gravimétricos. Se realizó una preparación metalográfica de los cupones gravimétricos para garantizar una superficie uniforme sin variaciones en su composición original. Dichos cupones fueron desbastados con papel abrasivo de carburo de silicio N° 400, 600, 1000, 1500, 2000 y 2500, después desengrasados con acetona en un baño ultrasónico, se realizó la toma de dimensiones con el calibrador registrando los datos y por último se introdujeron en un desecador para su posterior análisis, registrando los valores dados en la balanza analítica. Estas muestras se prepararon según la Norma ASTM G1-03.

2.2.3.2 Caracterización de los cupones gravimétricos. Los cupones se caracterizan previamente a las pruebas experimentales, con el fin de determinar la composición y la microestructura del acero utilizado. La caracterización del material se realiza utilizando las siguientes técnicas:

- **Espectrometría De Emisión Óptica:** Aplicando esta técnica se obtuvo la composición química del acero. Se realizó bajo las especificaciones de la norma ASTM E1086-08.
- **Análisis Metalográfico:** Por medio de este análisis se obtuvo la microestructura presente en el acero. El estudio se realizó empleando la norma ASTM E3-11.

2.2.4 Equipo. Se utilizó un reactor tipo batch (autoclave dinámico Parr 4848), con capacidad de llenado de 1800 ml, construido en Hastelloy C276, un equipo comúnmente utilizado para simular las condiciones de servicio que se encuentran en la refinación de petróleo, en este equipo las muestras pueden ser expuestas en ambientes controlados, a temperaturas y presiones que simulan el sistema de estudio. El equipo se muestra en el anexo C.

2.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.3.1 Formación de Productos de corrosión en la superficie del acero AISI 316. Para la formación de productos de corrosión por sulfidación sobre la superficie de los cupones gravimétricos del acero AISI 316, se realizaron 9 pruebas con el crudo pesado exponiendo un total de cuatro cupones por prueba. Este procedimiento se realizó en un autoclave dinámico Parr 4848, a las condiciones de una línea de transferencia que conecta a la torre de

destilación primaria en refinería. Se definieron temperaturas de 270, 300 y 330°C, abarcando un tiempo de exposición de 48, 72 y 96 horas. Estas condiciones se establecieron según el estado del arte y la bibliografía consultada [16,25]. El diseño experimental seguido durante estas pruebas se expone en la Tabla 2.

Tabla 2. Diseño de experimentos para formación de productos.

PRUEBAS [N°]	MATERIAL	CRUDO [% p/p]	VARIABLES	
			Temperatura [°C]	Tiempo [h]
1	Acero AISI 316	2.5	270	48
2			300	
3			330	
4			270	72
5			300	
6			330	
7			270	96
8			300	
9			330	

2.3.1.1 Montaje Experimental. Inicialmente se verificó que todos los mecanismos, sistemas de control e instrumentos se encontraran calibrados, limpios y en buen estado. Luego se adicionó al reactor un volumen de 1000 ml de crudo pesado para cada prueba. Se instalaron cuatro cupones gravimétricos en el porta cupones y se selló el reactor aplicando un torque de 50 Lb/ft. Se estableció el sistema de control de presión y temperatura. Antes de proceder con las pruebas experimentales se purgó el sistema con nitrógeno gaseoso de alta pureza durante 10 minutos, con el propósito de eliminar la mayor cantidad de oxígeno presente en el sistema.

2.3.2 Evaluación de los productos de corrosión formados por sulfidación en un acero AISI 316 como inhibidores de la velocidad de corrosión nafténica. En esta fase, para evaluar los productos de corrosión formados por sulfidación sobre un acero AISI 316 como inhibidores de la velocidad de corrosión nafténica se realizaron 9 pruebas en el crudo simulado descrito en la tabla 1. Se establecieron las temperaturas de 250, 300 y 350°C, teniendo en cuenta que la corrosión por ácidos nafténicos se presenta cuando el crudo pesado alcanza un rango entre 200-400°C y que estas condiciones son propias de una línea de transferencia que conecta a la torre de destilación primaria en refinería [7]. Con tiempos de exposición de 12, 24 y 36 horas. Estas condiciones se establecieron según el estado del arte y la revisión bibliográfica. Con el fin de evaluar el efecto de las variables independientes sobre la velocidad de corrosión nafténica se formuló un diseño estadístico experimental por medio del método de diseño factorial de 2³ mostrado en la Tabla 3.

Tabla 3. Diseño experimental para la evaluación de los productos de corrosión.

PRUEBAS [N°]	MATERIAL	TAN [mg de KOH/ g]	VARIABLES	
			Temperatura [°C]	Tiempo [h]
1	Acero AISI 316	1	250	12
2			300	
3			350	
4			250	24
5			300	
6			350	
7			250	36
8			300	
9			350	

2.3.2.1 Montaje Experimental. Se adicionó al reactor en cada prueba un volumen de 1000 ml de crudo simulado. Se instalaron cuatro cupones gravimétricos: dos sin productos de corrosión y dos con productos de corrosión en su superficie, en el porta cupones y se selló el reactor aplicando un torque de 50 Lb/ft. Se estableció el sistema de control de presión, temperatura y se purgó el sistema con nitrógeno gaseoso de alta pureza durante 10 minutos, con el propósito de eliminar la mayor cantidad de oxígeno presente en el sistema.

2.4 DISPOSICIÓN DE CUPONES GRAVIMÉTRICOS

Los cupones se limpiaron con acetona, con el fin de eliminar cualquier impureza y se realizó el proceso de secado en el horno a una temperatura de 100°C. Luego de esto se pesaron 3 veces en la balanza analítica que tiene un error de 0,0001 g. Los cupones fueron dispuestos en el desecador para realizar los respectivos análisis de caracterización aplicando técnicas como SEM-EDS y DRX.

2.4.1 Cálculo de la velocidad de corrosión. Se procede a calcular la velocidad de corrosión nafténica del acero AISI 316 mediante la técnica gravimétrica, siguiendo los lineamientos de la norma NACE/ASTM G31.

2.4.2 Caracterización morfológica de los productos de corrosión. Se caracterizó la morfología de la superficie del acero utilizando Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) combinada con Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) y Difracción de Rayos X (DRX).

2.5 ANÁLISIS DE RESULTADOS

Se evaluaron los resultados obtenidos en las diferentes fases experimentales y se procedió a concluir la investigación de acuerdo a los objetivos propuestos.

2.6 REALIZACIÓN DEL INFORME FINAL

Se elaboró el informe final en el cual se exponen los resultados obtenidos.

3 ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados y análisis de las pruebas experimentales. Se realizó una evaluación de la velocidad de corrosión nafténica, entre cupones de acero AISI 316 sin y con formación de productos de corrosión por sulfidación en su superficie, evaluando así, la inhibición de los productos de corrosión expuestos a medios altamente corrosivos. El cálculo de la velocidad de corrosión nafténica se determinó aplicando gravimetría, los cupones gravimétricos expuestos fueron caracterizados morfológicamente mediante SEM-EDS y DRX.

3.1 FORMACIÓN DE PRODUCTOS DE CORROSIÓN EN LA SUPERFICIE DEL ACERO AISI 316

De acuerdo a las pruebas realizadas en el desarrollo experimental, los resultados de gravimetría y caracterización morfológica (SEM) de los productos de corrosión que se relacionan en el anexo E. Se observó que las condiciones de temperatura y tiempo de exposición que indicaron mayor diferencia en peso por la formación de capas de sulfuro de hierro en la superficie del material, fueron 330°C y 96 horas. Por lo tanto, para la obtención de los productos de corrosión se realizaron 5 pruebas en un autoclave dinámico (observar el anexo C), usando 4 cupones gravimétricos en cada prueba. Lo anterior se efectuó según el diseño experimental expuesto en la tabla 4.

Tabla 4. Diseño Experimental para la Formación de Productos.

PRUEBAS [N°]	TEMPERATURA [°C]	TIEMPO EXPOSICIÓN [h]
1	330	96
2		
3		
4		
5		

3.2 EVALUACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN COMO INHIBIDORES DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN NAFTÉNICA

Las pruebas realizadas en la fase de evaluación de los productos de corrosión, indicaron que en los cupones no se generó un cambio notorio en la pérdida de peso (detallado en el anexo G), por lo tanto, no fue posible determinar un cambio en la velocidad de corrosión nafténica del material a estos tiempos de exposición. En consecuencia, se aumentaron los tiempos de exposición a 96, 144 y 192 horas. El diseño de experimentos de estas pruebas se detalla en la tabla 5.

Tabla 5. Diseño experimental para la evaluación de los productos de corrosión.

PRUEBAS [N°]	MATERIAL	TAN [mg de KOH/g]	VARIABLES	
			Temperatura [°C]	Tiempo [h]
1	Acero AISI 316	1	250	96
2			300	
3			350	
4			250	144
5			300	
6			350	
7			250	192
8			300	
9			350	

3.3 CARACTERIZACIÓN DEL ACERO

La identificación del acero fue realizada previo a las pruebas experimentales, en el anexo A se detallan tanto los resultados como las técnicas utilizadas.

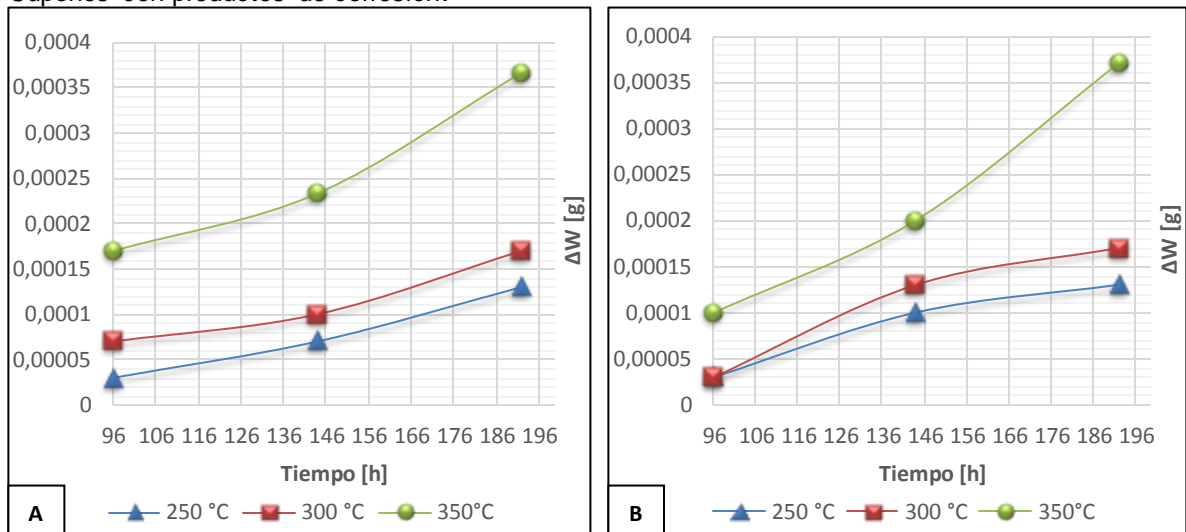
3.4 CARACTERIZACIÓN DEL CRUDO PESADO

La caracterización del crudo pesado lo realizó el Instituto Colombiano de Petróleo, en el anexo B se especifican los resultados de esta caracterización.

3.5 VELOCIDAD DE CORROSIÓN NAFTÉNICA DEL ACERO AISI 316 SIN Y CON PRODUCTOS DE CORROSIÓN

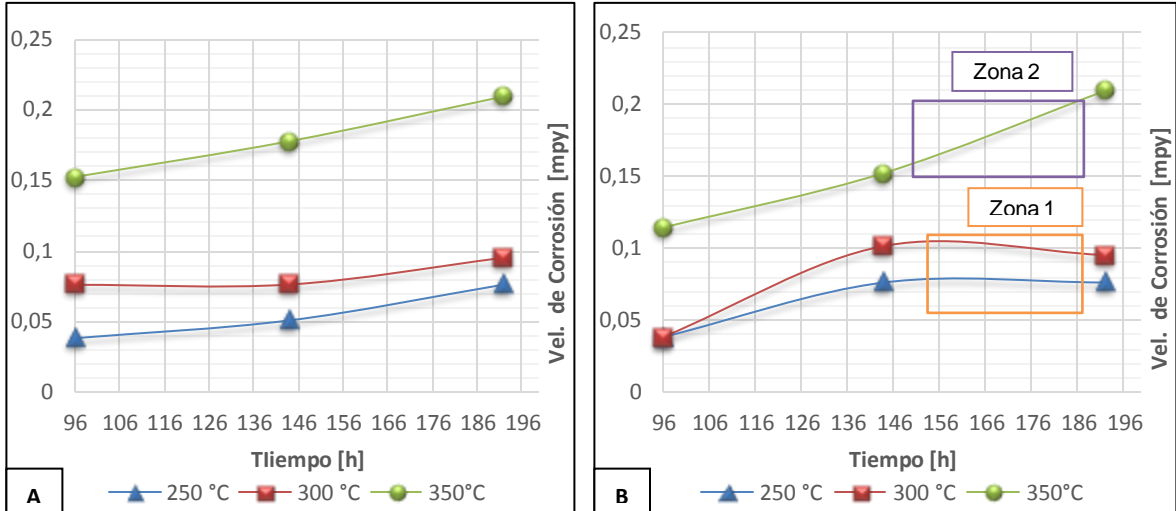
Se determinó la velocidad de corrosión nafténica de los cupones sin y con productos de corrosión formados por sulfidación, mediante gravimetría siguiendo los lineamientos de la norma NACE/ASTM G31. Los cálculos realizados y las constantes utilizadas para su obtención se describen en el anexo H. Los resultados obtenidos de pérdida de peso (ΔW) para los cupones sin y con productos de corrosión expuestos en un crudo simulado de TAN=1 se muestran en las figuras 3A y 3B, las velocidades de corrosión del acero AISI 316 (V_c) en las figuras 4A y 4B.

Figura 3. Pérdida de peso Vs. Tiempo. Acero AISI 316. A) Cupones sin productos de corrosión. B) Cupones con productos de corrosión.



En la figura 3A, el acero AISI 316 presenta una pérdida de peso continua al ser sometido a todas las temperaturas y tiempos de estudio. En la figura 3B, el acero con producto de corrosión tiene un comportamiento lineal para la temperatura de 350°C presentando una pérdida continua de peso en el material, mientras que para las temperaturas de 250 y 300°C el comportamiento que describe la gráfica es de forma parabólica, por lo tanto, se muestra una disminución en la pérdida de peso en el material con el aumento del tiempo de exposición, en los cupones que presentan productos de corrosión formados por sulfidación en su superficie.

Figura 4. Velocidad de corrosión Vs. Tiempo. Acero AISI 316. A) Cupones sin productos de corrosión. B) Cupones con productos de corrosión.



En la figura 4A se infiere que las velocidades de corrosión de los cupones gravimétricos del acero AISI 316, tienen un comportamiento lineal creciente con el aumento de los tiempos de exposición y la temperatura en el sistema, por lo tanto, el mayor deterioro en el acero AISI 316 ocurre a una temperatura de 350°C, esto se presenta por la mayor cinética de reacción que tienen los ácidos nafténicos a esta temperatura, produciendo mayores velocidades de corrosión [13,29,30,31].

En la figura 4B se presentan dos comportamientos distintos, en la zona 1, para las temperaturas de 250 y 300°C las velocidades de corrosión tienden a estabilizarse con el tiempo de exposición, indicando que los productos de corrosión formados tienen un efecto inhibitor sobre la corrosión nafténica a estas condiciones. En la zona 2, para la temperatura de 350°C la velocidad de corrosión en el material tiene un comportamiento linealmente creciente, debido a la deposición de las especies corrosivas (ácidos nafténicos) sobre las zonas donde la capa de productos de corrosión es menos estable y homogénea, destruyéndola y por consiguiente presentándose un aumento en la velocidad de corrosión del acero en estas zonas [13,23,27,28]. En la figura 5 es posible observar el fenómeno ocurrido a 350°C.

Figura 5. Fenómeno presentado a la temperatura de 350 °C sobre la superficie del acero AISI 316 con productos de corrosión.

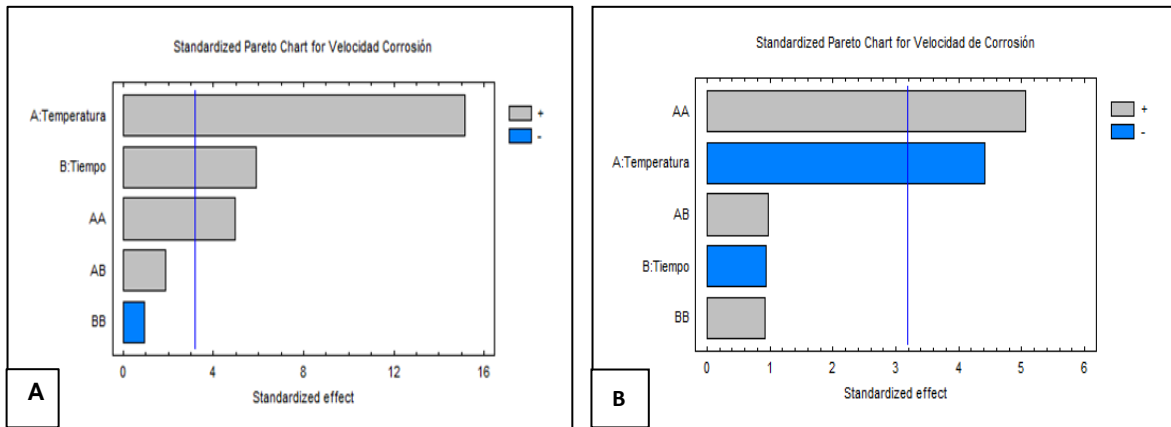


Según los datos presentados en las figuras 4A, 4B y de acuerdo a la norma NACE RP 0775 especificada en el anexo K, las velocidades de corrosión nafténica del acero AISI 316 sin y con productos de corrosión, presentan corrosión leve, estas velocidades se deben a que el material expuesto es un acero austenítico de tipo 316, aleación que al contener molibdeno ha demostrado que es altamente resistente a la corrosión nafténica [9,13].

3.6 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LAS VARIABLES DEL PROCESO

Los resultados de las velocidades de corrosión presentados en la figura 4 fueron analizados empleando un software estadístico, con el fin de establecer una correlación con los datos de temperatura y tiempo de exposición. La variable dependiente es la velocidad de corrosión nafténica y las variables independientes son temperatura y tiempo de exposición.

Figura 6. Diagrama de Pareto estandarizado para la velocidad de corrosión. A). Cupones sin productos de corrosión. B) Cupones con productos de corrosión.



En el diagrama de Pareto mostrado en la figura 6, se detallan los efectos más significativos sobre la velocidad de corrosión nafténica. Estos efectos son los que sobrepasan la línea azul vertical mostrada en el diagrama, cualquier barra que se extienda más allá de esta línea corresponde a efectos que son estadísticamente significativos con un 95% de nivel de confianza. En la figura 6A la temperatura es el efecto principal, seguido del tiempo, mientras que en la figura 6B se observa un efecto cuadrático de la temperatura como efecto principal, seguido de la temperatura. Los resultados obtenidos por el diagrama de Pareto se corroboran con el análisis de varianza ANOVA en donde los efectos que tengan un valor-P menor al 0.05 son los más significativos en la velocidad de corrosión, este análisis se encuentra relacionado en el anexo L.

Los coeficientes usados para obtener el modelo de regresión lineal múltiple se muestran en el anexo M, que describe la relación entre la velocidad de corrosión (V_c) con las dos variables independientes, tiempo de exposición (t) y temperatura (T).

Las ecuaciones. (6) y (7) describen el modelo ajustado, para las condiciones trabajadas experimentalmente, donde los valores de las variables se especifican en sus unidades originales. La ecuación (6) representa el modelo ajustado para los cupones sin producto de corrosión y la ecuación (7) para los cupones con productos de corrosión.

$$V_c = 1.01212 - 0.00777875 * T + 0.000727604 * t + 0.0000131233 * T^2 + 0.00000595312 * T * t - 0.00000643084 * t^2 \quad (6)$$

$R^2 = 97.027\%$ R^2 (ajustado por g.l.) = 92.0719% Error estándar del est. = 0.0153489 Error absoluto medio = 0.00725154
--

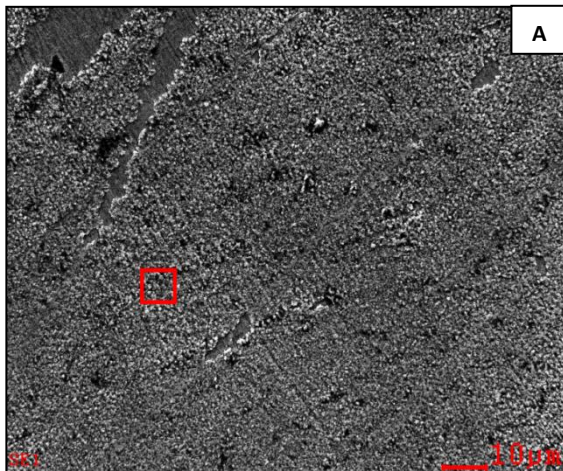
$$V_c = 1.04669 - 0.00741892 * T - 0.000992188 * t + 0.00001397 * T^2 + 0.00000198437 * T * t + 0.00000275608 * t^2 \quad (7)$$

$R^2 = 98.9967\%$ R^2 (ajustado por g.l.) = 97.3245% Error estándar del est. = 0.0097574 Error absoluto medio = 0.0047037
--

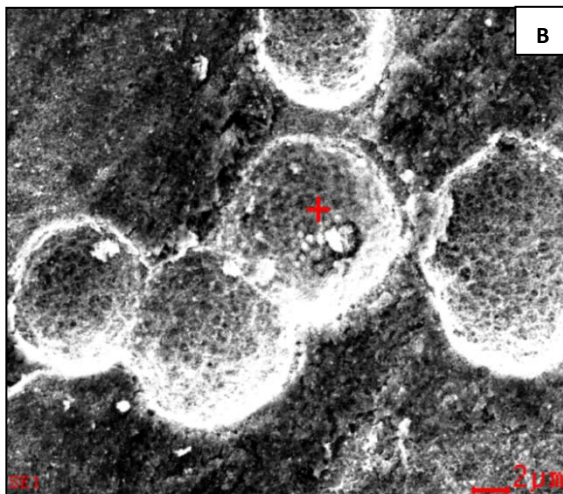
3.7 RESULTADOS DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.7.1 Microscopía Electrónica de Barrido SEM-EDS. El análisis de microscopía electrónica de barrido se realizó a los cupones sin y con productos de corrosión formados, expuestos al crudo simulado. La elección de los cupones se realizó de acuerdo al análisis gravimétrico, donde se encontró que las mayores velocidades de corrosión nafténica se presentaron a temperatura de 350°C y tiempo de exposición de 192 horas. En la figura 7 se observa el SEM-EDS de las capas de productos de corrosión formados por sulfidación, antes y después de la exposición al crudo simulado TAN=1, el SEM-EDS de los cupones sin productos de corrosión se relacionan en el anexo N.

Figura 7. SEM-EDS de las capas de productos de corrosión A) Antes y B) Después de la exposición al crudo simulado TAN =1 a una temperatura de 350°C y 192 horas.



ELEMENT	Wt%	At%
CK	3.01	10.89
OK	3.96	10.73
SiK	0.73	1.13
MoL	2.33	1.05
SK	9.97	13.49
CrK	15.05	12.56
MnK	1.2	0.94
FeK	55.24	42.92
NiK	8.52	6.29
Matrix	Correction	ZAF



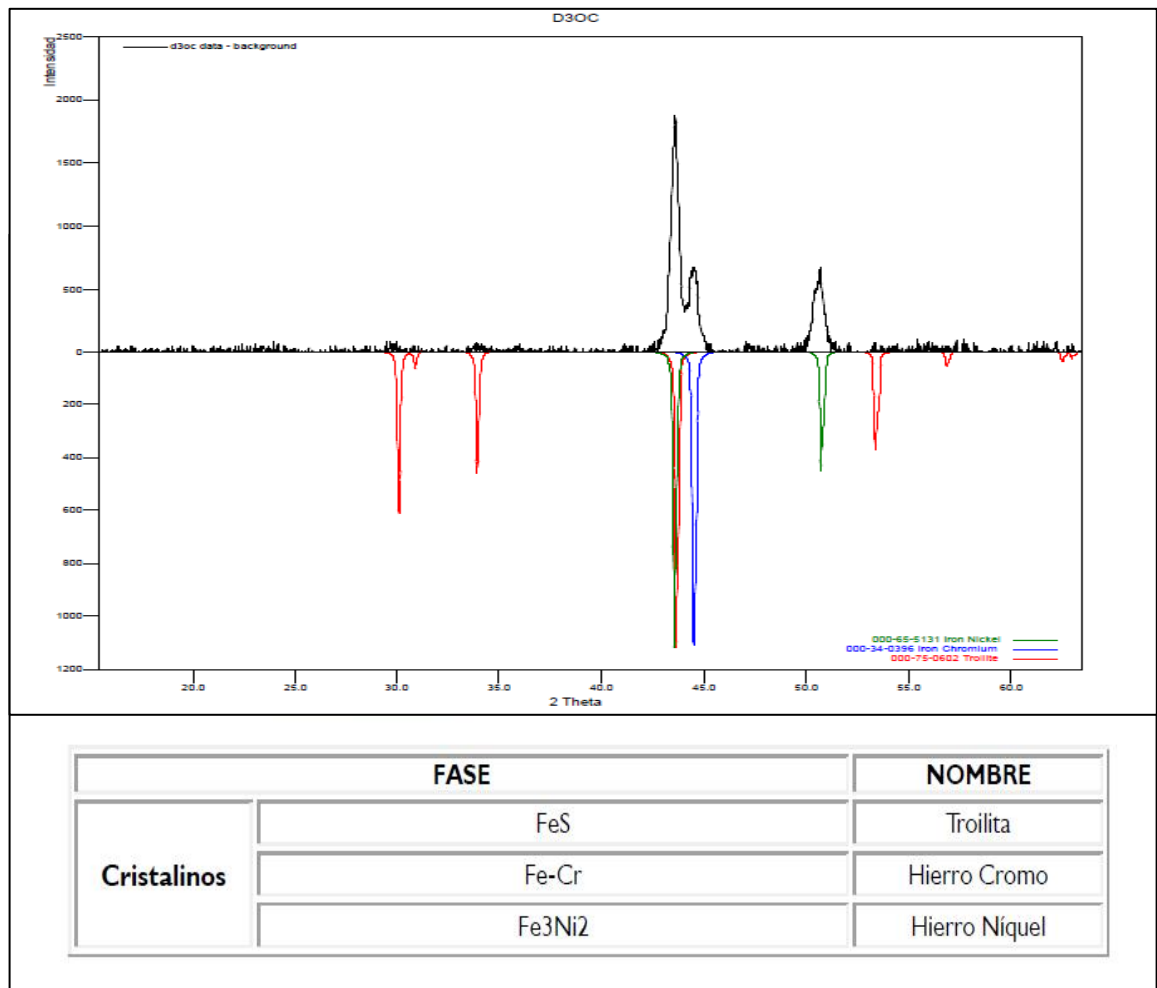
ELEMENT	Wt%	At%
CK	11.41	19.4
MnK	1.28	25.64
FeL	55.17	51.56
SiK	0.83	1.07
SK	4.78	0.89
CrK	17.41	0.42
NiK	9.12	1.02
Matrix	Correction	ZAF

Fuente: Laboratorio de microscopía, Universidad Pontificia Bolivariana, Bucaramanga Santander.

En la figura 7, se observó que a 192 horas de exposición y una temperatura de 350°C el contenido de azufre en la superficie del acero AISI 316 disminuye de 9.97% a 4.78% evidenciándose el ataque agresivo por parte de los ácidos nafténicos presentes en el crudo simulado, a los productos de corrosión formados por sulfidación. En la figura 7A, se observa una capa no homogénea que al ser expuesta a una temperatura de 350°C y 192 horas, permite la deposición de los ácidos nafténicos presentes en el crudo simulado sobre las zonas de menor homogeneidad presentando mayor corrosión (7B), de esta manera se valida las pruebas gravimétricas realizadas, que indicaban una mayor velocidad corrosión nafténica a estas condiciones.

3.7.2 Difracción de Rayos X (DRX). Los resultados de difracción de rayos X, presentados en la Figura 8 muestran las fases presentes sobre el acero AISI 316 luego de ser expuestos a una temperatura de 330°C y 96 horas para la formación de productos de corrosión, se determinó la presencia de troilita producto de la corrosión por sulfidación.

Figura 8. DRX de los productos de corrosión formados a una temperatura de 330°C y 96 horas.



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

4 CONCLUSIONES

- ✓ Los ensayos experimentales determinaron la inhibición de los productos de corrosión formados por sulfidación en la superficie del acero AISI 316, al presentar menores velocidades de corrosión nafténica comparadas con las de los cupones sin productos de corrosión, expuestos a un crudo simulado de TAN=1 y unas condiciones de temperatura de 250 y 300°C.
- ✓ La deposición de los ácidos nafténicos en las zonas donde los productos de corrosión formados por sulfidación tienen menor homogeneidad y estabilidad en la superficie, hizo que se acelerara la destrucción del acero AISI 316, aumentando las velocidades de corrosión nafténica a una temperatura de 350°C y todos los tiempos de exposición.
- ✓ Mediante un modelo estadístico se estableció que la variable más influyente sobre la velocidad de corrosión nafténica sin y con productos de corrosión del acero AISI 316, es la temperatura, debido al aumento de la cinética de reacción de los ácidos nafténicos.
- ✓ La morfología de los productos de corrosión formados por sulfidación sobre el acero AISI 316 después de ser expuestos a la corrosión nafténica, aplicando Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) combinada con Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS); evidenció un ataque agresivo por parte de los ácidos nafténicos en las zonas no homogéneas de los productos de corrosión a temperatura de 350 °C y 192 horas. La caracterización por DRX corroboró la formación de troilita como producto de corrosión por sulfidación, la cual actuó como barrera física entre el metal y el ataque de otros contaminantes en el sistema.

5 RECOMENDACIONES

- Los análisis realizados en el desarrollo experimental, infieren que se deben realizar pruebas gravimétricas para la formación de productos de corrosión por sulfidación, a tiempos de exposición mayores de 96 horas, con el fin de la formación de capas más uniformes, estables y homogéneas en la superficie del material.
- Incluir al sistema la velocidad de agitación como variable del proceso, para determinar el comportamiento de inhibición de los productos de corrosión formados por sulfidación en el acero AISI 316 al variar las velocidades de flujo del crudo simulado.
- Variar el valor de TAN del crudo simulado, para comparar su influencia en la inhibición de los productos de corrosión formados por sulfidación en el acero AISI 316.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] EMPRESA COLOMBIANA DEL PETRÓLEO. ECOPELROL S. Carta Petrolera-Edición 110. [En línea]. [Fecha de consulta: 09/01/2016]. Disponible en: http://www.ecopetrol.com.co/especiales/Carta%20Petrolera%20110/rev_port.htm.
- [2] GONZÁLEZ DURAN, Raúl Alfredo. Evaluación del efecto corrosivo de crudos pesados sobre los aceros 5Cr-1/2Mo, AISI 316Ti y Monel 400, utilizados en unidades de destilación. Tesis de Postgrado. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, 2007, p. 18-39.
- [3] HERNÁNDEZ, Marian y 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] KING, Fraser *et al.* Development of a predictive model for the initiation and early stage growth of near neutral ph SCC of pipeline steels. En: NACE International. Houston, Texas. Marzo, 2001, No. 01214, p.11-16.
- [5] SOJKA, Jaroslav *et al.* Role of microstructure and testing conditions in sulphide stress cracking of X52 and X60 API steels Mater. En: Materials Science and Engineering: A, Mayo 2008, vol.480, p. 237- 243.

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

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

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

[9] GAMBOA, Edwin y ALVAREZ, Robinson. Acero Inoxidable 316 y 316 L propiedades y características Físico-Químicas. Proyecto catedra libertadora. Fundación Universitaria los Libertadores. 24p.

[10] INSTITUTO COLOMBIANO DEL PETRÓLEO. Tecnología de Materiales. Fenómenos de corrosión en unidades de crudo. Volumen III. Corrosión por ácidos nafténicos.

[11] KAPUSTA. S. Safe processing of acid crudes. Shell Global Solutions. Corrosion 2004. Paper No 04637.

- [12] GONZÁLEZ, Ricardo. A. Procesamiento de crudos de alto TAN Integridad - Herramientas para control de corrosión. ESSO P.A.S.R.L. 2002.
- [13] PABÓN MENDOZA, Carlos Andrés. Determinación de la corrosividad por ácido nafténico en un acero ASTM A-106 grado B, en condiciones fluidinámicas, mediante gravimetría. Trabajo de grado Ingeniero Metalúrgico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, 2008. 63p.
- [14] RODRIGUEZ, Fabio y SANMIGUEL, Diego. Evaluación de la influencia del azufre en la velocidad de corrosión de una acero ASTM A335-P9, en ambiente que simule el procesamiento de crudo pesado por medio del método gravimétrico. Trabajo de grado Ingeniero Metalúrgico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingenierías Metalúrgica y Ciencia de Materiales, 2008, p. 21-29.
- [15] JACOBSON, Gretchen. Corrosion - A natural but controllable process. Corrosion 101, NACE International. [En línea]. Disponible en: <https://www.nace.org/Corrosion-101/> [Fecha de consulta: 13/01/2016].
- [16] VARGAS, Nelson y YAYA, Andrés. Influencia del tiempo y la temperatura en la velocidad de corrosión del acero AISI 316 en fase gaseosa en el procesamiento de un crudo pesado. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2015. 54p.
- [17] WHITE, S y BARLETTA, T. Refiners processing heavy crudes can experience crude distillation problems. Tony Barletta Process Consulting Services Inc Houston. Oil & Gas Journal. 2002.

[18] BABALIAN, E. Naphthenic acid corrosion literature survey. Nalco/ Exxon Energy Chemicals. Corrosion 99. Paper No 0378.

[19] CORTÉS, Ramón; RODRÍGUEZ, Regina y CAPRA, Andre. Caracterización de aceros alonizados resistentes a la corrosión utilizados en la industria del petróleo. Revista facultad de ingeniería, U. T. A. (CHILE), VOL. 12 N°1, 2004. p 40-45.

[20] GHEORGHE, M; BOTA, Dingrong Qu y SRDJAN, Nesic. Naphthenic acid corrosion of mild steel in the presence of sulfide scales formed in crude oil fractions at high temperature. En: NACE INTERNATIONAL. 2010, paper No. 10353. Institute for Corrosion and Multiphase Technology Ohio University Athens.16p.

[21] CHEN, Wang; YINPEI, Wang; JIN, Chen; SUN, Xiaoming; ZENGDIAN, Liu; QIAN, Wan; YANXIA, Dai y WENBING, Zheng. High temperature naphthenic acid corrosion of typical steels. En: Canadian Journal on Mechanical Sciences and Engineering. February 2011, Vol. 2, N°. 2. Shanghai, China. 8p.

[22] HEJIAN, Sun; JOSH, Davis; HAITAO, Fang y ROGER, Hudgins. Investigation of Effects of Iron Sulfide on Corrosion and Inhibition of Carbon Steel in H₂S Containing Conditions. En: Highway 60 & 123 Bartlesville. USA.15p.

[23] HUANG, B.S; YIN, W.F; SANG, D.H y JIANG, Z.Y. Synergy effect of naphthenic acid corrosion and sulfur corrosion in crude oil distillation unit. En: Applied Surface Science. 2012, p. 664-670.

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

[25] 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.

[26] MEJIA MIRANDA, Carlos Augusto. Deposición electroforética sobre en acero 316L de películas de A/MgO (A: K o Cs) para su utilización en la remoción de ácidos nafténicos de crudos pesados colombianos. Tesis de maestría (Ingeniería Metalúrgica). Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingenierías Metalúrgica y Ciencia de Materiales, 2009, 21p.

[27] WINSTON REVEI, R. y UHLIG, Herbert H. Corrosion and corrosion control. En: Introduction to corrosion science and engineering. Hoboken New Jersey: Editorial Wiley interscience, 2000. 513p.

[28] KANEKO, M y ISAAC, H.S. Pitting of stainless steel in bromide, chloride and bromide/chloride solutions. En: Corrosion Science. Tokyo, Japan: Nippon Steel Corporation.2000. p. 100-71.

[29] KANEKO, M y ISAAC, H.S. Effects of molybdenum on the pitting of ferritic- and austenitic-stainless steels in bromide and chloride solutions. En: Corrosion Science. NY, USA. 2002. p. 1825-1834.

[30] GARVERICK, Linda. Corrosion in the Petrochemical Industry. Editorial ASM internacional, 1994. 513p.

[31] SLAVCHEVA, E. Factors controlling naphtenic acid corrosion. Corrosion, Vol. 54, Número 11, NACE International, Paper 579; Junio, 1998.

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 Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2015. 57p.

BABALIAN, E. Naphthenic acid corrosion literature survey. Nalco/ Exxon Energy Chemicals. Corrosion 99. Paper No 0378.

CHEN, Wang; YINPEI, Wang; JIN, Chen; SUN, Xiaoming; ZENGDIAN, Liu; QIAN, Wan; YANXIA, Dai y WENBING, Zheng. High temperature naphthenic acid corrosion of typical steels. En: Canadian Journal on Mechanical Sciences and Engineering. February 2011, Vol. 2, N°. 2. Shanghai, China. 8p.

CORTÉS, Ramón; RODRÍGUEZ, Regina y CAPRA, Andre. Caracterización de aceros alonizados resistentes a la corrosión utilizados en la industria del petróleo. Revista facultad de ingeniería, U. T. A. (CHILE), VOL. 12 N°1, 2004. p 40-45.

EMPRESA COLOMBIANA DEL PETRÓLEO. ECOPETROL S. Carta Petrolera- Edición 110. [En línea]. [Fecha de consulta: 09/01/2016]. Disponible en: http://www.ecopetrol.com.co/especiales/Carta%20Petrolera%20110/rev_port.htm.

GAMBOA, Edwin y ALVAREZ, Robinson. Acero Inoxidable 316 y 316 L propiedades y características Físico-Químicas. Proyecto catedra libertadora. Fundación Universitaria los Libertadores. 24p.

GARVERICK, Linda. Corrosion in the Petrochemical Industry. Editorial ASM internacional, 1994. 513p.

GHEORGHE, M; BOTA, Dingrong Qu y SRDJAN, Nesic. Naphthenic acid corrosion of mild steel in the presence of sulfide scales formed in crude oil fractions at high temperature. En: NACE INTERNATIONAL. 2010, paper No. 10353. Institute for Corrosion and Multiphase Technology Ohio University Athens.16p.

GONZÁLEZ DURAN, Raúl Alfredo. Evaluación del efecto corrosivo de crudos pesados sobre los aceros 5Cr-1/2Mo, AISI 316Ti y Monel 400, utilizados en unidades de destilación. Tesis de Postgrado. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, 2007, p. 18-39.

GONZÁLEZ, Ricardo. A. Procesamiento de crudos de alto TAN Integridad Herramientas para control de corrosión. ESSO P.A.S.R.L. 2002.

HEJIAN, Sun; JOSH, Davis; HAITAO, Fang y ROGER, Hudgins. Investigation of Effects of Iron Sulfide on Corrosion and Inhibition of Carbon Steel in H₂S Containing Conditions. En: Highway 60 & 123 Bartlesville. USA.15p.

HERNÁNDEZ, Marian y 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.

HUANG, B.S; YIN, W.F; SANG, D.H y JIANG, Z.Y. Synergy effect of naphthenic acid corrosion and sulfur corrosion in crude oil distillation unit. En: Applied Surface Science. 2012, p. 664-670.

INSTITUTO COLOMBIANO DEL PETRÓLEO. Tecnología de Materiales. Fenómenos de corrosión en unidades de crudo. Volumen III. Corrosión por ácidos nafténicos.

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

KANEKO, M y ISAAC, H.S. Pitting of stainless steel in bromide, chloride and bromide/chloride solutions. En: Corrosion Science. Tokyo, Japan: Nippon Steel Corporation. 2000. p. 100-71.

KAPUSTA. S. Safe processing of acid crudes. Shell Global Solutions. Corrosion 2004. Paper No 04637.

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

MEJIA MIRANDA, Carlos Augusto. Deposición electroforética sobre en acero 316L de películas de A/MgO (A: K o Cs) para su utilización en la remoción de ácidos nafténicos de crudos pesados colombianos. Tesis de maestría (Ingeniería Metalúrgica). Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de

Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingenierías Metalúrgica y Ciencia de Materiales, 2009, 21p.

PABÓN MENDOZA, Carlos Andrés. Determinación de la corrosividad por ácido nafténico en un acero ASTM A-106 grado B, en condiciones fluidinámicas, mediante gravimetría. Trabajo de grado Ingeniero Metalúrgico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, 2008. 63p.

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

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

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

SLAVCHEVA, E. Factors controlling naphthenic acid corrosion. Corrosion, Vol. 54, Número 11, NACE International, Paper 579; Junio, 1998.

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

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

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

VARGAS, Nelson y YAYA, Andrés. Influencia del tiempo y la temperatura en la velocidad de corrosión del acero AISI 316 en fase gaseosa en el procesamiento de un crudo pesado. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2015. 54p.

WHITE, S y BARLETTA, T. Refiners processing heavy crudes can experience crude distillation problems. Tony Barletta Process Consulting Services Inc Houston. Oil & Gas Journal. 2002.

ANEXOS

Anexo A. Caracterización del acero AISI 316.

Esta caracterización se realizó empleando las siguientes técnicas:

- **Espectrometría De Emisión Óptica**

Aplicando esta técnica se obtuvo la composición química del acero, se realizó mediante un espectrómetro de emisión óptica marca Brunner. La cual permitió verificar mediante las especificaciones de la norma ASTM E 1086-08, que las muestras correspondían al acero AISI 316. En la tabla A1 se presenta la composición del acero.

Tabla A1. Caracterización del acero AISI 316.

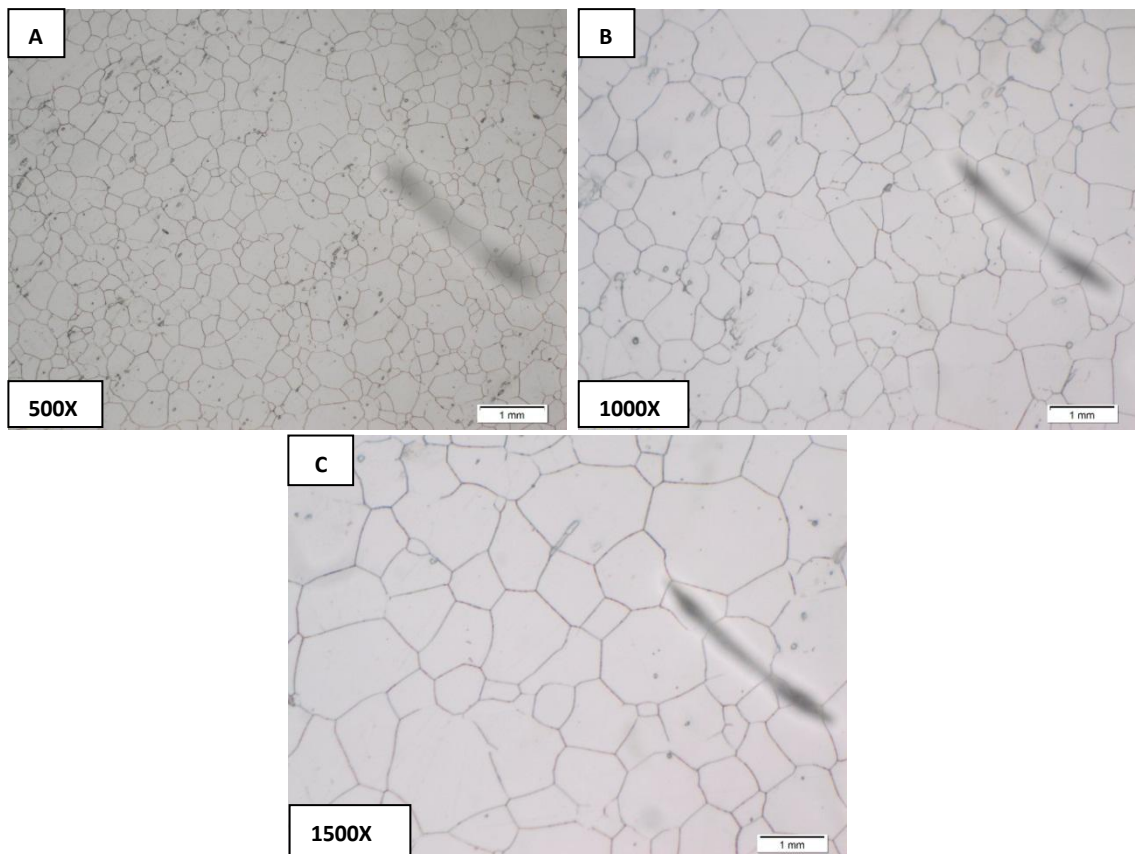
COMPONENTES	COMPOSICIÓN ESTANDAR [%]	ACERO AISI-316 [%]
Carbono	≤ 0.07	0.017
Fosforo	≤ 0.045	0.032
Azufre	≤ 0.015	< 0.150
Manganeso	≤ 2.00	0.175
Silicio	≤ 1.0	0.571
Cromo	16.5 - 18.5	18.130
Níquel	10.0 - 13.0	10.212
Molibdeno	2.00 - 2.50	1.725

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

- **Análisis Metalográfico**

Mediante esta técnica se obtuvo la microestructura presente en el acero, por medio de la norma ASTM E3-11. Las microestructuras obtenidas para el acero AISI 316 se muestran en las figura A2, las cuales se realizaron en un microscopio óptico OLYMPUS GX71. En la figura A2.A es posible observar una estructura equiaxial austenítica, la cual le proporciona al acero propiedades mecánicas a altas temperaturas. En la figura A2.C se aprecian los granos de austenita equiaxial, con sus límites de granos bien definidos, por medio de la norma ASTM E112 se determinó que el acero AISI 316 posee un tamaño de grano N° 6.

Figura A2. Micrografía del acero AISI 316. A) Micrografía tomada a 500X. B) Micrografía tomada a 1000X. C) Micrografía tomada a 1500X.



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

Anexo B. Caracterización del crudo pesado.

PROPIEDAD	NORMA	VALOR	UNIDAD
Gravedad	ASTM 5002	12.2	° API
S	D4294	2.5	[% w/w]
TAN	D664	0.5	[mg de KOH/ g]
Densidad [15° C]	ASTM D287-82	0.9848	[g/mL]

Fuente: Instituto Colombiano de Petróleo (ICP).

Anexo C. Cupones gravimétricos y equipo utilizados en el desarrollo de la metodología.

Figura C9. Cupón gravimétrico acero AISI 316.

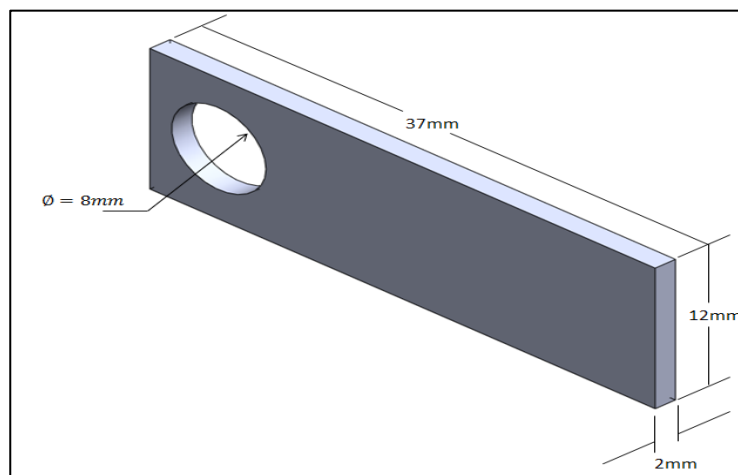
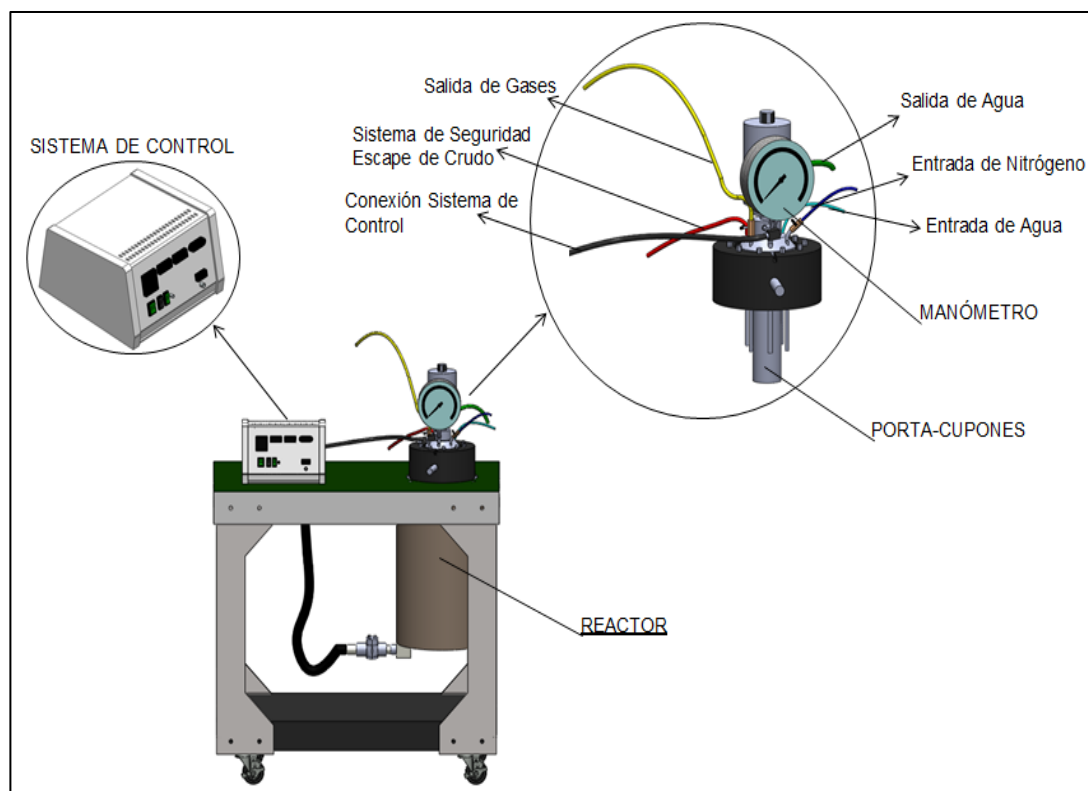


Figura C10. Autoclave dinámico Parr 4848.



Anexo D. Cálculo de TAN (número total de acidez).

El TAN se define como el peso en miligramos de KOH necesarios para neutralizar un gramo de hidrocarburo [6]. Para calcular el valor de TAN del crudo simulado se tuvieron en cuenta las propiedades expuestas en la siguiente tabla:

Tabla D1. Propiedades del crudo simulado.

PROPIEDAD	VALOR	UNIDAD
Densidad- Aceite mineral	0.834	[g/cm ³]
Volumen - Aceite mineral	1000	[cm ³]
TAN - Ácidos nafténicos	230	[mg KOH/g]
Masa - Aceite mineral	834	[g]

Para hallar la cantidad en peso de ácidos nafténicos que se necesita para la relación TAN: 1 (mg KOH/g) se utiliza la siguiente relación estequiometría:

$$230 \frac{\text{mg KOH}}{\text{g}} * W = 1 \frac{\text{mg KOH}}{\text{g}} * 834 \text{ g}$$

$$W = \frac{834}{230} = 3.63 \text{ g Ácidos nafténicos}$$

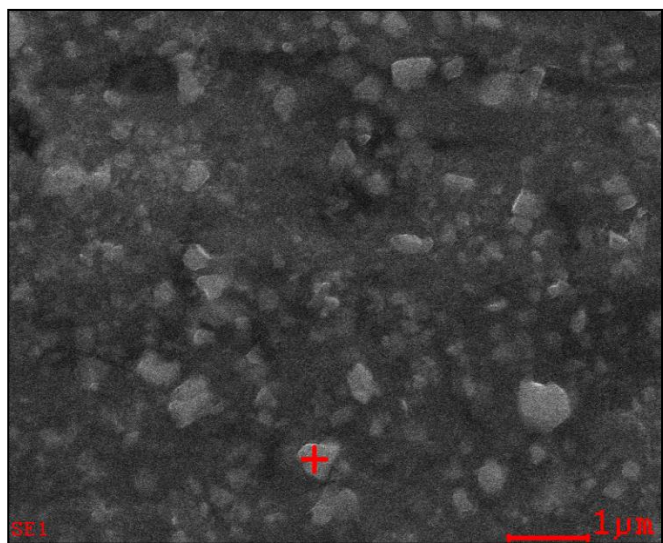
La solución se preparó adicionando en un vaso de precipitado 3.63 g de ácidos nafténicos, mezclándolo con aceite mineral hasta obtener un peso en la balanza de 834 g, se agitó la solución durante 1 hora para obtener una solución homogénea.

Anexo E. Resultados de gravimetría y caracterización morfológica (SEM) de los productos de corrosión formados según el diseño de experimentos de la tabla 2.

Figura E1. Resultados gravimétricos de la formación de productos de corrosión por sulfidación.

PRUEBAS [N°]	MATERIAL	CRUDO [% p/p]	VARIABLES		Diferencia de masa [g]
			Tiempo [h]	Temperatura [°C]	
1	Acero AISI-316	2.5	48	270	0.0000
2				300	0.0000
3				330	0.0001
4			72	270	0.0000
5				300	0.0001
6				330	0.0002
7			96	270	0.0000
8				300	0.0001
9				330	0.0002

Figura E2. SEM de la capa de productos de corrosión formada a una temperatura de 330°C y 96 h de exposición.



Fuente: Laboratorio de microscopía, Universidad Pontificia Bolivariana, Bucaramanga Santander.

Anexo F. Resultados de gravimetría de los de productos de corrosión formados a una temperatura de 330°C y 96 h de exposición.

Prueba	Muestra N°	Peso Inicial				Peso Inicial				Diferencia de masa [g]
		Medición N°			Promedio	Medición N°			Promedio	
		1	2	3		1	2	3		
1	1	8.9779	8.9779	8.9779	8.9779	8.9780	8.9780	8.9780	8.9780	0.0001
	2	9.1305	9.1304	9.1304	9.1304	9.1305	9.1305	9.1305	9.1305	0.0001
	3	8.9406	8.9406	8.9406	8.9406	8.9407	8.9407	8.9407	8.9407	0.0001
	4	7.8365	7.8365	7.8364	7.8365	7.8366	7.8366	7.8366	7.8366	0.0001
2	5	8.9908	8.9908	8.9908	8.9908	8.9909	8.9910	8.9910	8.9910	0.0002
	6	8.6889	8.6889	8.6888	8.6889	8.6890	8.6890	8.6890	8.6890	0.0001
	7	8.7532	8.7533	8.7533	8.7533	8.7534	8.7534	8.7534	8.7534	0.0001
	8	9.3114	9.3114	9.3114	9.3114	9.3115	9.3115	9.3115	9.3115	0.0001
3	9	6.8975	6.8975	6.8975	6.8975	6.8975	6.8976	6.8976	6.8976	0.0001
	10	7.8604	7.8604	7.8604	7.8604	7.8605	7.8605	7.8605	7.8605	0.0001
	11	8.5692	8.5692	8.5693	8.5692	8.5694	8.5694	8.5694	8.5694	0.0002
	12	8.8406	8.8405	8.8405	8.8405	8.8407	8.8407	8.8407	8.8407	0.0002
4	13	9.6600	9.6600	9.6600	9.6600	9.6602	9.6601	9.6601	9.6601	0.0001
	14	8.0752	8.0752	8.0753	8.0752	8.0753	8.0753	8.0753	8.0753	0.0001
	15	8.8881	8.8881	8.8881	8.8881	8.8882	8.8882	8.8883	8.8882	0.0001
	16	8.9831	8.9832	8.9832	8.9832	8.9833	8.9833	8.9834	8.9833	0.0002
5	17	9.4128	9.4128	9.4128	9.4128	9.4129	9.4129	9.4129	9.4129	0.0001
	18	8.8533	8.8533	8.8533	8.8533	8.8535	8.8535	8.8534	8.8535	0.0002
	19	7.8824	7.8825	7.8824	7.8824	7.8826	7.8826	7.8826	7.8826	0.0002
	20	9.0117	9.0117	9.0117	9.0117	9.0119	9.0119	9.0119	9.0119	0.0002

Anexo G. Resultados gravimétricos de la evaluación de los productos de corrosión expuestos a condiciones de corrosión nafténica para un tiempo de exposición de 36 h, según el diseño de experimentos de la tabla 3.

Prueba	Muestra	Condiciones		Peso Promedio		ΔW
		T [°C]	t [h]	Inicial	Final	
1	Sin productos de corrosión	250	36	8.9492	8.9492	0.00000
		250	36	8.8436	8.8436	0.00000
2		300	36	9.5448	9.5448	0.00000
		300	36	8.8398	8.8398	0.00001
3		350	36	9.6444	9.6444	0.00001
		350	36	9.0149	9.0149	0.00002
1	Con productos de corrosión	250	36	8.9909	8.9909	0.00000
		250	36	8.9515	8.9515	0.00000
2		300	36	8.9780	8.9780	0.00000
		300	36	9.2660	9.2660	0.00000
3		350	36	8.9407	8.9407	0.00002
		350	36	9.1569	9.1569	0.00000

Anexo H. 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:

$$Velocidad\ de\ Corrosi3n\ (Vc) = \frac{K * W}{A * t * d}$$

D3nde:

K: Constante en la velocidad de corrosi3n (ver Tabla C1)

W: P3rdida de masa

A: 3rea del cup3n [cm²]

t: Tiempo de exposici3n [h]

d: Densidad [g/cm³]

Tabla H1. Valores de K para las diferentes unidades de velocidad de corrosi3n.

UNIDADES DE VELOCIDAD DE CORROSI3N		CONSTANTE (K)
Milipulgadas por a3o	[mpy]	3.45 × 10 ⁶
Pulgadas por a3o	[ipy]	3.45 × 10 ³
Pulgadas por mes	[ipm]	2.87 × 10 ²
Mil3metros por a3o	[mm/y]	8.76 × 10 ⁴
Micr3metros por a3o	[μm/y]	8.76 × 10 ⁷
Pic3metros 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 dec3metro cuadrado por d3a	[mdd]	2.40 × 10 ⁶ × D ^A
Microgramos sobre metro cuadrado por segundo	[g/m ² *s]	2.78 × 10 ⁶ × D ^A

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

Anexo I. Cálculos de las velocidades de corrosión del acero AISI 316.

Tabla I1. Velocidades de corrosión del acero AISI 316 sin productos de corrosión.

Constante K [mpy]	Área del cúpon [cm ²]	Densidad Acero 316 [g/cm ³]	Tiempo [h]	Temperatura [°C]	Diferencia de masa [g]	Velocidad de corrosión [mpy]
3.45E+06	3.94	7.98	96	250	0.0000	0.0381
				300	0.0001	0.0762
				350	0.0001	0.1524
			144	250	0.0001	0.0508
				300	0.0001	0.0762
				350	0.0002	0.1778
			192	250	0.0001	0.0762
				300	0.0002	0.0953
				350	0.0004	0.2096

Tabla I2. Velocidades de corrosión del acero AISI 316 con productos de corrosión.

Constante K [mpy]	Área del cúpon [cm ²]	Densidad Acero 316 [g/cm ³]	Tiempo [h]	Temperatura [°C]	Diferencia de masa [g]	Velocidad de corrosión [mpy]
3.45E+06	3.94	7.98	96	250	0.0000	0.0381
				300	0.0000	0.0381
				350	0.0001	0.1143
			144	250	0.0001	0.0762
				300	0.0001	0.1016
				350	0.0002	0.1524
			192	250	0.0001	0.0762
				300	0.0002	0.0953
				350	0.0004	0.2096

Anexo J. Resultados de la técnica gravimétrica y velocidades de corrosión del acero
AISI 316.

Tabla J1. Acero sin productos de corrosión.

ACERO AISI-316		TEMPERATURA					
		250 °C		300 °C		350°C	
TIEMPO [h]	PRUEBAS [N°]	ΔW [g]	Vc [mpy]	ΔW [g]	Vc [mpy]	ΔW [g]	Vc [mpy]
96	1,2,3	0.0000	0.0381	0.0001	0.0762	0.0002	0.1524
144	4,5,6	0.0001	0.0508	0.0001	0.0762	0.0002	0.1778
192	7,8,9	0.0001	0.0762	0.0002	0.0953	0.0004	0.2096

Tabla J2. Acero con productos de corrosión.

ACERO AISI-316 Pc		TEMPERATURA					
		250 °C		300 °C		350°C	
TIEMPO [h]	PRUEBAS [N°]	ΔW [g]	Vc [mpy]	ΔW [g]	Vc [mpy]	ΔW [g]	Vc [mpy]
96	1,2,3	0.0000	0.0381	0.0000	0.0381	0.0001	0.1143
144	4,5,6	0.0001	0.0762	0.0001	0.1016	0.0002	0.1524
192	7,8,9	0.0001	0.0762	0.0002	0.0953	0.0004	0.2096

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

CONDICIÓN	VEL. DE CORROSIÓN [mpy]
Leve	< 1.0
Moderada	1.0 - 4.9
Alta	5.0 - 10
Severa	> 10

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

Anexo L. Análisis de varianza ANOVA

Mediante el análisis de varianza ANOVA se prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. Las tablas L1 y L2 muestran el efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental mediante el análisis de variable (ANOVA). En el caso de la tabla L1 se tienen tres efectos con un valor-P menor que 0.05 indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza de 95% corroborando lo que se muestra en el diagrama de Pareto. En la tabla L2 se tienen dos efectos con un valor-P menor que 0.05 indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza de 95% corroborando lo que se muestra en el diagrama de Pareto.

Tabla L1. Análisis de varianza (ANOVA) para la velocidad de corrosión nafténica de los cupones sin productos de corrosión.

FUENTE	SUMA DE CUADRADOS	GL	CUADRADO MEDIO	RAZÓN-F	VALOR-P
A:Temperatura	0,00293278	1	0,00293278	19,14	0,0166
B:Tiempo	0,00189173	1	0,00189173	10,19	0,0206
AA	0,00115277	1	0,00115277	8,63	0,0229
AB	0,000816531	1	0,000816531	3,47	0,1596
BB	0,000439067	1	0,000439067	1,86	0,2656
Total error	0,000706764	3	0,000235588		
Total (corr.)	0,0237724	8			

Tabla L6. Análisis de varianza (ANOVA) para la velocidad de corrosión nafténica de los cupones con productos de corrosión.

FUENTE	SUMA DE CUADRADOS	GL	CUADRADO MEDIO	RAZÓN-F	VALOR-P
A:Temperatura	0.0018490600	1	0.0018490600	19.42	0.0217
B:Tiempo	0.0000834898	1	0.0000834898	0.88	0.4181
AA	0.0024395100	1	0.0024395100	25.62	0.0149
AB	0.0000907256	1	0.0000907256	0.95	0.4010
BB	0.0000806450	1	0.0000806450	0.85	0.4253
Error total	0.0002856180	3	0.0000952059		
Total (corr.)	0.0284677000	8			

$R^2 = 97.027\%$ *A.L1*
 R^2 (ajustado por g.l.) = 92.0719%
Error estándar del est. = 0.0153489
Error absoluto medio = 0.00725154

$R^2 = 98.9967\%$ *B.L2*
 R^2 (ajustado por g.l.) = 97.3245%
Error estándar del est. = 0.0097574
Error absoluto medio = 0.0047037

A su vez, este análisis calcula el estadístico R^2 el cual indica que el modelo, así ajustado, explica el 97.027% (A) y 98.9967% (B) de la variabilidad en la velocidad de corrosión. El estadístico R^2 ajustado, adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 92.0719% (A) y 97.3245% (B). El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar residuos son 0.0153489 (A) y 0.0097574 (B). El error medio absoluto de 0.00725154 (A) y 0.0047037 (B) son los valores promedio de los residuos.

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

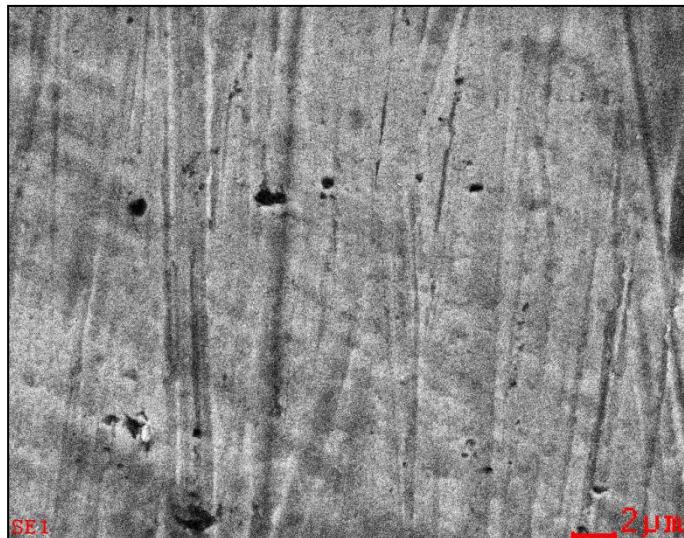
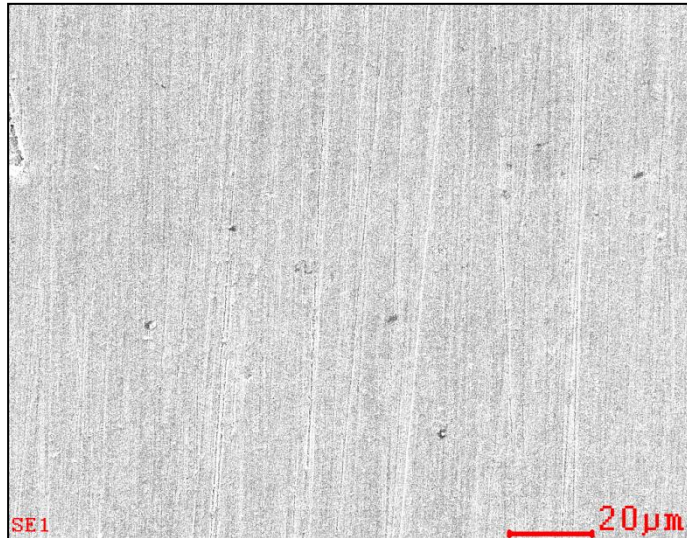
Tabla M1. Cupones sin productos de corrosión.

COEFICIENTE	ESTIMADO
constante	1.01212
A:Temperatura	-0.00777875
B:Tiempo	0.000727604
AA	0.0000131233
AB	0.00000595312
BB	-0.00000643084

Tabla M2. Cupones con productos de corrosión.

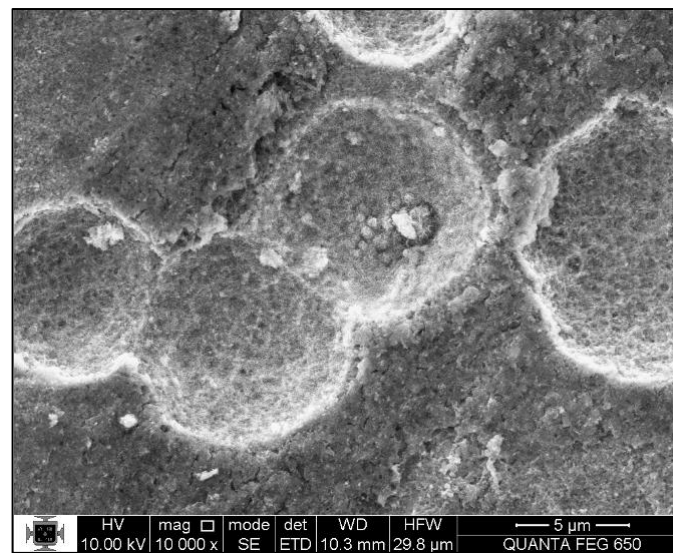
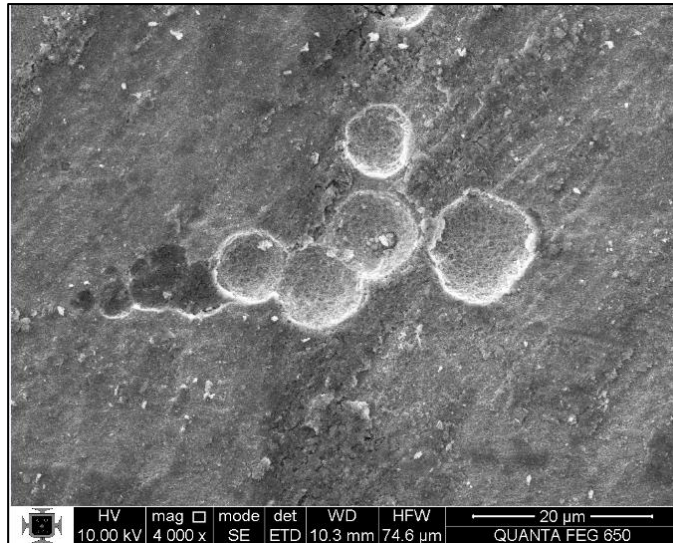
COEFICIENTE	ESTIMADO
constante	1.04669
A:Temperatura	-0.00741892
B:Tiempo	-0.000992188
AA	0.00001397
AB	0.00000198437
BB	0.00000275608

Anexo N. SEM-EDS del acero AISI 316 sin productos de corrosión, expuestos a una temperatura de 350°C y un tiempo de 192 horas de exposición.



Fuente: Laboratorio de microscopía, Universidad Pontificia Bolivariana, Bucaramanga Santander.

Anexo O. Micrografías del acero AISI 316 con productos de corrosión formados por sulfidación, expuestos a una temperatura de 350°C y un tiempo de 192 horas de exposición.



Fuente: Laboratorio de microscopía, Universidad Pontificia Bolivariana, Bucaramanga Santander.