

**EVALUACIÓN DEL EFECTO DEL ÁCIDO CLORHÍDRICO SOBRE LA
VELOCIDAD DE CORROSIÓN DE UN ACERO A106 Y UN ACERO AISI-SAE
1020**

Ing. ANDREA PAOLA SANDOVAL CORREA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN CORROSIÓN
BUCARAMANGA**

2016

**EVALUACIÓN DEL EFECTO DEL ÁCIDO CLORHÍDRICO SOBRE LA
VELOCIDAD DE CORROSIÓN DE UN ACERO A106 Y UN ACERO AISI-SAE
1020**

Ing. ANDREA PAOLA SANDOVAL CORREA

Trabajo de Investigación para optar al título de
MAGÍSTER EN INGENIERÍA QUÍMICA

Director

Dr. DIONISIO ANTONIO LAVERDE CATAÑO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN CORROSIÓN
BUCARAMANGA**

2016

DEDICADO A,

Dios, quien cada mañana me daba la fuerza y la sabiduría para continuar caminando en pos de culminar este sueño. Hoy rindo este logro a Él, porque por Él y para el son todos mis triunfos.

Mi esposo, por su paciencia, su amor, sus oraciones y por ser quien me ayudaba y levantaba el ánimo cuando más lo necesitaba.

Mis padres Amanda y Aníbal, por sus consejos y apoyo incondicional. Por ser esas personas que siempre creyeron en mí aunque las circunstancias fueran difíciles.

AGRADECIMIENTOS

A todos los integrantes del grupo de investigación en corrosión (GIC), especialmente al Dr. Dionisio Laverde Cataño por su apoyo y por brindarme la posibilidad de trabajar y aprender durante la realización del proyecto.

Al Dr. Custodio Vázquez por su tiempo, sus explicaciones y consejos que ayudaron al desarrollo de la tesis.

A Domingo y Sergio de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica por su buena actitud y disposición cuando se requirió el préstamo de algunos equipos.

A mis amigos Jeisson Rodríguez, Beatriz Vargas, Nelson Peña, Eder Orduz, Sonia Sánchez y a todos aquellos que de una u otra manera facilitaron mi trabajo e hicieron de este un tiempo ameno y divertido; gracias por su compañía y apoyo.

ESPECIFICACIONES DEL PROYECTO

TÍTULO: EVALUACIÓN DEL EFECTO DEL ÁCIDO CLORHÍDRICO SOBRE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN DE UN ACERO A106 Y UN ACERO AISI-SAE 1020

DIRECTOR: DIONISIO ANTONIO LAVERDE CATAÑO, DR.

FACULTAD: INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS

ESCUELA: INGENIERÍA QUÍMICA

AUTOR: ANDREA PAOLA SANDOVAL CORREA

GRUPO DE INVESTIGACIÓN: UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER - UIS.
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN CORROSIÓN-GIC.
INSTITUTO COLOMBIANO DEL PETRÓLEO - ICP.
DEPARTAMENTO DE CIENCIA, TECNOLOGÍA E INNOVACIÓN COLCIENCIAS.

MODALIDAD: MAESTRÍA EN INVESTIGACIÓN

ÁREA: CORROSIÓN

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	17
1. OBJETIVOS	20
1.1 OBJETIVO GENERAL	20
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
2. MARCO TEÓRICO	21
2.1 PANORAMA MUNDIAL Y NACIONAL DEL CRUDO PESADO	21
2.2 PROCESO DE REFINACIÓN DEL CRUDO	23
2.3 CORROSIÓN EN EL SISTEMA DE CIMA DE LAS TORRES DE DESTILACIÓN	24
2.3.1 Corrosión por Ácido Clorhídrico	24
2.3.2 Corrosión por Ácido Sulfhídrico	26
2.4 MECANISMOS DE CONTROL DE LA CORROSIÓN	27
2.5 TIPOS DE CORROSIÓN	28
2.6 EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN MEDIANTE EL MÉTODO GRAVIMÉTRICO	29
2.7 ENERGÍA DE ACTIVACIÓN	30
3. ESTADO DEL ARTE	33
4. METODOLOGÍA	39
4.1 PREPARACIÓN DE MATERIALES	40
4.1.1 Revisión Bibliográfica	40
4.1.2 Preparación de Cupones	40

4.1.3 Caracterización de los Aceros A106 y AISI-SAE 1020	41
4.1.4 Adecuación de Reactores y Horno	41
4.1.5 Preparación del Medio Corrosivo	41
4.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL	42
4.2.1 Diseño de Experimentos	42
4.2.2 Pruebas Gravimétricas	43
4.2.3 Simulación en HSC	44
4.3 CÁLCULOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	44
4.3.1 Análisis Estadístico y Planteamiento de Modelos	44
4.3.2 Análisis Superficial de las Muestras de Acero A106 y AISI-SAE 1020	45
4.3.3 Análisis de la Energía de Activación	45
4.3.4 Mecanismo de Corrosión	46
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	47
5.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS ACEROS A106 Y AISI-SAE 1020	47
5.2 PRUEBAS GRAVIMÉTRICAS	49
5.3 INSPECCIÓN VISUAL	52
5.4 SIMULACIÓN EN HSC	54
5.5 ANÁLISIS ESTADÍSTICO Y PLANTEAMIENTO DE MODELOS	56
5.6 ANÁLISIS SUPERFICIAL DE LAS MUESTRAS DE ACERO A106 Y AISI-SAE 1020	67
5.6.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	67
5.6.2 Difracción de Rayos X (DRX)	75
5.7 ANÁLISIS DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN	77
5.8 MECANISMO DE CORROSIÓN	80
6. CONCLUSIONES	85
7. RECOMENDACIONES	87

REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA	88
BIBLIOGRAFÍA	94
ANEXOS	100

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Participación en la matriz energética mundial	21
Figura 2. Proyección de producción por °API en Colombia	22
Figura 3. Unidad de refinación de crudo	23
Figura 4. Mecanismos de control de la corrosión	28
Figura 5. Diagrama Metodológico	39
Figura 6. Dimensiones de las muestras de acero	40
Figura 7. Metalografía de los aceros	48
Figura 8. Aceros después de inmersión en [HCl]: 90 ppm; t: 6 h; T: 120 °C	49
Figura 9. Probeta expuesta de acero AISI-SAE 1020 a T: 50 °C y t: 6 h	53
Figura 10. Medio corrosivo después de las pruebas gravimétricas a T: 50 °C	53
Figura 11. Medio corrosivo después de las pruebas gravimétricas a T: 120 °C	54
Figura 12. Diagramas de Pourbaix a temperatura	55
Figura 13. Diagrama de Pareto estandarizado para la velocidad de corrosión, con las variables temperatura y tiempo	57
Figura 14. Diagrama de efectos principales para la velocidad de corrosión, con las variables temperatura y tiempo	58
Figura 15. Diagrama de Pareto estandarizado para la velocidad de corrosión	64
Figura 16. Diagrama de efectos principales para la velocidad de corrosión, con las variables temperatura y concentración	65
Figura 17. Morfología SEM y análisis EDS del acero A106	68
Figura 18. Morfología SEM y análisis EDS del acero AISI-SAE 1020	69
Figura 19. Análisis SEM y EDS del acero A106	72
Figura 20. Análisis SEM y EDS del acero AISI-SAE1020	74

Figura 21. Espectro DRX a T: 120 °C; [HCl]:90 ppm; t: 6 h	75
Figura 22. Espectro DRX para los productos depositados sobre la pared de los reactores.	77
Figura 23. Grafica de Arrhenius para la corrosión por HCl de los aceros A106 y AISI-SAE 1020	78
Figura 24. Mecanismo de corrosión: Reacciones anódica y catódica.	81
Figura 25. Mecanismo de corrosión: Productos de corrosión.	82
Figura 26. Sección del sistema de cima.	84

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Caracterización de Crudos Colombianos	26
Tabla 2. Mecanismo controlante de acuerdo la energía de activación.	31
Tabla 3. Primer set de experimentos acero A106/AISI-SAE 1020	42
Tabla 4. Segundo set de experimentos acero A106/AISI-SAE 1020	43
Tabla 5. Composición química aceros A106 y AISI-SAE 1020	47
Tabla 6. Velocidades de corrosión de los aceros A106 y AISI-SAE 1020 sometidos a [HCl]: 90 ppm; T: 50, 85 y 120 °C; t: 6, 9 y 12 h.	50
Tabla 7. Criterios de velocidad de corrosión NACE RP775	52
Tabla 8. ANOVA para la velocidad de corrosión con las variables temperatura y tiempo de a) Acero al carbono A106, b) Acero al carbono AISI-SAE 1020.	59
Tabla 9. Velocidades de corrosión de los aceros al carbono A106 y AISI-SAE 1020 sometidos a t: 6 h; T: 50, 85 y 120 °C y [HCl]: 60, 90 y 120 ppm	62
Tabla 10. Análisis de varianza para la velocidad de corrosión con las variables temperatura y concentración	66
Tabla 11. Resultados gravimétricos [HCl]:90ppm; t:6h.	78

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Análisis de profundidad de orificios para el acero A106 mediante el microscopio confocal HIROX	100
Anexo B. Resultados gravimétricos para los aceros A106 y AISI SAE 1020	101

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DEL EFECTO DEL ÁCIDO CLORHÍDRICO SOBRE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN DE UN ACERO A106 Y UN ACERO AISI-SAE 1020*

AUTOR: SANDOVAL CORREA, Andrea Paola **

PALABRAS CLAVE: Ácido clorhídrico, velocidad de corrosión, sistema de cima, método gravimétrico, modelo empírico, corrosión.

DESCRIPCIÓN:

Hoy en día, el proceso de refinación de crudos pesados representa un problema para las plantas petroquímicas. Este tipo de crudo tiene una variedad de compuestos, incluyendo sales inorgánicas. Las sales inmersas en el crudo se hidrolizan en los hornos formando una solución acuosa corrosiva de ácido clorhídrico (HCl), la cual condensa y causa daño en la integridad estructural de los equipos de cima en la refinería. En este trabajo, cupones de acero al carbono AISI SAE 1020 y A 106 fueron expuestos a un medio corrosivo que contiene ácido clorhídrico a concentraciones entre 60 y 90 ppm, durante tiempos de inmersión de 6 a 12 horas y temperaturas entre 50 y 120 °C. Con el fin de evaluar el efecto del ácido clorhídrico en las velocidades de corrosión de ambos tipos de acero, se utilizó el método gravimétrico y algunas técnicas como microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de energía dispersiva (EDS), difracción de rayos X (DRX) y se realizaron observaciones en el microscopio confocal HIROX. Los resultados muestran que un incremento en la temperatura y concentración se reflejan en el aumento de la velocidad de corrosión, mientras que al aumentar el tiempo de inmersión la velocidad de corrosión disminuye. También se encontró que el acero al carbono A106 tiene mayores tasas de corrosión que el AISI SAE 1020. Además, este estudio presenta un modelo empírico de la velocidad de corrosión para cada tipo de acero.

* Proyecto de grado

** Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Posgrado en Ingeniería Química, Director: Dr. Laverde Cataño, Dionisio Antonio

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF THE HYDROCHLORIC ACID EFFECT ON THE CORROSION RATE OF A CARBON STEEL A106 AND AISI-SAE 1020*

AUTHOR: SANDOVAL CORREA, Andrea Paola**

KEY WORDS: Hydrochloric acid, corrosion rate, overhead system, gravimetric method, empirical model, corrosion

DESCRIPTION:

Nowadays, the process of refining heavy crude oil is representing a problem for the petrochemical plants. This type of crude oil has a variety of compounds, including inorganic salts. The salts immersed in crude oil hydrolyze in furnaces forming a corrosive aqueous solution of hydrochloric acid (HCl), which condensed and causes damage to the structural integrity of the overhead equipment in the refinery. In this work, carbon steel coupons AISI SAE 1020 and A 106 were exposed in a corrosive medium that contains hydrochloric acid with concentrations between 60 - 120 ppm, during immersion times of 6 to 12 hours and temperatures between 50 and 120 °C. In order to evaluate the effect of hydrochloric acid on the corrosion rates of both types of steel, the gravimetric method and some techniques like scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (DRX) were used. Also observations were made in the confocal microscope HIROX. The results show that an increase in the temperature and concentration are reflected in increased corrosion rate, whereas increasing the immersion time corrosion rate decreases. We also found that carbon steel A106 has higher corrosion rates than the SAE AISI 1020. In addition, this study presents an empirical model of the corrosion rate for each type of steel.

* Graduation project

** Universidad Industrial de Santander. Physical and Chemical Engineering Faculty. Chemical Engineering Department. Graduate in chemical engineering, Director: Dr. Laverde Cataño, Dionisio Antonio

INTRODUCCIÓN

La disminución de las reservas de crudos livianos o convencionales, ha hecho que la industria del petróleo se vea en la necesidad de recurrir a la explotación de crudos pesados o de oportunidad (1). En el caso de Colombia, más del 50% del petróleo corresponde a fracciones pesadas (2), un porcentaje significativo que afecta drásticamente la economía de la industria, debido al poco valor agregado que se le da a lo largo de su cadena de refinación.

Además, hay que mencionar que otro de los problemas que afecta la industria del petróleo, son los daños ocasionados por el fenómeno de corrosión. En este caso, a Colombia le cuesta cerca de \$17 billones anuales los problemas causados por el daño de la integridad de equipos debido a asuntos de corrosión, una cifra bastante significativa correspondiente al 3% de todo lo que produce el país (3). Uno de los sistemas más afectados por la corrosión en una unidad de destilación primaria de crudos es el sistema de cima de las torres de destilación atmosférica, debido a que allí se presentan diferentes mecanismos de corrosión como la corrosión ácida, la corrosión bajo depósito y el ensuciamiento (4).

En particular, este trabajo pretende enfocarse en la corrosión ácida en la cima, la cual es causada principalmente por ácido clorhídrico (4,5). La principal fuente de formación de este tipo de ácido, es atribuida a las sales inorgánicas presentes en el crudo tales como cloruro de magnesio ($MgCl_2$), cloruro de calcio ($CaCl_2$) y cloruro de sodio ($NaCl$) (5–7). Dichas sales, no son removidas completamente en los desaladores al inicio del proceso de refinación, así que ingresan a los hornos de precalentamiento e hidrolizan formando HCl en estado gaseoso. Luego, este ácido pasa a la torre atmosférica y condensa a temperaturas inferiores a $120\text{ }^{\circ}C$ en la parte alta del proceso de destilación, generando serios problemas, ya que es extremadamente corrosivo (8–12).

De esta manera, compuestos como el ácido clorhídrico presente en el crudo, han causado fallas por corrosión que representan para la industria petroquímica un alto riesgo en cuestiones de salud y ambientales; además de altas pérdidas económicas asociadas a costos de reparación y paradas de la producción en planta (13). Por tal motivo, una variedad de técnicas se han empleado para controlar la corrosión en el sistema de cima. Una de estas, es la adición de bases alcalinas para formar más hidroxicloruros metálicos en lugar de ácido clorhídrico, sin embargo, esto puede conducir a un mayor ensuciamiento del horno (14,15). Otros métodos de control son la dilución de ácidos con agua de lavado (6,16), la inyección de inhibidores para crear una barrera protectora sobre las superficies metálicas susceptibles a la corrosión (15) y la neutralización con aminas. No obstante, esta última técnica causa la formación de sales que precipitan y promueven la corrosión bajo depósito y el ensuciamiento (17,18).

Tanto los mecanismos de corrosión como los métodos para controlarla son muy conocidos en la industria petroquímica. Sin embargo, los métodos de control comúnmente usados desencadenan en complicaciones más graves y la corrosión sigue siendo un problema que afecta directamente el funcionamiento de las unidades de procesamiento de crudos pesados. Es por esto, que para facilitar a la industria petrolera establecer las condiciones de operación apropiadas del sistema de cima, que promuevan una mayor seguridad y rentabilidad del proceso, este proyecto tiene como objetivo evaluar el efecto del ácido clorhídrico sobre la velocidad de corrosión de los aceros A106 y AISI SAE 1020 (característicos de los equipos del sistema de cima de las unidades de destilación) y proponer un modelo empírico que prediga la tendencia de la velocidad de corrosión. Para esto, se realizaron pruebas gravimétricas con el fin de evaluar el efecto de la temperatura y el tiempo. Posteriormente se incluyó la variable concentración de HCl con el fin de evaluar el efecto sobre la velocidad de corrosión de los materiales. También, se usaron técnicas como microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de energía dispersiva (EDS) y difracción de rayos X (DRX) para analizar la

morfología y los productos de corrosión. Además, se determinó el mecanismo de corrosión controlante, calculando la energía de activación de acuerdo con la ecuación de Arrhenius y finalmente se propuso un modelo empírico para predecir la tendencia de la velocidad de corrosión de cada tipo de acero en función de la temperatura, el tiempo y la concentración.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar el efecto del ácido clorhídrico sobre la velocidad de corrosión de los aceros al carbono A106 y AISI-SAE 1020, en ambientes que simulan las condiciones del sistema de cima de la torre de destilación atmosférica.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

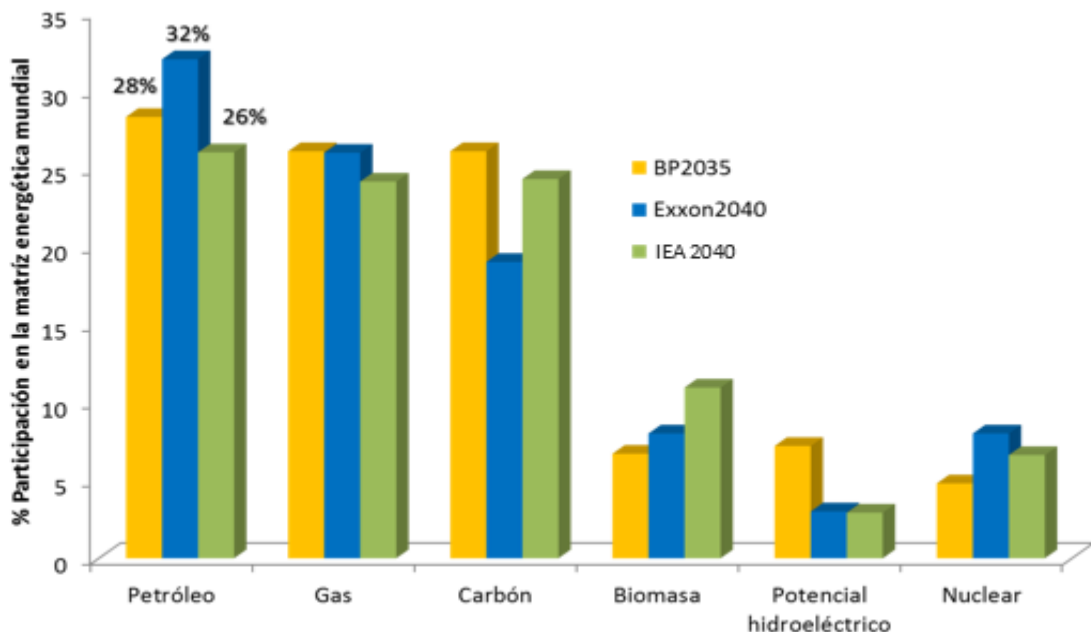
- ❖ Determinar el efecto de la temperatura y el tiempo de inmersión de los aceros al carbono A106 y AISI-SAE 1020, en la velocidad de corrosión mediante pruebas gravimétricas.
- ❖ Proponer un modelo empírico que prediga la tendencia de la velocidad de corrosión del sistema de cima, en función de la temperatura y el tiempo de inmersión.
- ❖ Identificar un posible mecanismo de corrosión para los aceros A106 y AISI-SAE 1020, en un ambiente que simula las condiciones del sistema de cima de una torre de destilación atmosférica, usando microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de energía dispersiva (EDS), difracción de rayos X (DRX).

2. MARCO TEÓRICO

2.1 PANORAMA MUNDIAL Y NACIONAL DEL CRUDO PESADO

Actualmente la demanda energética mundial es de 14000 millones de toneladas equivalentes de petróleo (MTEP) y estudios de prospectiva revelan que para el año 2040 la demanda aumentará a 18293 MTEP. Sumado a esto, en la Figura 1, se observan las prospectivas de participación de las diferentes fuentes combustibles en la matriz energética mundial para el año 2040. Donde la EXXON MOBIL, la BRITISH PETROLEUM (BP) y la INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA) muestran que el petróleo, el gas y el carbón tendrán la mayor participación con cerca del 80%, siendo el petróleo el que mayor participación tendrá con un 32% (19–21).

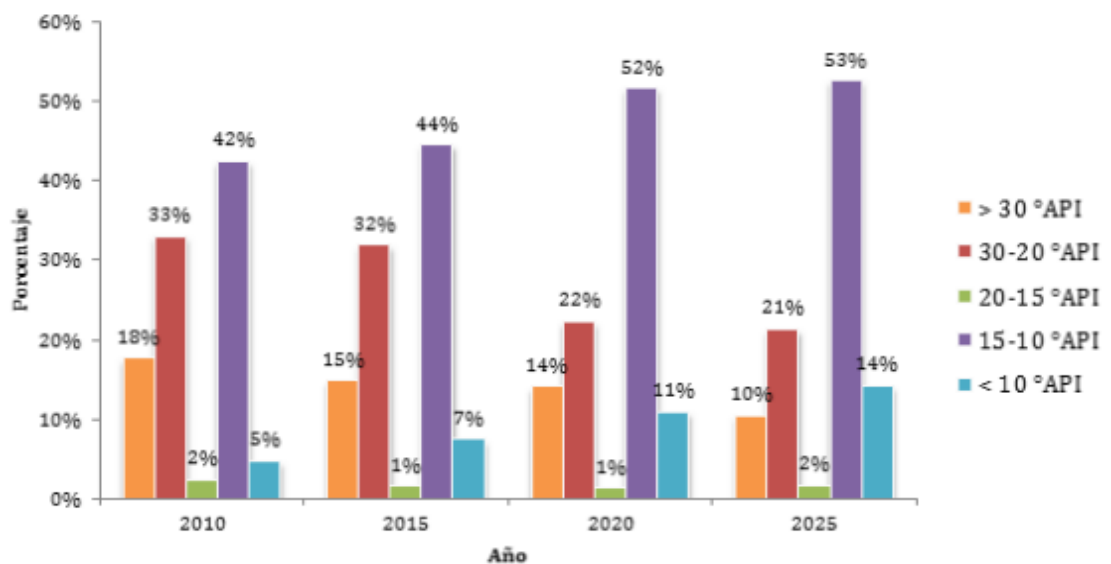
Figura 1. Participación en la matriz energética mundial



Fuente: The Outlook for Energy: A View to 2040. BP Energy Outlook 2035. Annual Energy Outlook 2015 with projections to 2040 (19,20).

Como se puede observar, el petróleo seguirá siendo una de las principales fuentes de energía durante un periodo considerable de tiempo. Además, se sabe que del total de las reservas mundiales, el 30% corresponde a crudo convencional y el 70% a no convencional, de este último 25% son crudos pesados y 45% crudos extra-pesados y bitumen. Lo anterior indica que el estado de las reservas de muchos países, hace que los crudos pesados sean la realidad de la explotación petrolera y que se establezcan como el futuro de la industria (22). Entre dichos países está Colombia, que cuenta con aproximadamente $2,5 \times 10^9$ barriles de reservas de petróleo, de los cuales el 60% corresponde a crudos pesados. Además, se sabe que al igual que la demanda energética mundial, la producción de petróleo en Colombia tendrá una tendencia a aumentar en los próximos años (21). En la Figura 2 se observa que la proporción de crudos convencionales disminuirá en los próximos 10 años de 15% a 10% (>30 °API) y de 32% a 21% (30-20 °API), mientras que el total de no convencionales (< 20 °API) aumentará de 52% a 69% del total de la producción (22).

Figura 2. Proyección de producción por °API en Colombia

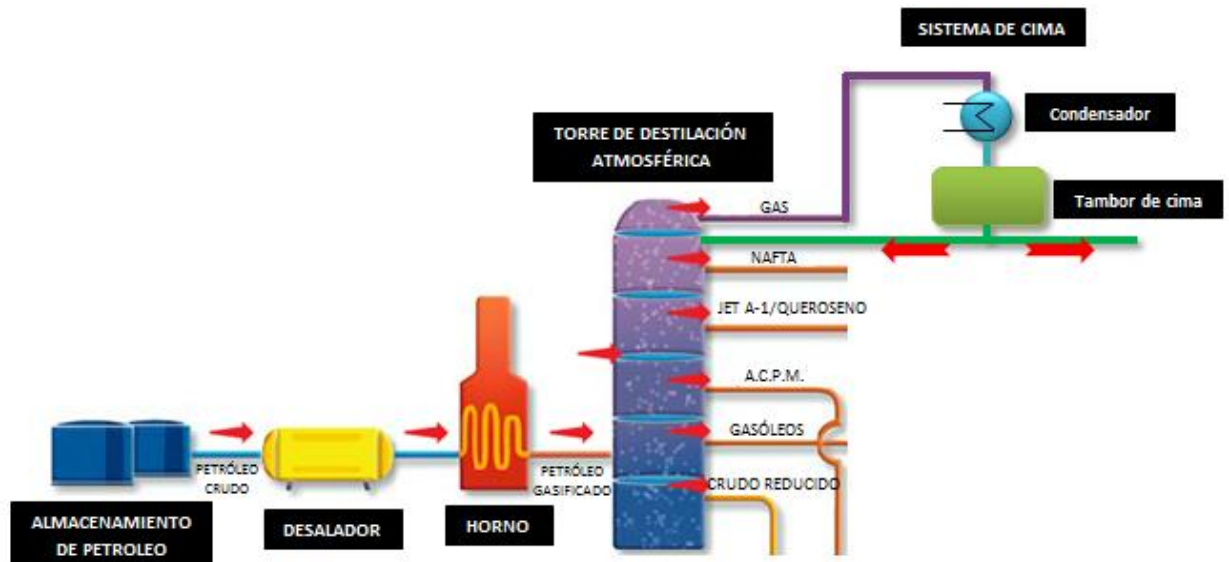


Fuente: Gráfico de la semana de Campetrol “La era de los crudos pesados en Colombia” (22)

2.2 PROCESO DE REFINACIÓN DEL CRUDO

El proceso que se lleva a cabo en refinería se muestra en la Figura 3. Este inicia con el tratamiento del crudo en un desalador para remover las sales inorgánicas. Sin embargo, parte de las sales que no son removidas en esta etapa ingresan al horno. En el horno, el crudo se calienta a temperaturas de hasta 400°C que lo convierten en vapor. Esos vapores entran por la parte inferior de la torre de destilación y ascienden entre las bandejas, donde pierden calor y se fraccionan de acuerdo al punto de ebullición de cada compuesto del crudo (23). Los productos livianos salen por el tope de la torre y entran al sistema de cima, el cual está compuesto por un sistema de condensadores y un tambor de cima. En el sistema de cima, los vapores son condensados y almacenados en un tambor, obteniendo los llamados “productos de cima”. Por su parte, los productos pesados son acumulados en el fondo de la columna de destilación.

Figura 3. Unidad de refinación de crudo



Fuente: ECOPELROL S. A (23).

2.3 CORROSIÓN EN EL SISTEMA DE CIMA DE LAS TORRES DE DESTILACIÓN

La corrosión en los sistemas de cima en un proceso de refinación generalmente es de dos tipos: Corrosión ácida y corrosión bajo depósito. La primera se presenta principalmente por la presencia de algunos compuestos tales como el ácido clorhídrico y el ácido sulfhídrico, los cuales contribuyen con la corrosión acuosa. Para contrarrestar esto se adicionan aminas neutralizantes, lo que origina sales que precipitan, causando corrosión bajo depósito (4).

Estos dos tipos de corrosión son causados por sustancias contaminantes contenidas en los crudos que ingresan al proceso. Algunas de estas impurezas son:

- Azufre y sus compuestos
- Ácidos orgánicos
- Cloruros orgánicos
- Gases como oxígeno, nitrógeno y dióxido de carbono
- Metales pesados como vanadio y níquel
- Asfáltenos, resinas y parafinas
- Salmuera
- Sedimentos de arcillas y arenas
- Sólidos filtrables como sulfuros metálicos y óxidos

2.3.1 Corrosión por Ácido Clorhídrico. El origen del ácido clorhídrico en el sistema de cima ocurre justo antes de la entrada del crudo a la columna de destilación atmosférica, debido a la hidrólisis de sales inorgánicas en el horno (4,24). A continuación se muestran las reacciones de hidrólisis de los cloruros metálicos característicos de un crudo pesado (6).

Temperatura de
Inicio de Hidrólisis



Así mismo, se sabe que en el desalador la composición del crudo generalmente es de 70%p/p de NaCl, 20% CaCl₂ y 10% MgCl₂ (25). Aunque se presenta NaCl en mayor proporción, este no es el principal causante de la producción de HCl. Lo anterior debido a que el NaCl es más estable y por ende no hidroliza a temperaturas por debajo de 400 °C (6,8,16), obteniéndose conversiones de 40%, 0.14% y 0% de cloruro de magnesio, cloruro de calcio y cloruro de sodio respectivamente (14).

Sin embargo, para el caso de crudos colombianos, la proporción de sales en el crudo cambia significativamente. De acuerdo a la caracterización de cinco crudos colombianos mostrados en la Tabla 1, la composición del crudo es aproximadamente de 79% p/p de CaCl₂, 19% NaCl y 2% MgCl₂. Lo que indica que los crudos colombianos, son mucho más agresivos que un crudo promedio, ya que contienen CaCl₂ en altas proporciones y esta es una de las sales con mayor conversión a HCl.

Tabla 1. Caracterización de Crudos Colombianos

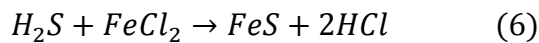
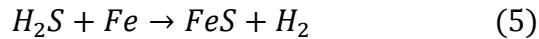
	CRUDO 1	CRUDO 2	CRUDO 3	CRUDO 4	CRUDO 5
API	12,8	20,8	12,3	7,3	12.3
%m SUL	2,391	1,059	1,506	3,25	1,335
Sal Lb/1000bls	0,94	16,29	9,9	8,85	2,8
TAN (mg KOH/g)	0,1	2,308	6,72	0,22	4,94
Ca ppm	4,25	102,4	269,91	8,63	1,35
Na ppm	20,4	10,16	31	69,87	23,64
Mg ppm	0,404	0	3,37	2,22	0,8

Por otra parte, el ácido clorhídrico producido en fase vapor, no es corrosivo para el acero al carbono, pero llega a serlo cuando es condensado en compañía del agua en el sistema de cima (14). De esta manera se obtiene el siguiente mecanismo de corrosión (26):



2.3.2 Corrosión por Ácido Sulfhídrico. El ácido sulfhídrico proviene de dos fuentes: El H₂S disuelto en el crudo y el formado por descomposición térmica de algunos compuestos presentes como mercaptanos (alquisulfuros de la forma R-SH), sulfuros R₁-S-R₂ y sulfuros cíclicos. La corrosión por H₂S tiene lugar en la cima de las unidades de destilación, cuando este ácido se disuelve en agua y condensa. La solubilidad del H₂S se incrementa al disminuir la temperatura y al aumentar el pH. Sin embargo, cuando el tiempo de exposición al H₂S se prolonga, sobre el material se compacta una capa protectora de sulfuro de hierro (ecuación 5) que impide el ataque adicional generado por otros agentes corrosivos (13). De la misma manera, cuando la concentración de H₂S es considerablemente alta con respecto a la concentración de otros ácidos como el nafténico, entonces se forma una capa de sulfuro de hierro que dificulta la difusión del ácido nafténico hacia el material y por ende la velocidad de corrosión se mantiene controlada (27). Por su

parte, el HCl actúa como catalizador para la formación del sulfuro de hierro, ya que este ácido reacciona con el hierro para formar sal de cloruro de hierro soluble (ecuación 4), la cual posteriormente reacciona con el H₂S y da lugar al sulfuro de hierro (ecuación 6). Las diferentes reacciones presentes por H₂S en el proceso son (26):



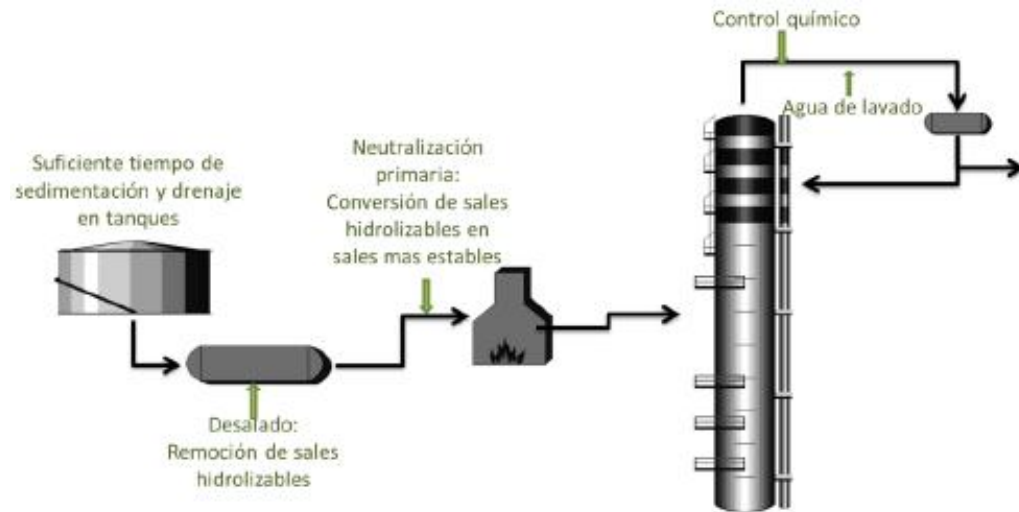
2.4 MECANISMOS DE CONTROL DE LA CORROSIÓN

Actualmente la industria petrolera tiene varias opciones para mitigar el ataque ácido en el sistema de cima. En la Figura 4 se muestran algunas de estas alternativas, en las que se incluyen mecanismos de control antes del ingreso a la torre de destilación y otras que controlan el ataque corrosivo directamente en la cima.

Dentro de las alternativas usadas antes de la destilación, están el aumento del tiempo de sedimentación y mejora del drenaje en los tanques de recibo de crudo, procesos de remoción de sales mediante desaladores y adición de soda para convertir las sales hidrolizables en sales de mayor estabilidad térmica con el fin de evitar la hidrólisis en el horno (14,15).

Por otra parte, las estrategias desarrolladas para el control directo en la línea de cima son la neutralización del ataque ácido con amoníaco y aminas (17,18), la inyección de inhibidores que forman una película protectora sobre la superficie del material (15) y la adición de agua de lavado (6,16). Sin embargo, el uso simultáneo de estos mecanismos de control puede conducir a la corrosión bajo depósito y el ensuciamiento.

Figura 4. Mecanismos de control de la corrosión



Fuente: Evaluación del impacto integrado de la dieta de crudo y las variables de operación en el punto de rocío y punto de sal, en el circuito de cima de una unidad de destilación atmosférica usando metamodelos (4)

2.5 TIPOS DE CORROSIÓN

De acuerdo a la morfología del ataque, la corrosión se puede clasificar en corrosión uniforme o localizada. Como se sabe, en la corrosión uniforme usualmente se observa una remoción regular del metal de la superficie del material. En este tipo de daño, el medio corrosivo tiene la misma accesibilidad a todos los puntos de la superficie y tanto la metalurgia como la composición del material son uniformes. Debido a esto, la penetración promedio es igual en todos los puntos (28).

Por otra parte, la corrosión localizada es el tipo de daño donde la pérdida de metal, ocurre en un área discreta. Aunque este tipo de corrosión se caracteriza por tener un menor consumo de material, representa un mayor riesgo en la industria, ya que tiene una penetración más rápida y por lo tanto la probabilidad de falla es más alta que la de la corrosión uniforme. También cabe resaltar que hay diferentes

tipos de corrosión localizada, dentro de las cuales se destacan la corrosión galvánica, el picado, la corrosión por fisuras, la erosión, la corrosión por cavitación y la corrosión intergranular (28). Una de las más renombradas es la corrosión por picadura, donde se presenta la disolución acelerada y localizada de un metal, debido a la ruptura de una película de óxido depositada en la superficie del material. Como es bien conocido, algunos de los materiales más susceptibles a este tipo de corrosión son los aceros inoxidable y las aleaciones de níquel y cromo. En los materiales afectados por este tipo de corrosión, el transporte de fluido al interior de los orificios formados se ve restringido, por lo tanto en el medio inmediato a la perforación los reactantes catódicos como el oxígeno se agotan, y empieza a aumentar la concentración de iones metálicos y especies aniónicas como el cloro, el cual se desplaza a la perforación para neutralizar la carga. También se sabe que esta forma de corrosión es una de las más peligrosas, ya que en poco tiempo el ataque localizado alcanza altas profundidades ocasionando perforaciones o debilitamiento y por lo tanto fugas en los equipos (29–31)

2.6 EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN MEDIANTE EL MÉTODO GRAVIMÉTRICO

Esta es una de las técnicas más conocidas para evaluar la corrosión de un determinado equipo. En esta técnica, los cupones del material a evaluar son pesados y expuestos al ambiente corrosivo durante un tiempo determinado. Posteriormente, se limpian con el fin de remover los productos de corrosión (1) y se realiza el cálculo de la pérdida de peso de cada cupón empleando la ecuación 7 (32).

$$W_L = W_i - W_f \quad (7)$$

Donde, W_i es el peso inicial del cupón antes de la corrosión (g) y W_f es el peso del cupón después de limpiar los productos de corrosión (g).

Luego la velocidad de corrosión se determina teniendo en cuenta la norma ASTM G1-03 como se muestra en la ecuación 8 (33).

$$V_c = \frac{K * W_L}{A * T * D} \quad (8)$$

Donde, K es constante, T es el tiempo de exposición (h), A es el área (cm²), WL es la pérdida de peso (g) y D es la densidad (g/cm³).

Dentro de las ventajas de la gravimetría se encuentra que puede ser aplicada a cualquier tipo de material y a su vez esta técnica permite determinar la velocidad de corrosión de manera fácil y con más exactitud que la técnica electroquímica (5). Aunque es una técnica simple, una de sus desventajas es el consumo de una considerable cantidad de tiempo para determinar el incremento o disminución de la velocidad de corrosión durante la prueba (1,32). Sin embargo, para el caso de este proyecto el tiempo de inmersión no fue una desventaja, ya que a cortos tiempos de exposición las velocidades de corrosión eran considerablemente altas.

2.7 ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

La energía de activación es un factor importante, ya que proporciona información sobre el mecanismo controlante del proceso. En la Tabla 2 se identifica el mecanismo controlante de acuerdo al valor de energía de activación del sistema (34).

Tabla 2. Mecanismo controlante de acuerdo la energía de activación.

Energía de activación (Kcal/mol)	Mecanismo Controlante
1 -- 5	Transferencia de Masa
5 -- 10	Mixto
> 10	Reaccion Química

Fuente: Corrosión a alta temperatura de un acero 2,25Cr-1Mo en contacto con una mezcla de K₂SO₄ – NaCl (34).

Por lo tanto, para obtener un valor de energía de activación es necesario el uso de la ecuación 9, conocida como la ecuación de Arrhenius (35).

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (9)$$

En muchas reacciones, la expresión de la velocidad puede escribirse como producto de un factor dependiente de la temperatura por otro dependiente de la composición (35). Así mismo, para la gran mayoría de reacciones de corrosión se ha encontrado que el factor dependiente de la temperatura se ajusta a la ecuación de Arrhenius y que esta expresión puede ser usada para los datos experimentales de velocidad de corrosión en un amplio intervalo de temperaturas. Por lo tanto, se considera como una aproximación adecuada para el estudio del efecto de la temperatura.

De esta manera, k representa la velocidad de corrosión y la ecuación 9 se puede presentar como se observa en la ecuación 10 (36,37).

$$V_c = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (10)$$

Donde, V_c es la velocidad de corrosión, A es el factor de frecuencia, E es la energía de activación ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), R es la constante de los gases ideales ($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}$) y T es la temperatura absoluta (K).

De esta manera, la ecuación 11 muestra la versión logarítmica de la expresión de Arrhenius, donde se obtiene la ecuación de una línea recta cuya pendiente proporciona el valor de la energía de activación.

$$\ln(V_c) = -\frac{E}{R} * \frac{1}{T} + \ln(A) \quad (11)$$

3. ESTADO DEL ARTE

El ácido clorhídrico es uno de los agentes corrosivos más agresivos en el sistema de cima de las torres de destilación, causando grandes pérdidas económicas y un alto riesgo en las plantas de refinación de crudo. Es por esto que a lo largo del tiempo, varios investigadores han decidido abordar dicha problemática realizando estudios sobre los principales causantes de la formación del ácido clorhídrico, los mecanismos de corrosión que este presenta, el tipo de corrosión que ocasiona y las variables que la promueven. Mientras que otros se han enfocado en evaluar métodos de control de la corrosión, proponer modelos para predecir la tendencia de la velocidad de corrosión y evaluar inhibidores. De esta manera, a continuación se presentan algunos de estos estudios.

En el año 2000, Gutzeit evaluó una serie de fugas en los intercambiadores de la cima de una torre de destilación atmosférica. Los análisis atribuyeron el problema a la contaminación de la carga de crudo con cloruros orgánicos y a un tratamiento inadecuado, lo cual desencadenó en una disminución de la vida útil restante del equipo, pasando de 5 años a semanas. También, encontró que el flujo de crudo contaminado, fue cargado a la torre de destilación por aproximadamente un tiempo de 10 meses, con contenidos de cloruros entre 3 y 3000 ppm, lo cual generó velocidades de corrosión de 25 mm/año. Destacando que en el momento en que más fugas ocurrieron en la refinería, la carga de crudo contenía entre 50 y 255 ppm de cloruros.

Ojeda y sus colaboradores en el año 2002, resaltaron que los cloruros actúan de forma agresiva en la parte superior de la torre de destilación donde las temperaturas son aproximadamente de 120 °C. Además, desarrollaron un modelo matemático para la velocidad de corrosión en la cima de las unidades de destilación. Este modelo estaba en función de la concentración del inhibidor (C_i -ppm), la temperatura en el tope de la torre (T -°C), la proporción de mezcla de

crudos (PM -%), la concentración de sales del crudo (Csal-ppm) y la concentración de azufre del crudo (Cs -%). Los resultados obtenidos fueron dos correlaciones lineales entre los parámetros y la velocidad de corrosión de un acero al carbono y un acero al cromo (12).

Cortés, Guerrero y Martínez en el 2005, evaluaron la resistencia a la corrosión de los aceros ASTM A53 Grado B y ASTM A106 Grado B. Con el fin de realizar dicho estudio, expusieron muestras de ambos tipos de acero a tres medios diferentes: agua natural, solución al 3.5% de NaCl y solución de H₂SO₄ con pH 3. Así mismo, realizaron ciclovoltametrías, medición de los potenciales y cálculos de las velocidades de corrosión por resistencia de polarización (Rp). Los resultados revelaron que el medio más agresivo fue la solución de NaCl. También, mostraron que los dos tipos de acero presentaban velocidades de corrosión similares durante la experimentación en los 3 sistemas. Además, encontraron que para el sistema de agua natural el fenómeno de corrosión fue uniforme, al igual que para el sistema de H₂SO₄; mientras que en el sistema de NaCl el desgaste fue uniforme seguido de un ataque localizado (38).

Saab M. S., Dias O.C. y Faqeer F. M. en 2005, realizaron estudios físicos y metalúrgicos sobre una tubería de acero al carbono de 6 años de antigüedad, utilizada en la línea de cima de una torre de destilación atmosférica y encontraron varios mecanismos de daño localizado; como corrosión ácida y corrosión bajo depósito. Cabe resaltar que implementaron varios métodos de control de la corrosión como el doble desalado del crudo, la adición de soda cáustica, la adición de neutralizantes, películas de aminas y agua de lavado. Sin embargo, la corrosión encontrada fue severa (16).

En 2008, Gray y colaboradores estudiaron las reacciones de hidrólisis de cloruros metálicos en crudos pesados en presencia de ácido nafténico y evaluaron el efecto de bases alcalinas como inhibidores agregados para interrumpir la

producción de HCl a partir de sales inorgánicas. A través de este estudio determinaron que el ácido nafténico acelera la reacción de hidrólisis y por ende la producción de HCl. El ácido nafténico promueve la reacción de $\text{CaCl}_2 \cdot 2 (\text{H}_2\text{O})$ y de NaCl mientras que la hidrólisis de $\text{MgCl}_2 \cdot 6 (\text{H}_2\text{O})$ no es tan afectada ya que está aproximadamente en el límite teórico de conversión del 50% (8).

Noor E. y Al-Moubaraki A. en 2008, estudiaron la corrosión de un acero dulce sumergido en HCl a una temperatura de 25 °C y encontraron que este sistema presenta una constante de reacción de 0,56 y que la velocidad de corrosión aumenta al incrementar la concentración de HCl de 0.25-2.5 mol/L. Además, se evidenció que después de los ensayos el acero presenta corrosión generalizada y corrosión por picado, las cuales, se acentúan al ser más alta la concentración de ácido en la solución (39).

En el 2009, Khadom y sus colaboradores estudiaron el efecto de la temperatura y la concentración de HCl sobre la corrosión de un acero de bajo carbono. Para esto, realizaron experimentos a concentraciones de 1,3 y 5 M de HCl a temperaturas de 30, 40, 50 y 60°C. Con el fin de analizar el efecto de la temperatura, aplicaron la ecuación de Arrhenius y la teoría del estado de transición, mientras que el efecto de la concentración de ácido lo explicaron usando ecuaciones cinéticas de reacción. Mediante Arrhenius y la teoría del estado de transición, obtuvieron valores de energía de activación y entalpía de activación, los cuales disminuían al incrementar la concentración de ácido, indicando un aumento en la velocidad de reacción. Además, usaron un método de regresión no lineal para modelar la velocidad de corrosión en función de la temperatura y la concentración de ácido (37).

Sun y Fan en el año 2010, propusieron un modelo de corrosión por sales de amonio en sistemas de cima en unidades de destilación de crudos. El objetivo fue establecer modelos predictivos que pudieran ser implementados en tiempo real,

para el control de este fenómeno de corrosión. Se determinó que la corrosión por cloruro de amonio depende de la temperatura, la concentración y las presiones parciales de cloruro de amonio y cloruro de hidrógeno. El efecto de estos dos últimos parámetros no es independiente, sin embargo se requiere estudiarlos por separado para luego proponer modelos complejos con el objetivo de caracterizar adecuadamente el sistema (40).

Tang y colaboradores en 2011, estudiaron el comportamiento de la corrosión del acero al carbono AISI/SAE1020 en soluciones de H_2S con HCl a 90 °C. Para esto, usaron el método gravimétrico y técnicas como SEM y DRX. Encontraron mackinawita como producto de corrosión que se adhería a la superficie del material pero fácilmente era disuelto por el HCl. Además, obtuvieron que la velocidad de corrosión del acero al carbono se incrementa con el aumento de la concentración de HCl, dándose un tipo de corrosión uniforme en la superficie del acero que ha sido sumergido en soluciones de HCl + H_2S (5).

Chambers B. y colaboradores en 2011, identificaron que tanto las plantas de refinación de crudos, como los operarios de estas, se enfrentan a un riesgo sustancial de daño por corrosión en la unidad de destilación de crudo, las líneas de cima y la unidad de vacío. Siendo la causa principal de éstos problemas los altos niveles de especies de azufre, cloruros y sales de amonio que ocasionan corrosión acida y bajo deposito. También encontraron que existen múltiples estrategias de mitigación del ataque ácido ocasionado por el HCl, incluyendo la adición de neutralizantes o inhibidores de corrosión y el lavado con agua. Sin embargo, los neutralizantes al reaccionar con el HCl tienden a formar sales que producen corrosión bajo depósito (6).

En el año 2012, Huang y sus colaboradores, estudiaron el efecto sinérgico de la corrosión por ácidos nafténicos y azufre en una torre de destilación de crudo. Esto se llevó a cabo usando acero al carbono-manganeso Q235 y acero inoxidable 316,

los cuales fueron sometidos al medio corrosivo a 280 °C. La corrosión se investigó por pérdida de peso, SEM, EDS y difracción de rayos X (DRX). Los resultados mostraron que en medios que contenían únicamente azufre, la velocidad de corrosión de los aceros Q235 y 316 inicialmente aumentó hasta llegar a un máximo de 5.8597 y 0.3296 mpy respectivamente. Posteriormente, la velocidad de corrosión disminuyó con el aumento del contenido de azufre. Por otra parte, en medios de corrosión que contenían ácido nafténico y azufre, se encontró que el azufre producía una capa de sulfuro de hierro que protegía el material (27).

Peña y sus colaboradores en 2013, investigaron sobre la oxidación del acero 2,25Cr-1Mo y el efecto de la mezcla de sales 40% K_2SO_4 - 60% NaCl a temperaturas de exposición entre 550 °C y 650 °C. Para esto calcularon la ganancia de masa para cada tiempo a las respectivas temperaturas y realizaron análisis de DRX, metalografía y ensayos de dureza, para identificar los productos de corrosión y el posible cambio micro-estructural. Así mismo, usaron la ecuación de Arrhenius determinando, así, la energía de activación del proceso y por lo tanto, el posible mecanismo de corrosión. Se observó que la velocidad de corrosión aumentó con comportamiento parabólico al incrementar del tiempo y la temperatura de exposición, lo que indica que el proceso corrosivo se da principalmente por difusión. Además, se observaron capas sobre la superficie del acero, compuestas por hematita, magnetita, sulfuros de hierro y óxidos de Cr (34).

Saavedra D. y sus colaboradores en 2014, observaron que en el crudo las sales hidrolizan formando HCl y encontraron que los porcentajes de formación de HCl para el cloruro de magnesio están en el orden del 96,2 - 100% y del 3,1% para el cloruro de calcio; de igual forma, demostraron que los ácidos nafténicos facilitan las reacciones de hidrolisis para la formación de HCl (41).

Elnour M.M., Gasmelseed G.A. y Karama en 2014, encontraron que el uso de neutralizantes en la cima de la unidad de destilación atmosférica no es el factor

determinante para minimizar la velocidad de corrosión, sólo un buen control en los parámetros de proceso, especialmente, la eficiencia en el desalado, la temperatura, el nivel de cloruros y mantener un pH estable, pueden incrementar la vida útil del equipo. Además, establecieron una relación directa entre los datos históricos de los parámetros de proceso en planta como el nivel de cloruros, pH, temperatura, presión y la pérdida de espesor de equipos y tuberías (42).

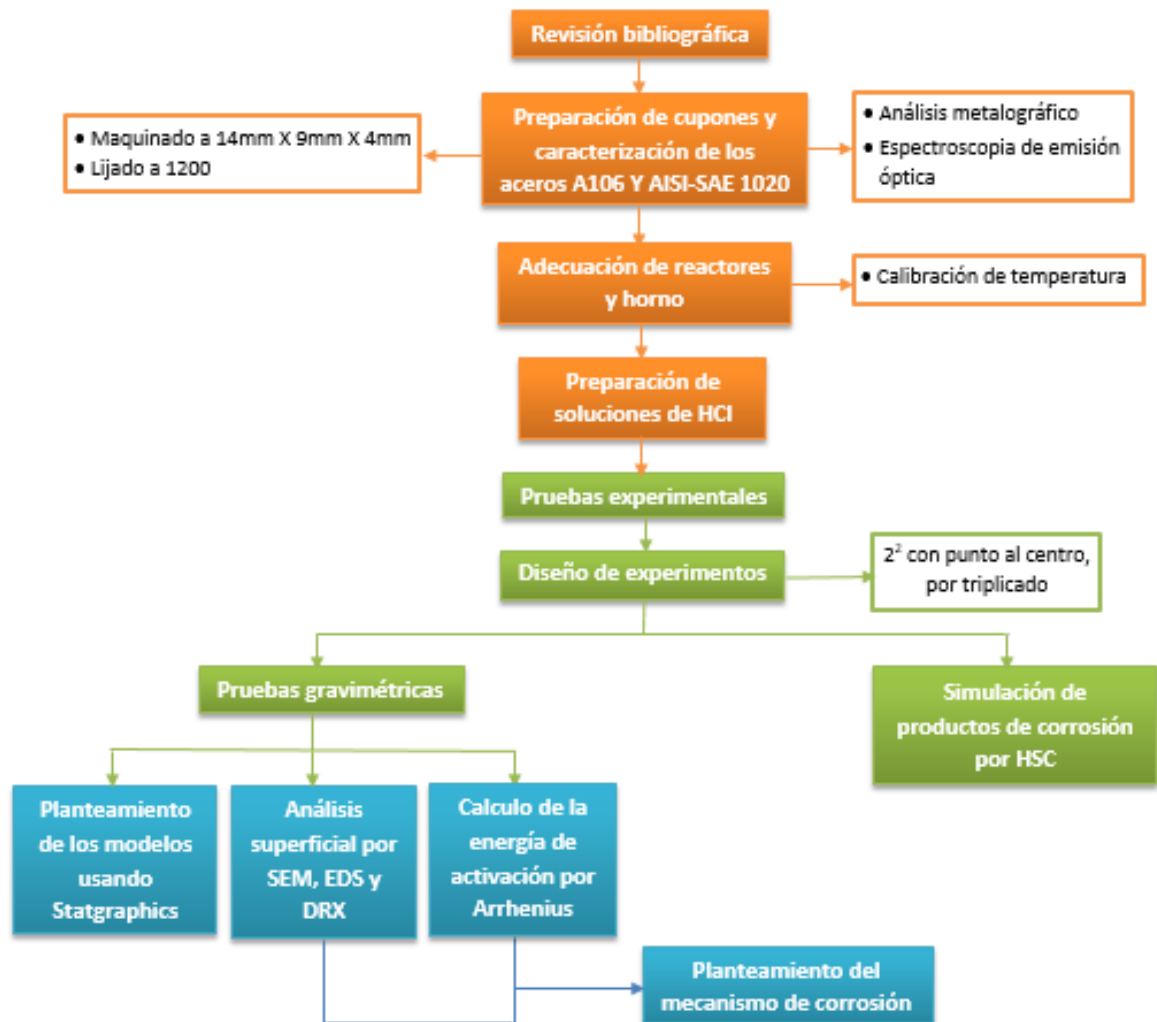
En el año 2015 Boumhara K. y sus colaboradores evaluaron el aceite esencial de *Artemisia Mesatlantica* (AMEO) como inhibidor de la corrosión del acero al carbono SAE 1035 en un medio de 1M de HCl a 30°C. Para tal fin, usaron mediciones de pérdida de peso, técnicas electroquímicas, SEM y XPS. De esta manera, obtuvieron que la eficiencia del inhibidor aumentó hasta 92% al incrementar la concentración del mismo hasta 3g/L. Además, los estudios de XPS mostraron que la capa inhibidora formada sobre la superficie del material, se compone de óxido de hierro e hidróxido, donde se incorporan moléculas de AMEO bloqueando los sitios activos de la superficie del acero (43).

En el 2015, Odewunmi y sus colaboradores analizaron el efecto de la L-citrulina (CTL) y el extracto de la corteza de sandía (RE) como co-inhibidores de la corrosión de un acero suave en un medio que contenía HCl. Por consiguiente, se realizaron pruebas electroquímicas y gravimétricas a 25 °C y 60 °C. Como resultado, encontraron eficiencias de 46,30% y 90,20% para la CTL y el RE respectivamente. También observaron que la eficiencia del inhibidor disminuye con el aumento de la temperatura y finalmente mostraron que la CTL es responsable de aproximadamente el 51,33% de la eficiencia global de inhibición de la RE (44).

4. METODOLOGÍA

Con el fin de alcanzar los objetivos planeados en este proyecto, se realizaron una serie de actividades, las cuales se muestran en la Figura 5. La sección anaranjada es la etapa de preparación de materiales, la sección verde es la etapa experimental y la sección azul es la etapa de cálculos y análisis.

Figura 5. Diagrama Metodológico

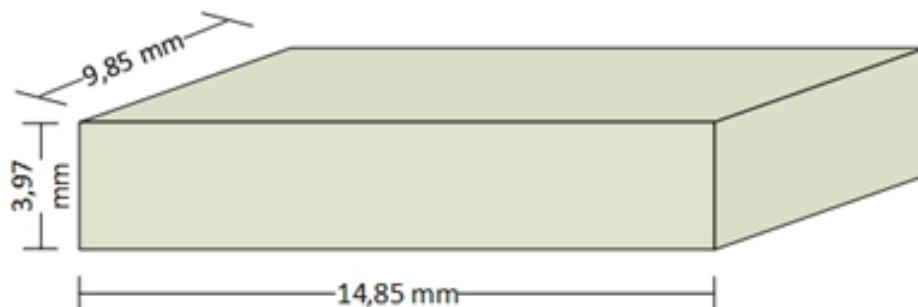


4.1 PREPARACIÓN DE MATERIALES

4.1.1 Revisión Bibliográfica. En esta etapa se realizó una revisión bibliográfica extensa en la cual se recopiló información de libros, artículos, tesis y normas internacionales, con el objetivo de documentar la problemática generada por la corrosión debido al HCl en los equipos de cima de las torres de destilación. De acuerdo a la investigación realizada, se establecieron los materiales característicos del sistema de cima, las condiciones de trabajo a las que los materiales están expuestos, las variables que influyen en la velocidad de corrosión, las pruebas analíticas y los ensayos de laboratorio necesarios para el cumplimiento de los objetivos planteados.

4.1.2 Preparación de Cupones. Para llevar a cabo los ensayos experimentales, se escogieron aleaciones de acero al carbono AISI SAE 1020 y A106, materiales característicos del sistema de cima de las unidades de destilación atmosférica. Posteriormente, se maquinaron con el fin de obtener cupones gravimétricos de medidas 14 mm x 9,5 mm x 4 mm como lo muestra la Figura 6.

Figura 6. Dimensiones de las muestras de acero



Así mismo, antes de iniciar las pruebas, los cupones fueron sometidos a un lijado progresivo y uniforme, empezando con papel de lija N° 80, 120, 220, 320, 400,

600 y 1200 (43). Seguidamente, se eliminaron las impurezas y los iones que deja el tratamiento de pulido lavando con agua destilada, luego se llevaron a un baño ultrasónico E60H ELMA sumergidos en acetona durante 5 minutos y finalmente, se secaron en un horno marca Binder ED115 a una temperatura de 100 °C y se pesaron en una balanza analítica Mettler Toledo (33,43,44).

4.1.3 Caracterización de los Aceros A106 y AISI-SAE 1020. Los cupones que se usaron en las pruebas de corrosión, se caracterizaron mediante espectrometría de emisión óptica para obtener su composición química antes de iniciar las pruebas de corrosión (27).

Además, se realizó un análisis metalográfico para observar la microestructura de los dos tipos de acero empleados. Este análisis se llevó a cabo de acuerdo a la norma ASTM E3-11. Según lo indicado en el protocolo, para garantizar una adecuada preparación, las muestras se pulieron con pasta de diamante y se atacaron con nital al 2% durante 8 segundos (45).

4.1.4 Adecuación de Reactores y Horno. Se emplearon reactores de vidrio tipo batch resistentes a altas temperaturas, con capacidad de llenado de 60 ml de solución para la inmersión de los cupones de acero en la solución acuosa de HCl. Por otra parte, antes de iniciar las pruebas experimentales, se realizó la calibración de temperatura del horno, encontrándose que para obtener la temperatura deseada en cada prueba, el set point del horno se debía fijar 20 grados por encima. También, se tuvo en cuenta para cada prueba precalentar el horno con anticipación, esto con el fin de que estuviese preparado en el set point indicado al momento de dar inicio a las pruebas.

4.1.5 Preparación del Medio Corrosivo. Se hicieron los cálculos necesarios para obtener soluciones con concentraciones de 60, 90 y 120 ppm de HCl, ya que estos son los niveles de concentración de ácido reportados en planta para los equipos

de cima de la torre de destilación (9). Luego se usó un balón aforado de 100 ml de capacidad, se adicionó HCl de grado analítico al 37% de pureza y se aforó con agua destilada para conseguir las soluciones deseadas.

4.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.2.1 Diseño de Experimentos. El proceso de condensación del HCl en la cima de las torres de destilación atmosférica, se encuentra relacionado con el fenómeno de corrosión y está influenciado directamente por variables como la temperatura y el tiempo de exposición del material (9). Además, pocos estudios se han realizado para calcular la velocidad de corrosión por HCl a temperaturas intermedias como las planteadas en este trabajo (5). Por esta razón, primero se realizó un set de experimentos, donde se evaluó la influencia de las variables mencionadas sobre la velocidad de corrosión, realizando un diseño de experimentos factorial completo, con dos variables y dos niveles para cada variable. También, hicieron dos réplicas del diseño original y tres puntos al centro (46), para un total de 15 pruebas para el acero A106 y 15 para el acero AISI-SAE 1020 como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3. Primer set de experimentos acero A106/AISI-SAE 1020

Variables	Pruebas experimentales														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Temperatura (°C)	50	120	50	120	85	120	120	85	50	50	120	50	85	50	120
Tiempo (h)	6	6	12	12	9	12	6	9	6	12	6	12	9	6	12

Las temperaturas escogidas se encuentran dentro del intervalo al cual actúa el HCl acuoso (50 °C a 120 °C), debido a la condensación en la parte alta del proceso de destilación (5,9,12). Los tiempos de exposición para los cupones en el medio corrosivo se fijaron entre 6 y 12 h, periodo significativo para evaluar la corrosión en el material (43,47). Por otra parte, se mantuvo una concentración

constante de 90 ppm de HCl, la cual se obtiene en la cima después de refinar un crudo típico colombiano (9).

Sin embargo, de acuerdo al análisis de resultados del primer set de experimentos, se decidió eliminar la variable tiempo e incluir la concentración de HCl dentro de las variables a considerar (5,39). Para esto, se mantuvo un tiempo de inmersión constante de 6 h y se trabajó a concentraciones de 60, 90 y 120 ppm de acuerdo a reportes del sistema de cima realizados semanalmente en planta. Por lo tanto, se hizo un segundo set de experimentos con un diseño factorial 2^2 , es decir con dos variables (temperatura y concentración) y dos niveles para cada variable. De la misma manera que el primer set de experimentos, se trabajó un punto al centro y cada prueba se realizó por triplicado como se observa en la Tabla 4. Así pues, se tuvo un total de 15 experimentos para cada tipo de acero.

Tabla 4. Segundo set de experimentos acero A106/AISI-SAE 1020

Variables	Pruebas experimentales														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Temperatura (°C)	50	120	50	120	85	120	120	85	50	50	120	50	85	50	120
Concentración (ppm)	60	60	120	120	90	120	60	90	60	120	60	120	90	60	120

4.2.2 Pruebas Gravimétricas. Cada cupón a evaluar fue introducido en un reactor de vidrio, al cual se le agregó 15 ml de solución acuosa de HCl; que equivale a un cuarto de la capacidad de llenado del reactor. Luego, cada recipiente se selló con una grafadora, utilizando corchos de caucho y cápsulas metálicas. Posteriormente, se llevaron al horno de acuerdo al tiempo detallado en la sección 5.2.1. De la misma manera, la temperatura del horno y la concentración de HCl variaron dependiendo del diseño de experimentos.

Después de las pruebas de inmersión, los cupones fueron lavados con agua destilada y los productos de corrosión fueron removidos con ayuda de un cepillo. Seguidamente, se sometieron a un baño ultrasónico con acetona durante 5 min, se secaron en el horno a 100 °C y por último fueron pesados en una balanza analítica (33,43,44). Las ecuaciones (7) y (8) detalladas en la sección 3.6 del marco teórico, se emplearon con el objetivo de calcular la pérdida de peso del material y la velocidad de corrosión respectivamente.

4.2.3 Simulación en HSC. Se usó el programa HSC para simular los posibles productos de corrosión que se obtendrían al finalizar las pruebas de inmersión. Para esto, se tuvo en cuenta que los dos tipos de materiales eran aceros al carbono y que fueron expuestos a un medio acuoso que contenía iones de cloruro. De acuerdo a esta información, se generaron los diagramas de Pourbaix a 50 y 120 °C. Y por último, analizando el rango de pH inicial y final de los sistemas sometidos al medio corrosivo, se predijeron los productos de corrosión que se formarían al finalizar las pruebas gravimétricas.

4.3 CÁLCULOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.3.1 Análisis Estadístico y Planteamiento de Modelos. Para realizar un análisis estadístico de los resultados encontrados, se usó el programa Statgraphics Centurion XVII versión 17.1.12 en modo de evaluación. Con dicho programa, se formuló inicialmente un modelo empírico para cada tipo de acero, cada uno de estos modelos predice la tendencia de la velocidad de corrosión en función de la temperatura y el tiempo. Finalmente, de acuerdo las simplificaciones y análisis realizados se propusieron dos modelos de velocidad de corrosión; uno para el acero A106 y otro para el AISI-SAE 1020, los cuales estaban en función de las variables temperatura, concentración y el efecto combinado de dichas variables.

4.3.2 Análisis Superficial de las Muestras de Acero A106 y AISI-SAE 1020.

Para el primer set de experimentos se usó un microscopio electrónico de barrido FEI Quanta FEG 650, empleado con una aceleración de voltaje de 20 kV con el objetivo de observar los cambios morfológicos en la superficie de los cupones de los aceros A106 y AISI-SAE 1020. El sistema del Quanta SEM, equipado con un espectrómetro de energía dispersiva EDS, con detector EDAX APOLLO X fue usado para los análisis de composición elemental. Por otra parte, para el análisis morfológico del segundo set de experimentos, se usó un microscopio electrónico de barrido Tescan modelo MIRA 3 FEG-SEM, empleando un voltaje de 10kV y un detector de electrones secundarios Tescan modelo A65c SED. Adicionalmente, en un microscopio confocal HIROX de la escuela de Ingeniería Metalúrgica, se midió la profundidad de los orificios encontrados en el acero A106.

Por su parte, la capa de productos de corrosión generada sobre los dos tipos de acero, fue observada en el microscopio óptico del laboratorio de metalografía de la escuela de Ingeniería Metalúrgica y posteriormente, los productos generados fueron identificados por difracción de rayos X (DRX) en un difractor de polvo BRUKER modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci.

4.3.3 Análisis de la Energía de Activación. Para el cálculo de la energía de activación se sumergieron los cupones gravimétricos del acero A106 en soluciones de 90 ppm de HCl a temperaturas de 120, 102, 85, 67 y 50 °C durante un tiempo de 6h. Después, se calcularon las velocidades de corrosión obtenidas a cada temperatura y a partir de estos datos se construyó la curva de Arrhenius de acuerdo a la ecuación 11 detallada en la sección 3.7 del marco teórico. Para terminar, con la pendiente de la recta se calculó la energía de activación, con la cual se determinó el mecanismo controlante de la corrosión para el acero A106 de acuerdo a los criterios de la Tabla 2 del marco teórico. Este mismo procedimiento se llevó a cabo para los cupones gravimétricos del acero AISI-SAE 1020.

4.3.4 Mecanismo de Corrosión. Considerando los resultados de la simulación en HSC, la morfología encontrada en los análisis SEM, los resultados de los microscopios HIROX y óptico, los productos identificados por DRX y algunos resultados encontrados en la literatura, se plantea un posible mecanismo de corrosión para los aceros A106 y AISI-SAE 1020 en condiciones que simulan un ambiente de cima de una torre de destilación.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

A continuación, se muestran los resultados obtenidos a lo largo de toda la investigación desarrollada durante este proyecto.

5.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS ACEROS A106 Y AISI-SAE 1020

En la Tabla 5 se evidencia la composición química de los dos tipos de acero, la cual se efectuó mediante espectrometría de emisión óptica. Según los resultados, se confirmó que los aceros maquinados son el A106 y el AISI-SAE 1020.

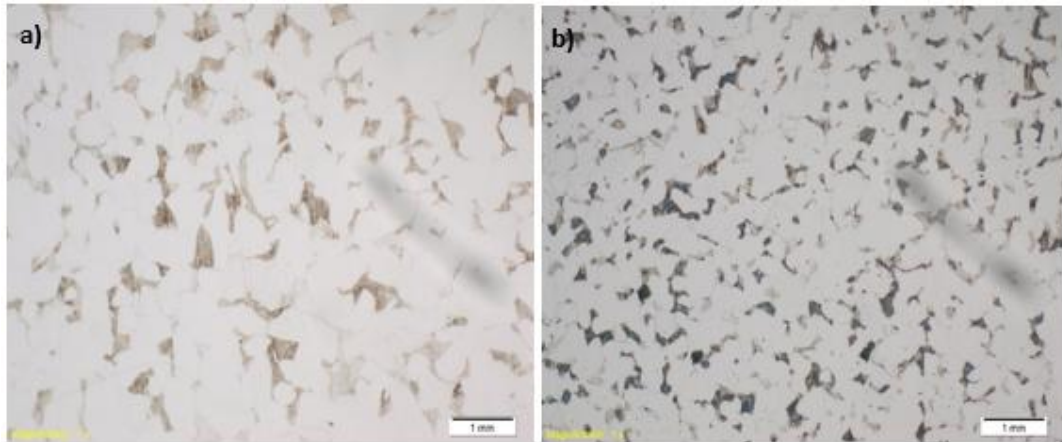
Tabla 5. Composición química aceros A106 y AISI-SAE 1020

Aleación	Fe	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo	Cu	Ti	Al	Nb
A106	98.932	0.197	0.628	0.0102	0.0022	0.102	0.029	0.036	0.007	0.026	0.006	0.021	0.003
AISI SAE 1020	99.059	0.205	0.405	0.0295	0.0093	0.252	-	0.031	-	-	0.006	-	0.003

Fuente: Industrias Acuña Ltda.

Adicionalmente, en la Figura 7a y 7b se tiene el análisis metalográfico de los aceros A106 y AISI-SAE 1020 respectivamente, donde se observan dos fases: ferrita y perlita. La ferrita es la matriz más abundante de tono claro y la perlita se presenta en menor cantidad como unidades aisladas en tono oscuro. Es común que estos aceros presenten este tipo de microestructura, ya que les confiere propiedades mecánicas como ductilidad, maquinabilidad, alta resistencia, dureza sin fragilidad, resistencia al desgaste y tenacidad (48,49). Este tipo de propiedades sumadas a sus bajos costos, hacen que sean ampliamente utilizados en campos de ingeniería asociados a infraestructura, transporte y en equipos mecánicos como es el caso de los equipos de cima de las torres de destilación.

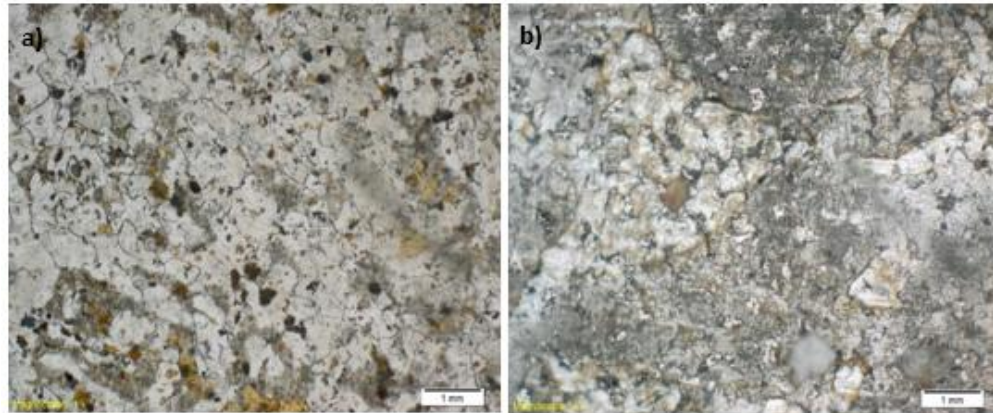
Figura 7. Metalografía de los aceros a) A106, b) AISI-SAE 1020



Por otra parte, cabe mencionar que debido a una deformación originada por el proceso de maquinado de los cupones, no fue posible especificar el tamaño de grano de los aceros, suceso más notorio en la superficie del acero A106. Sin embargo, se puede apreciar que el tamaño de grano del acero A106 es mayor que el del AISI-SAE 1020, lo que indica según la norma ASTM E930-99, que este último tiene un mejor comportamiento mecánico, mientras que el acero A106 está más propenso a la iniciación y propagación de grietas y orificios (50). Lo anterior permite suponer, que las secciones de equipos de cima fabricadas con el acero A106, pueden presentar daños más graves de corrosión, siendo esto un peligro inminente en cuestiones de seguridad en planta.

Por otra parte, en las Figuras 8a y 8b se observan las muestras después de ser sometidas al medio corrosivo, siendo la zona ferrítica la más afectada. Lo anterior debido a que la perlita tiene una estructura laminar que está compuesta por capas alternadas de ferrita y cementita y por lo tanto, esta composición hace que en un medio ácido la cementita actúe como sitio catódico y la ferrita como sitio anódico.

Figura 8. Aceros después de inmersión en [HCl]: 90 ppm; t: 6 h; T: 120 °C
a) A106, b) AISI-SAE 1020



Por ende, cuando la actividad corrosiva llega a una capa donde hay cementita, ésta aumenta gradualmente formando una capa porosa que cubre la superficie y hace que se acelere la disolución tanto de la fase ferrítica de la matriz del acero como de la ferrita propia de la matriz de perlita (49). A su vez, los electrones procedentes de la reacción anódica, se desplazan a otras zonas del material donde reaccionan con el oxígeno en un proceso de reducción, dando lugar a los óxidos de hierro (48). De acuerdo a esto, en la Figura 8 se muestra que la fase clara corresponde a la capa formada, mientras que las zonas que se disuelven se tornan de color grisáceo-oscuro para el acero A106 y de un tono oscuro para el acero AISI-SAE 1020.

5.2 PRUEBAS GRAVIMÉTRICAS

La Tabla 6 presenta los valores calculados para las velocidades de corrosión de los aceros al carbono A106 y AISI-SAE 1020. Los resultados muestran que al aumentar la temperatura se produce un mayor deterioro del material, lo cual es puesto en evidencia por un incremento en la pérdida de peso. Lo anterior es

consecuencia de la reacción entre el HCl con el hierro del material para formar un producto de corrosión soluble como el FeCl_2 (4).

Por otra parte, al incrementar el tiempo de inmersión de los cupones gravimétricos de 6 a 12 h a una temperatura de trabajo de 50 °C, la velocidad de corrosión disminuye de 0,6504 a 0,4813 mm/año para el acero A106 y de 0,5723 a 0,4423 mm/año para el acero AISI-SAE 1020. Este mismo patrón se repite a 120 °C para ambos materiales. Adicionalmente, durante la inspección visual se observó una capa oscura sobre la superficie del material que se removía con mayor dificultad de los cupones sumergidos por mayor tiempo. Considerando estos resultados, se puede decir que un incremento en el tiempo de exposición al medio corrosivo, hace que la capa superficial formada se haga más estable, obstaculizando el deterioro del material y esto se ve reflejado en la disminución de la velocidad de corrosión.





Tabla 6. Velocidades de corrosión de los aceros A106 y AISI-SAE 1020 sometidos a [HCl]: 90 ppm; T: 50, 85 y 120 °C; t: 6, 9 y 12 h.

Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Acero A106	Acero 1020
		Vc (mm/año)	Vc (mm/año)
50	6	0,6504	0,5723
	9	-	-
	12	0,4813	0,4423
85	6	-	-
	9	0,9019	0,7747
	12	-	-
120	6	1,9512	1,7430
	9	-	-
	12	1,9230	1,7170

Ahora bien, comparando los resultados de ambos materiales, en la Tabla 6 se evidencia que al someter el acero A106 a 50 °C y tiempos de inmersión de 6 y 12 h, se obtienen velocidades de corrosión de 0,6504 y 0,4813 mm/año respectivamente. Mientras que para el acero AISI-SAE 1020 a las mismas condiciones, se obtienen velocidades de corrosión menores, con resultados de 0,5723 y 0,4423 mm/año respectivamente. Esto mismo se evidencia al comparar los resultados de las pruebas realizadas a 85 °C y 9 h para los dos tipos de acero, ya que para el acero A106 ($V_c=0,9019$ mm/año) se reporta una mayor velocidad de corrosión que para el acero 1020 ($V_c=0,7747$ mm/año). Así mismo, al someter los dos tipos de acero a una temperatura de trabajo de 120 °C, se observa que la velocidad de corrosión para el acero A106 a tiempos de inmersión de 6 y 12 h es de 1,9512 y 1,9230 mm/año respectivamente, siendo estas mayores que las calculada para el acero AISI-SAE 1020, para el cual a 6 h la velocidad es de 1,7430 mm/año y a 12 h de 1,7170 mm/año. De esta manera, se puede deducir que en general, la velocidad de corrosión del acero al carbono A106 es mayor que la del acero al carbono AISI-SAE 1020.

Es necesario resaltar que mediante las pruebas gravimétricas se obtuvieron resultados de velocidad de corrosión entre 0,4423 y 1,9512 mm/año; rango que excede los 10 mpy o 0,0254 mm/año, lo cual indica, según el criterio de velocidad de corrosión de la Nace RP775 (Tabla 7), que a las condiciones de proceso empleadas, para ambos aceros se presenta corrosión severa. En otras palabras, los resultados obtenidos están dentro del más alto criterio de velocidad de corrosión y el que causa mayores riesgos.

Tabla 7. Criterios de velocidad de corrosión NACE RP775

	Baja	0 – 1 mpy
	Leve	1 – 4.9 mpy
	Moderada	5 – 10 mpy
	Severa	10 < mpy

Fuente: Evaluación del efecto corrosivo de los crudos pesados sobre el acero 5Cr-1/2Mo utilizado en las unidades de destilación (26)

Cabe resaltar que estudios realizados en refinería por Al-Faqeer y Addington en el año 2008, ratifican que los valores obtenidos de velocidad de corrosión pueden representar altos riesgos y grandes pérdidas económicas. Lo anterior debido a que estos autores evaluaron la velocidad de corrosión en una línea del primer condensador de cima, encontrando tasas de corrosión de 1,25 a 1,5 mm/año; siendo estas del mismo orden de magnitud que las encontradas en este proyecto de investigación. De este modo, los análisis que realizaron les llevaron a concluir que la vida útil restante de los equipos era de 9 meses, siendo esto una situación alarmante, ya que la siguiente parada había sido programada después de 21 meses (17).

5.3 INSPECCIÓN VISUAL

Para las muestras sometidas a 6 h de exposición y 50 °C se encontró una capa negra uniforme de fácil remoción como se evidencia en la Figura 9, mientras que transcurridas 12 h dicha capa adquirió mayor adherencia. Así mismo, se observó que después de terminar las pruebas gravimétricas a 50 °C, el medio corrosivo se mantuvo incoloro como se observa en la Figura 10.

Figura 9. Probeta expuesta de acero AISI-SAE 1020 a T: 50 °C y t: 6 h

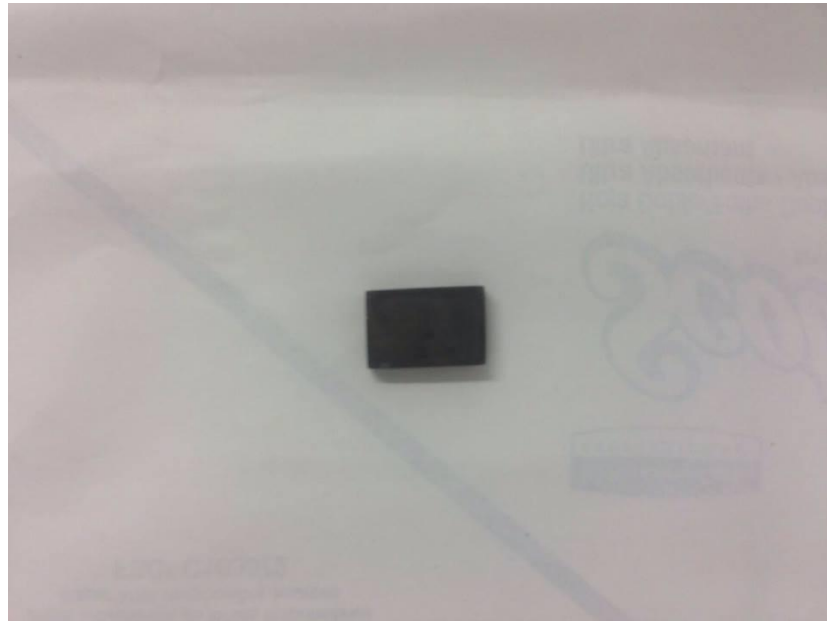
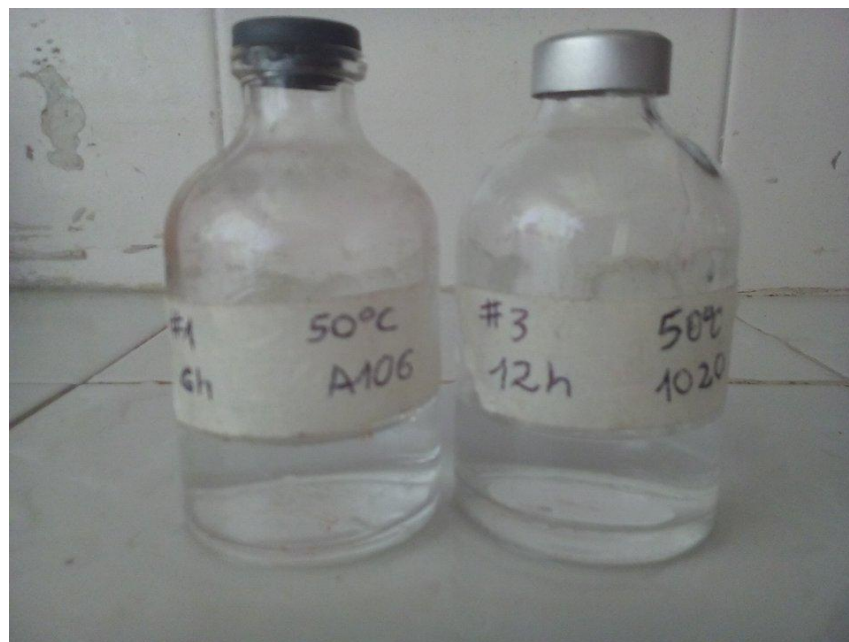


Figura 10. Medio corrosivo después de las pruebas gravimétricas a T: 50 °C



Por otra parte, para las probetas sumergidas durante 6 h a 120 °C, se apreció una capa oscura, con trazas de una película de tonalidad rojiza. Al incrementar el tiempo de inmersión a 12 h, la capa oscura se adhirió altamente a la superficie del acero. Por su parte, el medio corrosivo adquirió un color rojo pardo al finalizar las pruebas realizadas a 120 °C (Figura 11).

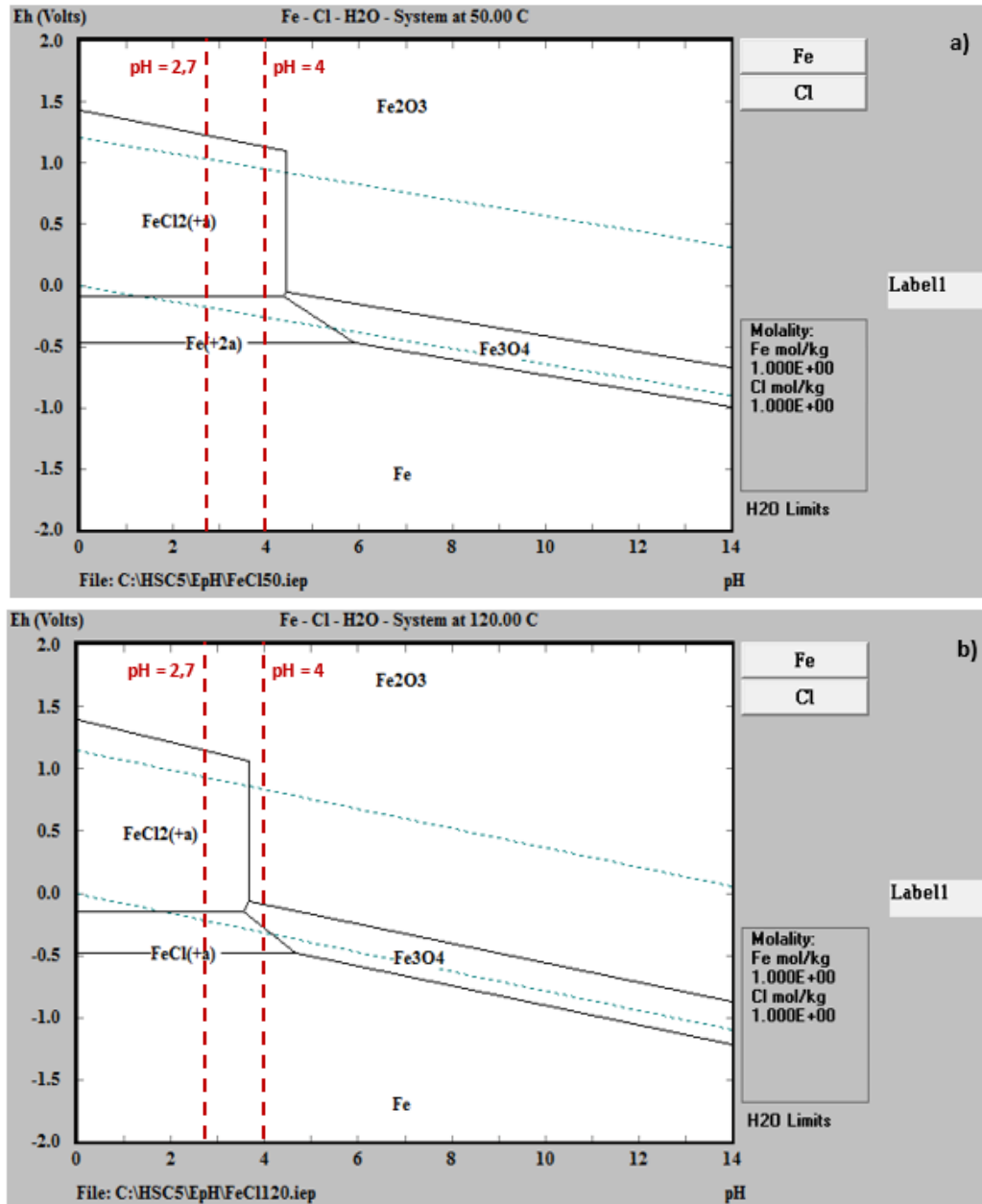
Figura 11. Medio corrosivo después de las pruebas gravimétricas a T: 120 °C



5.4 SIMULACIÓN EN HSC

Considerando lo mostrado en las imágenes de la Figura 8 y teniendo en cuenta la capa oscura observada sobre la superficie de los materiales durante la inspección visual después de las pruebas gravimétricas. Se realizó una simulación en el programa HSC, con el objetivo de encontrar los posibles compuestos que forman la capa resultante. La Figura 12 muestra los diagramas de Pourbaix simulados, para un sistema en el que interactúan iones de cloruro, hierro y agua a temperaturas de 50 y 120 °C.

Figura 12. Diagramas de Pourbaix a temperatura de a) 50 °C, b) 120 °C



Así pues, considerando que el pH de las soluciones a 90ppm de HCl antes de iniciar los experimentos fue de 2,7 y el pH final fue aproximadamente 4; en la Figura 12a se encuentra que los posibles productos de corrosión a una temperatura de 50 °C son cloruro de hierro (FeCl₂) y hematita (Fe₂O₃). Por su

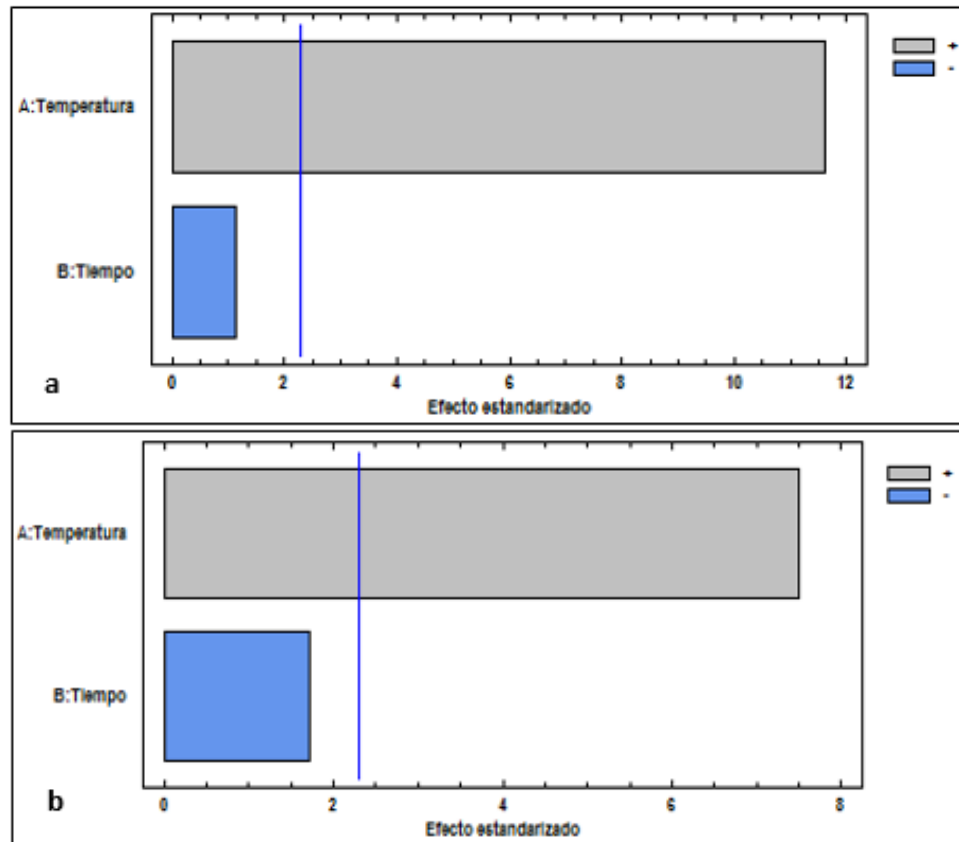
parte, la Figura 12b muestra que a 120 °C el cloruro de hierro (FeCl_2), la magnetita (Fe_3O_4) y la hematita (Fe_2O_3) son las posibles fases presentes en el sistema, como producto de la corrosión.

5.5 ANÁLISIS ESTADÍSTICO Y PLANTEAMIENTO DE MODELOS

Los resultados de la Tabla 6 fueron analizados usando el software estadístico Statgraphics Centurion XVII, empleando herramientas tales como el diagrama de Pareto, la gráfica de efectos principales y la tabla de análisis de varianza (ANOVA). Esto con el fin de determinar el efecto de la temperatura y el tiempo de inmersión de los aceros al carbono A106 y AISI-SAE 1020 en la velocidad de corrosión y obtener una correlación que permita evaluar la velocidad de corrosión en función del tiempo y la temperatura.

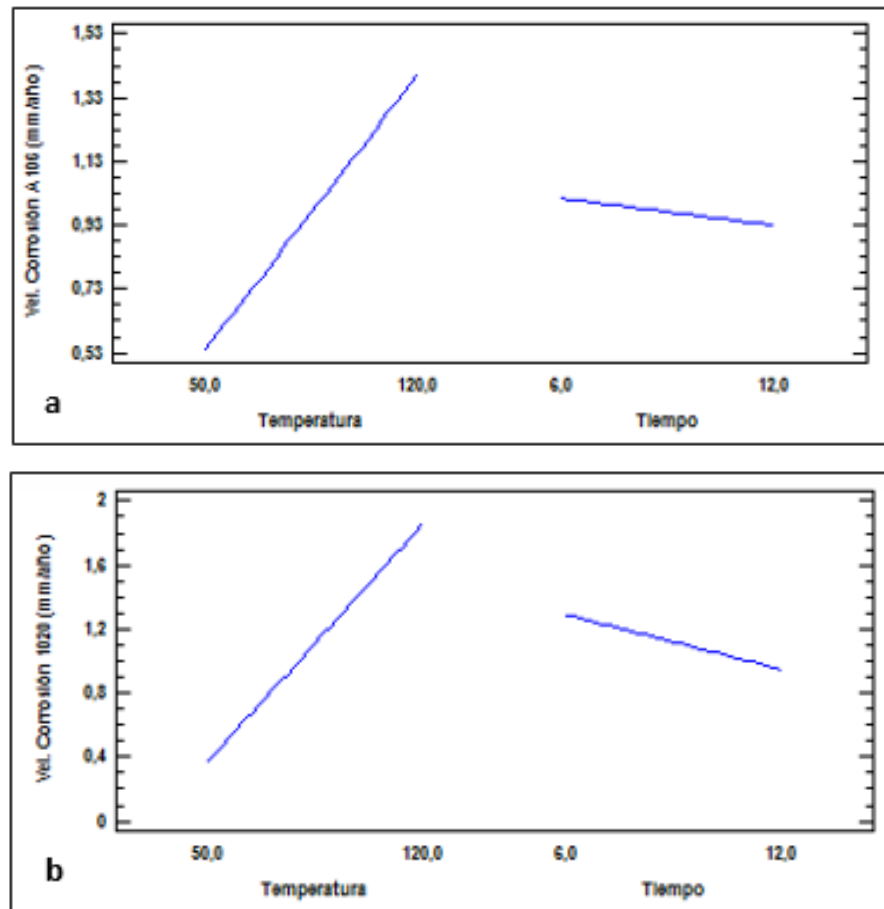
El diagrama de Pareto mostrado en la Figura 13, permite observar la significancia de cada uno de los efectos sobre la velocidad de corrosión. De esta manera, se obtiene que para ambos tipos de acero, la temperatura influye positivamente y el tiempo negativamente. Además, la temperatura es un efecto estadísticamente significativo, en un nivel de significancia del 5%. Por el contrario, el tiempo es un efecto que no es estadísticamente significativo para los experimentos analizados.

Figura 13. Diagrama de Pareto estandarizado para la velocidad de corrosión, con las variables temperatura y tiempo del a) Acero A106, b) Acero AISI-SAE 1020.



Por otra parte, la Figura 14 muestra el diagrama de efectos principales, mediante el cual se deduce que la velocidad de corrosión tiene un comportamiento lineal para ambos aceros con respecto a la temperatura. Además, se puede observar que al aumentar la temperatura también aumenta la variable respuesta. Por el contrario, se evidencia que un aumento en el tiempo de inmersión de las muestras, resulta en una disminución lineal de la tasa de corrosión. Por otra parte, en este diagrama el efecto de la temperatura arroja una línea de mayor pendiente que la graficada para el efecto del tiempo, lo cual indica que el efecto de la temperatura tiene mayor significancia estadística que el efecto del tiempo, comprobando así lo observado en el diagrama de Pareto.

Figura 14. Diagrama de efectos principales para la velocidad de corrosión, con las variables temperatura y tiempo del a) Acero A106, b) Acero AISI-SAE 1020



Además, se realizó el análisis de varianza (ANOVA) para los dos tipos de acero, el cual se resume en la Tabla 8. Para cualquier efecto, un valor P menor a 0,05 hace que dicho efecto sea estadísticamente significativo (46). Por lo tanto, para ambos materiales el efecto de la temperatura tiene un valor-P menor que 0,05, lo que indica que es significativamente diferente de cero con un nivel de confianza del 95,0%. En cambio, la variable tiempo presenta un valor-P mayor que 0,05 y por ende no tiene un efecto significativo sobre la velocidad de corrosión.

Tabla 8. ANOVA para la velocidad de corrosión con las variables temperatura y tiempo de a) Acero al carbono A106, b) Acero al carbono AISI-SAE 1020.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A: Temperatura	4,39784	1	4,39784	56,08	0,0001
B: Tiempo	0,228725	1	0,228725	2,92	0,1260
Error total	0,627314	8	0,0784143		
Total (corr.)	5,25388	10			

a

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A: Temperatura	1,49645	1	1,49645	134,89	0,0000
B: Tiempo	0,0142974	1	0,0142974	1,29	0,2891
Error total	0,0887526	8	0,0110941		
Total (corr.)	1,5995	10			

b

A su vez, este análisis calculó el R-Cuadrado y R-cuadrado ajustado; dos de los estadísticos más útiles para medir la calidad de un modelo de regresión múltiple. El estadístico R-cuadrado indica la variabilidad de los datos que pueden explicar el modelo. Sin embargo, el valor de este estadístico incrementa sin importar el grado de significancia que tengan los términos en la variable respuesta del modelo. Por eso, cuando hay varios factores, se prefiere el estadístico R cuadrado ajustado, ya que este disminuye su valor cuando los términos que se agregan no aportan en gran medida a la explicación de la respuesta (46). De esta manera, el R-cuadrado indica que el modelo ajustado de primer orden para el acero A106, explica el 94,4512% de la variabilidad de la velocidad de corrosión. Por su parte, el R-cuadrado ajustado; parámetro más adecuado para comparar los modelos, presenta un valor de 93,064%. Teniendo en cuenta que para fines de predicción, se recomienda un R-cuadrado ajustado de al menos 70% (46), se asume que el modelo propuesto en la ecuación 12 presenta un buen ajuste a los datos experimentales.

$$\text{Vel. Corrosión A106} = 0,0485133 + 0,0123571 * \text{Temperatura} - 0,0140917 * \text{Tiempo} \quad (12)$$

De igual modo, para el modelo de primer orden ajustado a los datos experimentales del acero AISI-SAE 1020, se obtuvo un valor de R-cuadrado de 88,06% y R-cuadrado ajustado de 85,075%. Lo anterior permite concluir que el modelo mostrado en la ecuación 13 es un buen predictor de la velocidad de corrosión de este tipo de acero.

$$\text{Vel. Corrosión 1020} = -0,173908 + 0,0211839 * \text{Temperatura} - 0,0563625 * \text{Tiempo} \quad (13)$$

Sin embargo, los resultados del análisis estadístico realizado mediante el diagrama de Pareto, el diagrama de efectos principales y la tabla ANOVA, coinciden en que el tiempo no es una variable estadísticamente significativa. Por lo tanto, esta variable puede ser simplificada del modelo, obteniéndose las ecuaciones 14 y 15, donde la velocidad de corrosión se presenta solo en función de la temperatura.

$$\text{Vel. Corrosión A106} = 0,0485133 + 0,0123571 * \text{Temperatura} \quad (14)$$

$$\text{Vel. Corrosión 1020} = -0,173908 + 0,0211839 * \text{Temperatura} \quad (15)$$

Teniendo en cuenta que la variable tiempo fue simplificada del modelo, se manejó un tiempo de exposición constante de 6 h y se agregó como variable adicional la concentración de HCl. Lo anterior, debido a que la concentración de HCl y la temperatura, se constituyen en los indicadores de riesgo más importantes, pues son variables medibles en puntos estratégicos del sistema de cima. De este modo, los operarios responsables de dichos equipos, evalúan los niveles de estas

variables y de acuerdo a eso, adicionan aminas neutralizantes, agua de lavado o inhibidores.

En la Tabla 9 se evidencia un promedio de las velocidades de corrosión de los aceros al carbono A106 y AISI-SAE 1020, sometidos a 50, 85 y 120 °C y concentraciones de HCl de 60, 90 y 120 ppm, los resultados restantes se encuentran en el Anexo B. De acuerdo a lo encontrado, se tiene que al aumentar la temperatura se produce un mayor deterioro del material, lo cual es puesto en evidencia por un incremento en la velocidad de corrosión.

Por otra parte, al incrementar la concentración de reactivo de 60 a 120 ppm a una temperatura de trabajo de 50 °C, la velocidad de corrosión aumenta de 0,4835 a 0,9133 mm/año para el acero A106 y de 0,4835 a 0,8058 mm/año para el acero AISI-SAE 1020. Este mismo patrón se repite a 120 °C para ambos materiales, donde la velocidad de corrosión para el acero A106 y AISI-SAE 1020 aumenta aproximadamente un 48% y un 46% respectivamente al incrementar la concentración. Con lo anterior se observa claramente que al duplicar la concentración de HCl, la velocidad de corrosión es aproximadamente el doble; mientras que en las pruebas realizadas variando el tiempo, al duplicar el tiempo de inmersión, la velocidad de corrosión solo cambia aproximadamente un 22%. Con lo cual se ratifica que la concentración tiene mayor influencia sobre la velocidad de corrosión que el tiempo.

Tabla 9. Velocidades de corrosión de los aceros al carbono A106 y AISI-SAE 1020 sometidos a t: 6 h; T: 50, 85 y 120 °C y [HCl]: 60, 90 y 120 ppm

Temperatura (°C)	Concentración (ppm)	Acero A106	Acero 1020
		Vc (mm/año)	Vc (mm/año)
50	60	0,4835	0,4835
	90	-	-
	120	0,9133	0,8058
85	60	-	-
	90	1,1460	1,0923
	120	-	-
120	60	1,3430	1,3072
	90	-	-
	120	2,5786	2,4712

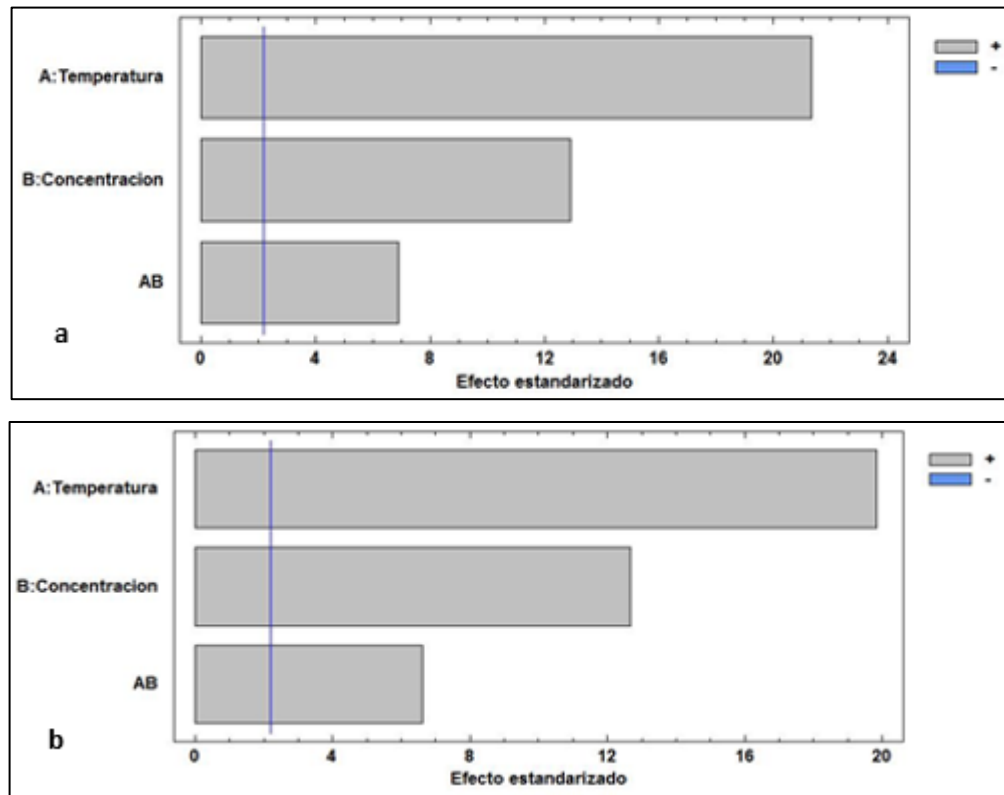
Ahora bien, comparando los resultados de ambos materiales, en la Tabla 9 se evidencia que al someter el acero A106 a 50 °C y concentraciones de HCl de 60 y 120 ppm, se obtienen velocidades de corrosión de 0,4835 y 0,9133 mm/año respectivamente. Mientras que para el acero AISI-SAE 1020 a las mismas condiciones, se obtienen velocidades de corrosión menores, con resultados de 0,4835 y 0,8058 mm/año respectivamente. Esto mismo se encuentra al comparar los resultados de las pruebas realizadas a 85 °C y 90 ppm, ya que para el acero A106 (Vc=1,1460 mm/año) se reporta una mayor velocidad de corrosión que para el acero AISI-SAE 1020 (Vc=1,0923 mm/año). Así mismo, al someter los aceros a una temperatura de trabajo de 120 °C, se observa que la velocidad de corrosión para el acero A106 a concentraciones de 60 y 120 ppm de HCl es de 1,3430 y 2,5786 mm/año respectivamente, siendo estas mayores que las calculadas para el acero AISI-SAE 1020, para el cual a 60 ppm la velocidad es de 1,3072 mm/año y a 120 ppm de 2,4712 mm/año. De esta manera, se puede deducir que en general, la

velocidad de corrosión del acero al carbono A106 es mayor que la del acero al carbono AISI-SAE 1020.

Cabe resaltar, que mediante estas pruebas gravimétricas llevadas a cabo variando temperatura y concentración, se evidenciaron resultados que superan el rango de velocidades de corrosión encontradas en las pruebas donde se varió temperatura y tiempo. Por ende, los resultados obtenidos que van desde 0,4835 hasta 2,5786 mm/año, hacen que el daño de los materiales también sea catalogado como corrosión severa.

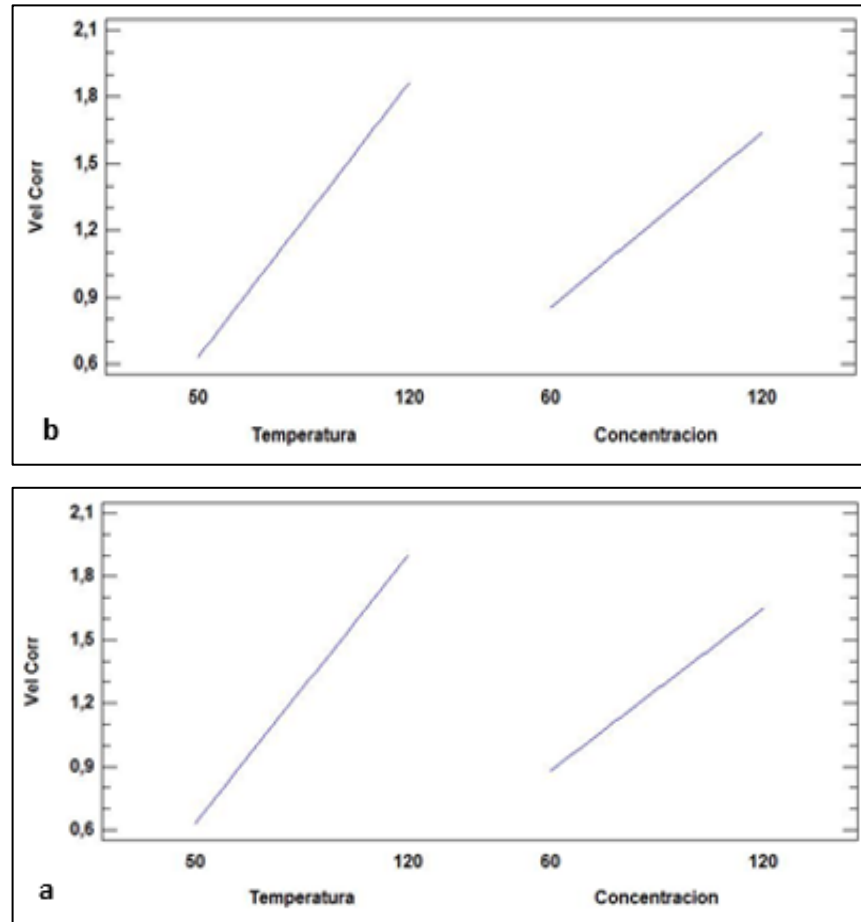
Para continuar con el análisis estadístico, los datos recolectados en la Tabla 9 fueron estudiados por medio del diagrama de Pareto mostrado en la Figura 15. A partir de este diagrama se observa que tanto la temperatura como la concentración y el efecto combinado de estas dos variables, son efectos estadísticamente significativos, en un nivel de significancia del 5%. Además, el diagrama muestra barras de color gris correspondientes a cada efecto, lo que indica que todas las variables tienen una influencia positiva sobre la variable respuesta, es decir, un aumento en cualquiera de los efectos se ve reflejado en incremento de la velocidad de corrosión.

Figura 15. Diagrama de Pareto estandarizado para la velocidad de corrosión, con las variables temperatura y concentración del a) Acero A106, b) Acero AISI-SAE 1020.



Por otra parte, la Figura 16 muestra el diagrama de efectos principales, del cual se deduce que la velocidad de corrosión tiene un comportamiento lineal ascendente para ambos aceros con respecto a la temperatura. Además, se evidencia que un aumento en la concentración del medio corrosivo, promueve un aumento lineal de la velocidad de corrosión. Teniendo en cuenta que el efecto que arroja una línea de mayor pendiente es el que tiene más influencia sobre la variable respuesta, estas gráficas confirman que la temperatura fue el efecto más influyente sobre la velocidad de corrosión seguida por la concentración de HCl, que tiene una menor pendiente.

Figura 16. Diagrama de efectos principales para la velocidad de corrosión, con las variables temperatura y concentración del a) Acero A106, b) Acero AISI-SAE 1020



Además, se realizó el análisis de varianza (ANOVA) para cada uno de los materiales y los resultados se presentan en la Tabla 10. Teniendo en cuenta que un valor P menor a 0,05 hace que dicho efecto sea significativo; para este caso se tiene que los tres efectos tienen un valor P menor que 0,05, por tanto, se considera que el efecto de la temperatura, la concentración y el efecto combinado de estas dos variables son estadísticamente significativos y por lo tanto son variables importantes en el modelo con un nivel de confianza del 95%.

Tabla 10. Análisis de varianza para la velocidad de corrosión con las variables temperatura y concentración del a) Acero A106, b) Acero AISI-SAE 1020.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A: Temperatura	4,84925	1	4,84925	455,15	0,00
B: Concentración	1,77862	1	1,77862	166,94	0,00
AB	0,508861	1	0,508861	47,76	0,00
Error total	0,117197	11	0,0106543		
a Total (corr.)	7,25393	14			

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A: Temperatura	4,57987	1	4,57987	394,28	0,00
B: Concentración	1,86236	1	1,86236	160,33	0,00
AB	0,508902	1	0,508902	43,81	0,00
Error total	0,127775	11	0,0116159		
b Total (corr.)	7,07891	14			

Este análisis, también calculó el estadístico R-cuadrado, el cual indica que el modelo ajustado de primer orden para el acero A106, explica el 98,3844% de la variabilidad de la velocidad de corrosión. Así mismo, se tiene que el estadístico R cuadrado ajustado es de 97,9437%. Concluyendo así que el modelo mostrado en la ecuación 16 es un buen predictor de la velocidad de corrosión de este tipo de acero.

$$\text{Vel. Corrosión A106} = 0,0693264 + 0,000511905 \cdot T - 0,00383706 \cdot C + 0,000196119 \cdot T \cdot C \quad (16)$$

Error estándar del est. = 0,10322

Error absoluto medio = 0,0771251

De igual modo, para el modelo de regresión múltiple de primer orden, ajustado a los datos experimentales para el acero ASI-SAE 1020, se obtuvo un R-cuadrado de 98,195% y un R cuadrado ajustado de 97,7027%. Con base en lo anterior, se puede inferir que el modelo mostrado en la ecuación 17 para este acero, logra un ajuste adecuado a los datos experimentales de velocidad de corrosión.

$$\text{Vel. Corrosión 1020} = 0,0680905 - 4,7619\text{E-}7 \cdot T - 0,00353913 \cdot C + 0,000196127 \cdot T \cdot C \quad (17)$$

Error estándar del est. = 0,107777

Error absoluto medio = 0,059333

5.6 ANÁLISIS SUPERFICIAL DE LAS MUESTRAS DE ACERO A106 Y AISI-SAE 1020

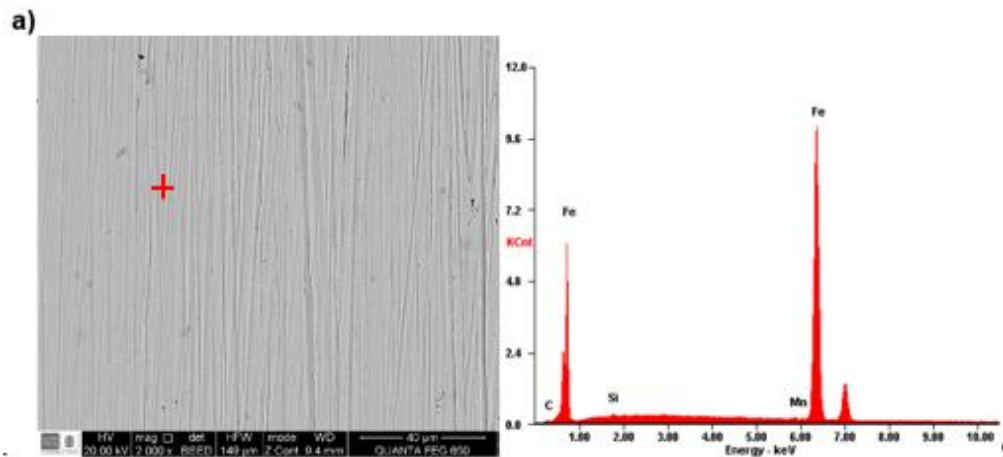
5.6.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM). Por medio de ésta técnica se evaluaron los cambios en la morfología de los materiales y se analizaron los elementos encontrados en puntos de la superficie atacada por el medio corrosivo. De acuerdo a los resultados conseguidos por la técnica gravimétrica y el análisis estadístico, donde la temperatura es la variable que más influye en la velocidad de corrosión, se compararon las superficies de los cupones a temperaturas altas y bajas como se tiene en las Figuras 17, 18, 19, 20.

En la Figura 17 se observa el cambio detectado en la superficie de un acero A106 sometido a 90 ppm de HCl. En la imagen 17a se muestra el estado del acero antes de ser sometido a las pruebas de corrosión. Por otra parte, en la Figura 17b se evidencia el efecto de la temperatura a 50 °C, obteniéndose como resultado orificios sobre la superficie del material. Además, mediante el análisis EDS se detecta oxígeno, lo cual sugiere la presencia de posibles óxidos de hierro. Así mismo, se analizó la superficie del acero A106 sometida a 120 °C como lo muestra la Figura 17c. Esta imagen SEM, muestra un mayor deterioro sobre el material; las zonas oscuras corresponden al área desgastada, mientras que las zonas claras muestran partes del material que todavía no han sido afectadas. También, se observan pequeños orificios en la parte inferior y uno de mayor tamaño en la parte superior. Cabe resaltar que los orificios presentados en este material se deben al cromo y al níquel característicos de su composición y también a posibles burbujas formadas sobre la superficie del material, que al estallar causan este tipo de daño.

Por su parte, el análisis EDS realizado en la Figura 17c, reporta oxígeno y cloro, lo cual evidencia la posible presencia de óxidos de hierro y cloruros de hierro sobre la superficie del material.

Del mismo modo, se realizó un análisis SEM a las muestras de acero AISI-SAE 1020 sometidas a 90 ppm de HCl, cuyos resultados se presentan en la Figura 18. El estado inicial del acero al carbono AISI-SAE 1020 se evidencia en la Figura 18a, mientras que en las Figuras 18b y 18c se observa el aumento del deterioro en el material al incrementar la temperatura de exposición al medio corrosivo. Además, se exhibe una remoción regular en la superficie de los cupones de acero 1020, lo cual indica que se presenta corrosión generalizada. Por otra parte, en los análisis realizados mediante EDS para este tipo de acero, también se evidencian señales que indican oxígeno y cloro.

Figura 17. Morfología SEM y análisis EDS del acero A106 a) Estado inicial, b) T: 50 °C; t: 6 h; [HCl]: 90 ppm, c) T: 120 °C; t: 6 h; [HCl]: 90 ppm.



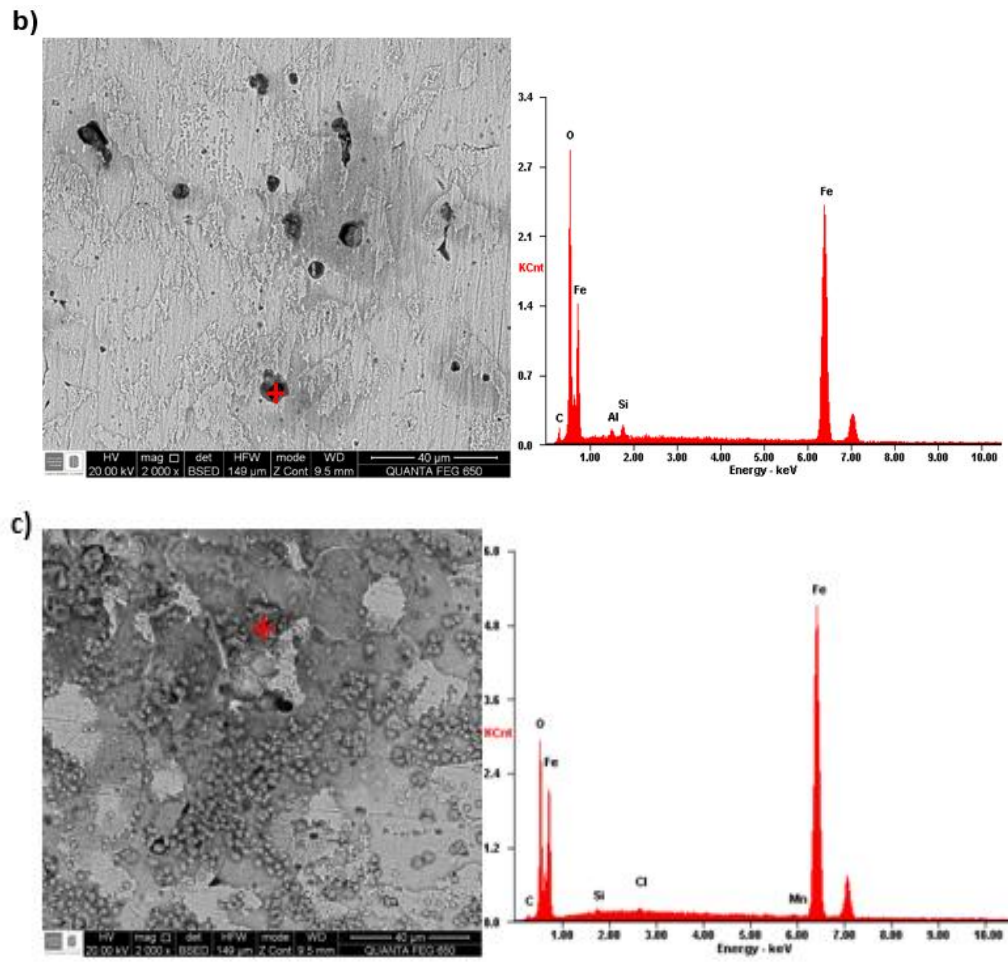
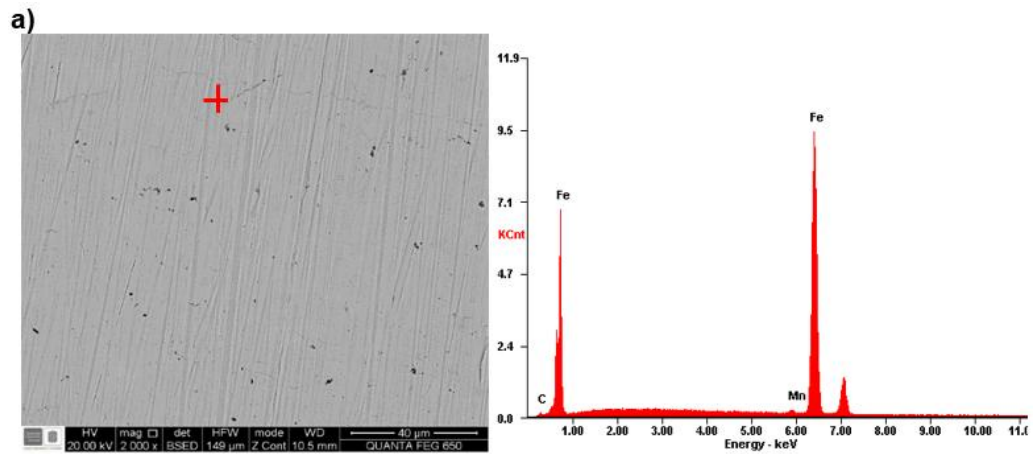
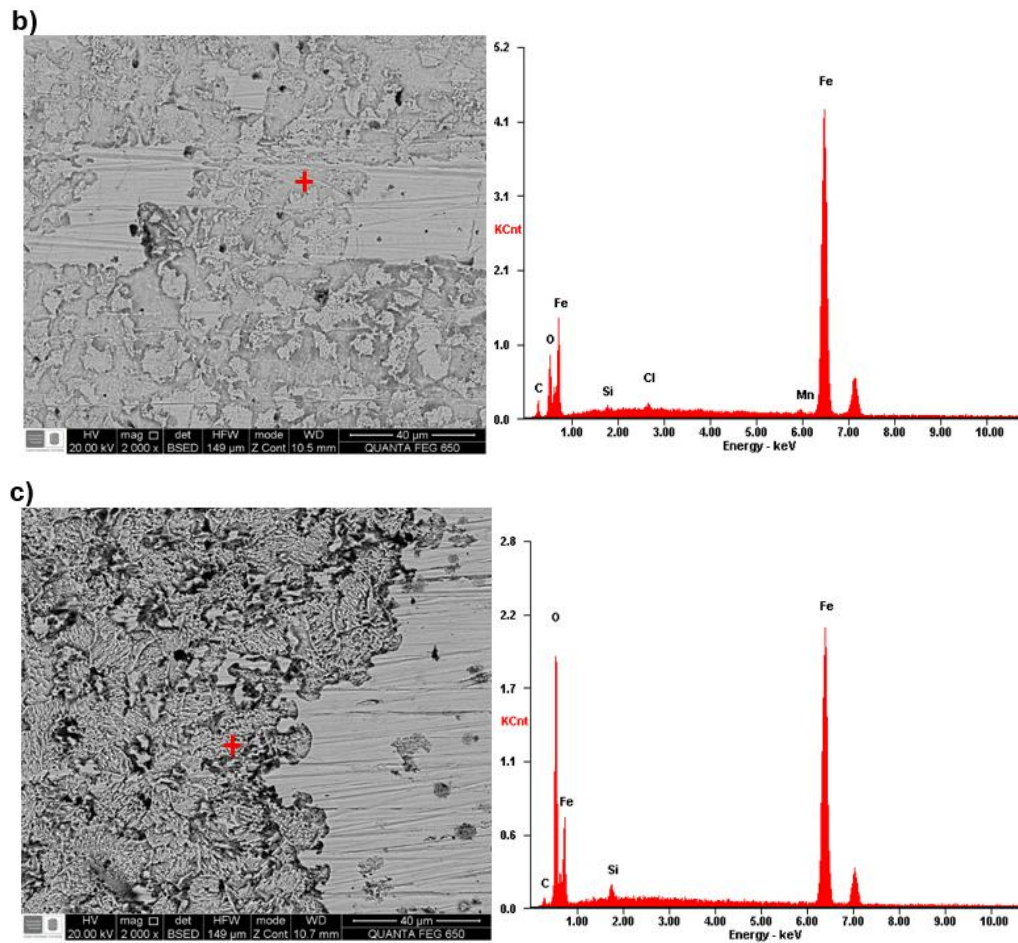


Figura 18. Morfología SEM y análisis EDS del acero AISI-SAE 1020 a) Estado inicial, b) T: 50 °C; t: 6 h; [HCl]: 90 ppm, c) T: 120 °C; t: 6 h; [HCl]: 90 ppm.



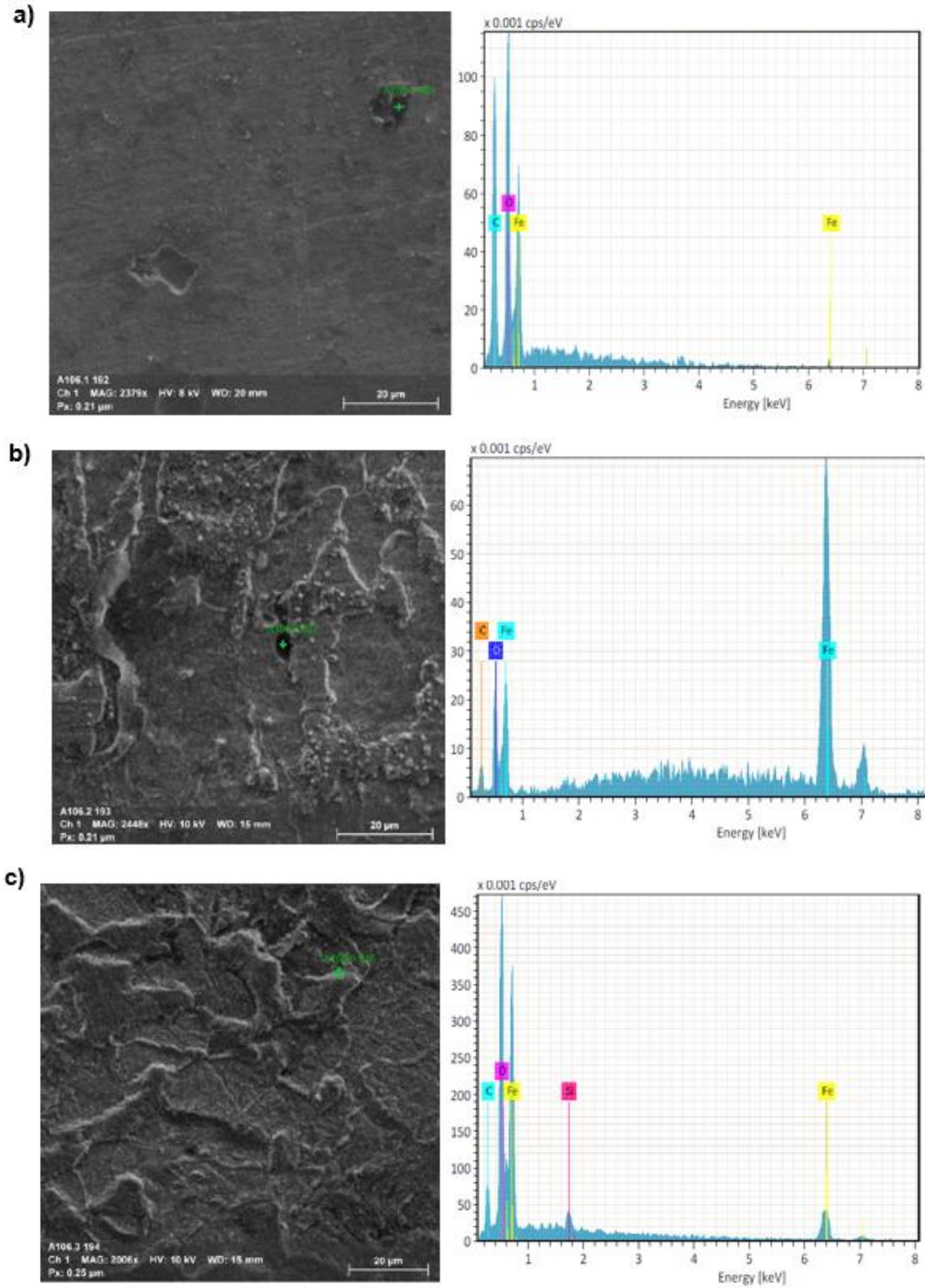


Por otra parte, la Figura 19 muestra la estructura superficial del acero A106 después de ser atacado en las pruebas gravimétricas. De esta figura, se infiere que al aumentar la temperatura del medio de 50 °C (Figura 16a) a 120 °C (Figura 16b) la velocidad de corrosión incrementa, lo cual se evidencia porque en la superficie del material de la Figura 19b se observa más desgaste y la capa original del acero se encuentra levantada. Así mismo, al mantener la temperatura constante en 120 °C e incrementar la concentración de 60 ppm (Figura 19b) a 120 ppm (Figura 19c), el remanente de material que no había sido atacado desaparece y la superficie se torna más rugosa debido al deterioro generado.

También, cabe resaltar que en las imágenes del acero A106 presentadas en la Figura 19, se muestran pequeños orificios aleatorios sobre la superficie del material al igual que en la Figura 17, por lo tanto, se realizó un análisis en el microscopio confocal HIROX de la escuela de Ingeniería Metalúrgica (Anexo A), con el cual se encontró que la profundidad de los orificios medía 3,65 μm . Estos resultados fueron comparados con los obtenidos por Peña en el 2007 y Calderon en el 2015, encontrándose que debido a que los orificios no superan los 5 μm , no son lo suficientemente profundos para ser catalogados como picado (51,52). Además, los resultados encontrados mediante el microscopio HIROX, concuerdan con los estudios realizados por algunos autores como Cortez y Guerrero, quienes en el 2005 trabajaron con este mismo tipo de acero y determinaron que en un principio se presenta corrosión uniforme sobre todo el material seguida de un ataque localizado. Por tal razón, es que pequeños orificios tratan de aparecer en la superficie, sin embargo, este tipo de daño localizado, no es catalogado como picado debido a su baja profundidad.

Sumado a esto, mediante los análisis de EDS, se encontró alto contenido de oxígeno, indicando la posible presencia de óxidos de hierro acumulados en dicha zona.

Figura 19. Análisis SEM y EDS del acero A106 a) T: 50°C; [HCl]: 60 ppm; t: 6 h, b) T: 120°C; [HCl]: 60 ppm; t: 6h, c) T: 120°C; [HCl]: 120 ppm; t: 6h.

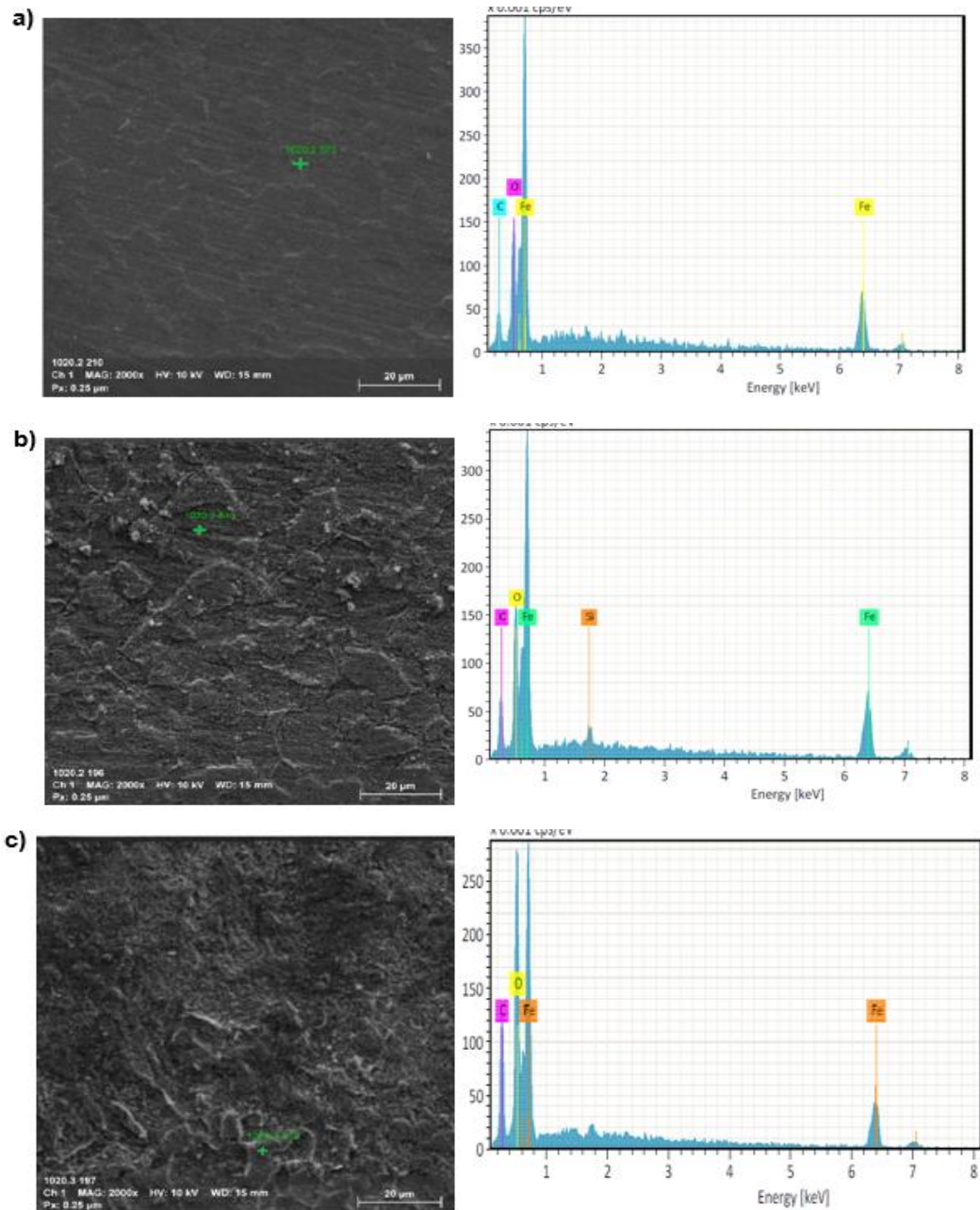


También, se evaluó la microestructura del acero AISI-SAE 1020 al ser atacado por un medio corrosivo de 60 ppm de HCl, durante 6 h a temperaturas de 50 y 120 °C, como se muestra en las Figuras 20a y 20b respectivamente. En la Figura 20a se evidencia un deterioro leve del material, sin embargo, el aumento de la temperatura a 120 °C, hace que el desgaste sea más profundo y agresivo como se observa en la Figura 20b. Finalmente, en la Figura 20c se evidencia la condición experimental más agresiva, ya que el acero se expone a 120 °C y 120 ppm de HCl. En esta última imagen, se da un aumento notorio en el desgaste del acero, evidenciado por la alta rugosidad que se presenta sobre el área mostrada. Así pues, teniendo en cuenta que los cupones gravimétricos del acero AISI-SAE 1020 presentan un desgaste regular y uniforme, el tipo de corrosión es llamada corrosión generalizada. Por su parte, Tang en el 2011 realizó pruebas con este mismo tipo de acero y encontró que con la adición de HCl, la cementita presente en la matriz de perlita no se degrada fácilmente, por lo tanto, los iones de cloruro atacan la matriz ferrítica presentándose una corrosión uniforme en la superficie del acero. Por otra parte, en el análisis EDS realizado a las muestras de acero AISI-SAE 1020, se encontraron señales de mediana intensidad de oxígeno, lo cual indica la presencia de trazas de posibles óxidos de hierro.

Ahora bien, se realizó para el acero AISI-SAE 1020 una comparación entre la Figura 18c, donde la concentración y la temperatura de exposición fueron 90 ppm y 120 °C respectivamente y la Figura 20b, en la cual la concentración disminuye a 60 ppm. Analizándose que la concentración es una variable que afecta drásticamente el material, pues con tan solo 20 ppm de diferencia, en la Figura 18c el ataque es mucho más agresivo. Así mismo, al observar la Figura 20b ([HCl]: 60 ppm), la 18c ([HCl]: 90 ppm) y la 20c ([HCl]: 120 ppm); todas evaluadas a 120 °C y 6 h, se evidencia un deterioro progresivo del material, empezando en su fase de menor desgaste con la Figura 20b, seguida de la 18c y finalmente la 20c. En este orden de ideas, se deduce que una mayor concentración de ácido,

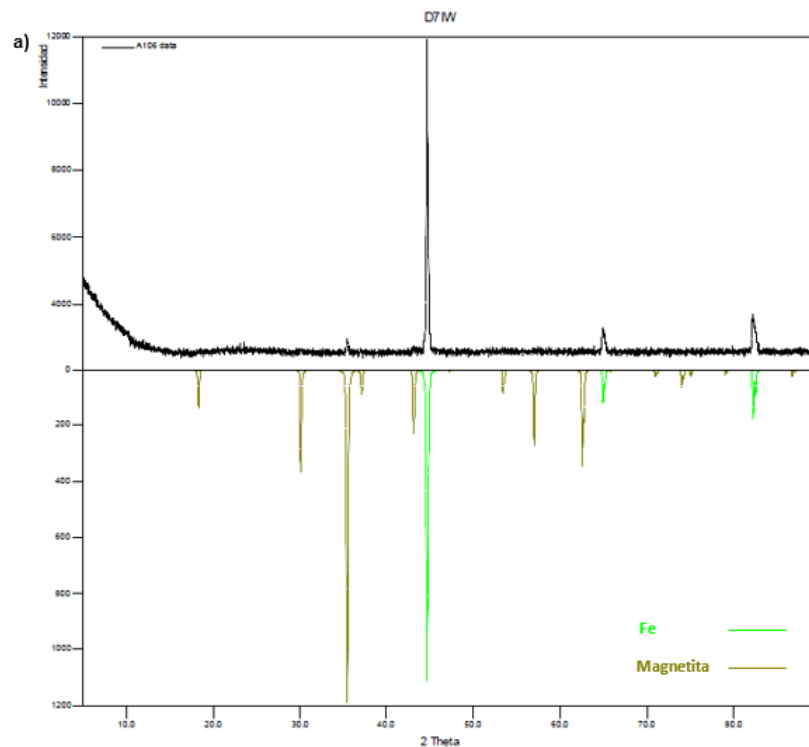
incrementa los iones de cloruro disponibles en la solución, los cuales atacan la región aniónica y esto se refleja en un mayor deterioro del material.

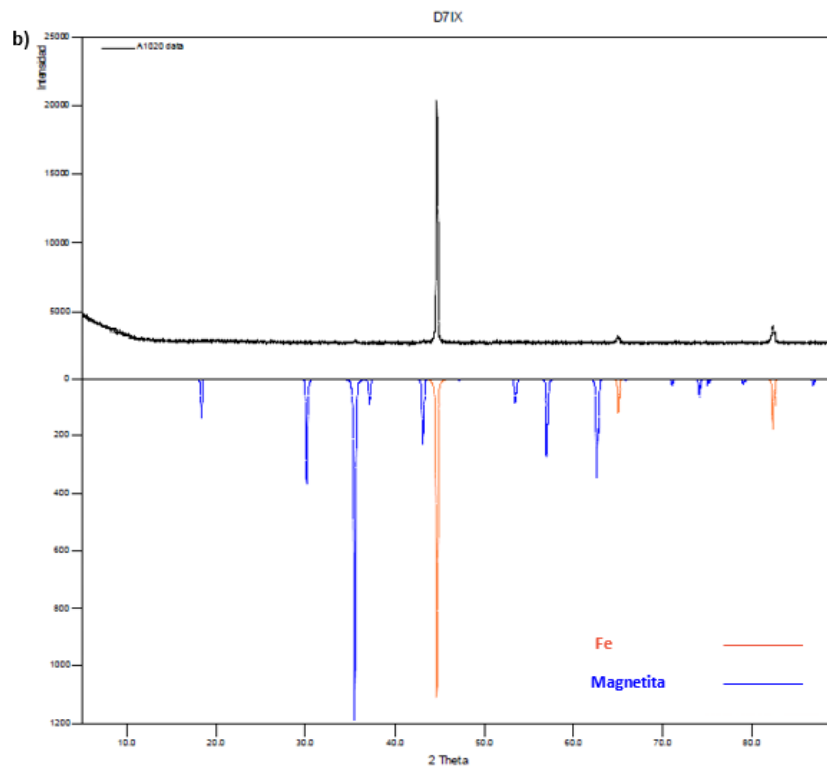
Figura 20. Análisis SEM y EDS del acero AISI-SAE1020 a) T: 50°C; [HCl]: 60 ppm; t: 6 h, b) T: 120°C; [HCl]: 60 ppm; t: 6 h, c) T: 120°C; [HCl]: 120 ppm; t: 6 h.



5.6.2 Difracción de Rayos X (DRX). Los resultados del análisis de Difracción de Rayos X presentados en la Figura 21, muestran que la capa oscura depositada sobre la superficie de los materiales después de ser expuestos al medio corrosivo, corresponde a la formación de magnetita (Fe_3O_4). Dicho compuesto, es la combinación de óxidos de hierro estables, lo cual hace que se adhiera fuertemente al material. Éste resultado, concuerda con lo obtenido en la simulación por HSC y ratifica las señales de oxígeno mostradas para ambos materiales en los análisis de EDS. Por otra parte, los resultados obtenidos concuerdan con los estudios realizados por Pan, Gesmundo y Niu en el año 2007, los cuales evaluaron el comportamiento de tres aleaciones en un ambiente con HCl y H_2S , encontrando productos de corrosión como FeCl_2 y magnetita (53).

Figura 21. Espectro DRX a T: 120 °C; [HCl]:90 ppm; t: 6 h para a) acero AISI-SAE 1020 b) acero ASTM A106

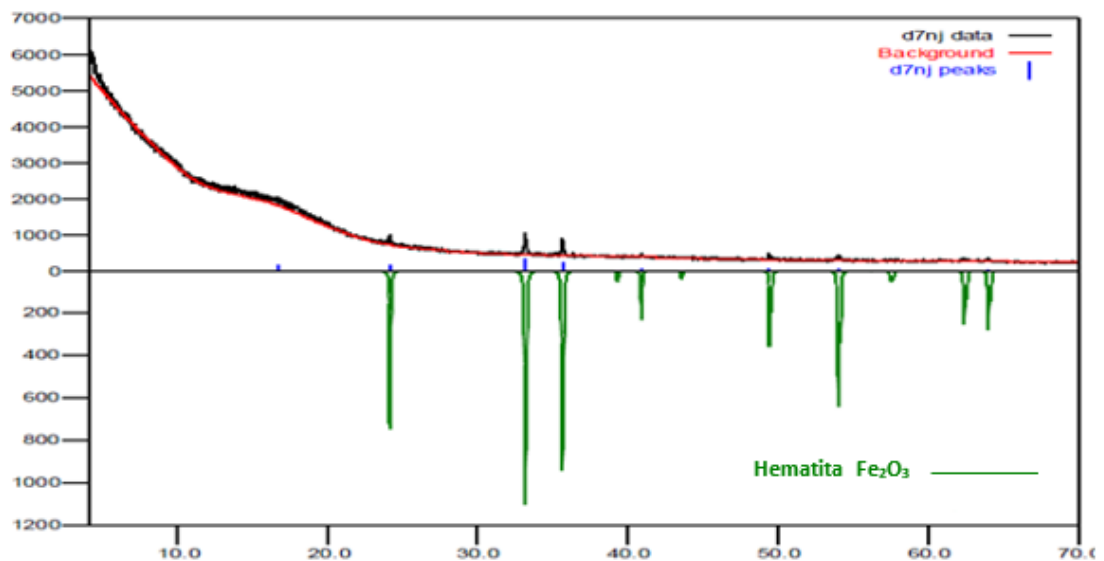




Adicionalmente, se realizó un análisis por Difracción de Rayos X al producto depositado sobre la superficie del reactor. Esto debido a que al finalizar las pruebas de corrosión a temperaturas de 120 °C, tanto el medio acuoso como las paredes del reactor, tomaban un color pardo como se aprecia en la Figura 11 de la inspección visual. Así pues, mediante el difractograma mostrado en la Figura 22, se encontró que la fase depositada corresponde a la formación de hematita, que es un producto que se torna de color rojo pardo y es común en los fenómenos de corrosión del acero a alta temperatura. Éste óxido de hierro, evidenciado en la Figura 11 y 22 es menos estable que la magnetita, por eso se desprende fácilmente de la superficie del acero y se deposita en el fondo del reactor (34). La hematita se adhiere con gran facilidad a las paredes del recipiente debido al enfriamiento al salir del horno y a que el material que la contiene posee en su microestructura espacios propicios para la adhesión del mismo (54).

Del mismo modo Boumhara y sus colaboradores en el 2015, evaluaron la corrosión de un acero al carbono sometido a un medio de 1M de HCl y encontraron hematita como producto de corrosión (43).

Figura 22. Espectro DRX para los productos depositados sobre la pared de los reactores.



5.7 ANÁLISIS DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

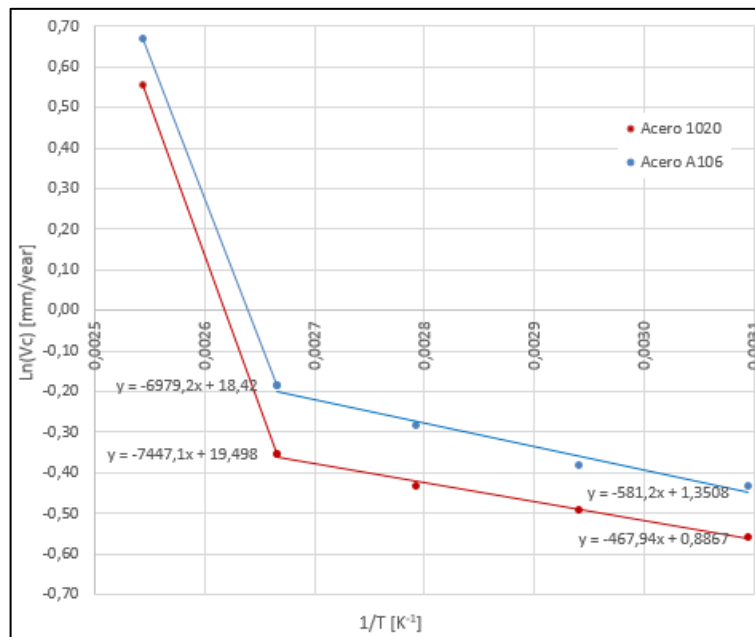
La energía de activación de los sistemas fue evaluada de acuerdo a la ecuación de Arrhenius linealizada mencionada en la sección 3.7 correspondiente al marco teórico. Por esa razón, fue necesario completar los experimentos gravimétricos, para obtener datos de velocidad de corrosión en condiciones de inmersión a 120, 102, 85, 67 y 50 °C, durante un tiempo de 6 h, en un medio de 90 ppm de HCl. En este orden de ideas, la Tabla 11 muestra los resultados gravimétricos usados en la construcción de la curva de Arrhenius para los aceros al carbono A106 y AISI-SAE 1020.

Tabla 11. Resultados gravimétricos [HCl]:90ppm; t:6h.

Acero A106		Acero AISI-SAE 1020	
Temperatura (K)	Vc (mm/año)	Temperatura (K)	Vc (mm/año)
323	0,6504	323	0,5723
340	0,6832	340	0,6129
358	0,7544	358	0,6504
375	0,8325	375	0,7024
393	1,9512	393	1,7430

De esta manera, al graficar $\ln(Vc)$ contra $1/T$ como lo muestra la Figura 23, las rectas resultantes, tienen como pendiente $-E/R$, donde E es la energía de activación y R la constante de los gases ideales.

Figura 23. Grafica de Arrhenius para la corrosión por HCl de los aceros A106 y AISI-SAE 1020



Para este caso, la Figura 23 muestra dos curvas, una azul y otra roja. Dichas curvas corresponden a la gráfica de Arrhenius para el acero A106 y el AISI-SAE 1020 respectivamente. Cada una de ellas se subdivide en dos líneas debido al cambio de pendiente, lo que representa que en un punto del proceso el mecanismo de corrosión controlante cambia.

De acuerdo con lo anterior, tanto la curva azul correspondiente al acero A106 como la curva roja propia del acero 1020, presentan una primera línea de mayor inclinación, evaluada en el rango de temperatura de 393 a 375 K. Teniendo en cuenta la gráfica de Arrhenius para cada material, la pendiente de la línea azul es -6979,2 por tanto, la energía de activación es 13,8683 Kcal/mol. Por su parte, la línea roja presenta una pendiente de -7447,1, de la cual resulta una energía de activación de 14,7981 Kcal/mol. Las líneas correspondientes a ambos tipos de aceros, tienen energías de activación que superan las 10 Kcal/mol, lo cual indica que el mecanismo de corrosión controlante para este rango de temperatura es la reacción química. Lo anterior ocurre, debido a que reacciones con energía de activación grande son muy sensibles a la temperatura (35), haciendo que conforme aumenta la temperatura, la energía cinética de los iones aumenta y estos se desplazan hacia los sitios activos del material, haciendo que la transferencia de masa sea rápida y que la etapa lenta sea la reacción química.

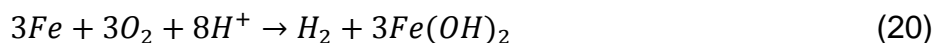
En la gráfica de Arrhenius también se observa una segunda línea de menor inclinación tanto para la curva azul como para la roja, trazada en un rango de temperaturas de 375 a 323 K. De esta manera, según la ecuación de la recta hallada para cada línea, la pendiente para la recta azul es -581,2, cuya energía de activación es 1,1549 Kcal/mol. Por otra parte, la pendiente de la recta roja es 467,94 y su energía de activación es de $0,9298 \approx 1$ Kcal/mol. De este modo, se tiene que las energías de activación de ambos aceros se encuentran entre 1 y 5 Kcal/mol, indicando que el mecanismo de corrosión controlante a temperaturas

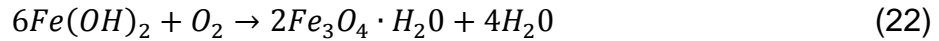
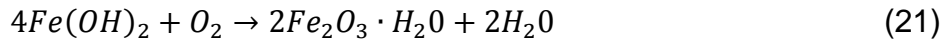
entre 375 y 323 K es la transferencia de masa. En otras palabras, la etapa más lenta es la llegada de los iones de cloruro a la superficie del material.

5.8 MECANISMO DE CORROSIÓN

Mediante los análisis realizados a través de la inspección visual, la simulación por HSC, SEM, DRX, lo obtenido mediante el cálculo de la energía de activación por Arrhenius y algunos datos de otros autores, se observaron comportamientos que permiten proponer un posible mecanismo de corrosión para los aceros A106 y AISI-SAE 1020 en condiciones que simulan un ambiente de cima de una torre de destilación.

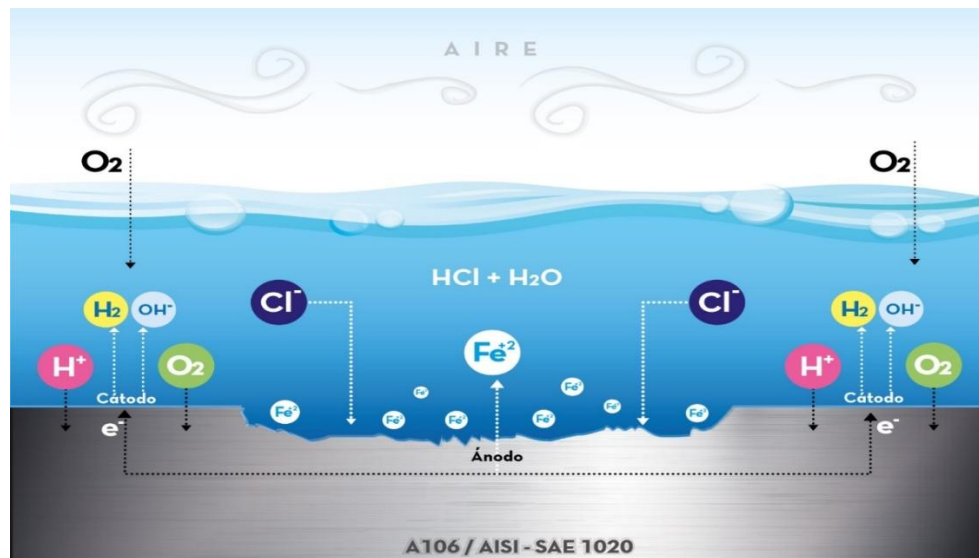
Inicialmente el crudo que es cargado al proceso de refinación, presenta una serie de contaminantes que causan serios problemas a lo largo del proceso. Uno de estos contaminantes, son las sales inorgánicas como el $MgCl_2$, $CaCl_2$ y el $NaCl$, las cuales no son removidas en su totalidad en la etapa de desalado. Estas ingresan a los hornos de precalentamiento, donde a temperaturas de aproximadamente 400 °C hidrolizan formando HCl en estado gaseoso. Luego, este ácido ingresa a la torre atmosférica y posteriormente pasa por un sistema de intercambiadores de calor, donde condensa a temperaturas inferiores a 120 °C, alcanzando concentraciones entre 60 y 120 ppm. En otras palabras, los equipos de cima quedan expuestos a un medio corrosivo de HCl en solución acuosa y por tanto los materiales de los cuales están hechos, como es el caso de los aceros A106 y AISI-SAE 1020, presentan las reacciones que se muestran a continuación, como parte de su mecanismo de corrosión (28,48).





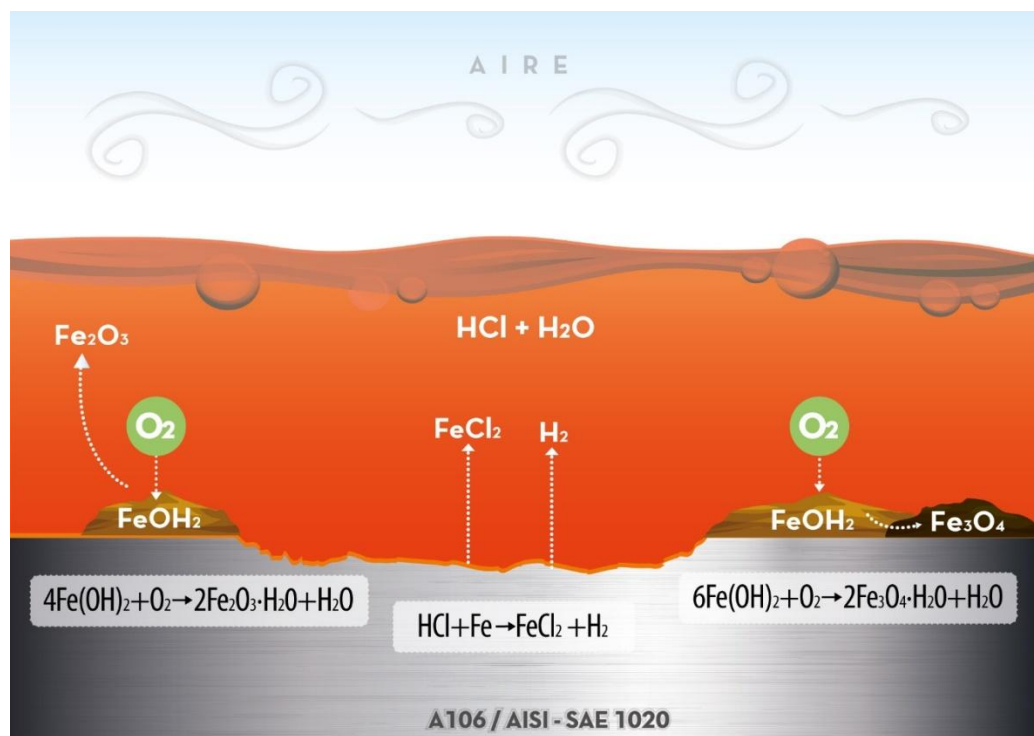
Como se observa en la Figura 24 y de acuerdo a la ecuación 18, el hierro funciona como ánodo y debido a esto, tiende a diluirse en la solución electrolítica. Mientras tanto, los electrones procedentes de esta reacción, migran hacia otras zonas del material donde el comportamiento es catódico y reaccionan con el oxígeno y el hidrogeno en un proceso de reducción como lo muestra la ecuación 19. A su vez, los iones de cloruro procedentes de la solución electrolítica, se desplazan hacia el ánodo con el fin de neutralizar la carga y reaccionan con los iones de hierro que se han desprendido del material. Dicho desplazamiento es más lento cuando la temperatura del proceso oscila entre 323 y 375 K, ya que la energía de activación es baja y por lo tanto el mecanismo controlante de la corrosión es el transporte de masa. Sin embargo, cuando la temperatura de operación se eleva en un rango de 375 a 393 K, la llegada de los iones al ánodo es rápida pero el mecanismo limitante es la reacción química.

Figura 24. Mecanismo de corrosión: Reacciones anódica y catódica.



Posteriormente en la Figura 25, se evidencian los productos de corrosión de las reacciones anódica y catódica. De esta manera, se tiene como resultado $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (ecuación 20), siendo este un producto bastante inestable. En consecuencia, el $\text{Fe}(\text{OH})_2$ reacciona con el oxígeno del aire o del agua (48), formando algunos tipos de óxidos como Fe_2O_3 conocido como hematita (ecuación 21); producto de coloración rojiza que durante la inspección visual se encontró depositado en la superficie del reactor y fue corroborado mediante los análisis en DRX. Así mismo, otro de los productos de la reacción del hidróxido es el Fe_3O_4 denominado magnetita (ecuación 22), producto de coloración oscura depositado sobre el material y hallado mediante DRX.

Figura 25. Mecanismo de corrosión: Productos de corrosión.



A su vez, de la reacción entre los iones de cloruro provenientes del HCl y los de hierro desprendidos del material, se obtiene FeCl_2 , que se solubiliza en el medio

acuoso como se evidencia en la Figura 25. Así pues, la forma en que se solubiliza el material, da paso a una nueva morfología. Para el acero A106 se observan secciones del material que presentan corrosión uniforme y zonas donde se aprecian pequeños orificios, causados por la presencia del cromo y el níquel, característicos de su composición. Sin embargo, la profundidad de los orificios es tan pequeña ($3,65 \mu\text{m}$) y el ancho tan grande ($247,735 \mu\text{m}$), que no se puede formar una cavidad lo suficientemente aislada de los reactivos catódicos, con un punto anódico fuerte, donde la concentración de cationes metálicos aumente, haciendo que las especies aniónicas como el cloruro migren a la perforación, reaccionando y proporcionando más profundidad al orificio. Por consiguiente, el tipo de corrosión que prevalece sobre el material es uniforme. Así mismo, para el acero AISI-SAE 1020 el daño ocurrido según las imágenes de SEM, se cataloga como corrosión uniforme.

Así pues, en la Figura 26 se evidencia una sección del sistema de cima donde lo encontrado experimentalmente coincide con la imagen real del daño, ya que se observa un desgaste predominantemente uniforme sobre la superficie del material. Para este caso, los análisis realizados por los autores muestran que dentro de los productos hallados se presenta aproximadamente un 72% de magnetita y un 4% de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Además, en la imagen se evidencia un color rojizo propio de la hematita producida durante el proceso de corrosión. También, cabe resaltar que las piezas correspondientes a secciones del sistema de cima, presentaron velocidades de corrosión entre $0,27 \text{ mm/año}$ ($10,7 \text{ mpy}$) y 1 mm/año (40 mpy); valores que se encuentran en el mismo orden de magnitud que los resultados encontrados durante el desarrollo experimental de este proyecto. De acuerdo a lo anterior, el mecanismo de corrosión propuesto se asemeja a lo ocurrido en el sistema de cima bajo condiciones reales.

Figura 26. Sección del sistema de cima.



Fuente: Damage Mechanisms and Corrosion Control in a Crude Unit Overhead Line (16).

6. CONCLUSIONES

Teniendo en cuenta los resultados gravimétricos y el análisis en Statgraphics, se encontró que para los aceros al carbono A106 y AISI SAE 1020, sometidos a un ambiente que simula las condiciones de cima de una torre de destilación; la temperatura es el efecto estadísticamente más significativo y un incremento en dicho efecto, constituye un factor que afecta drásticamente la integridad de los materiales evaluados y por ende de los equipos de cima, generando un deterioro en la superficie de estos y altas tasas de corrosión que varían entre 0,4423 y 2,5786 mm/año, por lo cual el daño de los materias es catalogado como corrosión severa.

Como resultado del análisis estadístico se obtuvo que un incremento en el tiempo de exposición al medio corrosivo, disminuye la velocidad de corrosión debido a que la capa de óxido sobre el material se estabilizaba. Sin embargo, de acuerdo a los resultados gravimétricos y al análisis estadístico, esta no es una variable estadísticamente significativa dentro de los rangos trabajados para cada variable. Por lo tanto, se incluyó la concentración como variable adicional, la cual mostro ser el segundo efecto más significativo sobre la velocidad de corrosión de los aceros A106 y AISI-SAE 1020, característicos de los equipos del sistema de cima.

De acuerdo al análisis estadístico realizado, se tiene que los modelos empíricos propuestos para predecir la tendencia de la velocidad de corrosión, en el rango de temperaturas y concentraciones que simulan las condiciones de un sistema de cima son:

$$\text{Vel. Corrosión A106} = 0,0693264 + 0,000511905*T - 0,00383706*C + 0,000196119*T*C$$

$$\text{Vel. Corrosión 1020} = 0,0680905 - 4,7619\text{E-}7 \cdot T - 0,00353913 \cdot C + 0,000196127 \cdot T \cdot C$$

Estos modelos de primer orden explican la variabilidad de la velocidad de corrosión en un 97,9437% para el acero A106 y en un 97,7027% para el acero AISI-SAE 1020. Lo anterior indica que los modelos propuestos tienen un buen ajuste a los datos experimentales y por ende pueden ser una buena herramienta de trabajo en campo, pues con los valores de temperatura y concentración de HCl medidos, se puede predecir la velocidad de corrosión y de acuerdo a esto hacer una mejor dosificación de aminas neutralizantes, inhibidores y agua de lavado.

Los análisis morfológicos realizados por SEM para los dos tipos de acero, permiten concluir que el acero AISI-SAE 1020 presenta corrosión generalizada, mientras que el acero al carbono A106 tiene secciones con este mismo tipo de corrosión y zonas con un ataque localizado. Sin embargo, las perforaciones encontradas no alcanzan la profundidad suficiente para ser catalogadas como picado. Por su parte, los resultados del análisis EDS para los cupones sometidos a las pruebas de corrosión, muestran señales que indican la presencia de oxígeno, obteniéndose mediante el análisis DRX, que dichas señales corresponden a óxidos de hierro tales como magnetita y hematita.

Mediante el análisis de la energía de activación con la ecuación de Arrhenius, se encontró que tanto el acero A106 como el AISI-SAE 1020 sometidos a un ambiente con HCl que simula las condiciones de cima, presentan una reacción con dos mecanismos controlantes. A temperaturas entre 323 y 375 K el mecanismo de corrosión controlante es el transporte de masa, ya que la energía de activación es baja. Sin embargo, a temperaturas entre 375 y 393 K, el mecanismo de corrosión controlante es la reacción química, debido a que la energía de activación es alta.

7. RECOMENDACIONES

Evaluar el efecto conjugado del HCl y el H₂S en la velocidad de corrosión bajo condiciones de cima y mediante técnicas electroquímicas. Teniendo en cuenta que el H₂S también es uno de los principales agentes corrosivos en la parte alta de las torres de destilación.

Realizar la validación de los modelos propuestos en esta investigación, usando datos bibliográficos o llevando a cabo pruebas directamente en refinería.

REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

1. 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. UIS; 2014.
2. UPME. Plan Energético Nacional Colombia: Ideario Energético 2050 [Internet]. 2015. Available from:
http://www.upme.gov.co/Docs/PEN/PEN_IdearioEnergetico2050.pdf
3. INNOVA. Corrosión: primer consumidor de acero en el mundo. Entrevista a Arroyave C. E. [Internet]. 2011 [cited 2016 Jan 26]. Available from:
<http://www.ecopetrol.com.co/especiales/RevistaInnova7ed/entrevista.htm>
4. Castellanos DE. Evaluación del impacto integrado de la dieta de crudo y las variables de operación en el punto de rocío y punto de sal, en el circuito de cima de una unidad de destilación atmosférica usando metamodelos. 2012.
5. Tang J, Shao Y, Zhang T, Meng G, Wang F. Corrosion Behaviour of Carbon Steel in Different Concentrations of HCl Solutions Containing H₂S at 90 °C. Corros Sci [Internet]. Elsevier Ltd; 2011;53(5):1715–23. Available from:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2011.01.041>
6. Chambers B, Yap KM, Srinivasan S, Yunovich M. Corrosion in Crude Distillation Unit Overhead Operations: A comprehensive Review. Corros 2011 NACE Int. 2011;1–11.
7. Kaur H, Eaton P, Gray MR. Petroleum Science and Technology the Kinetics and Inhibition of Chloride Hydrolysis in Canadian Bitumen. Pet Sci Technol. 2012;30(10):993–1003.
8. Gray MR, Eaton PE, Le T. Inhibition and Promotion of Hydrolysis of Chloride Salts in Model Crude Oil and Heavy Oil Inhibition and Promotion of Hydrolysis of Chloride Salts in Model Crude Oil and Heavy Oil. Pet Sci Technol. 2008;26(16):1934–44.

9. Ramírez J, Caicedo C, A. Reyes. Fenómenos de corrosión en unidades de crudo. Instituto Colombiano de Petróleo. Piedecuesta, Colombia; 1997. 56-186 p.
10. Valenzuela DP, Dewan AK. Refinery Crude Column Overhead Corrosion Control , Amine Neutralizer Electrolyte Thermodynamics , Thermochemical Properties and Phase Equilibria. Fluid Phase Equilib. 1999;158(160):829–34.
11. Eaton PE, Venter P, Burton G. Method of Reducing Hydrolysis in Hydrocarbon Streams. United States; US 20030201207A1, 2003.
12. Ojeda Armaignac E, Hing Corton R, Arevich Tamayo L. Circuito del tope de la torre de destilación atmosférica de la refinería “Hermanos Díaz.” 2002;XXII(1):57–64.
13. Liu M, Wang J, Ke W, Han E. Corrosion Behavior of X52 Anti-H₂S Pipeline Steel Exposed to High H₂S Concentration Solutions at 90 °C. J Mater Sci Technol [Internet]. Elsevier Ltd; 2014;30(5):504–10. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmst.2013.10.018>
14. Gray MR, Eaton PE, Le T. Kinetics of Hydrolysis of Chloride Salts in Model Crude Oil. Pet Sci Technol. 2008;26(16):1924–33.
15. Hilton NP, Williams N, Vettters EW, Ronnie S. Refinery Reduces Crude Overhead Corrosion through Analysis and Online Control. Corros 2014 NACE Int. 2014;
16. Saab MS, Dias OC, Faqeer FM. Damage Mechanisms and Corrosion Control in a Crude Unit Overhead Line. Corros 2005 NACE Int. 2005;1–12.
17. Al-Faqeer F, Addington F. Hydrogen Permeation Application to Crude Unit Overhead Corrosion Monitoring. Corros 2008 NACE Int. 2008;1–9.
18. Kapusta S, Ooms A, Buijs J, Fan D, Fort W. Systematic Approach to Controlling Fouling and Corrosion in Crude Unit Overheads and Hydrotreater Reactor Effluents. Corros 2001 NACE Int. 2001;1–16.
19. Mobil E. The Outlook for Energy: A View to 2040 [Internet]. 2016 [cited 2016 Jun 23]. Available from: <http://cdn.exxonmobil.com/~media/global/files/outlook-for-energy/2016/2016-outlook-for-energy.pdf>

20. Petroleum B. BP Energy Outlook 2035 [Internet]. 2015 [cited 2016 Jun 23]. Available from: <http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/energy-outlook-2015/bp-energy-outlook-2035-booklet.pdf>
21. Administration EI. Annual Energy Outlook 2015 with Projections to 2040 [Internet]. 2015 [cited 2016 Jun 23]. Available from: [http://www.eia.gov/forecasts/aeo/pdf/0383\(2015\).pdf](http://www.eia.gov/forecasts/aeo/pdf/0383(2015).pdf)
22. Petrolera I. Gráfico de la semana de Campetrol LA ERA DE LOS CRUDOS PESADOS EN COLOMBIA [Internet]. 2015 [cited 2016 Jun 23]. Available from: <http://inteligenciapetrolera.com.co/inicio/grafico-de-la-semana-de-campetrol-la-era-de-los-crudos-pesados-en-colombia/>
23. ECOPETROL. El petróleo y su mundo. Refinación [Internet]. [cited 2016 May 24]. Available from: www.ecopetrol.com.co/especiales/elpetroleoysumundo/refinacion2.htm
24. Gutzeit J. Effect of Organic Chloride Contamination of Crude Oil on Refinery Corrosion. Corros 2000 NACE Int. 2000;
25. Londono Y, Mikula R, Eaton P, Gray MR. Interaction of Chloride Salts and Kaolin Clay in the Hydrolysis of Emulsified Chloride Salts at 200 – 350 °C. Pet Sci Technol. 2009;27(11):1163–74.
26. Peña DY, González R, Quiroga H, Serna A. Evaluación del efecto corrosivo de los crudos pesados sobre el acero 5Cr-1/2Mo utilizado en las unidades de destilación. Red Rev Científicas América Lat el Caribe, España y Port. 2010;23:99–110.
27. Huang BS, Yin WF, Sang DH, Jiang ZY. Applied Surface Science Synergy Effect of Naphthenic Acid Corrosion and Sulfur Corrosion in Crude Oil Distillation Unit. Appl Surf Sci [Internet]. Elsevier B.V.; 2012;259:664–70. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.07.094>
28. Jones DA. Principles and Prevention of Corrosion. Second Edi. Hall P, editor. Upper Saddle River; 1996. 1-583 p.

29. Tecnología de Procesos Industriales S. A. Corrosión en la industria de alimentos [Internet]. [cited 2016 Jul 5]. Available from:
<http://www.utp.edu.co/~dhmesa/pdfs/tiposdecorrosion>
30. Cicek V. Types of Corrosion. In: Wiley-Scrivener, editor. Corrosion Engineering. Somerset, United States; 2014. p. 43–81.
31. Vázquez M. Tipos de Corrosión. In: Eudem, editor. La corrosión: el peor de los villanos cuando dominan los metales. Mar del Plata, Argentina; 2014. p. 49–70.
32. Alghamdi SA, Ahmad S. Service Life Prediction of RC Structures Based on Correlation Between Electrochemical and Gravimetric Reinforcement Corrosion Rates. Cem Concr Compos [Internet]. Elsevier Ltd; 2014;47:64–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.06.003>
33. ASTM G1-O3 Standard Practice for Preparing , Cleaning , and Evaluating Corrosion Test. 2011.
34. Peña DY, Estupiñan H, Cáceres A, Camargo N. Corrosión a alta temperatura de un acero 2,25Cr-1Mo en contacto con una mezcla de K₂SO₄ - NaCl. Inf Técnico. 2013;77(2):147–56.
35. Levenspiel O. Ingeniería de las reacciones químicas. Segunda Ed. Repla, editor. Mexico D. F.; 1987. 1-662 p.
36. Eddy NO, Ebenso EE, Ibok UJ. Adsorption and Quantum Chemical Studies of the Inhibitive Properties of Tetracycline for the Corrosion. J Argentine Chem Soc. 2009;97(2):178–94.
37. Khadom AA, Yaro AS, Kadum AAH, AlTaie AS, Musa AY. The Effect of Temperature and Acid Concentration on Corrosion of Low Carbon Steel in Hydrochloric Acid Media. Am J Appl Sci. 2009;6(7):1403–9.
38. Cortés A, Guerrero M, Martínez D. Evaluación de la resistencia a la corrosión de aleaciones para oleoductos. FIME-UANL. 2005;8(26):22–8.
39. Noor EA, Al-moubaraki AH. Corrosion Behavior of Mild Steel in Hydrochloric Acid Solutions. Int J Electrochem Sci. 2008;3:806–18.

40. Sun A, Fan D. Prediction, Monitoring, and Control of Ammonium Chloride Corrosion in Refining Processes. *Corros 2010 NACE Int.* 2010;1–17.
41. Saavedra Bolívar DX, Quiroga Becerra H, Laverde Cataño D. Evaluación de la formación de ácido clorhídrico a partir de la hidrólisis de las sales inorgánicas en crudos con presencia de ácidos nafténicos. *Rev Ion.* 2015;28(1):7–17.
42. Elnour MM, Gasmelseed GA, Karama BA. The Effects of High HCl and Changes in pH Levels in CDU Overhead Corrosion. *J Appl Ind Sci.* 2014;2(5):238–43.
43. Boumhara K, Tabyaoui M, Jama C, Bentiss F. Artemisia Mesatlantica Essential Oil as Green Inhibitor for Carbon Steel Corrosion in 1M HCl Solution: Electrochemical and XPS Investigations. *J Ind Eng Chem [Internet]. The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry;* 2015;1–10. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2015.03.028>
44. Odewunmi NA, Umoren SA, Gasem ZM, Ganiyu SA, Muhammad Q. L-Citrulline: An Active Corrosion Inhibitor Component of Watermelon Rind Extract for Mild Steel in HCl Medium. *J Taiwan Inst Chem Eng [Internet]. Elsevier Ltd.;* 2015;51:177–85. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2015.01.012>
45. ASTM E3-11 Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. 2007.
46. Gutiérrez H, De la Vara R. Análisis y diseño de experimentos. 2nd ed. Guadalajara, México.; 2008.
47. Park S-A, Kim S-H, Yoo Y-H, Kim J-G. Effect of Chloride Ions on the Corrosion Behavior of Low-Alloy Steel Containing Copper and Antimony in Sulfuric Acid Solution. *Met Mater Int.* 2015;21(3):470–8.
48. Molina Pérez L. Estudio avanzado de corrosión: Análisis del estado de corrosión de un edificio modernista de Barcelona y estudio de mecanismos de protección basados en recubrimientos orgánicos [Internet]. ETSEIB; 2011. Available from:

[http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/14738/1/ESTUDIO AVANZADO DE CORROSION.pdf](http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/14738/1/ESTUDIO%20AVANZADO%20DE%20CORROSION.pdf)

49. Hao X, Dong J, Etim IN, Wei J, Ke W. Sustained Effect of Remaining Cementite on the Corrosion Behavior of Ferrite-Pearlite Steel Under the Simulated Bottom Plate Environment of Cargo Oil Tank. *Corros Sci* [Internet]. Elsevier Ltd; 2016;110:296–304. Available from:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2016.04.042>
50. ASTM E930-99 Standard Test Methods for Estimating the Largest Grain Observed in a Metallographic Section (ALA Grain Size). 2016 p. 1–6.
51. Peña O. Evaluación de la corrosión por picado de un acero inoxidable AISI-SAE 630 endurecido por precipitación en agua de mar sintética mediante técnicas electroquímicas. 2007.
52. Calderon H. Jose W. BLIB, Hincapie L. Duberney AFN. Estudio de la resistencia a la corrosión por picadura de aceros inoxidables austeníticos: Influencia de la adición de manganeso en solución sólida. *Rev Ion*. 2015;63–72.
53. Pan TJ, Gesmundo F, Niu Y. Corrosion Behavior of Three Iron-Based Model Alloys in Reducing Atmospheres Containing HCl and H₂S at 600 °C. *Corros Sci*. 2007;49:1362–77.
54. Restrepo A, Echeverría F. Análisis de corrosión en ductos de conducción de gases en una planta de Clinker. *Rev Chil Ing*. 2009;17:76–84.

BIBLIOGRAFÍA

- ❖ Administration EI. Annual Energy Outlook 2015 with Projections to 2040 [Internet]. 2015 [cited 2016 Jun 23]. Available from: [http://www.eia.gov/forecasts/aeo/pdf/0383\(2015\).pdf](http://www.eia.gov/forecasts/aeo/pdf/0383(2015).pdf)
- ❖ Alghamdi SA, Ahmad S. Service Life Prediction of RC Structures Based on Correlation Between Electrochemical and Gravimetric Reinforcement Corrosion Rates. *Cem Concr Compos* [Internet]. Elsevier Ltd; 2014;47:64–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.06.003>
- ❖ ASTM E3-11 Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. 2007.
- ❖ ASTM E930-99 Standard Test Methods for Estimating the Largest Grain Observed in a Metallographic Section (ALA Grain Size). 2016 p. 1–6.
- ❖ ASTM G1-O3 Standard Practice for Preparing , Cleaning , and Evaluating Corrosion Test. 2011.
- ❖ Boumhara K, Tabyaoui M, Jama C, Bentiss F. Artemisia Mesatlantica Essential Oil as Green Inhibitor for Carbon Steel Corrosion in 1M HCl Solution: Electrochemical and XPS Investigations. *J Ind Eng Chem* [Internet]. The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry; 2015;1–10. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2015.03.028>
- ❖ Calderon H. Jose W. BLIB, Hincapie L. Duberney AFN. Estudio de la resistencia a la corrosión por picadura de aceros inoxidables austeníticos: Influencia de la adición de manganeso en solución sólida. *Rev Ion*. 2015;63–72.
- ❖ Castellanos DE. Evaluación del impacto integrado de la dieta de crudo y las variables de operación en el punto de rocío y punto de sal, en el circuito de cima de una unidad de destilación atmosférica usando metamodelos. 2012.
- ❖ Chambers B, Yap KM, Srinivasan S, Yunovich M. Corrosion in Crude Distillation Unit Overhead Operations: A comprehensive Review. *Corros 2011 NACE Int*. 2011;1–11.

- ❖ Cicek V. Types of Corrosion. In: Wiley-Scrivener, editor. Corrosion Engineering. Somerset, United States; 2014. p. 43–81.
- ❖ Cortés A, Guerrero M, Martínez D. Evaluación de la resistencia a la corrosión de aleaciones para oleoductos. FIME-UANL. 2005;8(26):22–8.
- ❖ Eaton PE, Venter P, Burton G. Method of Reducing Hydrolysis in Hydrocarbon Streams. United States; US 20030201207A1, 2003.
- ❖ ECOPETROL. El petróleo y su mundo. Refinación [Internet]. [cited 2016 May 24]. Available from:
www.ecopetrol.com.co/especiales/elpetroleoysumundo/refinacion2.htm
- ❖ Eddy NO, Ebenso EE, Ibok UJ. Adsorption and Quantum Chemical Studies of the Inhibitive Properties of Tetracycline for the Corrosion. J Argentine Chem Soc. 2009;97(2):178–94.
- ❖ Elnour MM, Gasmelseed GA, Karama BA. The Effects of High HCl and Changes in pH Levels in CDU Overhead Corrosion. J Appl Ind Sci. 2014;2(5):238–43.
- ❖ Gray M. R, Eaton P. E, Le T. Inhibition and Promotion of Hydrolysis of Chloride Salts in Model Crude Oil and Heavy Oil Inhibition and Promotion of Hydrolysis of Chloride Salts in Model Crude Oil and Heavy Oil. Pet Sci Technol. 2008;26(16):1934–44.
- ❖ Gray MR, Eaton PE, Le T. Kinetics of Hydrolysis of Chloride Salts in Model Crude Oil. Pet Sci Technol. 2008;26(16):1924–33.
- ❖ Gutiérrez H, De la Vara R. Analisis y diseño de experimentos. 2nd ed. Guadalajara, México.; 2008.
- ❖ Gutzeit J. Effect of Organic Chloride Contamination of Crude Oil on Refinery Corrosion. Corros 2000 NACE Int. 2000.
- ❖ Hao X, Dong J, Etim IN, Wei J, Ke W. Sustained Effect of Remaining Cementite on the Corrosion Behavior of Ferrite-Pearlite Steel Under the Simulated Bottom Plate Environment of Cargo Oil Tank. Corros Sci [Internet]. Elsevier Ltd; 2016;110:296–304. Available from:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2016.04.042>

- ❖ Hilton NP, Williams N, Vettors EW, Ronnie S. Refinery Reduces Crude Overhead Corrosion through Analysis and Online Control. *Corros 2014 NACE Int.* 2014.
- ❖ Huang BS, Yin WF, Sang DH, Jiang ZY. Applied Surface Science Synergy Effect of Naphthenic Acid Corrosion and Sulfur Corrosion in Crude Oil Distillation Unit. *Appl Surf Sci* [Internet]. Elsevier B.V.; 2012;259:664–70. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.07.094>
- ❖ INNOVA. Corrosión: primer consumidor de acero en el mundo. Entrevista a Arroyave C. E. [Internet]. 2011 [cited 2016 Jan 26]. Available from: <http://www.ecopetrol.com.co/especiales/RevistaInnova7ed/entrevista.htm>
- ❖ Jones DA. Principles and Prevention of Corrosion. Second Edi. Hall P, editor. Upper Saddle River; 1996. 1-583 p.
- ❖ Kapusta S, Ooms A, Buijs J, Fan D, Fort W. Systematic Approach to Controlling Fouling and Corrosion in Crude Unit Overheads and Hydrotreater Reactor Effluents. *Corros 2001 NACE Int.* 2001;1–16.
- ❖ Kaur H, Eaton P, Gray MR. Petroleum Science and Technology the Kinetics and Inhibition of Chloride Hydrolysis in Canadian Bitumen. *Pet Sci Technol.* 2012;30(10):993–1003.
- ❖ Khadom AA, Yaro AS, Kadum AAH, AlTaie AS, Musa AY. The Effect of Temperature and Acid Concentration on Corrosion of Low Carbon Steel in Hydrochloric Acid Media. *Am J Appl Sci.* 2009;6(7):1403–9.
- ❖ Levenspiel O. Ingeniería de las reacciones químicas. Segunda Ed. Repla, editor. Mexico D. F.; 1987. 1-662 p.
- ❖ Liu M, Wang J, Ke W, Han E. Corrosion Behavior of X52 Anti-H₂S Pipeline Steel Exposed to High H₂S Concentration Solutions at 90 °C. *J Mater Sci Technol* [Internet]. Elsevier Ltd; 2014;30(5):504–10. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmst.2013.10.018>
- ❖ Londono Y, Mikula R, Eaton P, Gray MR. Interaction of Chloride Salts and Kaolin Clay in the Hydrolysis of Emulsified Chloride Salts at 200 – 350 °C. *Pet Sci Technol.* 2009;27(11):1163–74.

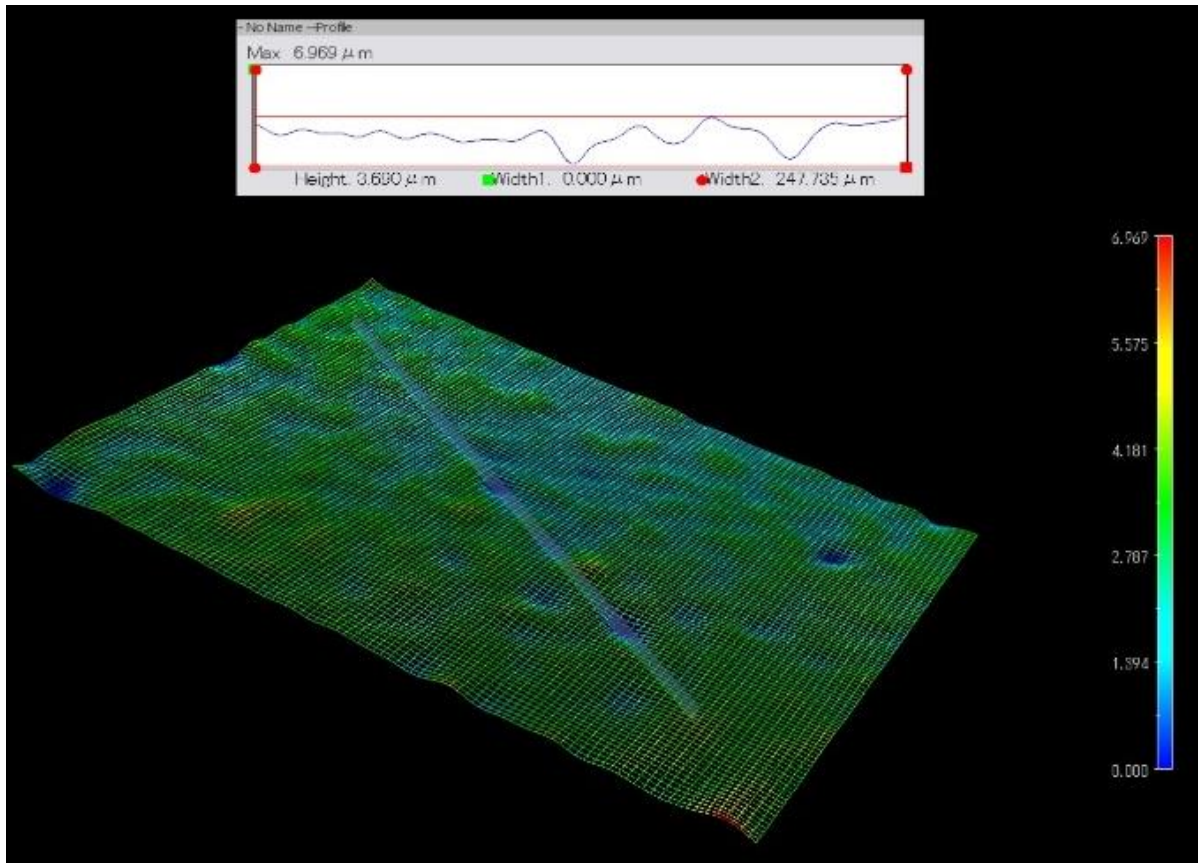
- ❖ Mobil E. The Outlook for Energy: A View to 2040 [Internet]. 2016 [cited 2016 Jun 23]. Available from: <http://cdn.exxonmobil.com/~media/global/files/outlook-for-energy/2016/2016-outlook-for-energy.pdf>
- ❖ Molina Pérez L. Estudio avanzado de corrosión: Análisis del estado de corrosión de un edificio modernista de Barcelona y estudio de mecanismos de protección basados en recubrimientos orgánicos [Internet]. ETSEIB; 2011. Available from: [http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/14738/1/ESTUDIO AVANZADO DE CORROSION.pdf](http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/14738/1/ESTUDIO_AVANZADO_DE_CORROSION.pdf)
- ❖ Noor EA, Al-moubaraki AH. Corrosion Behavior of Mild Steel in Hydrochloric Acid Solutions. *Int J Electrochem Sci*. 2008;3:806–18.
- ❖ Odewunmi NA, Umoren SA, Gasem ZM, Ganiyu SA, Muhammad Q. L-Citrulline: An Active Corrosion Inhibitor Component of Watermelon Rind Extract for Mild Steel in HCl Medium. *J Taiwan Inst Chem Eng* [Internet]. Elsevier Ltd.; 2015;51:177–85. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2015.01.012>
- ❖ Ojeda Armaignac E, Hing Corton R, Arevich Tamayo L. Circuito del tope de la torre de destilación atmosférica de la refinería “Hermanos Díaz.” *2002;XXII(1):57–64*.
- ❖ Pan TJ, Gesmundo F, Niu Y. Corrosion Behavior of Three Iron-Based Model Alloys in Reducing Atmospheres Containing HCl and H₂S at 600 °C. *Corros Sci*. 2007;49:1362–77.
- ❖ Park S-A, Kim S-H, Yoo Y-H, Kim J-G. Effect of Chloride Ions on the Corrosion Behavior of Low-Alloy Steel Containing Copper and Antimony in Sulfuric Acid Solution. *Met Mater Int*. 2015;21(3):470–8.
- ❖ Peña DY, Estupiñan H, Cáceres A, Camargo N. Corrosión a alta temperatura de un acero 2,25Cr-1Mo en contacto con una mezcla de K₂SO₄ - NaCl. *Inf Técnico*. 2013;77(2):147–56.
- ❖ Peña DY, González R, Quiroga H, Serna A. Evaluación del efecto corrosivo de los crudos pesados sobre el acero 5Cr-1/2Mo utilizado en las unidades de

- destilación. Red Rev Científicas América Lat el Caribe, España y Port. 2010;23:99–110.
- ❖ Peña O. Evaluación de la corrosión por picado de un acero inoxidable AISI-SAE 630 endurecido por precipitación en agua de mar sintética mediante técnicas electroquímicas. 2007.
 - ❖ Petrolera I. Gráfico de la semana de Campetrol LA ERA DE LOS CRUDOS PESADOS EN COLOMBIA [Internet]. 2015 [cited 2016 Jun 23]. Available from: <http://inteligenciapetrolera.com.co/inicio/grafico-de-la-semana-de-campetrol-la-era-de-los-crudos-pesados-en-colombia/>
 - ❖ Petroleum B. BP Energy Outlook 2035 [Internet]. 2015 [cited 2016 Jun 23]. Available from: <http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/energy-outlook-2015/bp-energy-outlook-2035-booklet.pdf>
 - ❖ Ramírez J, Caicedo C, A. Reyes. Fenómenos de corrosión en unidades de crudo. Instituto Colombiano de Petróleo. Piedecuesta, Colombia; 1997. 56-186 p.
 - ❖ Restrepo A, Echeverría F. Análisis de corrosión en ductos de conducción de gases en una planta de Clinker. Rev Chil Ing. 2009;17:76–84.
 - ❖ Saab MS, Dias OC, Faqeer FM. Damage Mechanisms and Corrosion Control in a Crude Unit Overhead Line. Corros 2005 NACE Int. 2005;1–12. Al-Faqeer F, Addington F. Hydrogen Permeation Application to Crude Unit Overhead Corrosion Monitoring. Corros 2008 NACE Int. 2008;1–9.
 - ❖ Saavedra Bolívar DX, Quiroga Becerra H, Laverde Cataño D. Evaluación de la formación de ácido clorhídrico a partir de la hidrólisis de las sales inorgánicas en crudos con presencia de ácidos nafténicos. Rev Ion. 2015;28(1):7–17.
 - ❖ 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. UIS; 2014.
 - ❖ Sun A, Fan D. Prediction, Monitoring, and Control of Ammonium Chloride Corrosion in Refining Processes. Corros 2010 NACE Int. 2010;1–17.

- ❖ Tang J, Shao Y, Zhang T, Meng G, Wang F. Corrosion Behaviour of Carbon Steel in Different Concentrations of HCl Solutions Containing H₂S at 90 °C. Corros Sci [Internet]. Elsevier Ltd; 2011;53(5):1715–23. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2011.01.041>
- ❖ Tecnología de Procesos Industriales S. A. Corrosión en la industria de alimentos [Internet]. [cited 2016 Jul 5]. Available from: <http://www.utp.edu.co/~dhmesa/pdfs/tiposdecorrosion>
- ❖ UPME. Plan Energético Nacional Colombia: Ideario Energético 2050 [Internet]. 2015. Available from: http://www.upme.gov.co/Docs/PEN/PEN_IdearioEnergetico2050.pdf
- ❖ Valenzuela DP, Dewan AK. Refinery Crude Column Overhead Corrosion Control , Amine Neutralizer Electrolyte Thermodynamics , Thermochemical Properties and Phase Equilibria. Fluid Phase Equilib. 1999;158(160):829–34.
- ❖ Vázquez M. Tipos de Corrosión. In: Eudem, editor. La corrosión: el peor de los villanos cuando dominan los metales. Mar del Plata, Argentina; 2014. p. 49–70.

ANEXOS

Anexo A. Análisis de profundidad de orificios para el acero A106 mediante el microscopio confocal HIROX



Anexo B. Resultados gravimétricos para los aceros A106 y AISI SAE 1020

Acero A106		
Temperatura (°C)	Concentración (ppm)	Vc (mm/año)
50	60	0,4835
120	60	1,2356
50	120	0,9133
120	120	2,4174
50	60	0,4835
120	60	1,4505
50	120	0,7521
120	120	2,6323
50	60	0,4835
120	60	1,3430
50	120	0,8595
120	120	2,5249
85	90	1,1819
85	90	1,1281
85	90	1,1281

Acero AISI-SAE 1020		
Temperatura (°C)	Concentración (ppm)	Vc (mm/año)
50	60	0,4835
120	60	1,2893
50	120	0,8058
120	120	2,5249
50	60	0,4835
120	60	1,3967
50	120	0,9133
120	120	2,4174
50	60	0,4835
120	60	1,2356
50	120	0,8595
120	120	2,5786
85	90	1,1281
85	90	1,0744
85	90	1,0744