

**EVALUACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN POR SULFIDACIÓN DEL  
ACERO AISI 317L EXPUESTO A CONDICIONES DE UNA LÍNEA DE  
TRANSFERENCIA EN EL PROCESAMIENTO DE UN CRUDO PESADO**

**WILMAR YESID ARDILA PRADA**

**GEOVANNY ANDRÉS BARRERA SÁNCHEZ**

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

**2016**

**EVALUACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN POR SULFIDACIÓN DEL  
ACERO AISI 317L EXPUESTO A CONDICIONES DE UNA LÍNEA DE  
TRANSFERENCIA EN EL PROCESAMIENTO DE UN CRUDO PESADO**

**WILMAR YESID ARDILA PRADA**

**GEOVANNY ANDRÉS BARRERA SÁNCHEZ**

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

**Directores**

**Dionisio Laverde Cataño**

**Ph.D. en Ingeniería Industrial.**

**Javier Alberto Sanabria Cala**

**M.sc. en Ingeniería Química.**

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

**2016**

## DEDICATORIA

Inicialmente a Dios por permitirme culminar esta etapa de mi vida; al Ing. Javier Sanabria por su orientación, dedicación, paciencia en el desarrollo de cada una de las practicas realizadas y su gran aporte en cuanto al conocimiento para la culminación de las mismas. A mis padres; Campo Elías Ardila y Esperanza Prada por su apoyo incondicional y comprensión. Finalmente a mi gran inspiración mi hija Sarah Nicole Ardila y mi Esposa Diana Arias.

Deseo dedicar este trabajo de grado a mi Hija Sarah Nicole Ardila quien fue siempre fuente de motivación, alegría e inspiración para la culminación de mi carrera como profesional; eje de mi vida hija te dedico de todo corazón este mi mayor logro.

*“finalmente...se requiere de muchos estudios para ser profesional, pero se requiere de toda una vida para aprender a ser persona”*

**Wilmar Yesid Ardila Prada**

## DEDICATORIA

A Dios y la Virgen María, por ser mi guía en este caminar llamado “Vida”, por estar conmigo a cada paso e iluminar mi mente y fortalecer mi corazón para alcanzar mis sueños.

A mi madre Blanca, por darme la vida, por creer en mi cada día, por su apoyo incondicional y por su amor. Madre, gracias por darme una carrera para mi futuro. Esto es para ti. A mi padre Ovidio (QEPD) por apoyarme desde donde esté y darme su más hermoso legado, su ejemplo.

A mi Hermano Fernando, por ser un conforte, amigo y confidente. Gracias por estar siempre a mi lado. A mi tía Alicia, por su alegría, por su perseverancia y rectitud

A las familias Martínez Cadena, López Cadena, Peña Bautista, Rincón Pérez, Jerez Martínez y Ortega Guerrero por ser partícipes en este proceso.

Al Ing. Javier Sanabria y Carlos Mejía por su valiosa ayuda y siempre sabio consejo en la consecución de este trabajo.

*A mis amigos, Evangelina, Sol, Leidy, Paola, Andrea, Diego Fernando, Esperanza, Carolina, Sergio, Guillermo, Heydy, Angie, Marie, Andrés Daniel, Leonardo Andrés, Jenny Katherine, Niní, Inés, Jeanine, Mónica, Jorge, Francy, Andrés G, Lorena, Julio, Mileiby, Tata, Aurora, Iván, Javier, Camila, Jaime por compartir buenos y malos momentos que siempre llevo conmigo.*

A Todos aquellos familiares y amigos que no recordé al momento de escribir esto, ustedes saben quiénes son. Mil gracias por su apoyo.

*Geovanny Andrés Barrera*

## **AGRADECIMIENTOS**

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

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

**Dr. Dionisio Laverde Cataño**, Por brindarnos la oportunidad de laborar en uno de sus proyectos.

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

**Dr. Darío Yesid Peña**. Por aceptar hacer parte del Grupo de Investigaciones en Corrosión (**GIC**).

**M.sc. Carlos Mejía** por sus valiosos aportes, cordialidad y su ayuda desinteresada.

**Ing. Francly Catalina García** por su colaboración y guía, dentro y fuera del laboratorio.

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

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

## TABLA DE CONTENIDO

|  | <b>Pág.</b> |
|--|-------------|
| INTRODUCCIÓN .....   | 16          |
| 1. MARCO TEÓRICO .....   | 18          |
| 2. ESTADO DEL ARTE .....   | 24          |
| 3. METODOLOGÍA .....   | 26          |
| 3.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA .....  | 27          |
| 3.2. PRUEBAS PRELIMINARES .....  | 27          |
| 3.3. DISEÑO EXPERIMENTAL .....   | 28          |
| 3.4. MATERIALES .....  | 29          |
| 3.4.1. Cupones gravimétricos .....   | 29          |
| 3.4.2. Crudo pesado .....  | 30          |
| 3.4.3. Equipo .....  | 30          |
| 3.5. PREPARACIÓN DE MATERIALES Y EQUIPOS .....   | 31          |
| 3.5.1. Preparación de los cupones gravimétricos .....  | 31          |
| 3.5.2. Estandarización del reactor .....   | 31          |
| 3.5.3. Montaje experimental .....  | 31          |
| 3.5.4. Disposición de los cupones .....  | 32          |
| 3.6. PRUEBAS EXPERIMENTALES .....  | 32          |
| 3.7. CÁLCULO DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN .....  | 32          |
| 3.8. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN.<br>32                        |             |
| 3.9. ANÁLISIS DE RESULTADOS .....  | 33          |
| 3.10. INFORME FINAL .....  | 33          |
| 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS .....   | 34          |
| 4.1. CARACTERIZACIÓN DEL CRUDO PESADO .....  | 34          |
| 4.2. CARACTERIZACIÓN DEL ACERO .....   | 34          |
| 4.3. ANÁLISIS METALOGRÁFICO .....  | 35          |
| 4.4. VELOCIDAD DE CORROSIÓN DEL ACERO AISI 317L .....  | 36          |
| 4.5. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LAS VARIABLES DEL DISEÑO DE<br>EXPERIMENTOS GRAVIMÉTRICOS ..... | 37          |

|        |   |    |
|--------|---|----|
| 4.6.   | ENERGÍA DE ACTIVACIÓN.....                          | 39 |
| 4.7.   | RESULTADOS DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN. .... | 40 |
| 4.7.1. | Microscopia Electrónica de Barrido SEM-EDS. ....    | 40 |
| 4.7.2. | Resultados de difracción de Rayos X. ....           | 42 |
| 5.     | CONCLUSIONES .....                                  | 44 |
| 6.     | RECOMENDACIONES .....                               | 45 |
|        | REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....                     | 46 |
|        | BIBLIOGRAFÍA.....                                   | 51 |
|        | ANEXOS .....  | 54 |

## LISTA DE FIGURAS

|  | <b>Pág.</b> |
|--|-------------|
| <b>Figura 1.</b> Clasificación de los crudos según su Gravedad API ( $^{\circ}$ API).....  | 19          |
| <b>Figura 2.</b> Áreas afectadas por corrosión en refinerías.....  | 20          |
| <b>Figura 3.</b> Diagrama de flujo de la Metodología.....  | 26          |
| <b>Figura 4.</b> Dimensiones del cupón gravimétrico acero AISI 317L.....   | 29          |
| <b>Figura 5.</b> Reactor tipo batch (autoclave dinámico Parr 4848).....  | 30          |
| <b>Figura 6.</b> Micrografía del acero AISI-SAE 317L. A) Micrografía tomada a 100X. B) Micrografía tomada a 500X. C) Micrografía tomada a 1000X..... | 35          |
| <b>Figura 7.</b> Resultados de los ensayos gravimétricos.....  | 37          |
| <b>Figura 8.</b> Diagrama de Pareto de las variables de operación.....   | 38          |
| <b>Figura 9.</b> Diagrama de los efectos principales.....  | 38          |
| <b>Figura 10.</b> Curvas Ln (mpy) Vs. 1/T.....   | 40          |
| <b>Figura 11.</b> SEM-EDS de la superficie del cupón a 96 horas de exposición y 315°C.....   | 41          |
| <b>Figura 12.</b> SEM-EDS de la superficie del cupón a 72 y 84 horas de exposición y 315°C.....  | 42          |
| <b>Figura 13.</b> DRX de la superficie del cupón a 96 horas de exposición y 315°C.....   | 43          |

## LISTA DE TABLAS

|  | <b>Pág.</b> |
|--|-------------|
| <b>Tabla 1.</b> Pruebas preliminares.....  | 27          |
| <b>Tabla 2.</b> Variables de operación.....  | 28          |
| <b>Tabla 3.</b> Diseño de experimentos de tres niveles. ....                               | 29          |
| <b>Tabla 4.</b> Caracterización del crudo pesado.....                                      | 34          |
| <b>Tabla 5.</b> Caracterización del acero AISI 317L.....                                   | 35          |
| <b>Tabla 6.</b> Resultados de pérdida de masa aplicando la técnica gravimétrica .....      | 37          |
| <b>Tabla 7.</b> Coeficientes de regresión para la velocidad de corrosión .....             | 38          |
| <b>Tabla 8.</b> Valores de Energía de activación .....                                     | 39          |
| <b>Tabla 9.</b> Composición Química del Acero 317L. [29].....                              | 54          |
| <b>Tabla 10.</b> Propiedades Físicas del Acero 317L. [29].....                             | 55          |
| <b>Tabla 11.</b> Propiedades mecánicas del Acero 317L. [29].....                           | 55          |
| <b>Tabla 12.</b> Valores de la constante (K).....  | 57          |
| <b>Tabla 13.</b> Cálculo de la pérdida de peso del acero AISI 317L. Registros a 285°C..... | 58          |
| <b>Tabla 14.</b> Cálculo de la pérdida de peso del acero AISI 317L. Registros a 300°C..... | 58          |
| <b>Tabla 15.</b> Cálculo de la pérdida de peso del acero AISI 317L. Registros a 315°C..... | 58          |
| <b>Tabla 16.</b> Cálculo de la velocidad de corrosión del acero AISI 317L.....             | 59          |
| <b>Tabla 17.</b> Energía de Activación para 72h, 84h y 96 h. ....                          | 61          |
| <b>Tabla 18.</b> Ecuaciones de las energías de activación. ....                            | 61          |
| <b>Tabla 19.</b> Pruebas experimentales. ....  | 63          |

## LISTA DE ANEXOS

|   | <b>Pág.</b> |
|---|-------------|
| <b>ANEXO A.</b> Información General Aleaciones 317L .....   | 54          |
| <b>ANEXO B.</b> Ecuación utilizada para los cálculos de la velocidad de corrosión y tabla de Valores de K para las diferentes unidades de velocidad de corrosión..... | 57          |
| <b>ANEXO C.</b> Cálculo de la pérdida de peso del acero AISI-SAE 317L .....   | 58          |
| <b>ANEXO D.</b> Cálculo de la velocidad de corrosión .....  | 59          |
| <b>ANEXO F.</b> Velocidad de corrosión según el criterio NACE RP775 .....   | 62          |
| <b>ANEXO G.</b> Mecanismo de control de acuerdo a la energía de activación.....   | 62          |
| <b>ANEXO H.</b> Pruebas experimentales. ....  | 63          |

## RESUMEN

**TÍTULO:** EVALUACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN POR SULFIDACIÓN DEL ACERO AISI 317L EXPUESTO A CONDICIONES DE UNA LÍNEA DE TRANSFERENCIA EN EL PROCESAMIENTO DE UN CRUDO PESADO\*.

**AUTORES:** WILMAR YESID ARDILA PRADA. \*\*  
GEOVANNY ANDRÉS BARRERA SÁNCHEZ. \*\*

**PALABRAS CLAVES:** Corrosión, Sulfidación, Crudo pesado, Sulfuro de hierro.

### DESCRIPCIÓN:

La corrosión es un problema frecuente en la industria del petróleo debido a los procesos de refinación. El elevado contenido de compuestos azufrados en los crudos pesados, los cuales al exponerlos a altas temperaturas en su procesamiento da paso a la descomposición térmica del azufre (S) en sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ), el cual reacciona con el metal. Este fenómeno se le conoce como sulfidación el cual ocurre en la superficie interna de la tubería; genera productos que disminuyen la velocidad de corrosión del material, ya que pueden actuar como una barrera que impide la acción de otras especies corrosivas hacia el metal. Para el desarrollo del presente proyecto se evaluó la velocidad de corrosión en el acero AISI 317L bajo la influencia de dos variables: la temperatura y el tiempo de exposición, mediante ensayos gravimétricos siguiendo los lineamientos de la norma ASTM G1. Se caracterizaron los productos de la corrosión formados en la superficie del acero AISI 317L mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) y Difracción de Rayos X (DRX). Los resultados evidencian la formación de una capa de Sulfuro de hierro (FeS), la cual no generó protección al material a ciertas condiciones de operación en el sistema.

---

\*Trabajo de grado.

\*\* Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Ing. Javier Sanabria Cala.

## ABSTRACT

**TITLE:** EVALUATION OF CORROSION RATE BY SULFIDATION OF STEEL-AISI 317L EXPOSED TO CONDITIONS OF A TRANSFER LINE IN THE PROCESSING OF HEAVY OIL. \*

**AUTHORS:** WILMAR YESID ARDILA PRADA. \*\*  
GEOVANNY ANDRÉS BARRERA SÁNCHEZ. \*\*

**KEYWORDS:** Corrosion, Sulfidation, Heavy oil, Iron sulfide.

### DESCRIPTION:

Corrosion is a frequent problem in the oil industry due to refining processes. The high content of sulfur compounds in heavy oils, which are exposed to high processing temperatures leads to the thermal breakdown of sulfur (S) to hydrogen sulfide ( $H_2S$ ), which reacts with the metal. Leading to the phenomenon of sulfidation on the inner surface of the pipe; generates products that reduce the corrosion rate of material, which can act as a barrier to the action of other corrosive to the metal species. For the development of this project, the corrosion rate in AISI 317L steel was evaluated under the influence of two variables: temperature and exposure time, by gravimetric tests following the guidelines of the standard ASTM G1. The corrosion products formed on the steel AISI 317L surface were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Energy Dispersive Spectrometry (EDS) and X-Ray Diffraction (XRD). The results show the formation of a layer of Iron sulfide (FeS), which not generates protection to the material under certain operating conditions in the system.

---

\*Degree work.

\*\* Physical-Chemical Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Director: Ing. Javier Sanabria Cala.

## INTRODUCCIÓN

La corrosión es un problema importante, ya que conduce a significativas pérdidas económicas. Por ejemplo, en EE.UU, el costo directo anual de la corrosión se ha estimado en aproximadamente \$276 mil millones, o 3,1% del producto interno bruto (PIB); mientras otros países pierden entre el 1,5% y el 5,2% de su PIB en problemas de corrosión [1].

Además sumado a la disminución de las reservas mundiales de crudo ha llevado a la industria del petróleo a iniciar la explotación, refinación y transporte de los crudos pesados. El procesamiento de los crudos pesados debido a características adquiridas desde el yacimiento, representa pérdidas económicas para quien los trata, por la corrosión generada de sustancias como sales disueltas, arcillas, altos porcentajes de ácidos orgánicos y de azufre; en las diferentes unidades de las refinerías, lo anterior es uno de los principales motivos que hacen que los crudos pesados tengan un bajo costo en el mercado con respecto a un crudo modelo, debido a las dificultades que representa su procesamiento, causando costos elevados en el procesamiento de hidrocarburos pesados y mezclas asociadas.

Las formas más comunes de mitigar las amenazas de corrosión interna incluyen la limpieza mecánica y el uso de inhibidores de corrosión. El principal tipo de corrosión que se presenta en los sistemas de líneas de transferencia de salida de la torre de destilación al vacío y hornos atmosféricos [2-4], es la localizada o "Pitting" [2-5]. En las líneas de transferencia que conecta a la torre de destilación primaria el considerable contenido de azufre de los crudos pesados da paso a que se presente el fenómeno de sulfidación, uno de los tipos de corrosión más peligrosos, debido a que los compuestos de azufre como mercaptanos, polisulfuros, tiofenos y azufre elemental; los cuales se descomponen térmicamente a altas temperaturas en sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ) en operaciones de refinería ocasionando que bajo la influencia de factores como la temperatura, el tiempo de

exposición y la velocidad de agitación aumente la velocidad de corrosión de los materiales [6]. Se ha determinado que en la corrosión de acero austeníticos por el fenómeno de sulfidación, se forman capas de sulfuro de hierro (FeS) en la superficie del material, las cuales pueden presentar propiedades protectoras evitando el ataque de otras especies corrosivas; demostrando que la formación de dichas películas, es uno de los factores más importantes que rigen la velocidad de corrosión de los materiales [7-10].

En este trabajo de investigación, se evaluó la influencia de la temperatura y el tiempo de exposición en la formación de los productos de corrosión sobre la superficie del acero AISI 317L, expuesto al procesamiento de un crudo pesado con alto contenido de azufre, en un sistema que simula las condiciones de una línea de transferencia en el procesamiento de un crudo pesado. Se calculó la velocidad de corrosión del material y se caracterizaron los productos de corrosión formados, utilizando Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) combinada con Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) y Difracción de Rayos X (DRX).

Así mismo, se representó mediante un modelo estadístico el efecto de la temperatura y el tiempo de exposición sobre la velocidad de corrosión del material de estudio. Los resultados obtenidos sobre la formación de capas de FeS, ayuda a predecir el comportamiento del material respecto a la corrosión por el fenómeno de sulfidación.

## 1. MARCO TEÓRICO

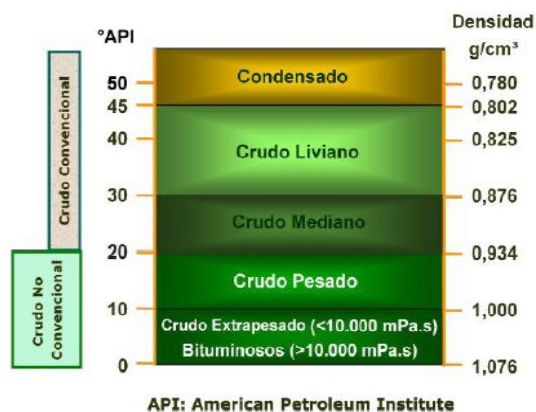
### 1.1. CRUDO PESADO

Se define crudo pesado o cualquier tipo de crudo que no fluye con facilidad, debido a que su densidad y/o gravedad específica es superior a la de un crudo liviano o ligero. Estos crudos originalmente no son pesados, son el producto de un efecto de degradación del crudo liviano, por estar expuesto a las bacterias, el agua o el aire; que como consecuencia ocasiona la pérdida de sus fracciones más ligeras, dejando solamente fracciones pesadas muy ricas en asfáltenos y resinas, que a su vez son ricos en azufre, oxígeno y metales.

El contenido porcentual de azufre varía de 1 al 8%, y los metales (níquel, vanadio y otros) varía de 100 a 500 ppm; lo que hace que estos crudos posean un cierto poder corrosivo [11]. En la industria de los hidrocarburos, el concepto de la gravedad API ( $^{\circ}$ API), clasifica los crudos livianos y pesados a través de una escala adimensional arbitraria asociada a la gravedad específica del crudo y determina la calidad de los mismos. Se definen de la siguiente manera: condensados, con una gravedad mayor a los  $45^{\circ}$ API, crudos livianos, con una gravedad entre 30 y  $45^{\circ}$ API, crudos medios, con una gravedad entre 20 y  $30^{\circ}$ API, crudos pesados con una gravedad entre 10 y  $20^{\circ}$ API y crudos extrapesados con una gravedad menor a los  $10^{\circ}$ API [12].

En la figura 1, se puede apreciar la relación de la gravedad API ( $^{\circ}$ API) con la densidad del crudo. La gravedad API ( $^{\circ}$ API) de una sustancia se relaciona directamente con su Gravedad Específica (GE), de acuerdo con la siguiente relación:  $[^{\circ}\text{API}=(141,5/\text{GE})-131,5]$  [13].

**Figura 1.** Clasificación de los crudos según su Gravedad API (°API).



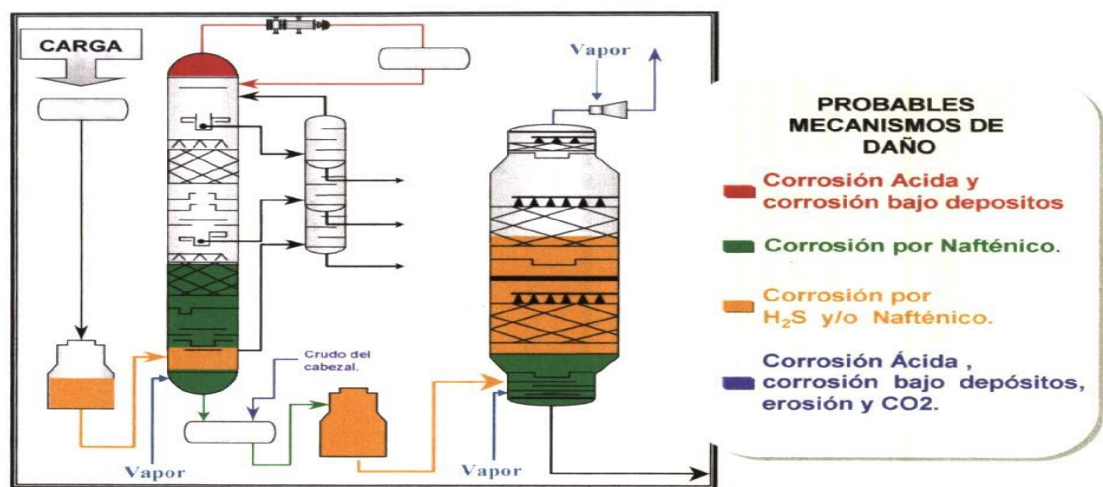
**Fuente:** BAHAMON, C. PERDOMO, Y. Estudio de la viabilidad técnica económica para transportar crudos pesados por el oleoducto Alto Magdalena. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2013, p 17-18.

## 1.2. CORROSIÓN POR CRUDOS PESADOS

Corrosión se define como la destrucción o el deterioro de un material debido a la reacción con el medio ambiente. En general todos los ambientes son corrosivos, y la velocidad a que un material se corroe depende de este, a medida que pasa el tiempo se va creando una capa fina de material en la superficie, que van formándose inicialmente como manchas hasta que llegan a aparecer imperfecciones en la superficie del metal [14]. La corrosión de los metales es de naturaleza electroquímica, siendo un proceso espontáneo debido a la presencia de una zona anódica, una zona catódica y un electrolito. La resistencia que ofrece un material a ser corroído se ve afectado por diversos factores: fisicoquímicos, electroquímicos, ambientales, metalúrgicos y termodinámicos [15]. Los crudos pesados contienen un alto porcentaje de ácidos orgánicos, azufre, vanadio, níquel y molibdeno, entre otros, que al exponerse altas temperaturas y velocidades de flujo, pueden resultar corrosivos con mayor severidad en las bombas centrífugas, entradas y líneas de transferencia de hornos, torres de destilación y hornos de proceso, etc. Al reaccionar con el vapor de agua, aditivos o con hidrógeno que se

le adiciona al crudo en los procesos de destilación. En las operaciones de refinación, los metales pesados rápidamente reducen la efectividad de los catalizadores e incrementan los requerimientos de hidrógeno para la conversión de crudos pesados en combustibles, incrementando significativamente los riesgos de corrosión. Este ataque ocurre generalmente en la sección de vacío. Estos ácidos se vaporizan o descomponen a temperaturas de 400-480°C; por lo tanto no son una preocupación en las unidades de conversión donde las operaciones son más severas [16].

**Figura 2.** Áreas afectadas por corrosión en refinerías.



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

La velocidad de flujo, la concentración de las especies de azufre, el TAN [Total Acid Number], la temperatura y las aleaciones que contiene cromo son los parámetros importantes en el control de la corrosión por crudos pesados. Sin embargo, es difícil correlacionar una variable con otra para medir el efecto de la sinergia sobre las velocidades de corrosión.

Los efectos combinados de las diferentes variables pueden causar corrosión uniforme y/o corrosión localizada que en algunos casos puede ser severa. Por consiguiente, el desarrollo de nuevas tecnologías o métodos es necesario para controlar la corrosión en tales casos. La presencia de ácidos nafténicos

contribuye a la acidez de los crudos, la cual se expresa mediante el número de neutralización o “Total Acid Number” (TAN) que representa los miligramos necesarios de hidróxido de potasio necesarios para neutralizar 1 g de hidrocarburo. Un crudo se considera corrosivo si presenta un  $TAN > 0,5$  [18].

### **1.3. CORROSIÓN NAFTÉNICA**

La corrosión nafténica ocurre en un rango de temperatura entre 200 a 400°C, presente solo en fase líquida y sus principales variables son: la acidez del crudo, el tipo de ácido nafténico, temperatura, turbulencia y velocidad de flujo. La apariencia de la corrosión nafténica es altamente característica y varía con el incremento de la velocidad de flujo desde extremos finos a agujeros tipo cráter a bajas velocidades a extremos finos con ranuras orientadas con la corriente a altas velocidades. El producto de la corrosión es altamente soluble en crudo por lo que no deja ninguna capa en la superficie [19].

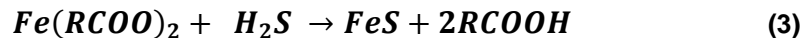
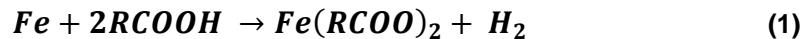
### **1.4. CORROSIÓN POR SULFIDACIÓN**

La sulfidación es un tipo de ataque que puede ser reconocido por la formación de sulfuro de hierro sobre la superficie metálica, y resulta de la reacción de los aceros con los compuestos de sulfuro a altas temperaturas (cuando el metal alcanza una temperatura de 220°C). Los factores que afectan la sulfidación son: la composición de la aleación, la temperatura y la concentración de los compuestos de azufre [20].

El azufre aparece en muchas formas, tales como polisulfuros, mercaptanos alifáticos, sulfuros, disulfuros y tiofenos, entre otros; estos compuestos de azufre se descomponen térmicamente y reaccionan con el metal de la superficie para formar: sulfuros metálicos, complejos orgánicos, y sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ). La capacidad de los compuestos de azufre para formar  $H_2S$  determina la gravedad de la corrosión, no el contenido de azufre en el crudo. A mayor TAN, la velocidad de corrosión aumenta bruscamente, pero después esta tiende a estabilizarse.

Experimentos con crudos con alto contenido de TAN, demostraron que a altas concentraciones de TAN se puede reducir la fuerza de adherencia entre el metal y la capa de sulfuro de hierro y aumentar los daños por corrosión. La fuerza de la capa de sulfuro de hierro para proporcionar una protección a la superficie de acero se determina por las condiciones de prueba tales como el TAN, la temperatura, la velocidad, y el tiempo de exposición. Cuando el producto de la corrosión es sulfuro de hierro (FeS), éste podría evitar que el ácido nafténico pueda atacar la superficie del material [21].

La concentración de azufre en el crudo pesado es un factor importante en la corrosión nafténica, esencialmente por la sinergia entre el ataque nafténico y el ataque del H<sub>2</sub>S. Las reacciones que intervienen en este proceso se muestran en las siguientes ecuaciones:



La primera reacción muestra el ataque directo de los ácidos nafténicos sobre el hierro, mientras la segunda enseña 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 FeS tienden a formar una capa que puede tener un potencial de protección en el metal. La última reacción representa el caso en que el H<sub>2</sub>S reacciona con el naftenato de hierro para producir sulfuro de hierro, el cual precipita en el crudo [18].

## **1.5. TÉCNICA GRAVIMÉTRICA**

La técnica gravimétrica es la más simple y conocida de todos los métodos de monitoreo de corrosión, se basa en la pérdida de peso de materiales sólidos sometidos a altas, bajas temperaturas o presiones y ambientes corrosivos tanto ácidos o básicos. Inicialmente se pesa un blanco de material de estudio, luego se introduce, según la naturaleza de la muestra misma, en el medio corrosivo donde se va a presentar la diferencia de peso y finalmente se cuantifica el peso final de la muestra del material después de la separación del medio químico posterior a un tiempo de inmersión determinada. [4].

Las unidades de la velocidad de corrosión son expresadas en mpy (milipulgadas por año) o en mmy (milímetros por año) que expresan la cantidad de corrosión que penetra al material, basado en la norma ASTM G31. Las principales ventajas de esta prueba están en que se puede aplicar a cualquier tipo de material expuesto a cualquier ambiente, altamente eficaz cuando se necesitan temperaturas en el sistema superiores a los 100°C y a su vez que la velocidad de corrosión se puede determinar de manera fácil. Su principal desventaja es que la variación de la velocidad de corrosión mientras se realiza la prueba no puede ser detectada [21].

## 2. ESTADO DEL ARTE

**Akiko Tomio** y colaboradores en 2015; realizaron pruebas de corrosión y análisis de superficies en entornos con  $H_2S-Cl^-$  para demostrar la resistencia de las aleaciones Ni-Cr-Mo-Fe. Encontraron la formación de una película superficial de capas dobles de sulfuro de molibdeno y óxido de cromo mostrando buena resistencia en el entorno  $H_2S-Cl^-$  considerando una buena resistencia a la corrosión debido a los iones de sulfuro de molibdeno que se forma en este ambiente [22].

**Pengpeng Bai** y colaboradores en 2015; efectuaron diferentes pruebas en la corrosión del acero comercial de tubería X52 en un ambiente de  $H_2S$ , la caracterización de los productos de la corrosión se realizó mediante Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). Los resultados revelaron que los límites de granos se corroen en la etapa de iniciación y que los productos de la corrosión se forman y se acumulan en la frontera de grano, por lo tanto los productos de la corrosión se desarrollaron en la interfaz del acero [23].

**H.A. Elmawgoud** y colaboradores en 2015; investigaron la expulsión del sulfuro de hidrógeno para reducir al mínimo la corrosión y los riesgos operativos en instalaciones petroleras, usando un modelo cinético y el efecto de las variables de operación como: el caudal de gas, la dosis de inyección de solución, el diámetro de tubería y la duración en el coeficiente de transferencia de masa (KGa), para evaluar la mínima concentración del sulfuro de hidrógeno en los crudos, y de esta manera reducir los daños en el material por corrosión por sulfidación [24].

**Fengxian Shi** y colaboradores en 2015; Analizaron el comportamiento de la corrosión del acero X60 a diferentes condiciones. En este trabajo se evidencia la

formación de estructuras cristalinas de los productos de la corrosión. Los resultados muestran que la mackinawita (FeS) es un cristal tetragonal y que se forma a bajas temperaturas y bajas presiones de H<sub>2</sub>S. La pirrotita (Fe<sub>1-x</sub>S) es un cristal hexagonal y su formación se debe a mayores presiones de H<sub>2</sub>S y altas temperatura, además se evidencia una disminución en la velocidad de corrosión del material, por la formación del producto de la corrosión en la superficie del mismo. La caracterización de los productos de la corrosión se realizó por Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido y de transmisión [25].

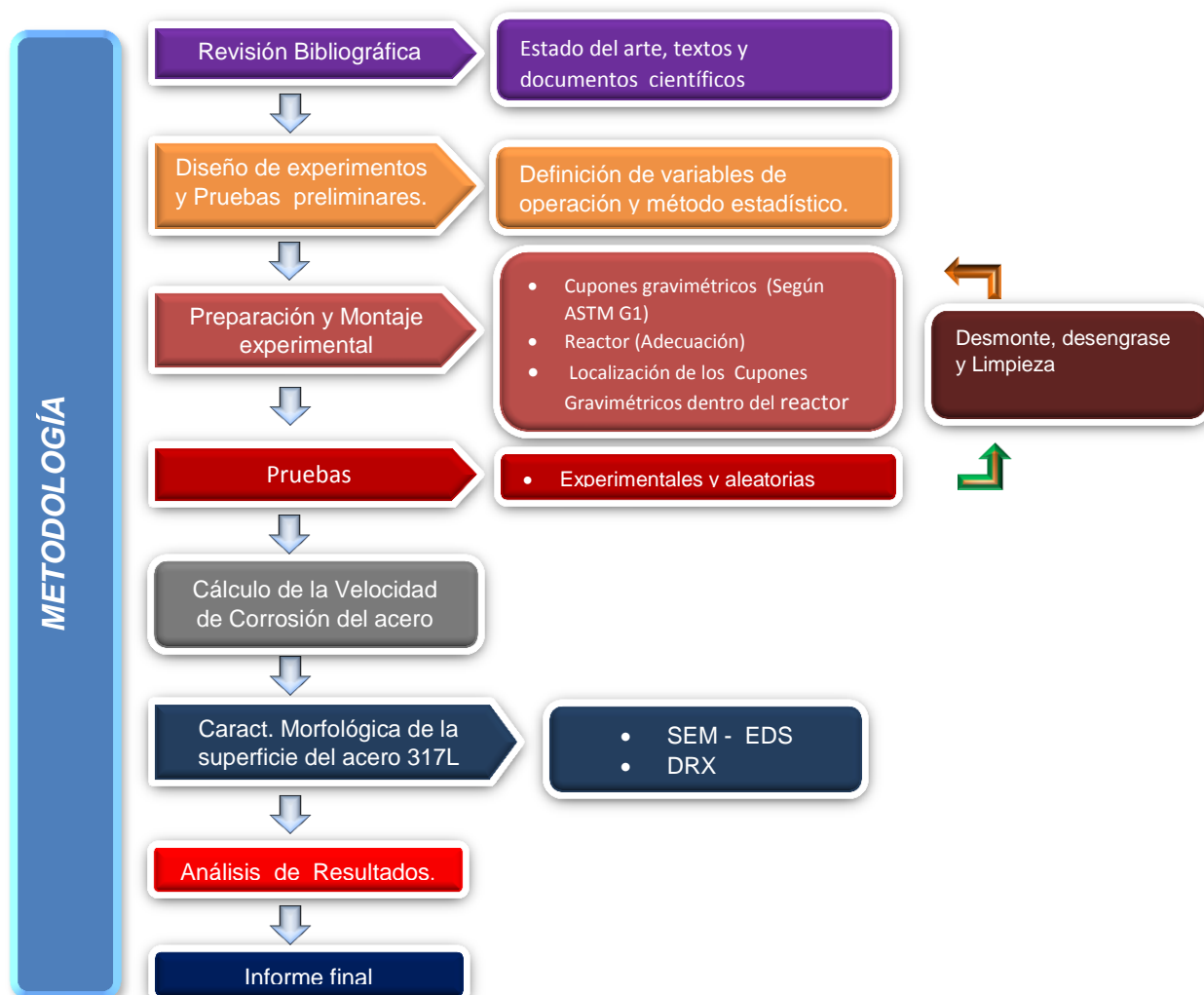
**Mike Hazelton** y colaboradores en 2015; Evaluaron bajo una serie de técnicas analíticas avanzadas, incluyendo TEM, SEM, FIB y DRX para documentar el ensuciamiento de las superficies de los metales empleados en las operaciones de refinación de crudos pesados. Utilizando un acero al carbono, un acero (P91), y un acero inoxidable 347 evidenciaron que existe una similitud en el fenómeno de ensuciamiento el cual comienza con la corrosión sulfídica en la superficie metálica y progresa a coque. El acero inoxidable es más resistente a la corrosión y al ensuciamiento, sin embargo forma una fina capa en sulfuros de Mn-Fe-Cr en el interior y una capa gruesa de FeS en su exterior, a la cual se le atribuye una mitigación en la velocidad de corrosión del material [26].

**H.N. Farneze** y colaboradores en 2014, Estudiaron la evolución de la microestructura del AISI 317L expuesto a altas temperaturas. El mayor contenido de molibdeno proporciona una mayor resistencia a la corrosión. Los resultados mostraron que no se recomienda la selección del acero AISI 317L donde las temperaturas puedan alcanzar los 550°C [27].

### 3. METODOLOGÍA

En la figura 3 se relaciona la metodología usada para la presente investigación, la cual se orientó a realizar una evaluación de la velocidad de corrosión del acero 317L, aplicando gravimetría, en un sistema que simula las condiciones de una línea de transferencia que ingresa a la torre de destilación primaria en el procesamiento de un crudo pesado. Los resultados obtenidos ayudan a obtener un mayor conocimiento de la problemática que se presenta por el deterioro de los materiales austeníticos en las refinerías.

Figura 3. Diagrama de flujo de la Metodología.



### 3.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En esta investigación; se realizó una revisión bibliográfica y del estado del arte respecto al deterioro de materiales austeníticos causado por el fenómeno de sulfidación en el procesamiento de crudos pesados, consultando diferentes recursos bibliográficos, tales como bases de datos, revistas, normas, libros, trabajos de grado, páginas web, entre otros.

### 3.2. PRUEBAS PRELIMINARES.

Se realizaron pruebas preliminares con el fin de establecer las condiciones óptimas para este estudio. Estas condiciones se establecieron acorde al estado del arte y la revisión bibliográfica. De lo anterior se considera el crudo con un contenido igual o superior al 2% en azufre como corrosivo a partir de una temperatura de 230°C [28]. Se fijaron tres temperaturas preliminares de trabajo las cuales son 250, 300 y 350°C. Por medio de estas pruebas se fijaron las condiciones adecuadas para realizar los ensayos experimentales, de esta manera se controla la sinergia entre el fenómeno de sulfidación y el de ensuciamiento, el cual consiste en la formación de una capa de coque como producto de la corrosión presentada por altos contenidos de asfáltenos en los crudo pesados y por las altas temperaturas de operación. Las pruebas preliminares se exponen en la tabla 1.

**Tabla 1.** Pruebas preliminares.

| TEMPERATURA<br>[°C] | CONTENIDO DE AZUFRE [% P/P] |       |         |
|---------------------|-----------------------------|-------|---------|
|                     | 1 (2.5)                     | 2 (1) | 3 (0.5) |
| A (285)             | A, 1                        | A, 2  | A, 3    |
| B (300)             | B, 1                        | B, 2  | B, 3    |
| C (315)             | C, 1                        | C, 2  | C, 3    |

### 3.3. DISEÑO EXPERIMENTAL.

A partir de lo anterior se determinó que las variables de operación que más influyen en la velocidad de corrosión del material son la temperatura, el porcentaje en peso del azufre del crudo pesado y el tiempo de exposición. Se simularon las condiciones de operación de una línea de transferencia en el procesamiento de un crudo pesado. Las variables de operación a tener en cuenta se muestran en la tabla 2.

**Tabla 2.** Variables de operación.

| Parámetro                 | Unidad    | Condición |
|---------------------------|-----------|-----------|
| Presión                   | [PSI]     | Constante |
| Material                  | AISI 317L | Constante |
| Volumen de crudo          | [mL]      | Constante |
| Temperatura               | [°C]      | Variable  |
| Tiempo de exposición      | [Horas]   | Variable  |
| Azufre en el crudo pesado | %p/p      | Constante |

De acuerdo a las pruebas preliminares e información reportada en varios recursos bibliográficos, se planteó un diseño factorial de experimentos de tres niveles,  $3^K$ , tomando K un valor de 2, siendo K el número de variables a evaluar en este caso son la temperatura y el tiempo de exposición, realizando tres repeticiones aleatorias y una al centro para un total de 13 pruebas, como se refleja en la tabla 3 y anexo H. Esto se realizó con el fin de estimar la influencia de cada variable independiente en la variable respuesta que es la velocidad de corrosión del material.

**Tabla 3.** Diseño de experimentos de tres niveles.  
Temperatura [°C]

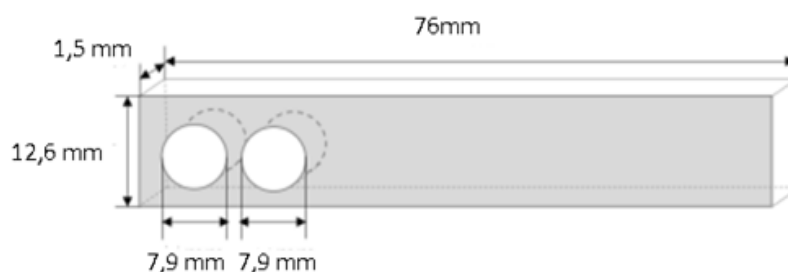
|            |        | 285 (1) | 300 (2) | 315(3) |
|------------|--------|---------|---------|--------|
| Tiempo [h] | 72 (A) | A, 1    | A, 2    | A, 3   |
|            | 84 (B) | B,1     | B, 2    | B, 3   |
|            | 96 (C) | C,1     | C, 2    | C, 3   |

### 3.4. MATERIALES

#### 3.4.1. Cupones gravimétricos:

Para la realización de los ensayos experimentales se utilizaron cupones gravimétricos, estos previamente fueron maquinados de un acero AISI 317L con las siguientes dimensiones: Largo: 76 mm., ancho: 12,6 mm., profundidad: 1,50 mm, diámetro de los agujeros: 7,9 mm, como se relaciona en la figura 4.

**Figura 4.** Dimensiones del cupón gravimétrico acero AISI 317L.



**Fuente:** NELSON ALBERTO VARGAS GIL, ANDRES GILBERTO YAYA GAVILAN. 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.

A los cupones gravimétricos se les realizó una caracterización antes de realizar pruebas experimentales, esto con el fin de establecer la microestructura y la composición del acero. Esta caracterización se hizo bajo las siguientes técnicas:

**Espectrometría de Emisión Atómica:** bajo esta técnica se obtuvo la composición química del acero, mediante las especificaciones de la norma ASTM E145.

**Análisis Metalográfico:** aplicando este análisis se determinó la microestructura del acero, este se ejecutó utilizando la norma ASTM E3 -11.

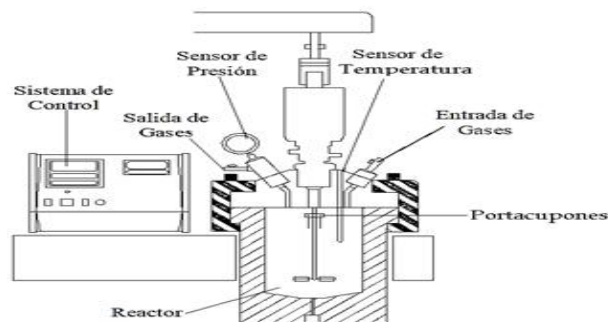
### 3.4.2. Crudo pesado:

Se usó un crudo pesado con las siguientes características, un TAN (Total Acid Number) de 0.5 mg KOH/g y un porcentaje de azufre en peso del 2,5%, esto se realizó con el fin de que los ácidos nafténicos no fuera un factor predominante en la corrosión del acero. El crudo fue caracterizado por el Instituto Colombiano del Petróleo.

### 3.4.3. Equipo:

Se empleó un reactor tipo batch (autoclave dinámico Parr 4848) como se detalla en la Figura 5, con el cual se puede simular las condiciones de trabajo de una línea de transferencia inherente a la refinación del petróleo. Las muestras gravimétricas fueron expuestas en un ambiente controlado de presión y temperatura, embebidas en un crudo pesado con alto contenido de azufre.

**Figura 5.** Reactor tipo batch (autoclave dinámico Parr 4848).



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

### **3.5. PREPARACIÓN DE MATERIALES Y EQUIPOS**

#### **3.5.1. Preparación de los cupones gravimétricos:**

Para garantizar una superficie homogénea y sin variaciones de su composición se realizó una preparación metalográfica mediante la norma ASTM G1, cada cupón gravimétrico se le hizo desbaste mecánico con papel de lija de carburo de silicio iniciando en el N° 220 pasando por N° 400, 600, 1000, 1200, 1500, 2000 y finalizando en N° 2500.

#### **3.5.2. Estandarización del reactor:**

Se hace necesario por seguridad hacer una revisión del sistema de control, mecanismos e instrumentos estuvieran en perfecto estado y calibrados; se realizó una inspección visual de los acoples eléctricos, tuberías de gases y agua, para evitar posibles daños durante el funcionamiento del mismo.

#### **3.5.3. Montaje experimental:**

Para cada prueba se realizó el respectivo pesado y registro del valor obtenido en la balanza analítica que tiene un margen de error de  $\pm 0,001$ , para cada cupón gravimétrico, posteriormente se le adiciona al reactor un volumen de 1000 mL de un crudo pesado, luego se instalan los cupones gravimétricos, a continuación se procede a sellar el reactor aplicando un torque de 50 Lb/ft. Se instalan los sistemas de control de presión y la temperatura, se realiza una purga con nitrógeno analítico de alta pureza durante un lapso de 60 minutos para eliminar la mayor cantidad de oxígeno presente dentro del reactor y así garantizar una atmósfera inerte en el sistema. Una vez terminado este procedimiento se realiza una inspección visual garantizando su correcto funcionamiento.

#### **3.5.4. Disposición de los cupones:**

Cada uno de los cupones gravimétricos fue limpiado con acetona y llevado a un baño ultrasónico para eliminar cualquier impureza que pueda afectar la medición, luego se secaron en el horno, para posteriormente pesarlos en una balanza analítica  $\pm 0,001$ , y así finalmente almacenarlos en aceite mineral para evitar posibles alteraciones en los productos de la corrosión formados en la superficie a causa de factores externos como el ambiente.

#### **3.6. PRUEBAS EXPERIMENTALES.**

Se realizaron las 9 pruebas experimentales, 3 repeticiones y una al centro, según lo establecido por el diseño de experimentos, las cuales se realizaron en el orden mostrado en la tabla 19, como se detalla en el anexo H.

#### **3.7. CÁLCULO DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN**

Se realizaron los cálculos y gráficas de la velocidad de corrosión del acero AISI 317L por medio de gravimetría, según lo estipulado en la norma NACE/ASTM G31.

#### **3.8. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN.**

La caracterización de los productos de corrosión se desarrolló en base a las técnicas analíticas: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) combinada con Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) y Difracción de Rayos X (DRX). Para estos análisis se tomó un cupón gravimétrico en sentido longitudinal y otro en sentido transversal, moldeado cada uno en una resina epóxica para después cortarlo, posteriormente pulirla con un paño de alúmina de  $0.05 \mu\text{m}$ ,

limpiarla con agua destilada y finalmente roturarlas para de esta manera enviarlas a los respectivos laboratorios para su respectivo análisis.

### **3.9. ANÁLISIS DE RESULTADOS.**

En base a la información adquirida en cada prueba experimental y los resultados obtenidos por parte de los análisis desarrollados, se estudian, analiza y organizan para una mayor comprensión del fenómeno de sulfidación presente en el sistema.

### **3.10. INFORME FINAL.**

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

## 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos del proyecto de investigación conforme a la metodología expuesta en el capítulo anterior, aplicando las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM–EDS) y Difracción de rayos X (DRX), se caracterizaron los productos de corrosión la formados en la superficie del material de estudio y se calculó la velocidad de corrosión del acero AISI 317L en el sistema.

### 4.1. CARACTERIZACIÓN DEL CRUDO PESADO.

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

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

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

*Fuente:* Instituto Colombiano del Petróleo

### 4.2. CARACTERIZACIÓN DEL ACERO.

La composición química del acero se realizó mediante un espectrómetro de emisión óptica, marca Barker. En la Tabla 5 se relaciona la composición del acero según la norma ASTM-E415, por medio del anterior análisis de determinó que el acero de trabajo es un AISI 317L.

**Tabla 5.** Caracterización del acero AISI 317L.

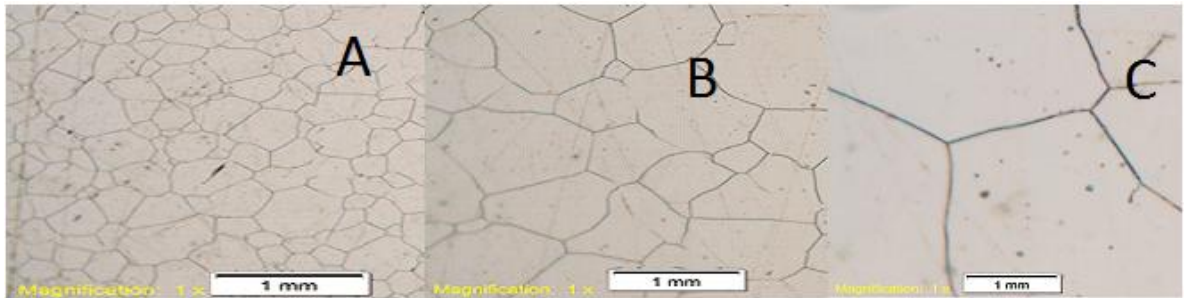
| Componentes | Acero AISI 317L | Composición estándar. |
|-------------|-----------------|-----------------------|
| % C         | 0,028           | ≤ 0,03                |
| % P         | 0,032           | ≤ 0,045               |
| % S         | < 0,150         | ≤ 0,03                |
| % Mn        | 0,175           | ≤ 2,00                |
| % Si        | 0,571           | ≤ 1,0                 |
| % Cr        | 18,13           | 18,0 – 20,0           |
| % Ni        | 12,212          | 11,0 – 15,0           |
| % Mo        | 3,725           | 3,0 – 4,0             |

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

### 4.3. ANÁLISIS METALOGRAFICO.

El análisis metalográfico se realizó mediante la norma ASTM E3-11, se preparó la superficie de los cupones gravimétricos 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 317L se detallan en las figura 6 (A, B y C), las cuales fueron tomadas en un microscopio óptico. En la figura 6A se puede observar una estructura equiaxial austenítica la cual proporciona al acero propiedades mecánicas a altas temperaturas [Anexo A]. En la 6B y 6C 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 317L posee un tamaño de grano número 6.

**Figura 6.** Micrografía del acero AISI-SAE 317L. A) Micrografía tomada a 100X. B) Micrografía tomada a 500X. C) Micrografía tomada a 1000X.



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

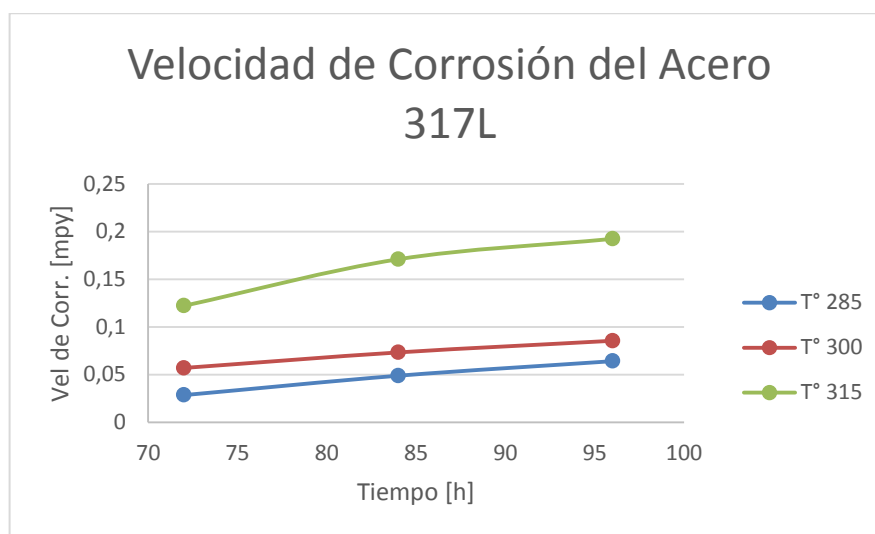
#### 4.4. VELOCIDAD DE CORROSIÓN DEL ACERO AISI 317L.

Para determinar la velocidad de corrosión del acero AISI 317L expuesto al procesamiento de un crudo pesado con alto contenido de azufre, se utilizó gravimetría, los cálculos realizados y constantes utilizadas para tal fin se detallan en los anexos B, C, D y E. En el anexo C y las tablas 13, 14 y 15 se relacionan los resultados de pérdida de masa de los cupones gravimétricos expuestos bajo las condiciones de trabajo descritas en la Tabla 19. Los resultados obtenidos demuestran que el acero AISI 317L, 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 un aumento en el daño del material, como se ilustra en los resultados de la tabla 6. En la figura 7, las curvas muestran un aumento de la velocidad de corrosión del material, evidenciando un comportamiento creciente a medida que aumenta el tiempo de exposición y temperatura en el sistema, lo cual es atribuido al fenómeno de sulfidación, las bajas velocidades de corrosión se atribuyen a las propiedades mecánicas que tiene el material como se indica en el anexo A. Según el anexo F la corrosión en el material de estudio encontrada es leve.

**Tabla 6.** Resultados de pérdida de masa aplicando la técnica gravimétrica  
VELOCIDAD DE CORROSIÓN [mpy].

| TIEMPO [h] | TEMPERATURA [°C] |        |        |
|------------|------------------|--------|--------|
|            | 285              | 300    | 315    |
| <b>72</b>  | 0,0285           | 0,0570 | 0,1221 |
| <b>84</b>  | 0,0488           | 0,0732 | 0,1710 |
| <b>96</b>  | 0,0641           | 0,0855 | 0,1923 |

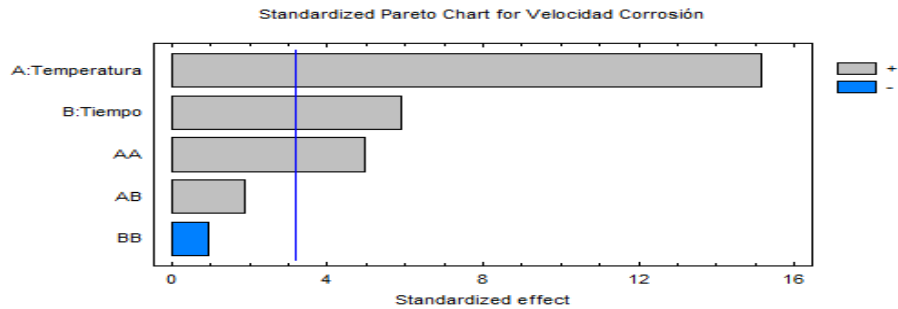
**Figura 7.** Resultados de los ensayos gravimétricos.



#### 4.5. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LAS VARIABLES DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS GRAVIMÉTRICOS.

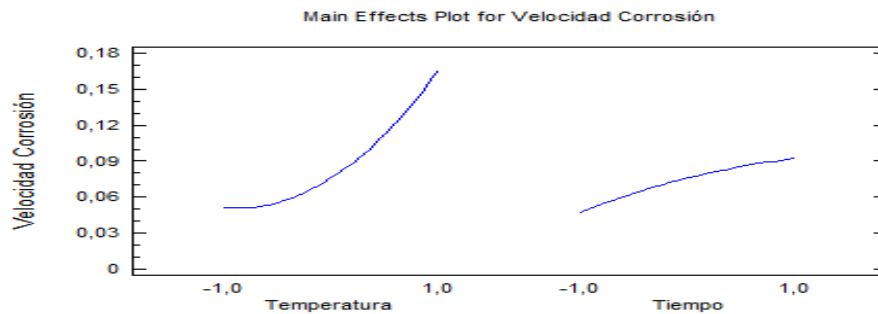
Las velocidades de corrosión del acero AISI 317L relacionadas en la figura 7 y tabla 6, se analizaron utilizando un software estadístico para poder establecer una correlación con los datos de la temperatura, el tiempo de exposición con la pérdida de masa del material. La variable dependiente en el sistema es la velocidad de corrosión del acero AISI 317L y las variables independientes son la temperatura y el tiempo de exposición.

**Figura 8.** Diagrama de Pareto de las variables de operación.



En la figura 8 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 la temperatura mientras que el tiempo de exposición es estadísticamente menos relevante en la velocidad de corrosión del material.

**Figura 9.** Diagrama de los efectos principales.



En la figura 9, se puede analizar que la velocidad de corrosión del acero AISI 317L tiene un comportamiento no lineal, al aumentar la temperatura y el tiempo de exposición en el sistema, teniendo como variable más influyente en el proceso de degradación del material la temperatura.

**Tabla 7.** Coeficientes de regresión para la velocidad de corrosión.

| Coeficiente   | Estimado  |          |
|---------------|-----------|----------|
| constante     | 0,0759556 |          |
| A:tiempo      | 0,0223833 |          |
| B:Temperatura | 0,0573333 | Continua |

|           |             |
|-----------|-------------|
| <b>AA</b> | 0,0325667   |
| <b>AB</b> | 0,00865     |
| <b>BB</b> | -0,00608333 |

La tabla 7 muestra los coeficientes usados para obtener el modelo de regresión lineal múltiple, que describe la relación entre la velocidad de corrosión del material con las dos variables independientes la temperatura (T) y el tiempo de exposición (t). La ecuación (4) describe el modelo ajustado, para los tiempos de exposición de 72, 84 y 96 horas en el sistema. Donde los valores de las variables se especifican en sus unidades originales.

$$\text{Velocidad de Corrosión del acero AISI 317L} = 0,0759556 + 0,0573333*\text{Temperatura} + 0,0223833*\text{Tiempo} + 0,0325667*\text{Temperatura}^2 + 0,00865*\text{Temperatura}*\text{Tiempo} - 0,00608333*\text{Tiempo}^2 \quad (4)$$

#### 4.6. ENERGÍA DE ACTIVACIÓN.

La temperatura es la variable más 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 en el sistema, empleando la ecuación de Arrhenius. En el Anexo E se muestran los ajustes que se hacen a la ecuación de Arrhenius.

En la tabla 8 se relacionan los valores de las energías de activación, teniendo en cuenta los anteriores valores de energía de activación obtenidos, el mecanismo a tiempos de 72, 84 y 96 horas en el procesamiento de un crudo con alto contenido de azufre está controlado por reacción química.

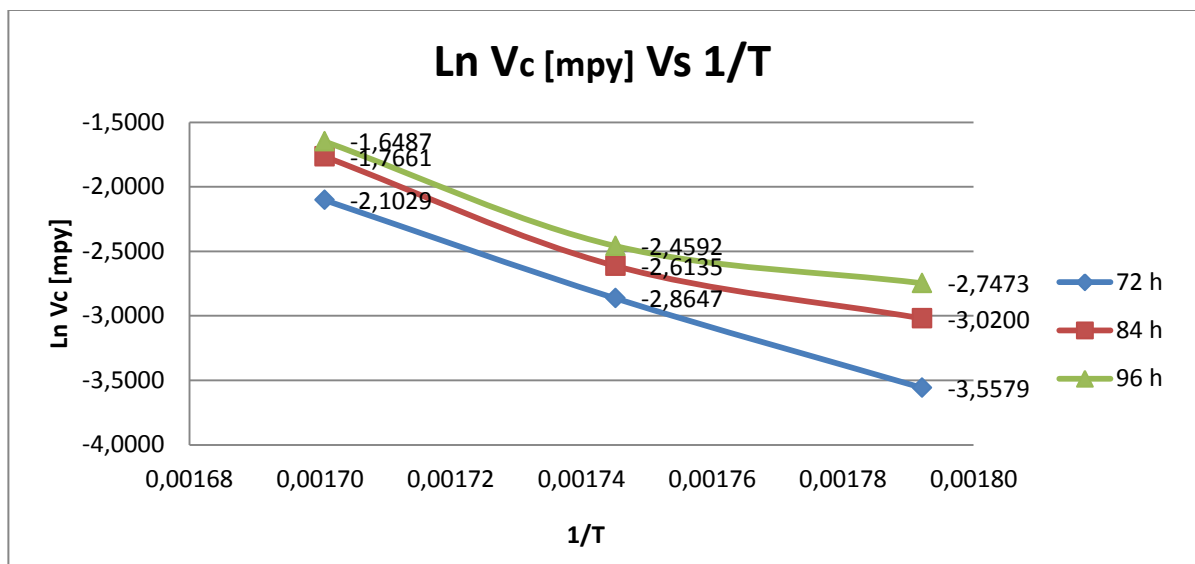
**Tabla 8.** Valores de Energía de activación.

| Tiempo | m | Energía de activación | Ea | Unidad |
|--------|---|-----------------------|----|--------|
|--------|---|-----------------------|----|--------|

|    |          |                       |         |              |
|----|----------|-----------------------|---------|--------------|
| 72 | 15902,16 | $15902,16 * 0,001987$ | 31,6003 | [Kcal/mol K] |
| 84 | 13668,82 | $13668,82 * 0,001987$ | 27,1623 |              |
| 96 | 11962,71 | $11962,71 * 0,001987$ | 23,7719 |              |

En la figura 10 se presentan las curvas de Ln (mpy) Vs. 1/T de las cuales se obtiene el valor de la pendiente reportadas en el anexo C.

**Figura 10.** Curvas Ln (mpy) Vs. 1/T.



## 4.7. RESULTADOS DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

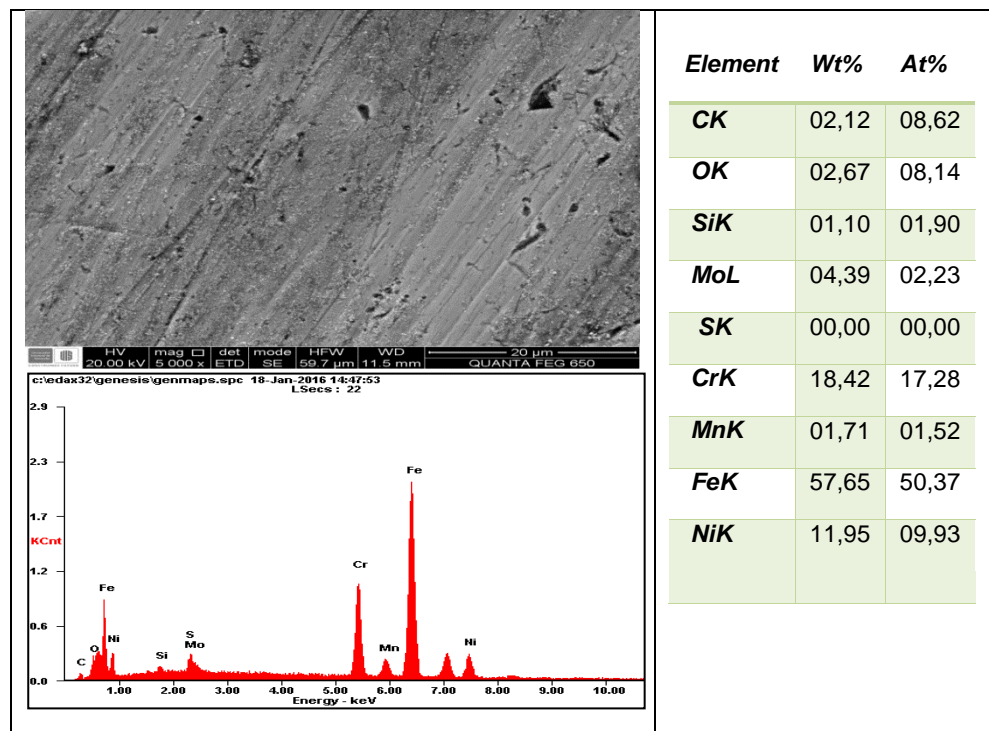
### 4.7.1. Microscopia Electrónica de Barrido SEM-EDS:

El análisis de Microscopia Electrónica de Barrido se realizó a los cupones gravimétricos expuestos en el crudo pesado a una temperatura de 315°C y un tiempo de exposición de 96 horas, la elección de los cupones se realizó en base a los resultados obtenidos del análisis gravimétrico, donde se encontró que a mayores tiempos de exposición y de temperatura en el sistema, mayor velocidad de corrosión del acero AISI 317L, lo que traduce en la posible formación de un producto de corrosión de sulfuro de hierro en la superficie del material.

Una reacción de los compuestos de azufre tales como sulfuros, disulfuros, polisulfuros y mercaptanos, que reaccionan con la superficie del metal pueden formar: sulfuros metálicos y sulfuros de hierro [20].

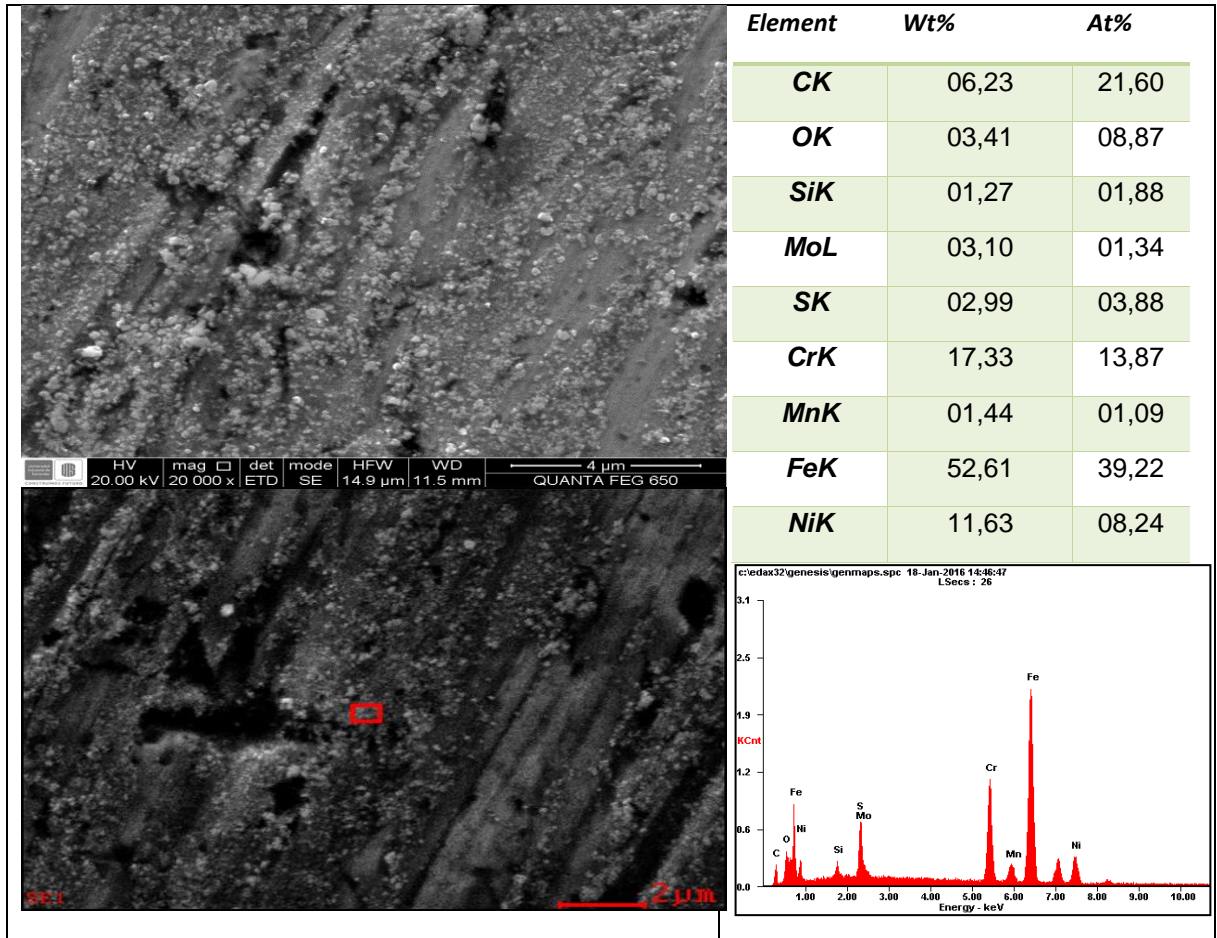
Los resultados de la técnica de microscopía electrónica de barrido SEM-EDS para tiempos de exposición de 72 y 84 horas a una temperatura de 315°C. Determinaron que no existe aumento en el porcentaje de azufre por lo tanto se descarta la formación de una película de FeS en la superficie del material a esas condiciones, pero a medida que aumenta el tiempo de exposición a una temperatura constante de 315°C, se detalla un aumento en el porcentaje de azufre en la superficie del material lo cual evidencia la posible formación de una capa de sulfuro de hierro, como se detalla en la figura 11.

**Figura 11.** SEM-EDS de la superficie del cupón a 96 horas de exposición y 315°C.



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

**Figura 12.** SEM-EDS de la superficie del cupón a 96 horas de exposición y 315°C.



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

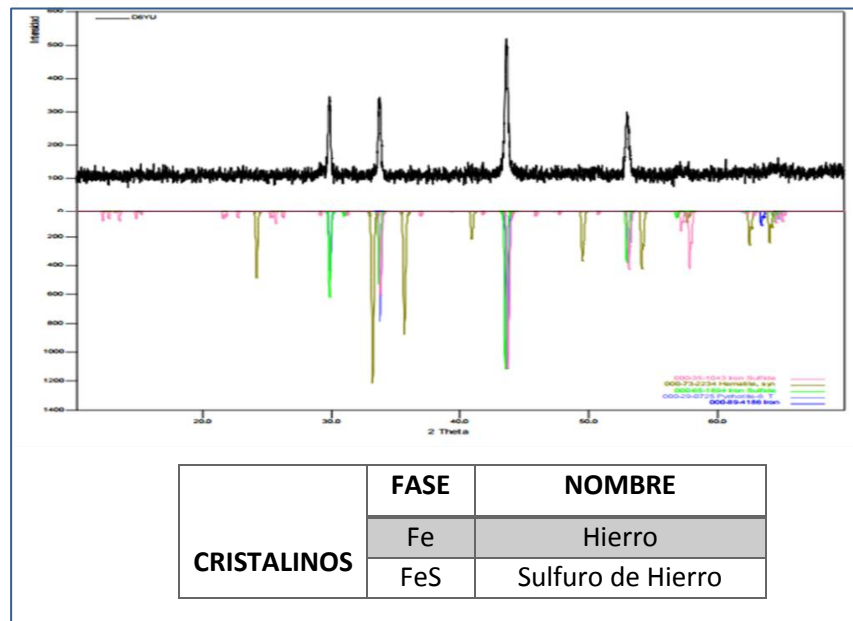
En la figura 12, se puede observar una capa no homogénea de sulfuro de hierro a unas condiciones de 315°C y 96 horas, de esta manera se validan las pruebas gravimétricas realizadas, que indicaban un aumento de la velocidad de corrosión del acero debido a la posible formación de una capa de sulfuro de hierro. Además el máximo aumento en la cantidad de azufre en la superficie del acero AISI 317L es de 2,99 % de azufre.

#### 4.7.2. Resultados de difracción de Rayos X:

Los resultados de difracción de rayos X, evidencian la formación de una capa de sulfuro de hierro, pero ésta no tiene un potencial de mitigación de la velocidad de

corrosión en el material, como se evidencia en los resultados gravimétricos, observar figura 13. Del análisis se determinó que la temperatura es la variable que más influye en la formación de la capa de sulfuro de hierro en la superficie del acero AISI 317L en el sistema que simula una línea de transferencia en el procesamiento de un crudo de oportunidad con alto contenido de azufre.

**Figura 13.** DRX de la superficie del cupón a 96 horas de exposición y 315°C.



**Fuente:** Laboratorio de Difracción de Rayos-X, Universidad industrial de Santander, Parque Tecnológico Guatiguará.

## 5. CONCLUSIONES

- Los ensayos gravimétricos realizados en una autoclave dinámico, reflejaron un comportamiento creciente de forma lineal en la velocidad de corrosión por sulfidación del acero 317L a medida que aumenta la temperatura y el tiempo de exposición en el sistema.
- Estadísticamente se estableció que la variable más influyente en la velocidad de corrosión por sulfidación del acero AISI 317L es la temperatura de operación, debido a un aumento de la energía cinética de las especies presentes en el crudo pesado que difunden hacia la superficie del metal.
- Mediante la aplicación de técnicas de caracterización SEM – EDS y DRX a los productos de la corrosión formados en la superficie del acero AISI 317L a unas condiciones de 315°C y 96 horas, se evidencio la formación de una capa de sulfuro de hierro no uniforme, esta película formada no generó ningún tipo de protección en el metal hacia el ataque corrosivo de otras especies en el sistema.
- Se evidenció que no hay producto de corrosión que disminuya la velocidad de corrosión en el acero AISI 317L debido a las altas temperaturas y largos tiempos de exposición.

## 6. RECOMENDACIONES

- Evaluar la velocidad de agitación en el sistema para determinar si la velocidad de corrosión se ve beneficiada por esta o por el contrario perjudica la formación de la película de sulfuro de hierro en la superficie metálica.
- Valorar la opción de un estudio económico de la relación costo-tiempo para la adecuación de esta tubería en una refinería como opción de remplazo de la tubería en acero comercial.
- Se recomienda para estudios futuros de corrosión por sulfidación utilizar mayores tiempos de exposición.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PABÓN MENDOZA, Carlos Andrés. Determinación de la corrosividad por ácido nafténico en un acero ASTM A-106 grado B, bajo condiciones de fluido dinámico. Tesis (Ingeniería Metalúrgica). Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas. 2008, 63 p.
2. H. P. E. Helle, corrosion control in crude units, corrosion control. nu 1993.
3. Norma API 571, Damage mechanisms affecting fixed equipment in the refining industry. 2003.
4. BAGDASARIAN, A. et ali. "Refining High Acid Crude", Chevron Texaco – High Acid Crude Seminar, Houston, USA, 2002.
5. An Overview of naphthenic acid corrosión in a vacum plant. Engineering Failure Analysis 18 (2011) 1403-1406.
6. CORTÉS, Ramón; RODRÍGUEZ, Regina; CAPRA, Andre. Caracterización de aceros alonizados resistentes a la corrosión utilizados en la industria del petróleo. En Revista facultad de ingeniería, U.T.A. Chile. Vol. 12, N°1 (Abril, 2004); p 40-45.
7. [6]. D.R. QU, Y.G. ZHENG, H.M. JING, Z.M. YAO, W. KE. High temperature naphthenic acid corrosion and sulphidic corrosion of Q235 and 5Cr1/2Mo steels in synthetic refining media. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 62 Wencui Road, Shenyang 110016, P.R. China. Received 18

August 2004; accepted 22 August 2005, available online 13 October 2005.  
Available online: [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com). pp. 1961-1962.

8. DURAN GONZÁLEZ Raúl, Evaluación Del Efecto Corrosivo De Crudos Pesados Sobre Los Aceros 5Cr-1/2Mo, AISI 316Ti Y Monel 400, Utilizados En Unidades De Destilación, Pagina 5, Bucaramanga 2007.
9. VIJAYA. KANUKUNTLA, DINGRONG QU, SRDJAN NESIC. Experimental Study of Concurrent Naphthenic Acid and Sulfidation Corrosion. Institute for Corrosion and Multiphase Technology Ohio University. Paper No.2764. (2009). pp. 5-6.
10. VIJAYA KANUKUNTLA. Formation of sulfide scales and their role in naphthenic acid corrosion of steels. Faculty of the Russ college of Engineering and Technology of Ohio University. March 2008. pp. 28-32.
11. 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 un crudo pesado por medio del método gravimétrico. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2013, p 21-27.
12. BAHAMON, C. PERDOMO, Y. Estudio de la viabilidad técnica económica para transportar crudos pesados por el oleoducto Alto Magdalena. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2013, p 17-18.
13. ARAQUE, C. BARRERA, R. Análisis de sensibilidad de los métodos convencionales para la deshidratación de emulsiones de crudos pesados. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2012. P 70-75.
14. PEÑA, D. GONZÁLEZ, R. QUIROGA, H. SERNA, A. Evaluación del efecto corrosivo de los crudos pesados sobre el acero 5Cr-1/2Mo utilizado en unidades de destilación. Revista ION, vol 23, junio 2010, p 99-110.

15. BECERRA, E. GUALDRÓN, A. Estudio de la inhibición de corrosión por HCl en un acero al carbono en crudos pesados mediante el uso de aceites esenciales. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2011, p 25-40.
16. AGUILERA, O. Determinación de los mecanismos de degradación asociados a la corrosión interna, de las tuberías de crudo diluyente, de las unidades de producción de crudo pesado y extra-pesado del distrito San Tomé. Universidad del oriente, Núcleo Anzoátegui, Estado Anzoátegui, 2011, p 17-33.
17. JOHNSON, D. McATEER, G. The safe processing of high naphthenic acid content crude oils- refinery experience and mitigation studies. NACE International, paper 03645, 2003.
18. GONZÁLEZ, R. PEÑA, D. SERNA, J. Determinación de la corrosividad de crudos pesados a alta temperatura sobre un acero ferrítico bajo condiciones de agitación. Scientia et Technica Año XIII, Universidad Tecnológica de Pereira vol 36, 2001, p 1-6.
19. HERNÁNDEZ, M. GÓMEZ, E. Reducción de la corrosividad de un crudo pasado Colombiano de alta acidez mediante la esterificación de los ácidos nafténicos. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2010, p 18-23.
20. PABÓN, C. Determinación de la corrosividad por ácido nafténico en un acero ASTM A-106 grado B, en condiciones fluidinámicas, mediante gravimetría. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2008, p 20-35.
21. 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. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2014, p 21-33.

22. TOMIO, Akiko et al. Role of alloyed molybdenum on corrosion resistance of austenitic Ni-Cr-Mo-Fe alloys in  $H_2S-Cl^-$  environments. Amagasaki, Japón. En: Corrosion Science. Enero 2015, vol.98, p.391-398.
23. Pengpeng et al. Initiation and developmental stages of Steel corrosion in wet  $H_2S$  environments. En: Corrosion Science. Enero 2015. Vol. 93, p.109-119.
24. ELMAWGOUD, H. A. et al. Modeling of hydrogen sulfide removal from Petroleum production facilities using  $H_2S$  scavenger. En: Egyptian Journal Petroleum. 27 de enero de 2015. Vol. 24, p. 131-137.
25. FENGXIAN, Shi et al. Polymorphous  $FeS$  corrosion products of pipeline Steel under highly sour conditions. En: Corrosion Science. Septiembre de 2015. Article in press,.
26. HAZELTON, Mike et al. Sulfide promoted chronic fouling in a refinery: A broad phenomenon spanning a range of heat transfer surfaces and oil types. En: Fuel. Julio de 2015, Vol. 160, p. 479-489.
27. FARNEZE, H. N. et al. Degradation of mechanical and corrosion resistance properties of AISI 317L Steel exposed at  $550^\circ C$ . Brazil. En: Engineering Failure Analysis. Article in press.
28. 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 Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2014. 99p.

29. CHILEXPO. [en línea].Características del acero 317L. [Consulta: 27 de Noviembre de 2015]. Disponible en <http://www.chilexpo.com/calidad/317l>.

## BIBLIOGRAFÍA

AGUILERA, O. Determinación de los mecanismos de degradación asociados a la corrosión interna, de las tuberías de crudo diluyente, de las unidades de producción de crudo pesado y extra-pesado del distrito San Tomé. Universidad del oriente, Núcleo Anzoátegui, Estado Anzoátegui, 2011, p 17-33.

BAHAMON, C. PERDOMO, Y. Estudio de la viabilidad técnica económica para transportar crudos pesados por el oleoducto Alto Magdalena. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2013, p 17-18.

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

D.R. QU, Y.G. ZHENG, H.M. JING, Z.M. YAO, W. KE. High temperature naphthenic acid corrosion and sulphidic corrosion of Q235 and 5Cr1/2Mo steels in synthetic refining media. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 62 Wencui Road, Shenyang 110016, P.R. China. Received 18 August 2004; accepted 22 August 2005, available online 13 October 2005. Available online: [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com). pp. 1961-1962.

DURAN GONZÁLEZ Raúl, Evaluación Del Efecto Corrosivo De Crudos Pesados Sobre Los Aceros 5Cr-1/2Mo, AISI 316Ti Y Monel 400, Utilizados En Unidades De Destilación, Pagina 5, Bucaramanga 2007.

ELMAWGOUD, H. A. et al. Modeling of hydrogen sulfide removal from Petroleum production facilities using H<sub>2</sub>S scavenger. En: Egyptian Journal Petroleum. 27 de enero de 2015. Vol. 24, p. 131-137.

FARNEZE, H. N. et al. Degradation of mechanical and corrosion resistance properties of AISI 317L Steel exposed at 550°C. Brazil. En: Engineering Failure Analysis. Article in press.

FENGXIAN, Shi et al. Polymorphous FeS corrosion products of pipeline Steel under highly sour conditions. En: Corrosion Science. Septiembre de 2015. Article in press.

HAZELTON, Mike et al. Sulfide promoted chronic fouling in a refinery: A broad phenomenon spanning a range of heat transfer surfaces and oil types. En: Fuel. Julio de 2015, Vol. 160, p. 479-489.

HERNÁNDEZ, M. GÓMEZ, E. Reducción de la corrosividad de un crudo pasado Colombiano de alta acidez mediante la esterificación de los ácidos nafténicos. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2010, p 18-23.

JOHNSON, D. McATEER, G. The safe processing of high naphthenic acid content crude oils- refinery experience and mitigation studies. NACE International, paper 03645, 2003.

PABÓN MENDOZA, Carlos Andrés. Determinación de la corrosividad por ácido nafténico en un acero ASTM A-106 grado B, bajo condiciones de fluido dinámico. Tesis (Ingeniería Metalúrgica). Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas. 2008, 63 p.

PENGPENG et al. Initiation and developmental stages of Steel corrosion in wet H<sub>2</sub>S environments. En: Corrosion Science. Enero 2015. Vol. 93, p.109-119.

PEÑA, D. GONZÁLEZ, R. QUIROGA, H. SERNA, A. Evaluación del efecto corrosivo de los crudos pesados sobre el acero 5Cr-1/2Mo utilizado en unidades de destilación. Revista ION, vol 23, junio 2010, p 99-110.

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 un crudo pesado por medio del método gravimétrico. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2013, p 21-27.

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. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2014, p 21-33.

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 Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2014. 99p.

TOMIO, Akiko et al. Role of alloyed molybdenum on corrosion resistance of austenitic Ni-Cr-Mo-Fe alloys in  $H_2S-Cl^-$  environments. Amagasaki, Japón. En: Corrosión Science. Enero 2015, vol.98, p.391-398.

VIJAYA. KANUKUNTLA, DINGRONG QU, SRDJAN NESIC. Experimental Study of Concurrent Naphthenic Acid and Sulfidation Corrosion. Institute for Corrosion and Multiphase Technology Ohio University. Paper No.2764. (2009). pp. 5-6.

VIJAYA KANUKUNTLA. Formation of sulfide scales and their role in naphthenic acid corrosion of steels. Faculty of the Russ college of Engineering and Technology of Ohio University. March 2008. pp. 28-32.

## ANEXOS

### ANEXO A.

#### Información General Aleaciones 317L

La aleación 317L es un acero inoxidable austenítico con Molibdeno, lo cual aumenta considerablemente su resistencia al ataque químico en comparación con otros aceros inoxidables a base de Níquel y Cromo. Ofrece una mayor resistencia a la tracción y fluencia a temperaturas elevadas. Este es un grado bajo de Carbono lo cual proporciona una resistencia a la sensibilización durante la soldadura y otros procesos térmicos [29].

#### Estándares [29]:

- UNS S 31703
- W.N. 1.4438
- X2 CrNiMo 17 13 3

#### Composición Química

**Tabla 9.** Composición Química del Acero 317L. [29]

| <i>Elemento</i> | <i>Porcentaje en Peso</i> |
|-----------------|---------------------------|
| C               | 0,03                      |
| Mn              | 2,0                       |
| P               | 0,04                      |
| S               | 0,03                      |
| Si              | 0,75                      |
| Cr              | 18,0 – 20,0               |
| Ni              | 11,0 – 15,0               |
| Mo              | 3,0 – 4,0                 |

Fuente: <http://www.chilexpo.com/calidad/317L>

## Propiedades Físicas.

**Tabla 10.** Propiedades Físicas del Acero 317L. [29]

|   |  |
|---|--|
|   | 2.9x10 <sup>6</sup> psi  |
| <b>Módulo de elasticidad en Tensión</b>         | 200 GPa  |
| <b>Densidad</b>                                 | 0,29 Lb/ in <sup>3</sup><br>8,0 g/m <sup>3</sup>   |
| <b>Calor específico</b>                         | 0,11 Btu/ Lb/ °F<br>0,46 J/ g - °K   |
| <b>Resistividad eléctrica</b>                   | 31,1 μ-Ohm-in  |
| <b>Coefficiente Lineal de Expansión Térmica</b> | A 20-100°C: 16.5x10 <sup>-6</sup> /°C<br>A 20-500°C: 18.2x10 <sup>-6</sup> /°C<br>A 20-1000°C: 19.5x10 <sup>-6</sup> /°C |
| <b>Conductividad Termal</b>                     | A 20-100°C: 14,6 watts/m-K   |
| <b>Punto de Fusión</b>                          | 2.410 – 2550 °F<br>1.320 – 1.400 °C  |

Fuente: <http://www.chilexpo.com/calidad/317L>

## Propiedades Mecánicas

**Tabla 11.** Propiedades mecánicas del Acero 317L. [29]

0.2% Desplazamiento Limite Elástico,

|                                  |            |
|----------------------------------|------------|
| <b>Ksi</b>                       | <b>30</b>  |
| <b>Mpa</b>                       | <b>205</b> |
| <b>Resistencia a la Tracción</b> |            |
| <b>Ksi</b>                       | 75         |
| <b>Mpa</b>                       | 515        |
| <b>Elongación</b>                | 40         |
| <b>Dureza, BHN</b>               | 217        |

Fuente: <http://www.chilexpo.com/calidad/317L>

**Aplicaciones [29]:**

- Sistemas para desulfuración de gases de combustión.
- Equipos para el procesamiento de químicos y petroquímicos.
- Plantas de celulosa de papel.
- Equipos para el procesamiento de Alimentos
- Equipos para la producción de textiles.

## ANEXO B.

### Ecuación utilizada 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 (5) para el cálculo de la velocidad de corrosión:

$$\text{Velocidad de corrosión} = \frac{k * w}{A * t * d} \quad (5)$$

Dónde:

**K:** constante de la ecuación de la Vel. de Corrosión (tabla 12)

**W:** pérdida de masa

**A:** área del cupón [cm<sup>2</sup>]

**t:** tiempo de exposición [h]

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

**Tabla 12.** 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 C.

### Cálculo de la pérdida de peso del acero AISI-SAE 317L

**Tabla 13.** Cálculo de la pérdida de peso del acero AISI 317L. Registros a 285°C.

| <i>Tiempo</i> | <i>Pesos iniciales</i> |        |        | <i>Promedio</i> | <i>Pesos finales</i> |        |        | <i>Promedio</i> | $\Delta$ <i>Peso</i> |
|---------------|------------------------|--------|--------|-----------------|----------------------|--------|--------|-----------------|----------------------|
| <b>72 h</b>   | 9,1306                 | 9,1306 | 9,1306 | 9,1306          | 9,1307               | 9,1307 | 9,1307 | 9,1307          | 0,0001               |
| <b>84 h</b>   | 9,3297                 | 9,3297 | 9,3297 | 9,3297          | 9,3299               | 9,3299 | 9,3299 | 9,3299          | 0,0002               |
| <b>96 h</b>   | 9,1194                 | 9,1194 | 9,1194 | 9,1194          | 9,1197               | 9,1197 | 9,1197 | 9,1197          | 0,0003               |

**Tabla 14.** Cálculo de la pérdida de peso del acero AISI 317L. Registros a 300°C.

| <i>Tiempo</i> | <i>Pesos iniciales</i> |        |        | <i>Promedio</i> | <i>Pesos finales</i> |        |        | <i>Promedio</i> | $\Delta$ <i>Peso</i> |
|---------------|------------------------|--------|--------|-----------------|----------------------|--------|--------|-----------------|----------------------|
| <b>72 h</b>   | 9,1842                 | 9,1842 | 9,1842 | 9,1842          | 9,1844               | 9,1844 | 9,1844 | 9,1844          | 0,0002               |
| <b>84 h</b>   | 9,1912                 | 9,1912 | 9,1912 | 9,1912          | 9,1915               | 9,1915 | 9,1915 | 9,1915          | 0,0003               |
| <b>96 h</b>   | 9,0999                 | 9,0999 | 9,0999 | 9,0999          | 9,1003               | 9,1003 | 9,1003 | 9,1003          | 0,0004               |

**Tabla 15.** Cálculo de la pérdida de peso del acero AISI 317L. Registros a 315°C.

| <i>Tiempo</i> | <i>Pesos iniciales</i> |        |        | <i>Promedio</i> | <i>Pesos finales</i> |        |        | <i>Promedio</i> | $\Delta$ <i>Peso</i> |
|---------------|------------------------|--------|--------|-----------------|----------------------|--------|--------|-----------------|----------------------|
| <b>72 h</b>   | 9,0599                 | 9,0599 | 9,0599 | 9,0599          | 9,0604               | 9,0604 | 9,0604 | 9,0604          | 0,0005               |
| <b>84 h</b>   | 9,2512                 | 9,2512 | 9,2512 | 9,2512          | 9,2518               | 9,2518 | 9,2518 | 9,2518          | 0,0006               |
| <b>96 h</b>   | 9,0400                 | 9,0400 | 9,0400 | 9,0400          | 9,0408               | 9,0408 | 9,0408 | 9,0408          | 0,0008               |

**ANEXO D.**

**Cálculo de la velocidad de corrosión**

$$Velocidad\ de\ corrosión = \frac{k*w}{A*t*d} \quad (5)$$

**Tabla 16.** Cálculo de la velocidad de corrosión del acero AISI 317L.

| Temperatura<br>[°C] | Tiempo<br>[h] | Densidad<br>Acero<br>317L<br>[g/ cm <sup>3</sup> ] | Constante<br>K<br>[mpy] | Área del<br>cupón<br>[cm <sup>2</sup> ] | Diferencia<br>de Peso<br>[g] | Vel. De<br>Corrosión.<br>[mpy] |
|---------------------|---------------|--|-------------------------|---|------------------------------|--------------------------------|
| 285                 | 72            | 8  | 3,45x10 <sup>6</sup>    | 21.0151                                 | 0,0001                       | 0,02850                        |
| 285                 | 84            |  |                         |   | 0,0002                       | 0,04886                        |
| 285                 | 96            |  |                         |   | 0,0003                       | 0,06418                        |
| 300                 | 72            |  |                         |   | 0,0002                       | 0,05700                        |
| 300                 | 84            |  |                         |   | 0,0003                       | 0,07329                        |
| 300                 | 96            |  |                         |   | 0,0004                       | 0,08550                        |
| 315                 | 72            |  |                         |   | 0,0005                       | 0,12214                        |
| 315                 | 84            |  |                         |   | 0,0006                       | 0,01710                        |
| 315                 | 96            |  |                         |   | 0,0008                       | 0,01923                        |

## ANEXO E.

### Cálculos de la energía de activación.

Utilizando la Ecuación de Arrhenius (6) y aplicando logaritmo a ambos lados:

$$\text{Ecuación de Arrhenius, } \mathbf{k = A * e^{-\frac{E_a}{R*T}}} \quad (6)$$

*Aplicando logaritmo y sus propiedades*

$$\text{Ln } k = \text{Ln} \left( A * e^{-\frac{E_a}{R*T}} \right)$$

$$\text{Ln } k = \text{Ln} A + \text{Ln} \left( e^{-\frac{E_a}{R*T}} \right)$$

$$\text{Ln } k = \text{Ln} A - \frac{E_a}{RT}$$

Llevando a la forma  $\mathbf{y = mx + b}$

$$\text{Ln } k = -\frac{E_a}{RT} + \text{Ln} A$$

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.

$$\text{Ln } [V_c] = -\frac{E_a}{RT} + \text{Ln} A$$

Relacionando la ecuación anterior con la ecuación de la línea recta  $\mathbf{y = mx + b}$

La pendiente es la relación  $m = -\frac{E_a}{R}$ , siendo R la constante universal de los

gases  $R = 1.98717 \left[ \frac{\text{Cal}}{\text{mol } K} \right]$ , despejando  $E_a$  obtenemos la energía de activación de la ecuación:

$$\mathbf{R * T * (Ln A - Ln [V_c]) = E_a}$$

Y Despejando de la ecuación de la pendiente obtenemos  $\mathbf{E_a = -m * R}$

**Tabla 17.** Energía de Activación para 72h, 84h y 96 h. A) Vel. De Corrosión ( $V_c$ ) [mpy] Vs Temperatura [°K]. B)  $\ln (mpy)$  Vs  $1/T$  Temperatura.

|            | A                |             | B           |             |
|------------|------------------|-------------|-------------|-------------|
| Tiempo [h] | Temperatura [°K] | $V_c$ [mpy] | $1/T$       | $\ln (V_c)$ |
| 72         | 558              | 0,028501332 | 0,001792115 | -3,5578044  |
|            | 573              | 0,057002665 | 0,001745201 | -2,8646572  |
|            | 588              | 0,122148567 | 0,00170068  | -2,1025172  |
| 84         | 558              | 0,04885943  | 0,00179211  | -3,0188079  |
|            | 573              | 0,07328914  | 0,001745201 | -2,6133428  |
|            | 588              | 0,171007994 | 0,00170068  | -1,7660449  |
| 96         | 558              | 0,064127998 | 0,001792115 | -2,7468742  |
|            | 573              | 0,085503997 | 0,001745201 | -2,4591921  |
|            | 588              | 0,192382993 | 0,00170068  | -1,6482671  |

**Tabla 18.** Ecuaciones de las energías de activación.

| Tiempo [h] | Ecuación                   | Correlación [ $R^2$ ] |
|------------|----------------------------|-----------------------|
| 72         | $y = 15905,968 x + 24,930$ | 0,9991                |
| 84         | $y = 13655,933 x + 21,377$ | 0,9768                |
| 96         | $y = 11962,578 x + 18,602$ | 0,9601                |

## ANEXO F.

### Velocidad de corrosión según el criterio NACE RP775

| Denominación | Valor     | Unidad |
|--------------|-----------|--------|
| Bajo         | 0 – 1     | Mpy    |
| Leve         | 1 - 4,9   |        |
| moderado     | 5.0 – 9,9 |        |
| 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 G.

### Mecanismo de control de acuerdo a la energía de activación.

| <i>Energía de Activación</i><br><i>[Kcal/mol*K]</i> | <i>Tipo de Control</i>       |
|---|------------------------------|
| <b>1 a 5</b>  | <i>Transferencia de masa</i> |
| <b>5 a 10</b>                                       | <i>Mixto</i>                 |
| <b>&gt;10</b>                                       | <i>Reacción química.</i>     |

**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 H.

### Pruebas experimentales.

**Tabla 19.** Pruebas experimentales.

| PRUEBA | TIPO DE             | CRUDO   | VARIABLES        |            |
|--------|---------------------|---------|------------------|------------|
| [N°]   | MATERIAL            | [% P/P] | Temperatura [°C] | Tiempo [h] |
| 1      | Acero<br>AISI 317 L | 2,5 %   | 285              | 72         |
| 2      |                     |         | 300              |            |
| 3      |                     |         | 315              |            |
| 4      |                     |         | 285              | 84         |
| 5      |                     |         | 300              |            |
| 6      |                     |         | 315              |            |
| 7      |                     |         | 285              | 96         |
| 8      |                     |         | 300              |            |
| 9      |                     |         | 315              |            |
| 10     |                     |         | 285              | 72         |
| 11     |                     |         | 285              | 84         |
| 12     |                     |         | 285              | 96         |
| 13     |                     |         | 300              | 84         |