

**EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE INHIBICIÓN DE CORROSIÓN
NAFTÉNICA DE LOS ACEROS AISI/SAE-1020 Y AISI-317L MEDIANTE
SULFIDACIÓN A PARTIR DE COMPUESTOS DE AZUFRE CON DIFERENTES
ESTRUCTURAS MOLECULARES**

Ing. GERSON RAFAEL CONDE RODRÍGUEZ

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

2020

**EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE INHIBICIÓN DE CORROSIÓN
NAFTÉNICA DE LOS ACEROS AISI/SAE-1020 Y AISI-317L MEDIANTE
SULFIDACIÓN A PARTIR DE COMPUESTOS DE AZUFRE CON DIFERENTES
ESTRUCTURAS MOLECULARES**

Ing. GERSON RAFAEL CONDE RODRÍGUEZ

Proyecto de grado para optar al título de:
MAGISTER EN INGENIERÍA QUÍMICA

Directores:

DIONISIO LAVERDE CATAÑO

Doctor en Ingeniería Industrial

JAVIER ALBERTO SANABRIA CALA

Magister en Ingeniería Química

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

2020

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	16
1. MARCO TEÓRICO	25
1.1 CORROSIÓN POR SULFIDACIÓN	25
1.1.1 Descomposición térmica de los compuestos orgánicos de azufre....	26
1.1.2 Mecanismo de corrosión por sulfidación	26
1.1.3 Variables que afectan la corrosión por sulfidación	27
1.1.4 Productos de corrosión por sulfidación	29
1.2 CORROSIÓN NAFTÉNICA	30
1.2.1 Mecanismo de corrosión nafténica.....	32
1.2.2 Variables que afectan la corrosión nafténica.....	32
1.3 SINERGÍA ENTRE LOS FENÓMENOS DE CORROSIÓN NAFTÉNICA Y POR SULFIDACIÓN.....	33
2. ESTADO DEL ARTE	36
2.1 CORROSIÓN POR SULFIDACIÓN	36
2.2 CORROSIÓN NAFTÉNICA	40
2.3 SINERGÍA ENTRE LOS FENÓMENOS DE CORROSIÓN NAFTÉNICA Y POR SULFIDACIÓN.....	44
3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	52
3.1 HIPÓTESIS DE INVESTIGACIÓN.....	52
3.2 OBJETIVO GENERAL.....	52
3.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	52

4.	CORROSIÓN POR SULFIDACIÓN DE LOS ACEROS AISI/SAE-1020 Y AISI-317L EXPUESTOS A COMPUESTOS DE AZUFRE CON DIFERENTES ESTRUCTURAS MOLECULARES	54
4.1	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	54
4.1.1	Reactivos.....	54
4.1.2	Materiales.....	56
4.1.3	Equipos.....	57
4.1.4	Caracterización.....	60
4.2	ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	61
4.2.1	Ganancia de masa.....	61
4.2.2	Velocidad de corrosión	66
4.2.3	Proceso de formación de productos de corrosión por sulfidación.....	69
4.2.4	Microscopia Electrónica de Barrido.....	71
4.2.5	Difracción de Rayos X	79
4.3	HALLAZGOS DEL CAPÍTULO.....	83
5.	INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y EL TIEMPO DE EXPOSICIÓN SOBRE LA CORROSIÓN POR SULFIDACIÓN DE LOS ACEROS AISI/SAE-1020 Y AISI-317L	85
5.1	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	85
5.2	ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	87
5.2.1	Ganancia de masa.....	87
5.2.2	Velocidad de corrosión	90
5.2.3	Modelo cuadrático	92
5.2.4	Modelo de Arrhenius.....	98
5.2.5	Modelo estadístico.....	105
5.2.6	Microscopia Electrónica de Barrido.....	109
5.2.7	Difracción de Rayos X	119
5.2.8	Microscopia de Fuerza Atómica.....	127
5.2.9	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.....	131

5.3	HALLAZGOS DEL CAPÍTULO.....	134
6.	EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE INHIBICIÓN DE CORROSIÓN NAFTÉNICA DEL ACERO AISI/SAE-1020	136
6.1	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	136
6.2	ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	140
6.2.1	Corrosión por sulfidación	140
6.2.2	Corrosión nafténica.....	140
6.3	HALLAZGOS DEL CAPÍTULO.....	148
7.	CONCLUSIONES	150
8.	RECOMENDACIONES FUTURAS	153
	CITAS BIBLIOGRÁFICAS	155
	BIBLIOGRAFÍA.....	164
	ANEXOS	166

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1. Demanda Energética Mundial entre 1970 y 2014.	16
Figura 2. Cadena de producción del petróleo.	17
Figura 3. Porcentaje de crudos pesados en la producción anual en Colombia.	19
Figura 4. Cuentas sedimentarias productoras de crudo en Colombia en 2015.	20
Figura 5. Campos de mayor producción de crudo en Colombia en 2015.	21
Figura 6. Mecanismo general de corrosión por sulfidación.	27
Figura 7. Estructura cristalina de las fases estables del sistema Fe–S: a) Pirrotita, b) troilita y c) pirita.	30
Figura 8. Estructura de los ácidos nafténicos.....	31
Figura 9. Mecanismo general de corrosión nafténica.....	33
Figura 10. Influencia de la sinergia entre los fenómenos de corrosión nafténica y por sulfidación sobre productos de corrosión formados en acero al carbono.....	35
Figura 11. Compuestos orgánicos de azufre seleccionados.	55
Figura 12. Cupones gravimétricos de acero AISI/SAE–1020 y AISI–317L.....	57
Figura 13. Montaje experimental para ensayos gravimétricos.	58
Figura 14. Ganancia de masa del acero AISI/SAE–1020 expuesto a crudos sintéticos a 300 °C.....	62
Figura 15. Registro fotográfico de los cupones de acero AISI/SAE–1020 expuestos a un crudo sintético con dimetil sulfuro a 300 °C.	63
Figura 16. Ganancia de masa del acero AISI–317L expuesto a crudos sintéticos a 300 °C.	65
Figura 17. Velocidad de corrosión del acero AISI/SAE–1020 expuesto a crudos sintéticos a 300 °C.....	66
Figura 18. Velocidad de corrosión del acero AISI–317L expuesto a crudos sintéticos a 300 °C.....	68
Figura 19. Proceso de formación de productos de corrosión por sulfidación en los aceros expuestos a crudos sintéticos con compuestos orgánicos de azufre.....	70

Figura 20. Caracterización por SEM–EDS del acero AISI/SAE–1020 expuesto a un crudo sintético con dimetil sulfuro a 300 °C durante 72 horas.	72
Figura 21. Caracterización por SEM–EDS del acero AISI/SAE–1020 expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro a 300 °C durante 72 horas.	73
Figura 22. Caracterización por SEM–EDS del acero AISI/SAE–1020 expuesto a un crudo sintético con etanotiol a 300 °C durante 72 horas.	75
Figura 23. Caracterización por SEM–EDS del acero AISI–317L expuesto a un crudo sintético con dimetil sulfuro a 300 °C durante 72 horas.	76
Figura 24. Caracterización por SEM–EDS del acero AISI–317L expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro a 300 °C durante 72 horas.	77
Figura 25. Caracterización por SEM–EDS del acero AISI–317L expuesto a un crudo sintético con etanotiol a 300 °C durante 72 horas.	78
Figura 26. Caracterización por DRX del acero AISI/SAE–1020 expuesto a crudos sintéticos a 300 °C durante 72 horas.	80
Figura 27. Caracterización por DRX del acero AISI–317L expuesto a crudos sintéticos a 300 °C durante 72 horas.	82
Figura 28. Ganancia de masa del acero AISI/SAE–1020 expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro.	88
Figura 29. Ganancia de masa del acero AISI–317L expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro.	88
Figura 30. Velocidad de corrosión del acero AISI/SAE–1020 expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro.	91
Figura 31. Velocidad de corrosión del acero AISI–317L expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro.	91
Figura 32. Modelo cuadrático para la ganancia de masa del acero AISI/SAE–1020 expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro.	95
Figura 33. Modelo cuadrático para la ganancia de masa del acero AISI–317L expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro.	97
Figura 34. Modelo de Arrhenius para la velocidad de corrosión del acero AISI/SAE–1020 expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro.	101

Figura 35. Modelo de Arrhenius para la velocidad de corrosión del acero AISI-317L expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro.	103
Figura 36. Modelo estadístico para la ganancia de masa del acero AISI/SAE-1020 expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro.	107
Figura 37. Modelo estadístico para la velocidad de corrosión del acero AISI/SAE-1020 expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro.	107
Figura 38. Modelo estadístico para la ganancia de masa del acero AISI-317L expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro.	108
Figura 39. Modelo estadístico para la velocidad de corrosión del acero AISI-317L expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro.	108
Figura 40. Caracterización por SEM-EDS del acero AISI/SAE-1020 expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro a 200 °C durante 60 horas.	111
Figura 41. Caracterización por SEM-EDS del acero AISI/SAE-1020 expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro a 225 °C durante 60 horas.	112
Figura 42. Caracterización por SEM-EDS del acero AISI/SAE-1020 expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro a 250 °C durante 60 horas.	113
Figura 43. Caracterización por SEM-EDS del acero AISI/SAE-1020 expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro a 275 °C durante 60 horas.	114
Figura 44. Caracterización por SEM-EDS del acero AISI/SAE-1020 expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro a 300 °C durante 60 horas.	115
Figura 45. Caracterización por SEM-EDS del acero AISI-317L expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro durante 60 horas.	116
Figura 46. Mapas de composición elemental de la superficie del acero AISI-317L expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro durante 60 horas.	120
Figura 47. Caracterización por DRX del acero AISI/SAE-1020 expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro durante 60 horas.	121
Figura 48. Caracterización por DRX del acero AISI/SAE-1020 expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro durante 60 horas (ángulo 2θ entre 40 y 50°).	123
Figura 49. Caracterización por DRX del acero AISI-317L expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro durante 60 horas.	124

Figura 50. Caracterización por DRX del acero AISI-317L expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro durante 60 horas (ángulo 2θ entre 40 y 56°).....	126
Figura 51. Caracterización por AFM del acero AISI/SAE-1020 expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro durante 60 horas.	127
Figura 52. Caracterización por AFM del acero AISI-317L expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro durante 60 horas.	129
Figura 53. Diagrama de Nyquist para el acero AISI/SAE-1020 expuesto a temperatura de 275 °C obtenido mediante EIS.....	132
Figura 54. Resistencia a la transferencia de carga para el acero AISI/SAE-1020 expuesto durante 60 horas.	133
Figura 55. Resistencia a la transferencia de carga para el acero AISI-317L expuesto durante 60 horas.	133
Figura 56. Metodología para el desarrollo de los ensayos gravimétricos.	137
Figura 57. Ganancia de masa del acero AISI/SAE-1020 expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro a 200 °C durante 60 horas.....	141
Figura 58. Pérdida de masa del acero AISI/SAE-1020 expuesto a un crudo sintético con ácidos nafténicos.	142
Figura 59. Velocidad de corrosión del acero AISI/SAE-1020 expuesto a un crudo sintético con ácidos nafténicos.	144
Figura 60. Caracterización por SEM-EDS del acero AISI/SAE-1020 blanco expuesto a un crudo sintético con ácidos nafténicos a 250 °C durante 15 horas.	146
Figura 61. Caracterización por SEM-EDS del acero AISI/SAE-1020 con productos de corrosión expuesto a un crudo sintético con ácidos nafténicos a 250 °C durante 15 horas.....	148

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1. Tipos de compuestos orgánicos de azufre.	25
Tabla 2. Fases presentes en el sistema Fe–S.	29
Tabla 3. Composición química elemental [%wt] de los aceros evaluados.	57
Tabla 4. Diseño de experimentos para los aceros AISI/SAE–1020 y AISI–317L...	60
Tabla 5. Diseño de experimentos para los aceros AISI/SAE–1020 y AISI–317L...	86
Tabla 6. Valores de la constante K_p obtenidos para el modelo cuadrático.	94
Tabla 7. Fenómeno limitante del proceso corrosivo.	99
Tabla 8. Valores de energía de activación obtenidos por el modelo de Arrhenius.	100
Tabla 9. Rugosidad media obtenida para los aceros AISI/SAE–1020 y AISI–317L expuestos a un crudo sintético con dimetil disulfuro durante 60 horas.	131
Tabla 10. Diseño de experimentos para los ensayos de corrosión nafténica del acero AISI/SAE–1020.	140

LISTADO DE ANEXOS

Anexo A. Resistencia térmica de la matriz de aceite.....	167
Anexo B. Cálculos para crudos sintéticos con compuestos de azufre.....	169
Anexo C. Linealización modelo cuadrático	171
Anexo D. Linealización modelo de Arrhenius.....	174
Anexo E. Análisis de varianza de los modelos estadísticos	178
Anexo F. Diagramas de Nyquist	180
Anexo G. Cálculos para crudos sintéticos con ácidos nafténicos.....	182

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE INHIBICIÓN DE CORROSIÓN NAFTÉNICA DE LOS ACEROS AISI/SAE-1020 Y AISI-317L MEDIANTE SULFIDACIÓN A PARTIR DE COMPUESTOS DE AZUFRE CON DIFERENTES ESTRUCTURAS MOLECULARES*

AUTOR: GERSON RAFAEL CONDE RODRÍGUEZ**

PALABRAS CLAVE: SULFIDACIÓN, COMPUESTOS DE AZUFRE, CORROSIÓN NAFTÉNICA, CRUDO PESADO.

DESCRIPCIÓN:

La corrosión nafténica y la corrosión por sulfidación son fenómenos que se presentan recurrentemente en las unidades de refinería durante el procesamiento de crudos pesados, los cuales ocasionan el deterioro de los equipos y pueden conducir a fallas y paradas de planta no programada. La corrosión nafténica genera la remoción de los átomos de hierro de los materiales al formar productos de corrosión solubles en el crudo, mientras que la corrosión por sulfidación forma capas de productos de corrosión que se mantienen adheridos a la superficie, y que actúan como una barrera entre los aceros y el medio corrosivo.

Por esta razón, en la presente investigación se propone emplear la sulfidación de los aceros AISI/SAE-1020 y AISI-317L para formar productos capaces de inhibir la corrosión nafténica. Este proceso se lleva a cabo en 3 etapas: inicialmente se evalúa la sulfidación a partir de 3 compuestos orgánicos de azufre de diferente estructura molecular; posteriormente se selecciona uno de estos compuestos para analizar la influencia de la temperatura y el tiempo de exposición sobre la morfología de los productos de corrosión formados; y finalmente se determina la capacidad de inhibición de la corrosión nafténica por parte de los productos formados a partir de la sulfidación previa de los materiales.

Como resultado se evidenció una fuerte influencia de la temperatura, el tiempo de exposición y el tipo de compuesto orgánico de azufre sobre las propiedades morfológicas de los productos de corrosión formados, los cuales inhibieron la velocidad de corrosión nafténica en un valor cercano al 20%, lo cual permite aumentar la vida útil de los materiales de refinería e incrementar la eficiencia del procesamiento de crudos pesados.

* Proyecto de grado de Maestría

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Directores: Ph.D. Dionisio Laverde Cataño, M.Sc. Javier Alberto Sanabria Cala.

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF NAPHTHENIC CORROSION INHIBITION CAPACITY ON AISI/SAE-1020 AND AISI-317L STEELS BY SULFIDATION FROM SULFUR COMPOUNDS WITH DIFFERENT MOLECULAR STRUCTURES*

AUTHOR: GERSON RAFAEL CONDE RODRÍGUEZ**

KEY WORDS: SULFIDIC CORROSION, SULFUR COMPOUNDS, NAPHTHENIC CORROSION, HEAVY CRUDE OIL.

DESCRIPTION:

Naphthenic corrosion and sulfidic corrosion are phenomena that occur repeatedly in the refinery units during heavy crude oils processing, which cause equipment deterioration and can lead to failures and unscheduled plant shut downs. Naphthenic corrosion generates the removal of iron atoms from materials by forming corrosion products soluble in the crude oil, while sulfidic corrosion forms layers of corrosion products that remain adhered to the surface, and that act as a barrier between steels and corrosive medium.

For this reason, in the present investigation it is proposed to use the AISI/SAE-1020 and AISI-317L sulfidic corrosion to form products capable of inhibiting naphthenic corrosion. This process is carried out in 3 stages: sulfidation is initially evaluated from 3 organic sulfur compounds of different molecular structure; one of these compounds is subsequently selected to analyze the influence of temperature and exposure time on the corrosion products morphology; and finally the capacity to inhibit naphthenic corrosion by products formed from the previous sulfidic corrosion of the materials is determined.

As a result, a strong influence of temperature, exposure time and type of organic sulfur compound on the morphological properties was observed, forming corrosion products that inhibited naphthenic corrosion rate around 20%, which allows increasing the service life of the refinery materials and increasing the efficiency of heavy crude oil processing.

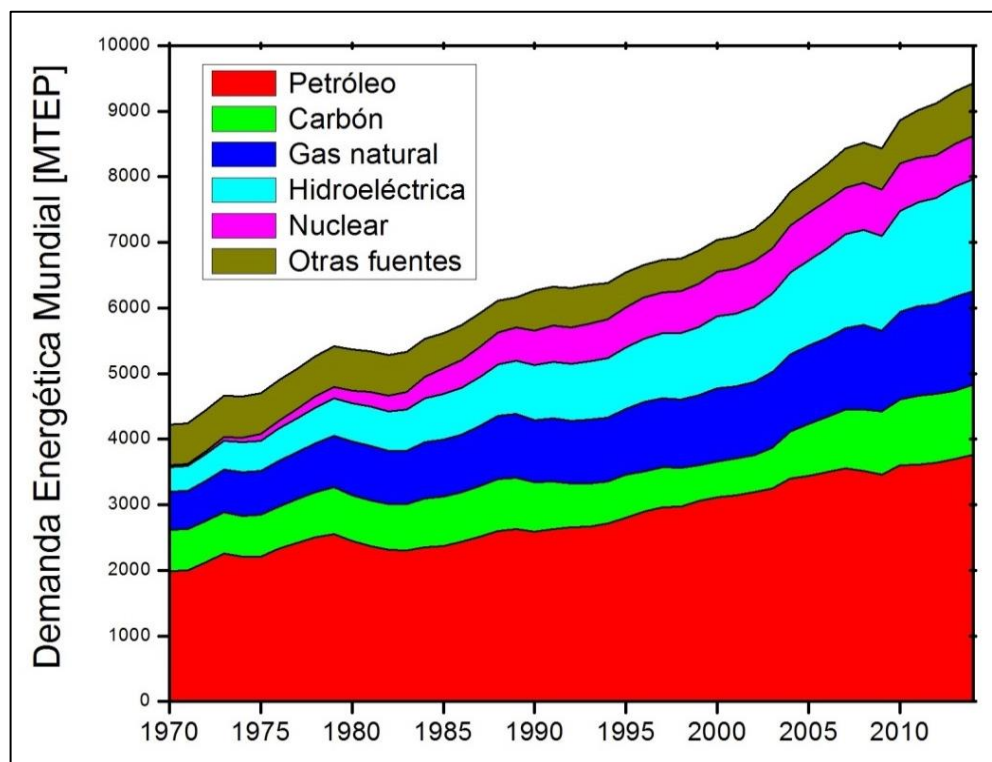
* Master Degree Project

** Physicochemical Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Directors: Ph.D. Dionisio Laverde Cataño, M.Sc. Javier Alberto Sanabria Cala.

INTRODUCCIÓN

A lo largo de las últimas décadas, los avances científicos de la sociedad han permitido aumentar la expectativa de vida y acelerar el crecimiento poblacional a nivel mundial, la cual supera los 7.000 millones de habitantes en la actualidad y se proyecta que alcance los 10.000 millones a finales del siglo XXI [1, 2]. Este crecimiento demográfico ha ocasionado que la Demanda Energética Mundial siga la misma tendencia creciente, llevando a los diferentes sectores de la industria a afrontar retos tecnológicos para suplir los requerimientos energéticos globales que, de acuerdo con datos de la Agencia Internacional de Energía (IEA) que se muestran en la Figura 1, son cercanos a los 10.000 millones de toneladas equivalentes de petróleo (MTEP) [3].

Figura 1. Demanda Energética Mundial entre 1970 y 2014.



Fuente: Adaptado de Agencia Internacional de Energía, 2016 [3].

La industria energética ha empleado diferentes fuentes primarias y secundarias para proporcionar a la sociedad mundial estas grandes cantidades de energía como: el petróleo, carbón, gas natural y las centrales nucleares, además de un conjunto creciente de nuevas fuentes renovables de energía como la solar, eólica y los biocombustibles, entre otras [4]. De esta variedad de fuentes de energía, el petróleo es el encargado de suplir alrededor de la tercera parte de la demanda mundial, lo que ha llevado al gran desarrollo de la industria petroquímica desde hace más de un siglo [2]. Esta industria es la encargada de los procesos de “upstream” y “downstream” que se muestran en la Figura 2, los cuales corresponden a la exploración, perforación, extracción, transporte, refinación, almacenamiento y comercialización del petróleo y sus derivados, lo que conlleva una gigantesca infraestructura para obtener el máximo beneficio económico posible de la materia prima [5, 6].

Figura 2. Cadena de producción del petróleo.



Fuente: Adaptado de Agencia Nacional de Hidrocarburos, 2017 [6].

La infraestructura que comprende las diferentes etapas de la cadena productiva del petróleo requiere de un gran conocimiento científico y experimental para su diseño, construcción, puesta en marcha, mantenimiento y durabilidad en el tiempo. Sin embargo, los equipos empleados durante el transporte, procesamiento y refinación del petróleo son susceptibles a una gran variedad de fenómenos de corrosión durante su vida útil [5]. La corrosión es uno de los fenómenos de mayor

impacto económico para la industria a nivel mundial, alcanzando un valor estimado de 2,5 trillones de dólares para el año de 2013 de acuerdo con los informes de NACE International [7]. Por su parte, el costo de la corrosión en la industria petroquímica puede alcanzar valores cercanos al 3% del Producto Interno Bruto mundial, y está asociado a las acciones preventivas (como la inspección y el mantenimiento de los sistemas) y correctivas (como la reparación y remplazo de equipos) que son necesarias para llevar a cabo el procesamiento del petróleo de forma eficiente y segura para la sociedad y el medio ambiente [7, 8].

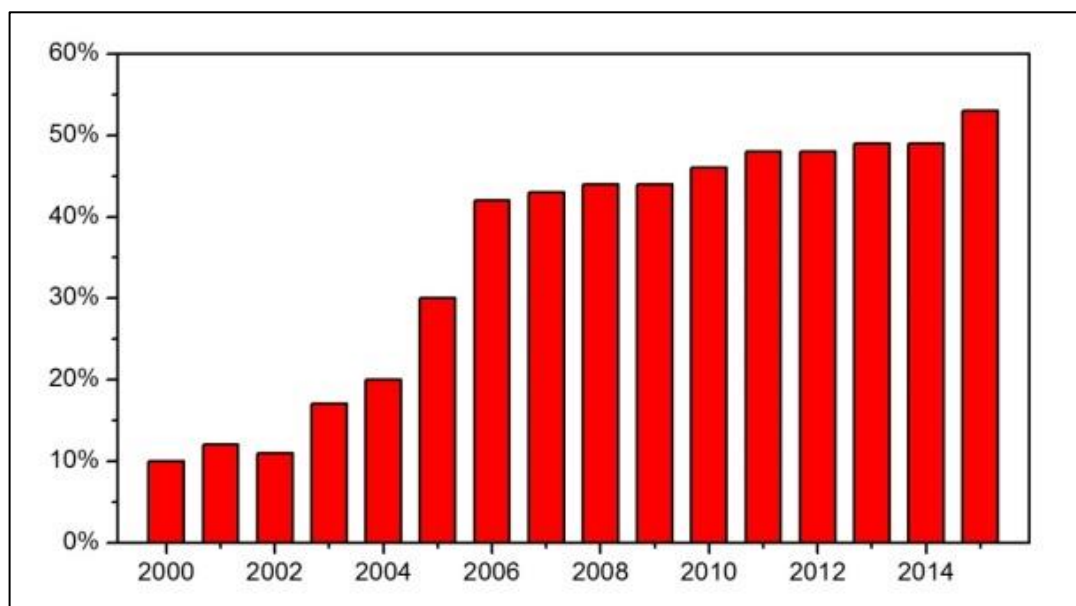
Durante el procesamiento del petróleo, y especialmente durante la etapa de refinación, se producen diversos tipos de corrosión inherentes al proceso debido a la gran variedad de componentes concentrados en el crudo, principalmente hidrocarburos saturados, insaturados, aromáticos y asfaltenos, además de un amplio rango de sustancias consideradas contaminantes como metales, aminas, ácidos nafténicos y compuestos orgánicos de azufre, entre muchos otros [9]. En el caso de las unidades de destilación atmosférica y al vacío, las condiciones operacionales de presión, temperatura y velocidad de flujo favorecen en gran medida la acción corrosiva de los ácidos nafténicos y los compuestos orgánicos de azufre, los cuales ocasionan daños continuos a la infraestructura de la refinería que deben ser evaluados y controlados en el menor tiempo posible para evitar accidentes [10, 11].

Los fenómenos corrosivos ocasionados por los ácidos nafténicos y los compuestos orgánicos de azufre han sido documentados desde mediados del siglo XX [12–15]. Durante los últimos años las investigaciones enfocadas en el entendimiento, análisis, prevención y control de estos fenómenos se han intensificado debido a la creciente necesidad a nivel mundial de procesar crudos denominados pesados, los cuales presentan una fracción significativa de este tipo de agentes corrosivos [15, 16].

Esta necesidad se debe a la reducción progresiva de las reservas mundiales de los crudos denominados livianos, de baja viscosidad y gravedad específica, así como al aumento de su valor comercial en el mercado internacional [16, 17]. En el mercado internacional, los crudos livianos son comercializados a un precio elevado a causa de la elevada fracción de hidrocarburos ligeros que los componen y que pueden ser separados por destilación para obtener una mayor cantidad de derivados del petróleo de alto valor comercial [18, 19]. De esta forma, los crudos pesados se presentan en la actualidad como una alternativa de bajo costo para la industria petroquímica mundial y nacional.

En Colombia, el panorama de la industria petroquímica refleja la misma tendencia global, enfocándose en la extracción y refinación de crudos pesados. En la Figura 3 se observa que la producción de este tipo de crudos en el país durante el presente siglo se ha incrementado progresivamente, ya que en el año 2000 correspondía al 10% del crudo total producido en el país, mientras que en el año 2015 superó el 50% de la producción anual colombiana [20].

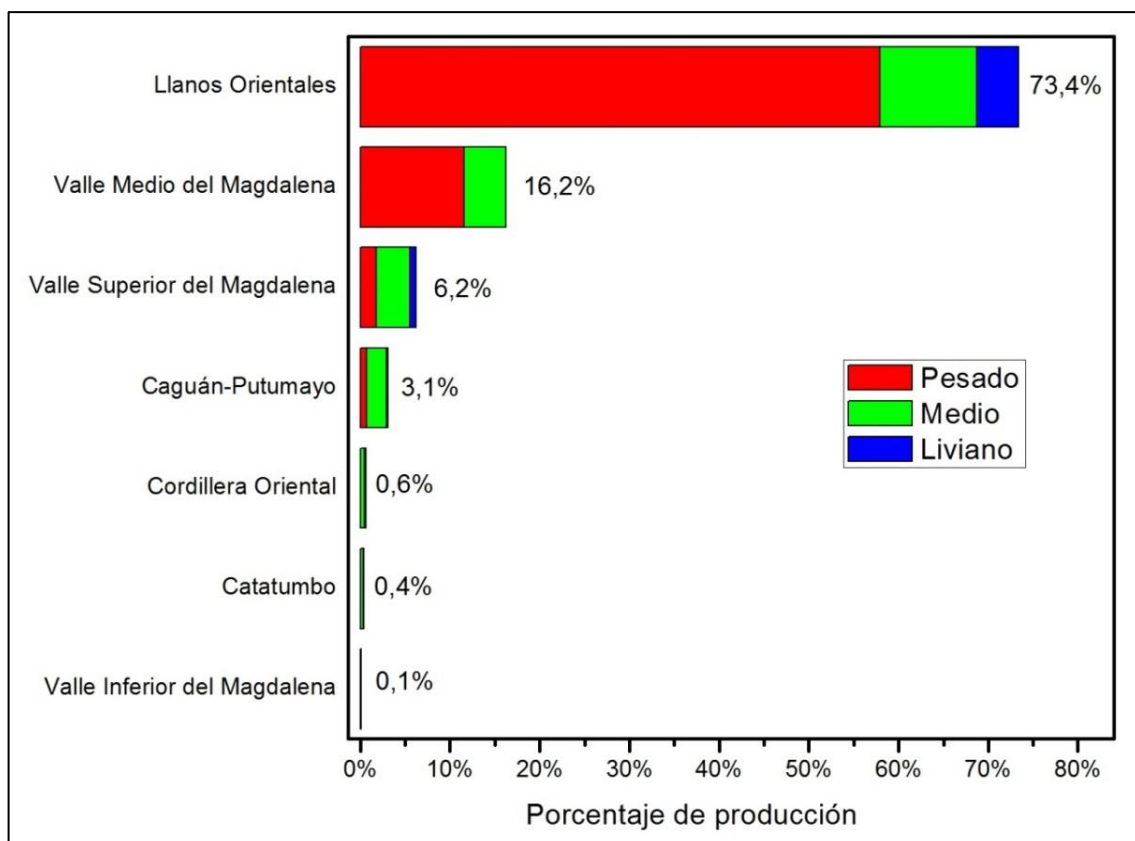
Figura 3. Porcentaje de crudos pesados en la producción anual en Colombia.



Fuente: Adaptado de Malagón, 2016 [20].

La producción nacional de crudo se concentra en las siguientes 7 regiones específicas del territorio colombiano denominadas cuencas sedimentarias: Llanos Orientales (225.603 km²), Caguán – Putumayo (110.304 km²), Cordillera Oriental (71.766 km²), Valle Inferior del Magdalena (38.017 km²), Valle Medio del Magdalena (32.949 km²), Valle Superior del Magdalena (21.513 km²) y Catatumbo (7.715 km²) [20]. De cada una de las cuencas se extrae crudos de tipo pesado, medio y liviano. Sin embargo, en la Figura 4 se observa que para el año 2015 la mayor fracción de crudo producido en el país correspondió a crudo pesado, el cual presenta alto contenido de sustancias contaminantes que afectan la integridad de los equipos de transporte y procesamiento [5, 20].

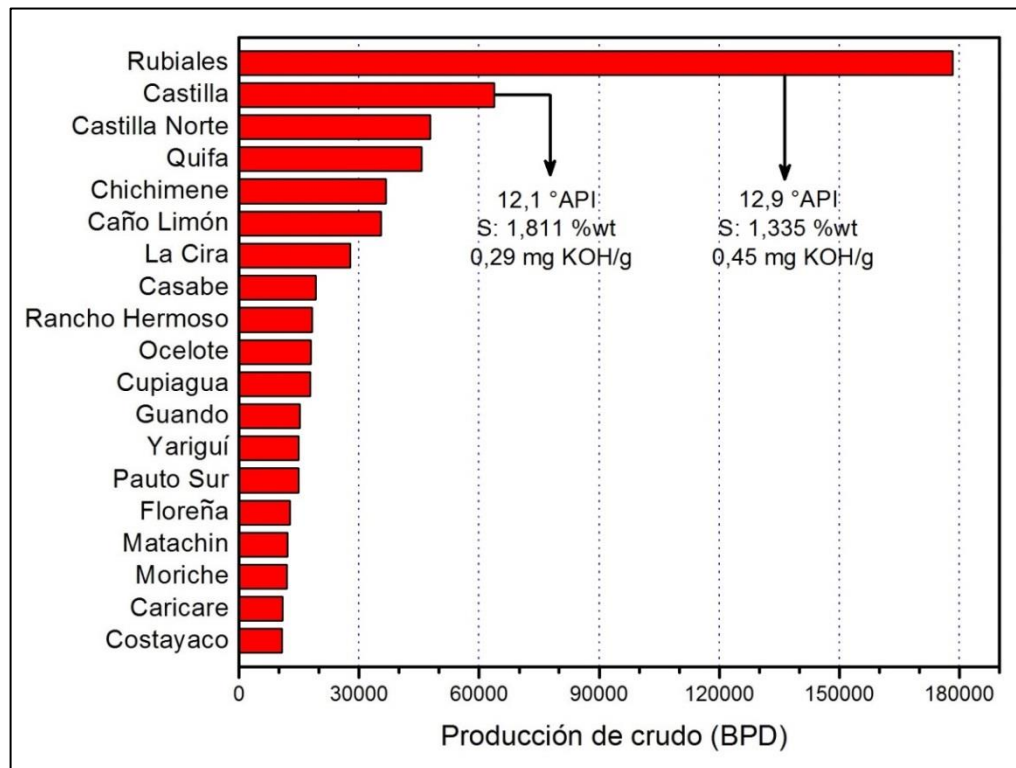
Figura 4. Cuentas sedimentarias productoras de crudo en Colombia en 2015.



Fuente: Adaptado de Malagón, 2016 [20].

La cuenca de los Llanos Orientales representa la mayor producción de crudo a nivel nacional debido a que en ella se encuentran ubicados los campos Rubiales y Castilla, los cuales tuvieron una participación conjunta cercana al 25% de la producción total del país en el 2015 [20]. En la Figura 5 se observa que el crudo producido en los dos campos corresponde mayoritariamente a crudo pesado, con un contenido de azufre superior a 1 %wt y número total de acidez que oscila entre 0,3 y 0,5 mg de KOH/g, lo cual los hace altamente corrosivos [21]. Debido a estas características, la mayor parte de la producción de crudo en el país corresponde a crudos que pueden generar grandes afectaciones a la infraestructura de la industria petroquímica nacional, por lo cual se hace necesario evaluar y analizar los fenómenos de corrosión generados por los ácidos nafténicos y los compuestos azufrados que se presentan en los crudos pesados.

Figura 5. Campos de mayor producción de crudo en Colombia en 2015.



Fuente: Adaptado de Min. Nac. de Minas y Energía de Colombia, 2013 [2] y Ecopetrol, 2015 [21].

Los ácidos nafténicos corresponden a una mezcla compleja de ácidos carboxílicos cicloalifáticos con la capacidad de reaccionar químicamente con los átomos de hierro que se encuentran en la superficie de las aleaciones de refinería, formando naftenatos de hierro [22]. Una vez formados, estos productos de corrosión se disuelven y son transportados por el crudo, dejando expuesta nuevamente la superficie metálica y permitiendo el avance del fenómeno corrosivo, para finalmente causar la pérdida de las propiedades mecánicas del material [23].

Por otra parte, los compuestos orgánicos de azufre corresponden a un grupo de compuestos con uno o más átomos de azufre enlazados con el carbono y que abarca una gran variedad de estructuras moleculares como los mercaptanos, sulfuros, disulfuros y tiofenos, entre otros [24]. Cuando estos compuestos son sometidos a las condiciones de temperatura típicas las unidades de destilación se descomponen térmicamente en sulfuro de hidrógeno (H_2S), que reacciona con los elementos metálicos del acero como el hierro y sus aleantes para formar capas de sulfuros que se mantienen adheridas a la superficie del material [25, 26].

En la mayoría de los casos los crudos pesados presentan una mezcla de ácidos nafténicos y compuestos orgánicos de azufre, por lo cual se esperaría que la magnitud del daño ocasionado sobre los equipos de refinería durante el ataque simultáneo de las dos especies corrosivas fuera mayor al daño que se produce cuando se presenta solo uno de estos fenómenos [26, 27]. Sin embargo, debido a las condiciones operacionales típicas de refinería, especialmente en la etapa de destilación, la presencia de ácidos nafténicos y compuestos orgánicos de azufre en el sistema conduce a la aparición de una sinergia entre ambos tipos de corrosión que puede hacer que predomine, se acelere o se inhiba uno u otro fenómeno [28–30].

El grado de afectación ocasionado sobre los aceros de refinería varía de acuerdo con el fenómeno corrosivo que predomine en el sistema. En los casos en que el

daño es producido por los ácidos nafténicos, los productos de la corrosión son solubles en el crudo y conllevan una pérdida constante de material [27, 29]. Por el contrario, cuando el daño es ocasionado por el H₂S resultante de la descomposición térmica de los compuestos de azufre, los productos de corrosión son insolubles en el crudo y se mantienen adheridos al acero, por lo que pueden representar una barrera física que aisle la superficie metálica del medio corrosivo [30, 31].

Esto abre la puerta a la posibilidad de emplear la corrosión generada por los compuestos orgánicos de azufre, considerados contaminantes durante la refinación de los crudos, como una alternativa para la protección del material ante la corrosión ocasionada por los ácidos nafténicos. Esta alternativa de protección ha sido reportada por diferentes autores y representa una disminución de la velocidad de corrosión de los aceros expuestos en ambientes donde predomina la corrosión nafténica [31–34].

Por esta razón, en la presente investigación se evalúa la capacidad de inhibición de la corrosión nafténica que presentan los productos de corrosión formados mediante la sulfidación de los aceros AISI/SAE–1020 y AISI–317L a partir de tres compuestos orgánicos de azufre con diferentes estructuras moleculares. De esta forma, la presente investigación permite analizar la morfología de los productos de corrosión formados en la superficie de los materiales tras su exposición a diferentes compuestos orgánicos de azufre, los cuales pueden llegar a reducir la corrosión nafténica de los aceros y mitigar las graves afectaciones económicas y medioambientales asociadas a este fenómeno.

La selección de los aceros evaluados en la presente investigación se realizó teniendo en cuenta criterios técnicos y económicos de acuerdo con los requerimientos de la industria petroquímica. Así, el acero ferrítico AISI/SAE–1020 fue seleccionado debido a que es ampliamente utilizado en aplicaciones de

refinería por su bajo costo, además de ser un material de fácil mecanizado y buena soldabilidad, lo que lo hace ideal para la fabricación de tuberías y líneas de transferencia [35]. Sin embargo, la ausencia de cantidades significativas de elementos aleantes en su composición hacen que el acero AISI/SAE–1020 presente una baja resistencia a la corrosión, reduciendo su eficiencia operativa en aplicaciones donde el material esté en contacto con ambientes altamente corrosivos como ocurre durante el procesamiento de los crudos pesados [36, 37].

Por su parte, el acero austenítico AISI–317L fue seleccionado debido a su alta concentración de elementos aleantes como el cromo, níquel y molibdeno, los cuales le confieren una elevada resistencia a la corrosión ante una gran variedad de ambientes agresivos en comparación con el acero ferrítico [38, 39]. Además de esto, el bajo contenido de carbono presente en la composición química elemental del material evita la aparición de corrosión intergranular en las zonas del material donde se lleven a cabo procesos térmicos como la soldadura [40]. A pesar de las ventajas operativas que representa esta aleación para el proceso de refinación de crudos pesados, el alto costo del material en comparación con el acero AISI/SAE–1020 ha limitado su aplicación en la industria petroquímica [41]. Sin embargo, la tendencia mundial creciente en el procesamiento de crudos pesados hace necesario el estudio e implementación de materiales que presenten mayor resistencia frente a la corrosión ocasionada por los ácidos nafténicos y los compuestos orgánicos de azufre, convirtiendo al acero AISI–317L en una apuesta operativa a mediano y largo plazo para las aplicaciones en refinería.


1. MARCO TEÓRICO

1.1 CORROSIÓN POR SULFIDACIÓN

En refinería se denomina sulfidación a la corrosión ocasionada por el azufre a temperatura superior a los 200 °C, y que produce un ataque químico severo debido a la alta reactividad del azufre para reaccionar con los aceros y formar capas de sulfuro de hierro [42, 43]. Este fenómeno se produce generalmente durante el procesamiento de crudos pesados, ya que presentan un contenido total de azufre entre 0,5 y 5 %wt de acuerdo con el origen geográfico del yacimiento donde es extraído [5].

El contenido total corresponde a una mezcla de diferentes tipos de compuestos orgánicos azufrados, que se definen como moléculas con uno o más átomos de azufre enlazados en su cadena y dentro de los cuales se destacan los mercaptanos, sulfuros, disulfuros y tiofenos que se muestran en la Tabla 1 [22, 44, 45]. Por esta razón, la distribución de estos compuestos en cada crudo pesado no permite que se establezca una relación directamente proporcional entre la corrosividad y el contenido total de azufre [46, 47].

Tabla 1. Tipos de compuestos orgánicos de azufre.

Tipo	Mercaptanos	Sulfuros	Disulfuros	Tiofenos
Fórmula	R-SH	R-S-R	R-S ₂ -R	
Descripción	Una cadena alifática de hidrocarburo (R) y un grupo SH.	Dos cadenas alifáticas/aromáticas (R) enlazadas a un átomo de azufre.	Dos cadenas alifáticas/aromáticas (R) enlazadas a dos átomos de azufre.	Un átomo de azufre enlazado dentro de una cadena cíclica.
Reactividad	Alta	Media	Media	Baja

Fuente: Adaptado de Lobodin y colaboradores, 2015 [45].

1.1.1 Descomposición térmica de los compuestos orgánicos de azufre. La exposición a altas temperaturas de los compuestos orgánicos de azufre conduce a su descomposición, generando sulfuro de hidrógeno que es el directo responsable del fenómeno de sulfidación de los materiales [48, 49]. Sin embargo, la cinética de la reacción de descomposición varía para cada tipo de compuesto de acuerdo con su estructura molecular [50].

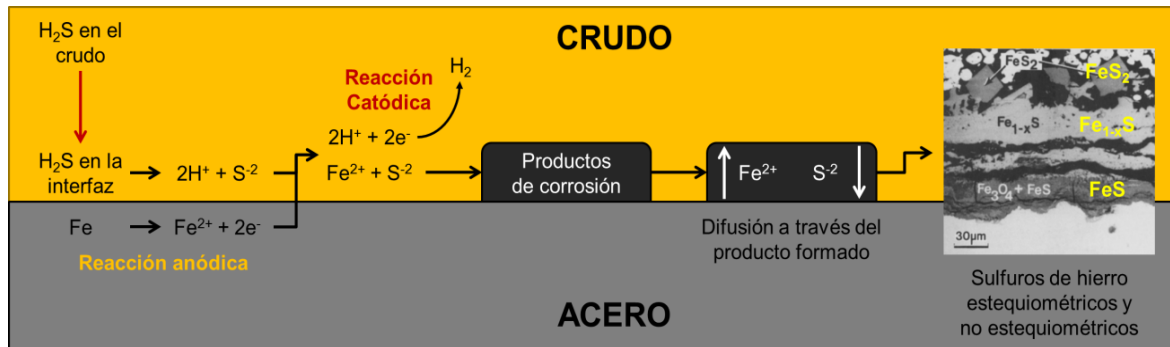
La descomposición térmica de los mercaptanos es acelerada debido a que se produce el rompimiento de un solo enlace C–S, mientras que en los sulfuros y disulfuros se requiere mayor energía para romper dos enlaces C–S. En el caso de los tiofenos, la energía necesaria para la disociación de los enlaces en las moléculas cíclicas es relativamente mayor que en las cadenas alifáticas, lo que les confiere una menor reactividad y por lo tanto son considerados no corrosivos a las condiciones de operación de las unidades de destilación atmosférica [45].

Cabe resaltar que durante la descomposición térmica de este tipo de moléculas prevalece el rompimiento del enlace C–S sobre el enlace C–C. Esto se debe a que los enlaces C–S presentan mayor longitud en comparación que los enlaces C–C debido a la diferencia de radios atómicos (70 pm para el carbono y 100 pm para el azufre), haciendo que su energía de disociación sea menor [10].

1.1.2 Mecanismo de corrosión por sulfidación. En la Figura 6 se observa el mecanismo general de reacción del fenómeno de sulfidación, el cual inicia cuando el hierro presente en la superficie de los aceros libera 2 electrones, pasando a su estado iónico (Fe^{+2}) a través de una reacción anódica. Por su parte, el sulfuro de hidrógeno que se encuentra en la interfaz crudo/acero libera dos protones (H^+) y se presenta en estado iónico (S^{-2}). Así, a través de una reacción catódica los protones forman hidrógeno (H_2) mientras que los iones de hierro y azufre reaccionan para formar productos de corrosión. A medida que estos productos constituyen una capa sobre el acero, los iones de azufre se desplazan por difusión

desde el crudo hacia la interfaz FeS/acero mientras los iones de hierro difunden hacia la interfaz crudo/FeS, continuando con la formación de productos de corrosión que pueden ser estequiométricos (FeS, FeS₂) o no estequiométricos (Fe_{1-x}S) [13, 51–53].

Figura 6. Mecanismo general de corrosión por sulfidación.



Fuente: Adaptado de William, 2015 [53].

1.1.3 Variables que afectan la corrosión por sulfidación. La sulfidación es un fenómeno altamente complejo donde se ven involucradas una gran cantidad de factores asociados al sistema, al crudo y al material expuesto. Además del tipo de compuesto orgánico de azufre, existen variables de gran influencia sobre la formación de los productos de corrosión por sulfidación como son la temperatura, el tiempo de exposición y la composición química elemental del material expuesto, entre otras [13].

La temperatura es una de las variables de mayor influencia sobre la corrosión por sulfidación ya que suministra la energía requerida para que los compuestos orgánicos de azufre puedan descomponerse, por lo cual la velocidad de corrosión de los materiales de refinería generalmente aumenta a medida que se incrementa la temperatura del sistema [25]. Además de esto, diferentes estudios indican que la velocidad de corrosión de los aceros expuestos al fenómeno de sulfidación

sigue la ley de Arrhenius, a partir de lo cual se puede establecer la energía de activación de la reacción.

Usualmente, la temperatura del crudo pesado al ingresar a la unidad de destilación atmosférica varía entre 200 y 400 °C, rango en el cual se promueve la sulfidación. Sin embargo, cuando la temperatura es superior a 400 °C, los hidrocarburos también sufren el proceso de descomposición térmica dando paso a la formación de una capa de coque que se deposita sobre los aceros y tiene la capacidad de aislarlos del medio corrosivo, inhibiendo la sulfidación [54].

Por otra parte, el fenómeno de sulfidación avanza progresivamente a través del tiempo de exposición debido a que la descomposición térmica de los compuestos orgánicos de azufre se lleva a cabo de manera continua, promoviendo la incorporación de los átomos de azufre a la superficie del acero y el aumento de la masa del material. Sin embargo, el aumento gradual en el espesor de los productos de corrosión formados aísla la superficie del medio corrosivo, ralentizando el incremento de la masa y reduciendo la velocidad de corrosión de los aceros a lo largo del tiempo [22].

Por último, la composición química elemental también desempeña un papel fundamental en el grado de deterioro de los aceros empleados en refinería expuestos a ambientes sulfídicos, principalmente el contenido de cromo de la aleación [22, 48]. Esto se debe a la capacidad de este elemento para formar una película de óxido de alta estabilidad, la cual reduce drásticamente la interacción entre los iones de azufre y los átomos de hierro del material. De esta forma, la cantidad de productos de corrosión formados se ve reducida para los aceros de media aleación, con contenido de cromo entre el 4 y el 12 %wt, y este efecto es significativamente mayor para los aceros de alta aleación con contenido de cromo superior a 15 %wt.

1.1.4 Productos de corrosión por sulfidación. Existe una variedad de polimorfos de sulfuro de hierro que pueden formarse a causa del fenómeno de sulfidación, los cuales se diferencian entre sí por su fórmula estequiométrica y la fase cristalina de la estructura formada, como se muestra en la Tabla 2 [55]. Por esta razón, la estabilidad, homogeneidad y estructura cristalina de los productos de corrosión formados se ven fuertemente influenciadas por las condiciones del sistema al cual están expuestos los materiales [14].

Tabla 2. Fases presentes en el sistema Fe–S.

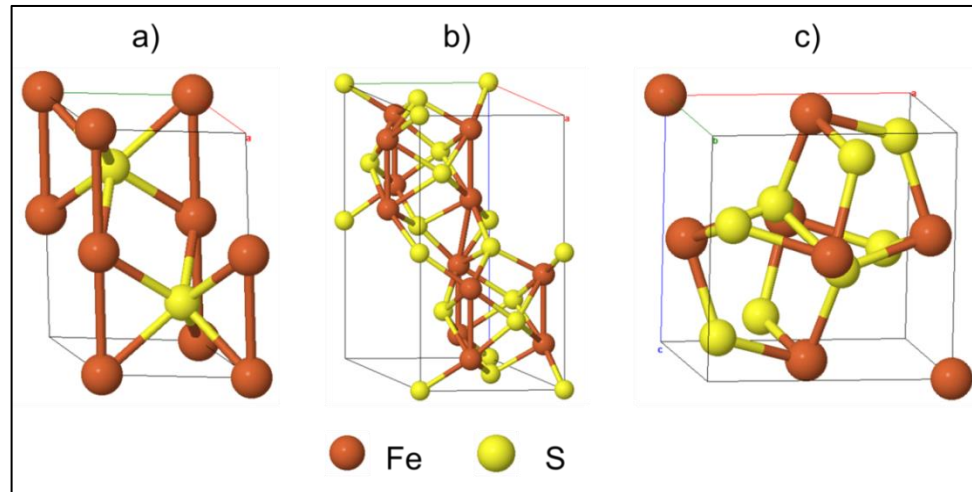
Fase	Fórmula	Estructura cristalina	Estabilidad
Amorfo	FeS	Sin estructura cristalina	Inestable
Cúbico	FeS _c	Cubico F $\bar{4}3m$	Inestable
Troilita	FeS_t	Hexagonal P$\bar{6}2c$	Estable
Mackinawita	FeS _m o FeS _{1-x}	Tetragonal P4/nmm	Metaestable
Pirrotita	Fe_{1-x}S	Monoclínico, como el A2/a Hexagonal como el P6/mmc	Estable
Pirita	FeS_{2p}	Cubico Pa3	Estable
Marcasita	FeS _{2m}	Ortorrómbico Pnnm	Metaestable
Greigita	Fe ₃ S _{4g}	Cubico Fd3m	Metaestable
Smithita	Fe ₉ S _{11s}	Hexagonal R3m	Metaestable

Fuente: Adaptado de Rickard y Luther, 2007 [55].

Generalmente, las fases metaestables del sistema Fe–S se transforman irreversiblemente con el tiempo a una de las 3 fases estables: pirrotita, troilita y pirita. La pirrotita abarca a todos los miembros de la fase no estequiométrica (Fe_{1-x}S) de sulfuro de hierro que presentan deficiencia catiónica debido a las vacancias de átomos de hierro. Generalmente, la pirrotita abarca el rango de composición

comprendido entre $0 \leq x \leq 0,125$, por lo cual puede presentar diferentes estructuras cristalinas como la que se observa en la Figura 7a, correspondiente a una celda unitaria hexagonal de tipo NiAs [53].

Figura 7. Estructura cristalina de las fases estables del sistema Fe–S: a) Pirrotita, b) troilita y c) pirita.



Fuente: Adaptado de William, 2015 [53].

Por su parte, la troilita corresponde al miembro final estequiométrico (FeS) de la familia de la pirrotita, y presenta una estructura hexagonal compacta como se observa en la Figura 7b que le provee una elevada estabilidad una vez se ha formado en la superficie de los aceros. Finalmente, la pirita corresponde a la fase estequiométrica de disulfuro de hierro (FeS₂) con estructura cristalina cúbica centrada en las caras, donde los átomos de hierro se ubican en los puntos de red mientras los átomos de azufre se encuentran inmersos en el interior de la celda unitaria, como se muestra en la Figura 7c [53].

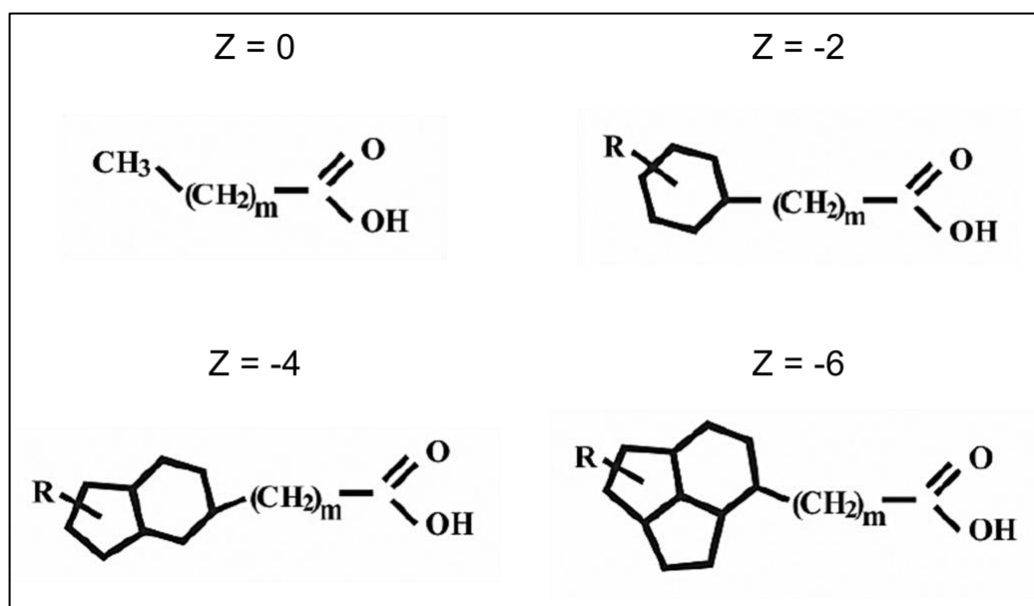
1.2 CORROSIÓN NAFTÉNICA

Este tipo de corrosión corresponde al daño ocasionado por la mezcla de ácidos carboxílicos presentes en los crudos pesados, usualmente agrupados bajo el

nombre de ácidos nafténicos, y que se produce en el rango de temperaturas desde 180 hasta 400 °C, ya que por debajo de este rango los ácidos nafténicos son considerados no corrosivos y por encima el grupo carboxilo (COOH) de los ácidos se descompone térmicamente y se detiene su acción corrosiva [56, 57].

Los ácidos nafténicos están formados por un grupo carboxilo enlazado a una cadena de alcano, que a su vez puede estar enlazada a una serie de anillos cíclicos. Su fórmula química general es $C_nH_{2n+z}O_2$, donde n representa el número de átomos de carbono, mientras que z es un parámetro que toma valores de números enteros pares negativos y corresponde a la deficiencia de hidrógeno, por lo que representa la cantidad de anillos cíclicos y/o dobles enlaces de la molécula como se muestra en la Figura 8 [56].

Figura 8. Estructura de los ácidos nafténicos.



Fuente: Adaptado de Almeida y colaboradores, 2012 [56].

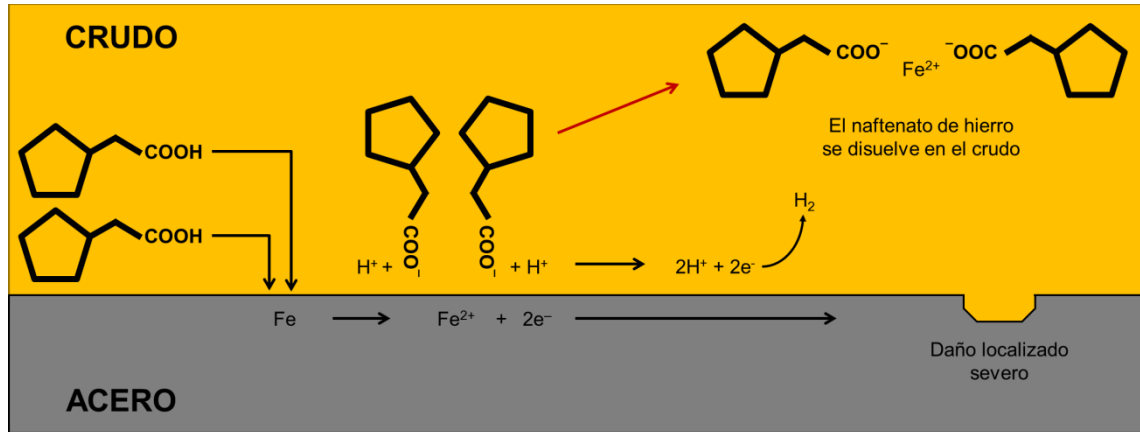
Generalmente, la concentración de ácidos nafténicos en los crudos pesados se expresa con el Número Total de Acidez (TAN), el cual representa los miligramos de hidróxido de potasio necesarios para neutralizar un gramo de crudo [58]. De

forma empírica se estableció que los crudos pesados con TAN superior a 0,5 mg KOH/g crudo son susceptibles a inducir el fenómeno de corrosión nafténica en los aceros. Sin embargo, tal y como ocurre en el caso de la sulfidación con el contenido total de azufre, la corrosividad de un crudo pesado no es proporcional al TAN debido a que este parámetro determina la totalidad de los ácidos que son neutralizados por el KOH, sin tener en cuenta otras especies no corrosivas que pueden ser neutralizadas durante la determinación de este parámetro [30, 59–61].

1.2.1 Mecanismo de corrosión nafténica. En la Figura 9 se observa el mecanismo general del fenómeno de corrosión nafténica, en el cual los átomos de hierro presentes en la superficie de los aceros reaccionan con el grupo carboxilo de los ácidos nafténicos, liberando hidrógeno a medida que se forman los naftenatos de hierro como productos de corrosión [44]. Sin embargo, a diferencia de los productos formados durante la sulfidación, los naftenatos de hierro son solubles en los crudos pesados, por lo cual se alejan de la interfaz crudo/acero dejando atrás una falencia de hierro que puede dar inicio a un fenómeno de corrosión localizada [4, 11, 56].

1.2.2 Variables que afectan la corrosión nafténica. Al igual que la sulfidación, la corrosión nafténica de los aceros en las unidades de destilación también se ve fuertemente influenciada por la temperatura, el tiempo de exposición y el contenido de aleantes del material, entre otras [61]. Generalmente, el aumento de la temperatura del sistema dentro del rango comprendido entre 180 y 400 °C ocasiona un aumento de la velocidad de corrosión nafténica de los materiales, obedeciendo la ley de Arrhenius [62]. Sin embargo, la corrosividad de los ácidos nafténicos tiende a disminuir cuando se mantienen a alta temperatura de forma prolongada debido a la degradación térmica de los grupos carboxilo, por lo cual la severidad del ataque corrosivo se ve reducida drásticamente a lo largo del tiempo de exposición [63, 64].

Figura 9. Mecanismo general de corrosión nafténica.



Fuente: Adaptado de Patrick, 2015 [11].

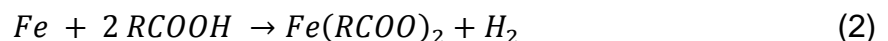
Por otro lado, el porcentaje de elementos aleantes en la composición química de los aceros desempeña un papel muy importante en las estrategias de prevención y control de la corrosión nafténica en refinería. Por esta razón, en las zonas donde el daño ocasionado por los ácidos nafténicos es leve se emplea generalmente acero al carbono, mientras que en secciones altamente susceptibles al ataque corrosivo se recomienda el uso de aceros de media y alta aleación como el 5Cr1/2Mo, 9Cr1Mo, AISI-304, AISI-410, AISI-316 y AISI-317L [64]. Entre los elementos aleantes de mayor importancia se encuentran el cromo, capaz de formar espontáneamente una capa de óxido que protege al material, y el molibdeno, el cual tiene baja afinidad química hacia el anión R-COO⁻ y evita su interacción con la superficie metálica [61].

1.3 SINERGÍA ENTRE LOS FENÓMENOS DE CORROSIÓN NAFTÉNICA Y POR SULFIDACIÓN

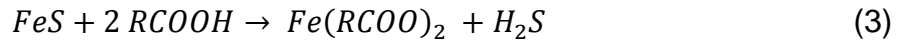
Generalmente, los crudos pesados extraídos y procesados a nivel mundial contienen una fracción significativa tanto de compuestos orgánicos de azufre como de ácidos nafténicos, por lo cual los aceros de refinería son susceptibles a presentar simultáneamente los dos fenómenos corrosivos. Esto conduce a que la

velocidad de corrosión calculada para los materiales expuestos a los dos tipos de sustancias corrosivas pueda variar con respecto a los valores esperados para cada uno de los fenómenos considerados de manera independiente [23, 27]. Así, de acuerdo con las condiciones del sistema (temperatura, tiempo de exposición y velocidad de flujo) y del crudo pesado (concentración y tipo de compuestos orgánicos y ácidos nafténicos) se puede presentar un efecto sinérgico entre los dos fenómenos que inhiba o acelere el deterioro de los materiales [56].

En las Ecuaciones 1 y 2 se presentan las reacciones generales que se producen cuando los aceros se encuentran en presencia del H_2S y de los ácidos nafténicos, respectivamente. Cuando el fenómeno de sulfidación predomina en el sistema se favorece la reacción de la Ecuación 1, por lo que se forma una capa de productos de corrosión del sistema Fe–S que aísla la superficie metálica e inhibe la corrosión nafténica. Por el contrario, en ambientes con alto contenido de ácidos nafténicos se promueve la reacción de la Ecuación 2 y predomina la formación de naftenatos que se disuelven en el crudo, ocasionando la pérdida constante de hierro en el material [28, 33].

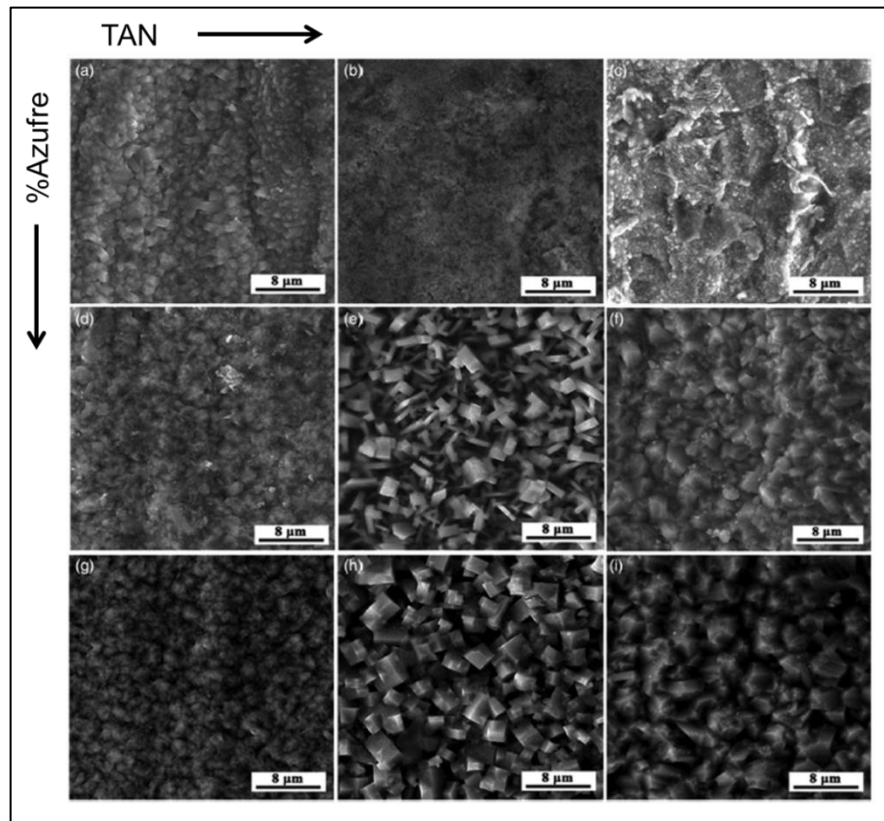


Sin embargo, los ácidos nafténicos también tienen la capacidad de reaccionar con el FeS, como se muestra en la Ecuación 3. En los casos en que se presenta esta reacción, la superficie metálica de los aceros queda expuesta nuevamente y se genera una competencia entre los dos fenómenos corrosivos: el H_2S puede formar nuevamente la capa de sulfuro de hierro y proteger al material, o los ácidos nafténicos reaccionan directamente con el hierro y conducen a un ataque localizado severo [33].



De igual forma, la morfología de los productos de corrosión formados por la sulfidación en la superficie de los aceros de refinería se ve fuertemente influenciada por la presencia en el sistema de los ácidos nafténicos, como se muestra en la Figura 10. El mayor contenido de azufre promueve la aparición de una capa de mayor homogeneidad y cristalinidad en la superficie del acero al carbono, mientras que el aumento en la concentración de ácidos nafténicos hace que los bordes de grano de los cristales de FeS formados sean menos definidos, confirmando la alta complejidad del fenómeno de corrosión de los aceros de refinería en presencia simultánea de ambos contaminantes [52, 55].

Figura 10. Influencia de la sinergia entre los fenómenos de corrosión nafténica y por sulfidación sobre productos de corrosión formados en acero al carbono.



Fuente: Adaptado de Liu y colaboradores, 2016 [52].

2. ESTADO DEL ARTE

Durante la refinación de crudos pesados se presentan dos fenómenos corrosivos de alto impacto para la industria petroquímica como son la sulfidación y la corrosión nafténica, los cuales se producen principalmente en la unidad de destilación atmosférica y sus respectivas líneas de transferencia, afectando la eficiencia operativa y la rentabilidad económica del proceso. Por esta razón, la presente revisión del estado del arte tuvo como objetivo analizar la influencia de diferentes variables operativas asociadas a estos fenómenos, dentro de las cuales se destacan la temperatura, el tiempo de exposición y la composición química del material. Además de esto, la revisión fue enfocada en investigaciones científicas a nivel nacional e internacional donde se emplearon crudos sintéticos con compuestos orgánicos de azufre o ácidos nafténicos para simular los ambientes corrosivos, ya que este es uno de los pilares de la presente investigación. De esta forma, las investigaciones seleccionadas durante la revisión fueron clasificadas en tres grandes ejes temáticos: corrosión por sulfidación, corrosión nafténica y la sinergia que se produce cuando los dos fenómenos están presentes en el sistema.

2.1 CORROSIÓN POR SULFIDACIÓN

Rebak, en 2011, llevó a cabo una recopilación de las investigaciones más relevantes hasta la fecha enfocadas hacia la sulfidación de los materiales a condiciones de operación de refinería, resaltando la falta de investigaciones que establezcan los mecanismos que controlan este fenómeno. Además de esto, este trabajo recogió el conjunto de reacciones químicas y electroquímicas generales que conducen a la formación de productos de corrosión, resaltando la existencia de fases estequiométricas y no estequiométricas en el sistema Fe–S. Por último, la investigación realizó un listado de las variables de mayor influencia sobre la sulfidación como: temperatura, estructura molecular de los compuestos orgánicos

de azufre, presencia de ácidos nafténicos, metalurgia de los aceros, velocidad del fluido y tiempo de exposición, explicando cómo influye cada una de ellas sobre el fenómeno corrosivo [13].

William, en 2015, desarrolló sus estudios de Doctorado en Ingeniería y Ciencia de los Materiales enfocado en el estudio cinético y electroquímico de los productos de corrosión estables del sistema Fe–S: pirrotita, troilita y pirita. Los resultados del estudio indicaron que la etapa inicial de formación de sulfuros de hierro estables (en especial la pirrotita) siempre presentó una cinética lineal, la cual dependía exclusivamente de la reacción superficial entre el hierro de las aleaciones y los iones de azufre presentes en el medio. Sin embargo, a medida que aumentó el espesor del producto de corrosión formado, ocurrió una transición en la cinética del fenómeno corrosivo debido a que la difusión a través de la capa formada pasó a ser la limitante del proceso, adquiriendo un carácter cuadrático con respecto al tiempo de exposición. De esta forma, la transición entre la cinética lineal y cuadrática del fenómeno de sulfidación se produjo cuando el producto de corrosión alcanzó un espesor en el rango aproximado de 100 a 1000 μm [53].

Shi y colaboradores, en 2016, llevaron a cabo la exposición del acero de baja aleación API–X60 a un medio sulfidante variando las condiciones de temperatura (60–150 °C), presión parcial de H_2S (0,15–5 MPa) y tiempo de exposición (72–216 horas). La combinación de condiciones del sistema condujo a la formación de productos de corrosión en la superficie del acero API–X60 correspondientes a diferentes fases del sistema Fe–S, tales como: mackinawita, sulfuro de hierro cúbico, pirrotita, troilita y pirita. La mackinawita y el sulfuro de hierro cúbico fueron detectados como productos de corrosión metaestables que se formaron a baja temperatura durante las primeras etapas de la sulfidación, y que dieron paso a la posterior aparición de las fases más estables del sistema Fe–S capaces de reducir significativamente la velocidad de corrosión del acero API–X60. Dentro de estas fases se destacaron la pirrotita y la troilita, que se formaron a alta temperatura y

coexistieron en el sistema, mientras la pirita fue detectada únicamente a largos tiempos de exposición [14].

Lepore, en 2016, desarrolló sus estudios de Maestría en Ingeniería de Materiales evaluando el fenómeno de sulfidación en 5 aleaciones: acero al carbono, sin contenido significativo de aleantes; aceros 5Cr y 9Cr, con bajo contenido de cromo; y aceros AISI-410 y AISI-316, con elevado contenido de cromo. Estas aleaciones fueron expuestas a 8 moléculas azufradas diferentes, seleccionadas para representar los cuatro principales tipos de compuestos orgánicos de azufre: un mercaptano de cadena alifática corta y uno de cadena larga; un sulfuro alifático y uno aromático; un disulfuro alifático y uno aromático; y dos tioéteres cíclicos. Los resultados indicaron una alta influencia de la estructura molecular de los compuestos orgánicos de azufre sobre la cantidad de H₂S generado en el sistema y, por consiguiente, sobre la velocidad de corrosión calculada para cada una de las aleaciones expuestas. En los ensayos llevados a cabo con los tioéteres cíclicos no se detectó la formación de H₂S ni se observó la formación significativa de productos de corrosión del sistema Fe-S, confirmando su gran estabilidad térmica. Por el contrario, durante las pruebas realizadas a partir de mercaptanos, sulfuros y disulfuros se detectaron niveles considerables de sulfuro de hidrógeno que condujeron a diferentes grados de deterioro de los aceros de acuerdo con el tipo de compuesto y con la composición química de la aleación, siendo mínimo para el acero AISI-316 y severo para el acero al carbono [50].

Sharifi y colaboradores, en 2017, publicaron un estudio donde emplearon un crudo sintético con dimetil disulfuro para evaluar el efecto de la temperatura, el tiempo de exposición y la concentración del compuesto orgánico de azufre sobre la sulfidación del acero al carbono AISI/SAE-1018. Los resultados indicaron que la temperatura del sistema fue la variable de mayor influencia sobre el fenómeno, calculando un valor cercano a 20 kcal/mol para la energía de activación de la reacción de corrosión. Por su parte, la cinética de la sulfidación del acero

AISI/SAE–1018 con respecto al tiempo de exposición a un crudo sintético fue de tipo cuadrática y tendió a estabilizarse, debido a que la difusión de los iones de hierro y azufre a través de la capa de productos de corrosión formada fue el fenómeno limitante a tiempos prolongados. Finalmente, el aumento en la concentración de dimetil disulfuro en el crudo sintético condujo a la formación de capas de mayor homogeneidad, las cuales tuvieron la capacidad de proteger al acero AISI/SAE–1018 del medio corrosivo [25].

Navabzadeh, en 2018, presentó los resultados de su tesis de Doctorado en Ingeniería Química enfocada en el estudio de la corrosión localizada del acero al carbono a causa de pares galvánicos generados entre la matriz metálica y la capa de productos de corrosión formados por la sulfidación del material. Los resultados del estudio indicaron que los productos de corrosión del sistema Fe–S formados protegieron al acero al carbono cuando la capa generada fue homogénea, ya que bloqueó la superficie metálica y evitó su contacto con las especies corrosivas del sistema, retardando la reacción anódica. Sin embargo, en los casos en que la capa de productos de corrosión fue discontinua o de baja adherencia, la diferencia de conductividad entre el acero al carbono (que actúa como ánodo) y los productos de corrosión (que actúan como cátodo) ocasionó la aparición de un par galvánico con alta relación entre las áreas catódica y anódica, acelerando el ataque localizado del material [65].

Wen y colaboradores, en 2018, llevaron a cabo una recopilación de las publicaciones realizadas en los últimos años que han estado enfocadas hacia la determinación del mecanismo de sulfidación del acero al carbono, así como la formación y crecimiento de los productos de corrosión y su interacción con el ambiente corrosivo que los rodea. A partir de este análisis identificaron diferentes brechas del conocimiento actual, dentro de las cuales se destacaron: el proceso de nucleación o formación inicial de los granos de sulfuros de hierro a través de la interacción del H_2S y los átomos de la superficie metálica; el mecanismo de

evolución entre las diferentes fases cristalinas del sistema Fe–S, el cual puede ocurrir por disolución y recristalización de los granos de sulfuro de hierro o por transformación en estado sólido de las fases ya formadas; y la capacidad de los productos de corrosión de diferentes estructuras cristalinas para proteger al acero al carbono, la cual depende en gran medida de los dos fenómenos anteriores [66].

Suleiman y colaboradores, en 2019, evaluaron la cantidad de H₂S generado en el rango de temperatura de 100 a 400 °C durante el procesamiento de dos crudos pesados, donde la concentración de azufre total y de mercaptanos del segundo crudo era alrededor de 2,5 veces mayor comparada con la concentración del primer crudo. Los resultados indicaron que a medida que aumentó la temperatura del sistema se produjo una mayor cantidad de H₂S para los dos crudos pesados, confirmando la gran influencia de esta variable sobre la descomposición de los compuestos orgánicos de azufre. Sin embargo, la diferencia entre la cantidad de H₂S generado por los dos crudos pesados a iguales condiciones de presión y temperatura no fue proporcional a la diferencia en la concentración total de azufre ni de mercaptanos. Esto indicó que la estructura molecular y la reactividad térmica de los compuestos orgánicos de azufre fueron diferentes para los dos crudos pesados y afectó la cantidad de H₂S producido, por lo cual tuvo una gran influencia sobre el grado de deterioro ocasionado a los aceros de refinería [67].

2.2 CORROSIÓN NAFTÉNICA

Slavcheva y colaboradores, en 1999, realizaron una de las primeras recopilaciones asociadas al fenómeno de corrosión nafténica, donde identificaron la fuerte influencia de variables como la temperatura, el tiempo de exposición, la velocidad de flujo en el sistema, la fase en que se produce el ataque y el tipo de aleación expuesta. En esta recopilación mostraron que la temperatura del sistema influyó directamente proporcional sobre la velocidad de corrosión nafténica del acero al carbono en el rango de temperatura de 200 a 370 °C en crudos sintéticos,

mientras que el efecto del tiempo de exposición fue inversamente proporcional debido a la reducción del TAN del crudo. Sin embargo, indicaron la posibilidad de que esta tendencia se viera alterada cuando el acero al carbono fuera expuesto a diferentes fracciones de crudo reales, ya que la influencia de la estructura molecular de los ácidos nafténicos pasaría a desempeñar un papel fundamental en el fenómeno corrosivo. En el caso de la velocidad de flujo identificaron un incremento de la frecuencia con que se presentó la corrosión nafténica a causa de la sinergia generada junto al flujo bifásico y a los esfuerzos de corte aplicados por el fluido sobre los materiales de refinería. Finalmente sugirieron la implementación de tuberías y secciones de equipos que fueran fabricadas a partir de aleaciones con mayor resistencia a la corrosión nafténica, principalmente en las zonas donde existió mayor recurrencia de este fenómeno [68].

Yu y colaboradores, en 2008, usaron crudos sintéticos para evaluar la corrosión nafténica del acero al carbono y los aceros inoxidable AISI-304 y AISI-316, abarcando un amplio rango de variables como: temperatura (275 a 400 °C), tiempo de exposición (2 a 48 horas), TAN (2 a 24 mg KOH/g) y la fase del medio corrosivo (líquida o vapor). Los resultados indicaron que la velocidad de corrosión nafténica siguió la ley de Arrhenius con respecto a la temperatura, siendo mayor la energía de activación para el acero al carbono debido a la alta concentración de elementos aleantes en los aceros inoxidable que retardaron el fenómeno corrosivo. Por su parte, la velocidad de corrosión nafténica de los aceros disminuyó a lo largo del tiempo de exposición debido a la degradación térmica de los ácidos nafténicos, lo cual redujo su corrosividad. En el caso de la acidez del crudo, la velocidad de corrosión nafténica aumentó proporcionalmente con el TAN debido a la mayor disponibilidad de grupos carboxilos para reaccionar con las superficies metálicas, mientras que la fase del medio corrosivo no tuvo una influencia significativa sobre la velocidad de corrosión, ya que los resultados obtenidos en fase líquida y vapor fueron cercanos entre sí [64].

Pabón y colaboradores, en 2009, determinaron el efecto del Número Total de Acidez de un crudo sintético sobre la velocidad de corrosión del acero ASTM A-106 grado B en un sistema de flujo dinámico en el rango de temperaturas entre 180 y 280 °C a largos tiempos de exposición. Los resultados indicaron un aumento de la velocidad de corrosión del acero ASTM A-106 grado B a medida que se incrementó el TAN del crudo sintético a las mismas condiciones de temperatura y tiempo de exposición. Además de esto, la velocidad de corrosión del acero ASTM A-106 grado B presentó una tendencia lineal creciente en función de la temperatura debido a que la energía suministrada al sistema no fue suficiente para degradar térmicamente los grupos carboxilos de las moléculas, manteniendo la corrosividad de los ácidos nafténicos hacia el material [63].

Patrick, en 2015, desarrolló sus estudios de Doctorado en Ingeniería y Ciencia de Materiales enfocado en el entendimiento del mecanismo de corrosión ocasionado por un crudo con alto contenido de ácidos nafténicos al hierro, además de otros elementos presentes comúnmente en las aleaciones de refinería como níquel, cromo, y molibdeno. Los resultados establecieron un mecanismo de corrosión del hierro dividido en 3 etapas: en la primera se produjo un ataque puntual de los ácidos nafténicos a la capa de óxido de hierro formada por la exposición del hierro al ambiente, seguido de lo cual se agudizó el ataque localizado penetrando hasta la matriz metálica para expandirse por último a toda la superficie del material. Además de esto, determinó que la presencia de cromo y molibdeno en la aleación redujeron el ataque nafténico debido a las capas pasivas de óxido que formaron estos elementos, pero una vez se rompieron dichas capas la presencia de los ácidos en la superficie no permitió la repasivación del material, por lo cual fue susceptible al fenómeno de corrosión nafténica. Por último indicó una reducción de la concentración de ácidos nafténicos en el crudo asociada no únicamente a la degradación térmica de los ácidos, sino a un posible rompimiento catalítico del grupo carboxilo en presencia del níquel [11].

Ríos y colaboradores, en 2016, adaptaron un sistema para evaluar la corrosión nafténica del acero API 5L X70 expuesto a temperatura ambiente a un crudo sintético de alta acidez empleando sistemas in situ para las técnicas de Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR) y Microscopia de Fuera Atómica (AFM). Los resultados indicaron la presencia de un ataque localizado a la superficie del acero API 5L X70 evidenciado por las variaciones nanométricas del perfil de altura medido por AFM, lo cual confirmó la capacidad que tienen los ácidos nafténicos para reaccionar con la superficie metálica aunque el sistema se encontrara a temperatura ambiente. Igualmente, de acuerdo con las mediciones de FTIR, los productos de corrosión resultantes del fenómeno fueron naftenatos de hierro. Además de esto, se evidenció que durante las primeras horas de exposición se generó una rápida formación de naftenatos de hierro debido a que la superficie se encontraba totalmente expuesta, mientras que el área correspondiente a las bandas asociadas a los naftenatos de hierro se estabilizó a mayores tiempos de exposición, indicando que la menor disponibilidad de átomos de hierro retrasó el avance del fenómeno corrosivo [69].

Yoon y colaboradores, en 2016, llevaron a cabo una recopilación de publicaciones recientes enfocadas hacia el entendimiento del mecanismo de corrosión nafténica y la forma en que las diferentes variables del sistema afectan directa e indirectamente este fenómeno. Por medio de este análisis confirmaron que la temperatura es la variable que mayor influencia tiene sobre la corrosión nafténica, ya que permitió evaporar los ácidos nafténicos junto con los hidrocarburos para luego condensarse, creando regiones donde la acidez local es varias veces mayor que el TAN del crudo y deteriorando rápidamente las unidades de procesamiento. Además de esto, analizaron la influencia que tiene el peso y la estructura molecular de los ácidos nafténicos sobre el fenómeno corrosivo que se produce en el punto de ebullición de cada ácido, resaltando que las estructuras que contienen múltiples anillos generalmente presentaron menor corrosividad comparados con aquellos donde la cadena enlazada al grupo carboxilo fue de tipo

alifática. Finalmente, indicaron la necesidad de analizar la corrosión nafténica como un fenómeno sinérgico y competitivo con respecto a la sulfidación, ya que se ha evidenciado una múltiple interacción entre los dos tipos de agentes corrosivos y sus respectivos productos de corrosión [70].

2.3 SINERGÍA ENTRE LOS FENÓMENOS DE CORROSIÓN NAFTÉNICA Y POR SULFIDACIÓN

Yépez, en 2005, evaluó el efecto que tuvo la presencia de diferentes compuestos orgánicos de azufre en el sistema sobre la corrosión nafténica del hierro empleando la técnica de polvo de hierro, la cual aprovecha la diferencia de solubilidad existente entre los productos de corrosión generados por la corrosión nafténica y por la sulfidación. Para esto empleó diferentes tipos de compuestos orgánicos de azufre como butilmercaptano, bencil disulfuro, tiofeno y dimetil sulfóxido, siendo este último un compuesto azufrado con un átomo de oxígeno en su estructura. Los resultados mostraron que las diferentes estructuras moleculares de los compuestos orgánicos de azufre condujeron a que cada uno presentara un efecto diferente. En el caso del butilmercaptano y bencil disulfuro, la cantidad de hierro disuelto en el crudo proveniente del ataque nafténico fue menor en presencia de estos compuestos debido a que compitieron con los ácidos por los átomos de hierro disponibles para la formación de sulfuros de hierro. Por su parte, los resultados obtenidos en ausencia y presencia del tiofeno no fueron significativamente diferentes entre sí, confirmando la gran estabilidad térmica de los compuestos de tipo aromáticos. Por último, la presencia de oxígeno en la estructura molecular del dimetil sulfóxido ocasionó la formación de agua en el sistema, la cual suministró protones al medio y favoreció la reacción catódica del hidrógeno, acelerando el fenómeno nafténico [23].

Qu y colaboradores, en 2006, evaluaron la corrosión nafténica y por sulfidación de los aceros Q235 y 5Cr1/2Mo empleando crudos sintéticos preparados a partir

de ácidos nafténicos y dimetil disulfuro en diferentes concentraciones, analizando el efecto de la temperatura y el tiempo de exposición sobre cada fenómeno independiente y sobre la sinergia generada entre ellos. Los resultados indicaron que la velocidad de corrosión nafténica de los dos aceros evaluados fue mayor durante las primeras 20 horas de exposición, evidenciando el rápido deterioro ocasionado por los ácidos, mientras que el aumento de la temperatura ocasionó un mayor ataque nafténico sobre las aleaciones, especialmente en el rango comprendido entre 260 y 300 °C, donde el fenómeno se aceleró. Por su parte, durante la sulfidación de los aceros Q235 y 5Cr1/2Mo se observó una cinética de tipo cuadrática para la formación de capas de productos de corrosión, siendo un ataque acelerado del H₂S durante las primeras horas que fue disminuyendo progresivamente a medida que el espesor de los productos de corrosión aumentó y evitó la interacción entre la matriz metálica y el medio corrosivo. Sin embargo, en presencia simultánea de los fenómenos corrosivos se produjo un efecto de competitividad: en los casos donde la proporción de ácidos con respecto al contenido de azufre fue baja se observó que la corrosión sulfídica predominó en el sistema, conduciendo a la formación de productos de corrosión del sistema Fe-S; por el contrario, cuando la proporción de ácidos aumentó, las capas de productos de corrosión se vieron fuertemente afectadas por el ataque nafténico, conduciendo a un deterioro acelerado de los aceros Q235 y 5Cr1/2Mo [22].

Huang y colaboradores, en 2012, evaluaron la sinergia generada entre los fenómenos de corrosión nafténica y por sulfidación del acero de baja aleación Q235 y el acero inoxidable AISI-316 expuestos a crudos sintéticos con diferentes concentraciones de ácidos nafténicos y dimetil disulfuro como molécula modelo. Los resultados de los ensayos enfocados únicamente en el fenómeno de sulfidación indicaron la existencia de una concentración de azufre crítica en el sistema donde la velocidad de corrosión de cada aleación evaluada encontró un punto de inflexión. Por debajo de este valor crítico la velocidad de corrosión aumentó proporcionalmente con la concentración de azufre en el crudo sintético,

mientras que por arriba del valor crítico la velocidad de corrosión disminuyó debido a la formación de capas de productos de corrosión de mayor espesor, las cuales fueron capaces de evitar la difusión de iones de hierro y azufre a través de ellas. Sin embargo, el ataque ocasionado por el crudo sintético con dimetil disulfuro sobre los aceros Q235 y AISI-316 se vio fuertemente influenciado por la presencia simultánea de los ácidos nafténicos en el sistema. A causa de esto, la sinergia entre los dos fenómenos alteró la concentración de azufre crítica para cada una de las aleaciones, ya que el deterioro de las superficies metálicas se produjo en función de la interacción entre las moléculas de ácido y los productos de corrosión del sistema Fe-S formados, inhibiendo o acelerando la corrosión de las aleaciones evaluadas [27].

Jin, en 2013, desarrolló sus estudios de Doctorado en Ingeniería Química enfocado en la determinación de un modelo predictivo de los fenómenos de corrosión nafténica y por sulfidación de los aceros al carbono y 5Cr a partir de un modelo desarrollado previamente en el ICMT (Institute for Corrosion and Multiphase Technology) de la Universidad de Ohio. Para esto llevó a cabo ensayos de corrosión nafténica y por sulfidación empleando crudos sintéticos en dos fases: la primera enfocada en la formación de productos de corrosión sobre los aceros al carbono y 5Cr, y la segunda orientada a la determinación de la capacidad que tenían estos productos para reducir el ataque nafténico severo. Los resultados indicaron que, en los casos donde los materiales fueron expuestos simultáneamente a los dos fenómenos corrosivos, los productos de corrosión formados correspondieron a una capa interna de óxido de hierro acoplada a una capa externa de sulfuro de hierro. Además de esto, se observó que la existencia de la capa interna de óxido de hierro fue indispensable para que los productos de corrosión presentes en la superficie de los aceros fueran capaces de reducir el daño ocasionado por el ataque nafténico severo. Por esta razón, el modelo desarrollado previamente fue modificado para tener en cuenta este fenómeno, mejorando su capacidad para predecir efectivamente el ataque ocasionado por

crudos sintéticos y reales en función de sus propiedades fisicoquímicas y de la metalurgia del material expuesto [44].

Jin y colaboradores, en 2015, analizaron la morfología de los productos de corrosión formados en la superficie del acero 5Cr expuesto a crudos sintéticos con ácidos nafténicos y dodecil sulfuro como molécula modelo. La caracterización morfológica realizada sobre las secciones transversales del acero 5Cr expuesto evidenció la formación de múltiples capas de productos de corrosión de acuerdo con el medio corrosivo al cual fue expuesto el material. En el caso de los ácidos nafténicos se evidenció una única capa de óxido de hierro con espesor cercano a los 170 nm. Por su parte, para el dodecil sulfuro se observó la presencia de una bicapa de sulfuros de hierro, cada una con espesor cercano a los 650 nm. Finalmente, la presencia simultánea de los dos fenómenos corrosivos ocasionó la aparición de una bicapa claramente definida, compuesta en la parte interna por magnetita (Fe_3O_4) y en la parte externa por sulfuro de hierro (FeS), ambas de espesor aproximado de 650 nm. Esta sinergia entre los tipos de productos de corrosión formados en el acero 5Cr fue asociada a la descomposición térmica de los naftenatos de hierro generados por la corrosión nafténica de la aleación, lo cual liberó los átomos de oxígeno que reaccionaron para formar la capa de magnetita. Sin embargo, la descomposición gradual del dodecil sulfuro permitió la aparición del H_2S en el sistema, el cual dio paso a la formación del sulfuro de hierro para conformar la bicapa de productos de corrosión [28].

Liu y colaboradores, en 2016, llevaron a cabo un estudio enfocado en la corrosión nafténica del acero al carbono y el acero Cr5Mo empleando una fracción de gasóleo obtenida en una torre de destilación al vacío que presentaba alto contenido de acidez y bajo contenido de azufre, y sobre la cual se adicionaron ácidos nafténicos de tipo comercial o dimetil disulfuro para alcanzar las concentraciones de estudio. Los resultados indicaron que la velocidad de corrosión de los aceros fue mayor a valores de TAN bajos y altos en comparación

a los valores calculados para TAN intermedios. En el caso del TAN bajo se empleó un crudo sintético con ácidos nafténicos de tipo comercial en lugar del gasóleo para alcanzar la concentración del estudio, por lo cual el tipo de ácidos presentes en el sistema pudo variar y afectar de forma diferente los resultados del estudio, ocasionando un ataque de mayor agresividad sobre las aleaciones expuestas. En el caso del TAN alto, la adición de una mayor cantidad de ácidos nafténicos de tipo comercial condujo a un deterioro semejante al observado para TAN bajo, lo cual confirmaría una diferencia de corrosividad entre los ácidos adicionados y los presentes en el gasóleo. Además de esto, la caracterización morfológica identificó la formación de una capa irregular de sulfuro de hierro en la superficie del acero al carbono, mientras que para el acero Cr5Mo se observó una capa de sulfuro de cromo compacta y homogénea ubicada entre una capa de sulfuro de hierro y la matriz metálica. Finalmente, el deterioro ocasionado por los ácidos nafténicos fue mayor para el acero al carbono en comparación con el acero Cr5Mo debido a la protección ofrecida por la capa de sulfuro de cromo, la cual evitó en gran medida la interacción entre los ácidos y la superficie metálica [52].

Sanabria, en 2017, evaluó la formación de los productos de corrosión del sistema Fe-S en la superficie del acero AISI-316 expuesto a un crudo real con alto contenido de azufre y su potencial uso como inhibidores del fenómeno de corrosión nafténica. Los resultados indicaron el aumento de la velocidad de corrosión del acero AISI-316 con respecto al aumento de la temperatura y el tiempo de exposición producto de la reacción entre los átomos de hierro de la superficie metálica y el H₂S generado por los compuestos de azufre presentes en el crudo real. Además de esto, la corrosión nafténica del material fue inhibida a temperaturas inferiores a los 300 °C por los productos de corrosión del sistema Fe-S presentes en la superficie metálica, los cuales actuaron como una barrera física que evitó el contacto entre el acero AISI-316 y el medio ácido. Sin embargo, a temperatura de 350 °C se produjo una mayor acumulación de moléculas de ácidos en la superficie de los productos de corrosión del sistema Fe-S, lo cual

hizo que el ataque fuera localizado y la velocidad de corrosión nafténica del acero AISI-316 fuera acelerada [71].

Jin y colaboradores, en 2018, evaluaron la morfología de los productos de corrosión formados en condiciones de flujo dinámico sobre el acero A106 expuesto a crudos sintéticos con 4 ácidos modelo en combinación con diferentes concentraciones de dodecil sulfuro, así como la capacidad de estos productos de corrosión para reducir un ataque nafténico severo en la superficie metálica. Para los ensayos llevados a cabo en ausencia del compuesto orgánico de azufre con el crudo fluyendo a través del sistema, ninguno de los 4 ácidos modelos condujo a la formación de productos de corrosión adheridos al acero A106 debido a que los naftenatos de hierro generados en los alrededores de la superficie metálica no se descompusieron térmicamente para suministrar el oxígeno necesario para la formación de óxidos de hierro. Debido a esta ausencia de productos de corrosión superficiales, no se observó en el material una reducción del deterioro ocasionado por el ataque nafténico severo. Por el contrario, la adición de dodecil sulfuro condujo a la formación de un sistema de dos capas de productos de corrosión, siendo una capa interna de óxido de hierro seguida de una capa de sulfuro de hierro cuyo espesor aumentó con la concentración del compuesto orgánico de azufre en el sistema. La formación de esta bicapa fue posible porque los naftenatos de hierro generados por la corrosión nafténica fueron atrapados entre la superficie metálica y la capa de sulfuro de hierro el tiempo suficiente para descomponerse térmicamente. Por último, este sistema de bicapa fue capaz de reducir la extensión del daño ocasionado por el ataque nafténico severo debido principalmente a la presencia de la capa de magnetita, la cual permitió una menor difusión de átomos de hierro a través de ella [26].

Jin y colaboradores, en 2018, desarrollaron un modelo para la predicción de los fenómenos de corrosión nafténica y por sulfidación del acero al carbono A106 expuesto a crudos sintéticos, a partir de los avances expuestos en publicaciones

anteriores sobre los mecanismos de corrosión, y que pudo ser extrapolado a fracciones de crudos reales. El modelo se basó en un mecanismo que tuvo en cuenta la formación inicial en la superficie del acero A106 de una capa de productos de corrosión compuesta principalmente por pirrotita y magnetita. Una vez formada esta capa, la presencia en el medio de los ácidos nafténicos y los compuestos orgánicos de azufre condujo a la difusión en estado sólido de los átomos de hierro hacia el exterior de la capa, empleando como medio de difusión atómica las vacancias de hierro presentes en la pirrotita (Fe_{1-x}S), y en menor medida en la magnetita (Fe_3O_4). De este modo, la cinética del fenómeno corrosivo del acero A106 depende de cuál de los dos procesos es limitante: la difusión en estado sólido desde la matriz metálica hacia el medio corrosivo o la reacción química de los ácidos nafténicos y el H_2S en la parte externa de la capa de productos de corrosión. En los casos en que la capa de productos de corrosión se compone de una mayor proporción magnetita/pirrotita, la difusión en estado sólido es el proceso limitante debido a que la energía de activación necesaria para que las vacancias de hierro se desplacen a través de la magnetita es mayor que la requerida en el caso de la pirrotita. Por el contrario, cuando la capa de productos de corrosión contiene más pirrotita, la difusión en estado sólido es acelerada y el proceso limitante es la reacción entre el hierro y las especies corrosivas del medio. Por último, el modelo propuesto fue evaluado con una serie de ensayos llevados a cabo con crudos sintéticos y reales, obteniendo un alto grado de concordancia entre los resultados experimentales y los predichos por el modelo [72].

De esta forma, la presente revisión del estado del arte permitió identificar el papel fundamental que desempeñan los crudos sintéticos en la investigación y el análisis de los fenómenos de corrosión nafténica y por sulfidación de diversas aleaciones de refinería, ya que estos constituyen una metodología eficiente para establecer la influencia de las diferentes variables asociadas a los fenómenos corrosivos sin la interferencia de factores no controlables en los crudos reales, como son el tipo y la concentración de los compuestos orgánicos de azufre y los ácidos nafténicos.

Además de esto, el uso de los crudos sintéticos ha permitido analizar la gran influencia que tiene la estructura molecular de los compuestos orgánicos de azufre sobre el grado de deterioro de las aleaciones de refinería y sobre la morfología de los productos de corrosión del sistema Fe–S formados.

Por otra parte, diferentes autores han reportado la capacidad que tienen los productos de corrosión (principalmente del sistema Fe–S) formados en la superficie de los aceros de refinería para reducir el ataque ocasionado por la corrosión nafténica, lo cual está en concordancia con el objeto de estudio de la presente investigación. Cabe resaltar que en este estudio se tienen en cuenta dos materiales con marcadas diferencias en su composición química elemental, como son los aceros AISI/SAE–1020 y AISI–317L, lo cual permitirá llevar a cabo una comparación entre los resultados de ambos materiales y profundizar en el entendimiento de los fenómenos de corrosión sulfídica y nafténica que se producen en refinería durante el procesamiento de crudos pesados.

3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1 HIPÓTESIS DE INVESTIGACIÓN

Es posible inhibir la corrosión nafténica en los aceros AISI/SAE–1020 y AISI–317L mediante la formación de productos de corrosión por sulfidación, a partir de compuestos orgánicos de azufre con diferentes estructuras moleculares, a las condiciones de operación de una línea de transferencia que ingresa a la torre de destilación atmosférica durante el procesamiento de crudos pesados.

3.2 OBJETIVO GENERAL

Evaluar la capacidad de inhibición de la corrosión nafténica de los aceros AISI/SAE–1020 y AISI–317L mediante la sulfidación a partir de compuestos de azufre con diferentes estructuras moleculares.

3.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar la velocidad de corrosión por sulfidación de los aceros AISI/SAE–1020 y AISI–317L expuestos a compuestos de azufre con diferentes estructuras moleculares aplicando gravimetría.
- Establecer la estructura molecular del compuesto de azufre que permite obtener productos de corrosión estables y homogéneos por la sulfidación de los aceros AISI/SAE–1020 y AISI–317L.

- Evaluar la formación y crecimiento de los productos de corrosión obtenidos mediante la sulfidación de los aceros AISI/SAE–1020 y AISI–317L en función de la temperatura y el tiempo de exposición mediante las técnicas de caracterización superficial SEM–EDS, DRX, AFM y EIS.

- Evaluar la capacidad de inhibición de la corrosión nafténica que presentan los productos de corrosión generados por la sulfidación de los aceros AISI/SAE–1020 y AISI–317L.

4. CORROSIÓN POR SULFIDACIÓN DE LOS ACEROS AISI/SAE-1020 Y AISI-317L EXPUESTOS A COMPUESTOS DE AZUFRE CON DIFERENTES ESTRUCTURAS MOLECULARES

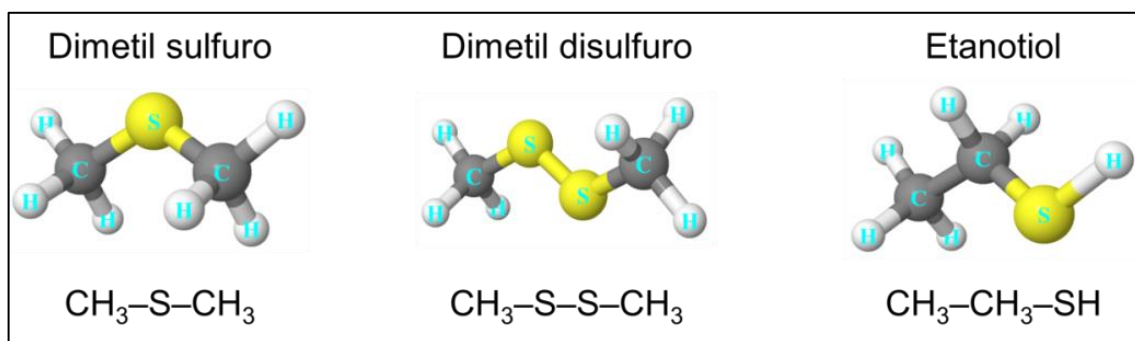
4.1 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1.1 Reactivos. La matriz utilizada para la preparación de los crudos sintéticos correspondió a un aceite derivado del petróleo de densidad 0,850 g/mL y contenido de azufre inferior a 50 ppm. Este aceite fue evaluado mediante ensayos preliminares con el fin de corroborar que el contenido de azufre fuera suficientemente bajo para no influir sobre los resultados de los ensayos gravimétricos. Además de esto, durante los ensayos preliminares se evidenció que el aceite presentaba una resistencia térmica favorable a lo largo del tiempo hasta una temperatura de 300 °C, por arriba de la cual se presentó la descomposición térmica de los hidrocarburos que componen el aceite y se evidenció la formación de coque en la superficie del material expuesto, como se muestra en el Anexo A.

Por su parte, las moléculas azufradas empleadas en la presente investigación fueron seleccionadas para representar los diferentes tipos de compuestos orgánicos que pueden presentarse en los crudos pesados y que ocasionan la sulfidación de los aceros de refinería, como son los sulfuros, disulfuros y mercaptanos. En el caso de los tiofenos, múltiples investigaciones descritas en el estado del arte mostraron que este tipo de compuestos son altamente estables y requieren de elevadas temperaturas para descomponerse y formar H₂S, por lo cual no fueron tenidos en cuenta en el presente trabajo [44, 45]. Con base en esto, en la Figura 11 se observa que los compuestos orgánicos de azufre seleccionados fueron: dimetil sulfuro, dimetil disulfuro y etanotiol, todos ellos de marca Merck con grado de pureza igual o superior al 99 %a/a. Estos compuestos fueron seleccionados teniendo en cuenta la cadena lineal más corta en fase líquida de

cada tipo de compuesto azufrado, con el fin de minimizar la presencia en el sistema de subproductos de la reacción de descomposición térmica que pudieran alterar la cinética del fenómeno corrosivo [25, 53].

Figura 11. Compuestos orgánicos de azufre seleccionados.



Fuente: Adaptado de William, 2015 [53].

La estadística mundial en el procesamiento de crudos pesados indica que el contenido total de azufre varía significativamente dentro del rango de 0,5 a 6 %wt de acuerdo con la localización geográfica de los yacimientos [16, 46]. Sin embargo, este valor representa la totalidad del azufre contenido en el crudo pesado y no tiene en cuenta el grado de reactividad de los diferentes compuestos orgánicos de azufre. Por esta razón, a partir de la revisión del estado del arte se estableció una concentración de 1 %wt para los crudos sintéticos utilizados en la presente investigación. Los cálculos realizados para determinar la cantidad del aceite y del compuesto orgánico de azufre que se deben mezclar para obtener la concentración establecida se presentan en el Anexo B.

Uno de los factores de mayor influencia a la hora de establecer la concentración de azufre en los crudos sintéticos fue la seguridad del proceso, ya que el producto de la descomposición térmica de los compuestos orgánicos de azufre es el H_2S , el cual es altamente tóxico y puede causar graves afectaciones para la salud como problemas digestivos, afecciones respiratorias y, en casos extremos, la muerte

[73]. Por esta razón, investigaciones desarrolladas previamente en el Grupo de Investigaciones en Corrosión – GIC establecieron la concentración de azufre equivalente a 1 %wt como el límite permitido para crudos sintéticos con compuestos orgánicos de azufre, ya que valores superiores condujeron al aumento excesivo de la concentración de H₂S en el sistema, representando un alto riesgo para la integridad física y de salud del personal de laboratorio.

4.1.2 Materiales. Los cupones gravimétricos de acero AISI/SAE–1020 fueron maquinados con dimensiones promedio: largo 22,5 mm; ancho 12,3 mm y espesor 1,4 mm. En el caso del acero AISI–317L las dimensiones promedio fueron: largo 23,0 mm; ancho 12,7 mm y espesor 1,5 mm. La diferencia de tamaño entre los cupones de los dos aceros evaluados que se muestran en la Figura 12 se debió a que ensayos preliminares evidenciaron que el acero inoxidable requería de una mayor área expuesta al fenómeno corrosivo para obtener valores de ganancia de masa que fueran superiores a la tolerancia de los equipos de medición empleados en laboratorio. Debido a esto, la comparación de los resultados gravimétricos obtenidos para los dos materiales se llevó a cabo con los valores normalizados por unidad de área (mg/cm²). Por su parte, la composición química elemental de los aceros AISI/SAE–1020 y AISI–317L que se presenta en la Tabla 3 fue determinada de acuerdo con los lineamientos de las normas ASTM E415–17 y ASTM E1086–14, respectivamente [74, 75].

Previo a cada uno de los ensayos se realizó la preparación metalográfica de los cupones gravimétricos de acuerdo con los lineamientos de la norma ASTM G1–03 [76]. Este proceso consistió en pulir cada una de las caras de los cupones gravimétricos con papel abrasivo de carburo de silicio No. 150, 220, 400, 600, 1200 y 2000. Una vez pulidos, los cupones fueron lavados con agua desionizada, limpiados con acetona en baño ultrasónico y secados con aire caliente.

Figura 12. Cupones gravimétricos de acero AISI/SAE–1020 y AISI–317L.

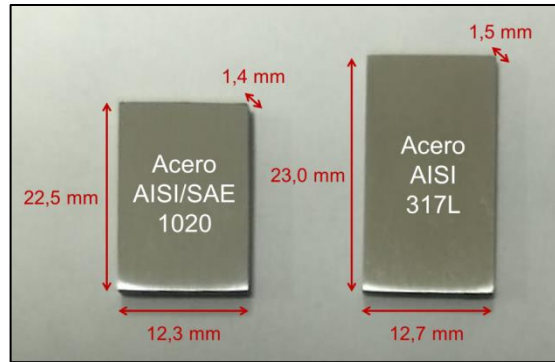


Tabla 3. Composición química elemental [%wt] de los aceros evaluados.

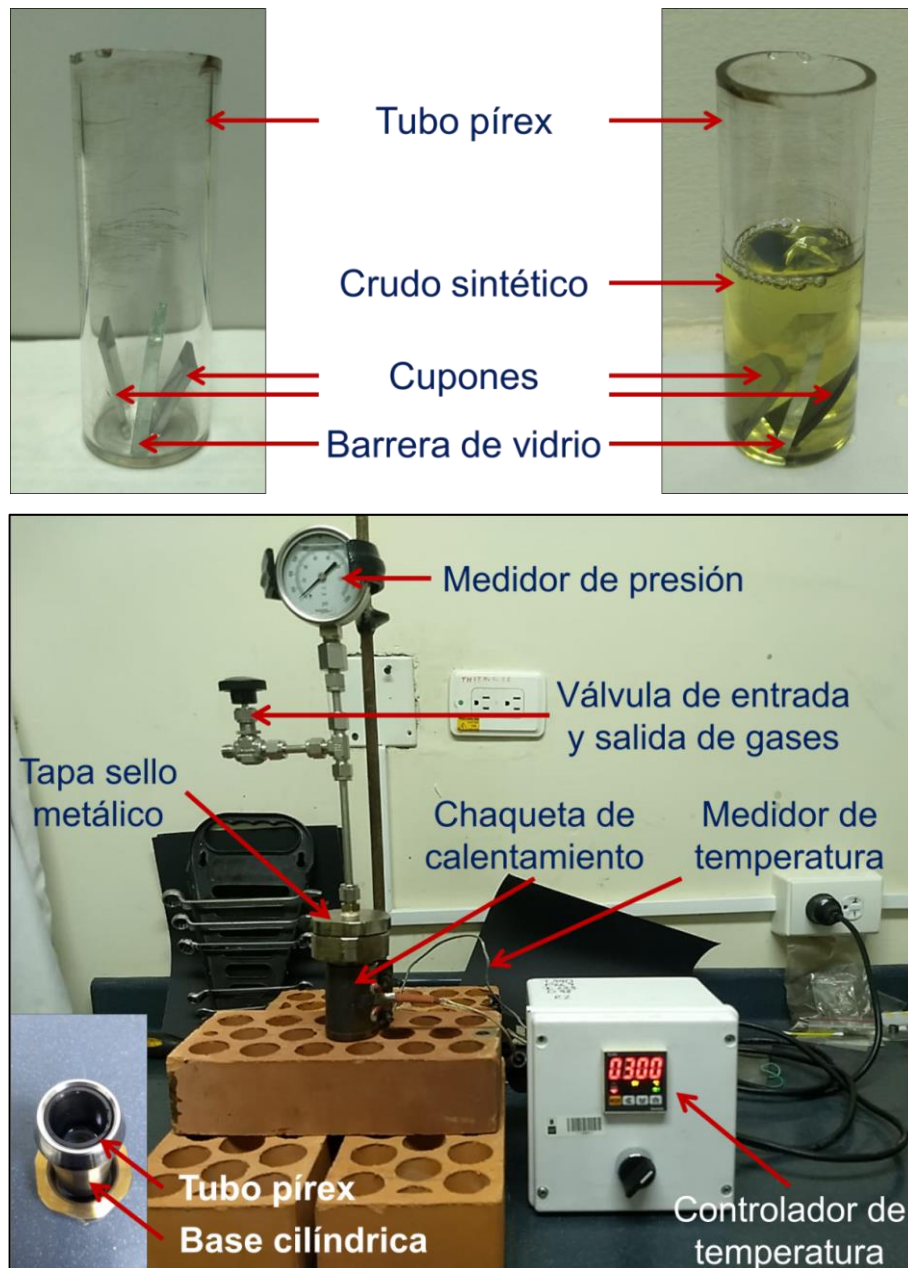
Elemento	Acero AISI/SAE–1020	Acero AISI–317L
Fe	98,61	62,220
C	0,174	0,021
S	< 0,150	< 0,150
Cr	0,019	17,720
Ni	0,014	13,790
Mo	< 0,010	2,918
Mn	0,817	1,629
N	< 0,020	0,573
Si	0,036	0,363
P	0,013	0,042

Fuente: Laboratorio de Espectroscopia, Parque Tecnológico Guatiguará, UIS.

4.1.3 Equipos. Los ensayos gravimétricos se llevaron a cabo en un sistema de reactor estático tipo autoclave como el que se muestra en la Figura 13. Inicialmente se ubicaron dos cupones gravimétricos del acero correspondiente en el interior de un tubo pírex de diámetro interno 23,8 mm y espesor 2,1 mm, uno a cada lado de una barrera de vidrio que permitió separar las muestras y evitar su interacción durante el ensayo. Una vez dentro del tubo se adicionaron 12 mL de

crudo sintético y se introdujo este conjunto en el reactor estático dentro de una base cilíndrica de acero inoxidable de alta resistencia a la corrosión, con diámetro interno 28,8 mm y espesor 2,8 mm. De esta forma, el tubo pírex fue empleado en el montaje para separar la base metálica de los cupones gravimétricos y evitar la formación de un par galvánico entre los dos materiales.

Figura 13. Montaje experimental para ensayos gravimétricos.



Con el objetivo de mantener las condiciones de seguridad del proceso, el sistema fue cerrado con una tapa de sello metálico que evitó la fuga de gases al ambiente y, adicionalmente el reactor se ubicó en una cabina de extracción. Por medio de la válvula de entrada y salida de gases se llevó a cabo una purga con nitrógeno grado analítico para remover el oxígeno presente al interior del sistema, de tal forma que no se produjeran interferencias con los ensayos de sulfidación. Después del proceso de purga se adaptó y encendió el sistema de calentamiento compuesto por: un medidor de tipo termopar, el cual determinaba la temperatura del reactor; un controlador, que recibía la señal del medidor y determinaba si el sistema se encontraba a la temperatura requerida para cada ensayo; y una chaqueta de calentamiento, que recibía la señal emitida por el controlador y suministraba calor al sistema para alcanzar la temperatura establecida.

Una vez transcurrido el tiempo de exposición se apagó el sistema de calentamiento y se permitió que el reactor alcanzara la temperatura ambiente. Posteriormente se liberaron los gases generados durante la descomposición térmica de los compuestos orgánicos de azufre, los cuales fueron retirados por la cabina de extracción. El reactor fue abierto y los cupones gravimétricos fueron limpiados y pesados en balanza analítica de precisión 0,0001 g para determinar la ganancia de masa correspondiente. Finalmente, para la determinación de la velocidad de corrosión se removieron los productos de corrosión formados en la superficie de los aceros AISI/SAE-1020 y AISI-317L a través de un proceso de decapado químico por inmersión en ácido nítrico. Teniendo en cuenta que durante cada ensayo se expusieron dos cupones gravimétricos, las gráficas reportadas en la sección de resultados corresponden al valor promedio de las dos mediciones con su respectiva desviación estándar.

El diseño de experimentos se desarrolló con el fin de evaluar la influencia del tiempo de exposición y de la estructura molecular de los compuestos orgánicos de azufre seleccionados (variables independientes) sobre el fenómeno de corrosión

por sulfidación de los aceros AISI/SAE–1020 y AISI–317L. De esta forma, los niveles establecidos para las dos variables se presentan en la Tabla 4 y son equivalentes para los dos materiales evaluados, cada uno de ellos llevado a cabo a temperatura de 300 °C y presión inicial de 100 psi. Los niveles correspondientes para el tiempo de exposición fueron definidos de acuerdo con la revisión del estado del arte, teniendo en cuenta que se requieren largos periodos de exposición para que se produzca el fenómeno difusivo que conduce a la formación de productos de corrosión del sistema Fe–S [13, 25]. Sin embargo, el máximo tiempo de exposición se limitó a 72 horas para garantizar la estabilidad térmica del aceite empleado como matriz de los crudos sintéticos.

Tabla 4. Diseño de experimentos para los aceros AISI/SAE–1020 y AISI–317L.

Compuesto de azufre	Tiempo de exposición [h]		
Dimetil sulfuro	24	48	72
Dimetil disulfuro	24	48	72
Etanotiol	24	48	72

4.1.4 Caracterización. La caracterización morfológica de los productos de corrosión formados en los aceros AISI/SAE–1020 y AISI–317L se llevó a cabo mediante las técnicas de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) acoplada con Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) y Difracción de Rayos X (DRX).

El equipo empleado para la adquisición de las imágenes de SEM correspondió a un microscopio electrónico de barrido QUANTA FEG 650 de alto vacío con voltaje de aceleración 25kV, con detector Everhart Thornley para electrones secundarios y detector Edax Apolo X para el análisis de EDS, el cual se encuentra ubicado en el Laboratorio de Microscopia del Parque Tecnológico Guatiguará – UIS. Los

histogramas de tamaños de grano obtenidos a partir de las micrografías se realizaron empleando el software Image J para la medición de 60 granos seleccionados de forma aleatoria, teniendo en cuenta la regla de Sturges para la determinación del número de clases [77].

Por su parte, las mediciones de DRX fueron desarrolladas en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 DISCOVER y fuente de radiación $\text{CuK}\alpha 1$, con incidencia de haz rasante en el rango de 10 a 70 ° con tamaño de paso de 0,02 °, el cual se encuentra ubicado en el Laboratorio de Rayos X del Parque Tecnológico Guatiguará – UIS.

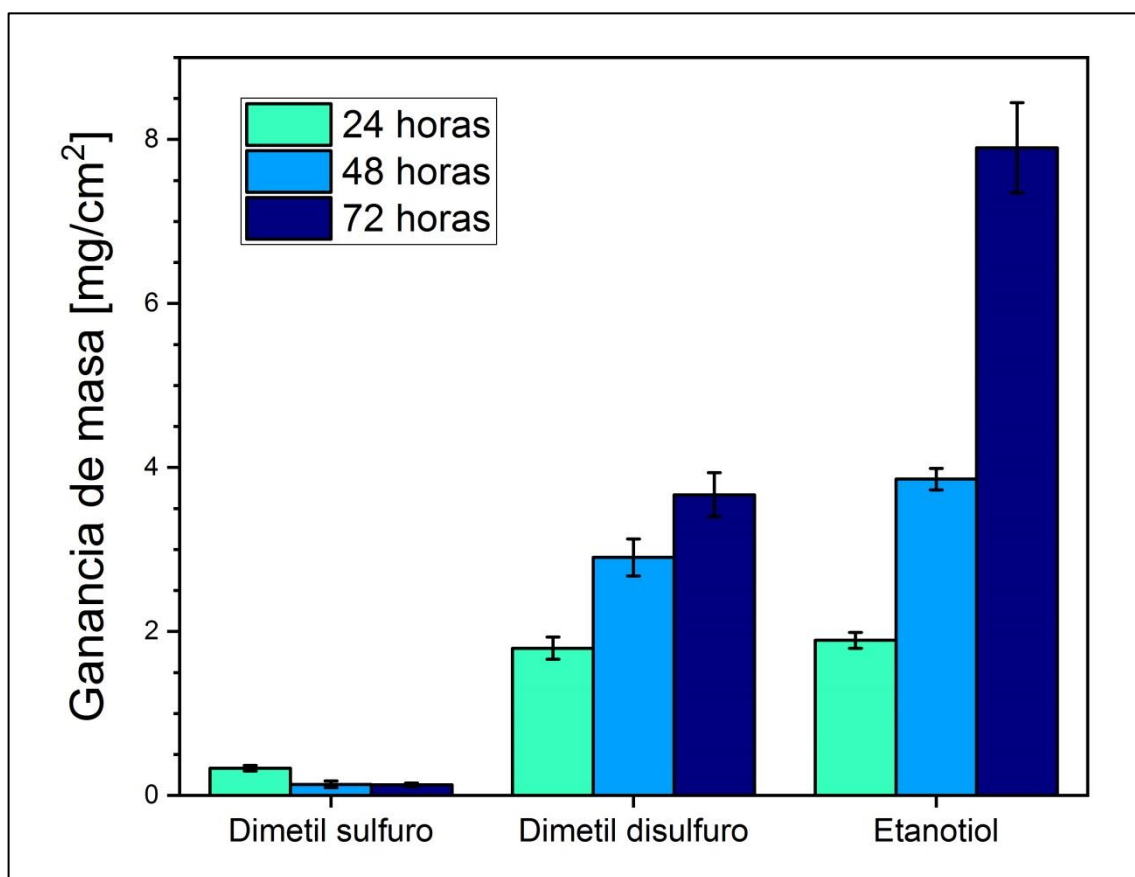
4.2 ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.2.1 Ganancia de masa. En la Figura 14 se presentan los resultados de ganancia de masa del acero AISI/SAE–1020 expuesto a 300 °C a tres crudos sintéticos. Es posible observar diferencias significativas de acuerdo con el compuesto orgánico de azufre evaluado, ya que el crudo sintético con dimetil sulfuro condujo a una tendencia decreciente a través del tiempo de exposición mientras que la tendencia fue creciente para el dimetil disulfuro y el etanotiol.

La tendencia decreciente observada para el dimetil sulfuro fue ocasionada por el desprendimiento de los productos de corrosión formados a tiempos cortos en la superficie del material. Este fenómeno se corrobora en las imágenes de la Figura 15, donde se observa a 24 horas de exposición la formación de una doble capa de productos de corrosión: una capa interna homogénea que se extendió por toda la superficie del material expuesto, y una capa externa no homogénea de coloración más opaca que se ubicó en múltiples regiones de la superficie del acero AISI/SAE–1020. Sin embargo, a 48 horas de exposición se evidenció una reducción notable del área ocupada por la capa externa, ya que la baja adherencia de los productos de corrosión formados permitió que estos se desprendieran de la

superficie y condujo a la obtención de valores menores para la ganancia de masa neta del acero AISI/SAE-1020. Finalmente, en la superficie del material expuesto durante 72 horas se observó únicamente la capa interna tras el desprendimiento total de los productos de corrosión que conformaban la capa externa, continuando la tendencia decreciente de la ganancia de masa del acero AISI/SAE-1020.

Figura 14. Ganancia de masa del acero AISI/SAE-1020 expuesto a crudos sintéticos a 300 °C.



En el caso del dimetil disulfuro, la tendencia observada a través del tiempo de exposición fue creciente debido a que el proceso de descomposición térmica de las moléculas para generar H_2S se llevó a cabo de manera continua, permitiendo la formación progresiva de una mayor cantidad de productos de corrosión que se mantuvieron adheridos a la superficie metálica.

Figura 15. Registro fotográfico de los cupones de acero AISI/SAE–1020 expuestos a un crudo sintético con dimetil sulfuro a 300 °C.

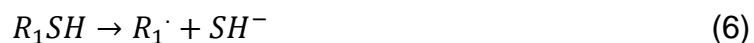
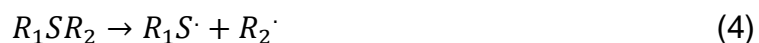


24 horas

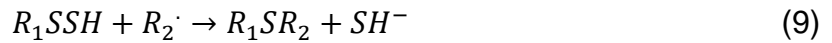
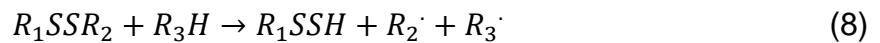
48 horas

72 horas

La descomposición térmica de los sulfuros y disulfuros se lleva a cabo a través de un mismo camino de múltiples reacciones en donde intervienen diferentes especies, principalmente radicales de tipo R^\bullet , RS^\bullet y SH^- , los cuales se forman a partir de las moléculas azufradas o de otros compuestos orgánicos presentes en la matriz del crudo sintético cuando el sistema se encuentra a alta temperatura [78]. A continuación se presentan las ecuaciones correspondientes al camino de reacción para la descomposición de los sulfuros, el cual inicia con el rompimiento de un enlace C–S para dar lugar a un radical RS^\bullet a causa de la energía térmica acumulada en el sistema (Ecuación 4). Este radical es altamente inestable y reacciona con un agente orgánico dando lugar a un mercaptano (Ecuación 5), el cual se descompone a través del rompimiento del segundo enlace C–S generando el anión bisulfuro SH^- (Ecuación 6), directo promotor del sulfuro de hidrógeno (Ecuación 7).



De igual forma, el camino de reacción para la descomposición de los disulfuros también inicia con el rompimiento de un enlace C–S liberando un radical RS^\bullet (Ecuación 8). En presencia de un radical orgánico, el disulfuro libera un anión SH^- (Ecuación 9) que permite formar una primera molécula de H_2S (Ecuación 7), mientras que el subproducto de la reacción es un sulfuro, el cual sigue el camino descrito anteriormente para dar lugar a una segunda molécula de H_2S .

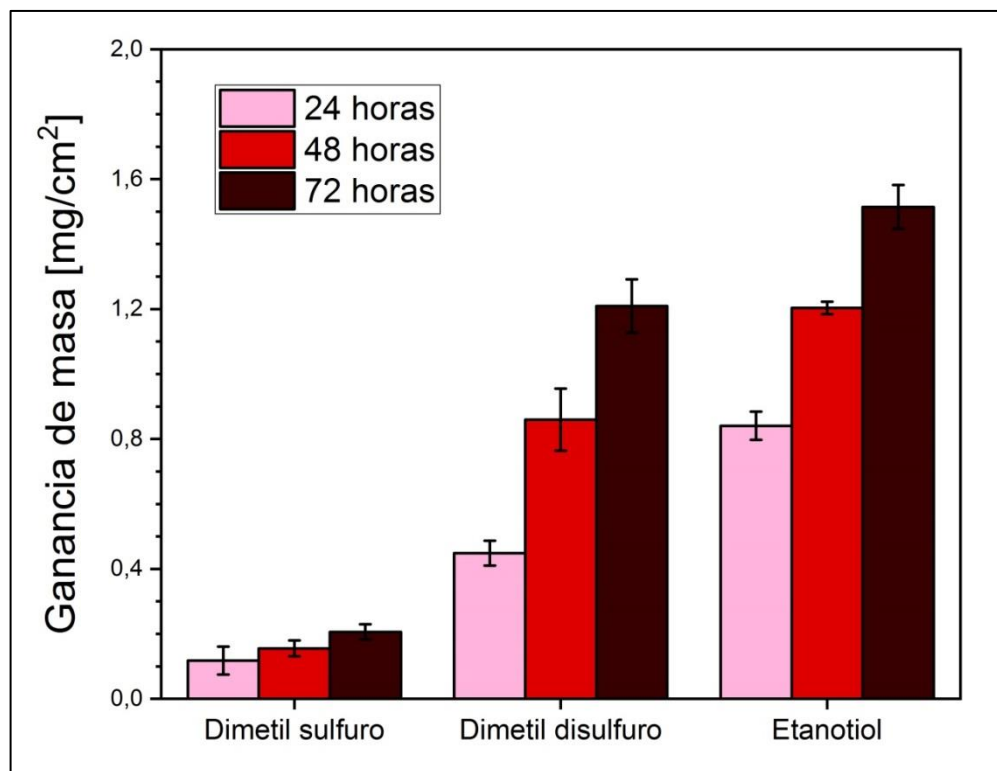


Con base en esto, la ganancia de masa del acero AISI/SAE–1020 obtenida tras la exposición del material al crudo sintético con dimetil disulfuro fue mayor que en el caso del dimetil sulfuro debido a la mayor concentración de H_2S , que a su vez fue producto de la estructura de los compuestos orgánicos de azufre y el camino de reacción a través del cual se llevó a cabo su descomposición térmica.

En el caso del etanotiol, la ganancia de masa del acero AISI/SAE–1020 presentó una tendencia creciente con respecto al tiempo de exposición al igual que lo observado para el dimetil disulfuro. Sin embargo, los resultados obtenidos para el etanotiol fueron mayores para cada tiempo evaluado, principalmente a 72 horas, donde alcanzó aproximadamente el doble de ganancia de masa. Este comportamiento fue ocasionado por la mayor disponibilidad de iones de azufre para reaccionar con la superficie metálica, ya que la energía térmica en forma de calor suministrada al sistema es empleada por los mercaptanos para el rompimiento de únicamente un enlace C–S (Ecuación 6), por lo cual la generación de H_2S en el sistema fue más rápida (Ecuación 7) y fue posible la formación de una mayor cantidad de productos de corrosión en el acero AISI/SAE–1020.

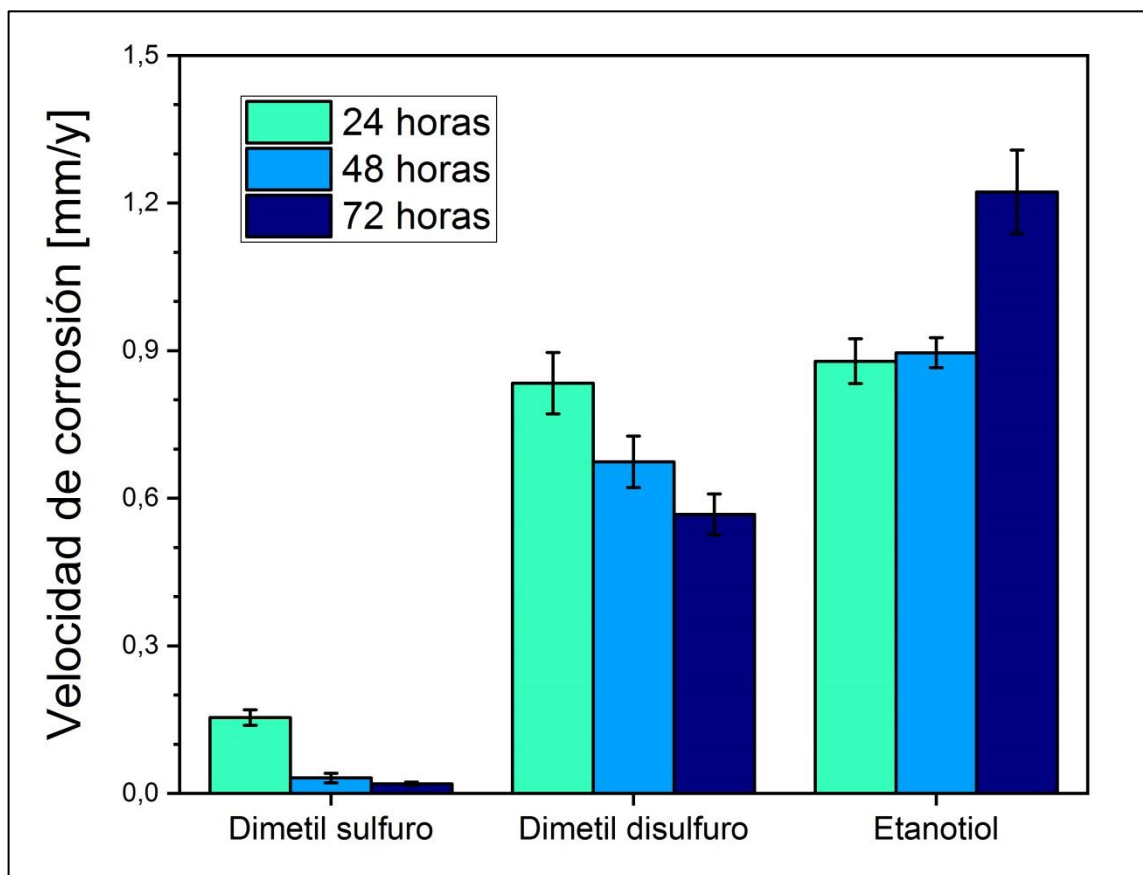
En la Figura 16 se presentan los resultados de ganancia de masa del acero AISI-317L expuesto a 300 °C, donde es posible observar que se obtuvo una tendencia creciente a través del tiempo de exposición para todos los compuestos orgánicos de azufre evaluados, consecuencia de la formación continua de productos de corrosión en la superficie del material. Para cada uno de los tiempos evaluados se evidenció que la ganancia de masa del acero AISI-317L fue menor para el dimetil sulfuro, intermedia para el dimetil disulfuro y mayor para el etanotiol, tal y como se observó para el acero AISI/SAE-1020, lo cual fue ocasionado por la cantidad de H₂S generado en el sistema a través del camino de reacciones para la degradación de las moléculas modelo [43]. De esta forma se confirmó que el fenómeno de descomposición térmica no se vio influenciado por el material expuesto, sino que depende únicamente de la energía suministrada en forma de calor al sistema.

Figura 16. Ganancia de masa del acero AISI-317L expuesto a crudos sintéticos a 300 °C.



4.2.2 Velocidad de corrosión. En la Figura 17 se presentan los resultados de velocidad de corrosión del acero AISI/SAE-1020 expuesto a 300 °C, donde es posible observar una tendencia decreciente para los compuestos dimetil sulfuro y dimetil disulfuro, mientras que la velocidad de corrosión aumentó a lo largo del tiempo de exposición para el crudo sintético con etanotiol.

Figura 17. Velocidad de corrosión del acero AISI/SAE-1020 expuesto a crudos sintéticos a 300 °C.



En el caso de la exposición del acero AISI/SAE-1020 al dimetil sulfuro, la formación de una capa interna de productos de corrosión homogénea le proporcionó al material una protección de tipo barrera que, en conjunto con la baja concentración de H₂S en el sistema, redujo la interacción entre los iones de la

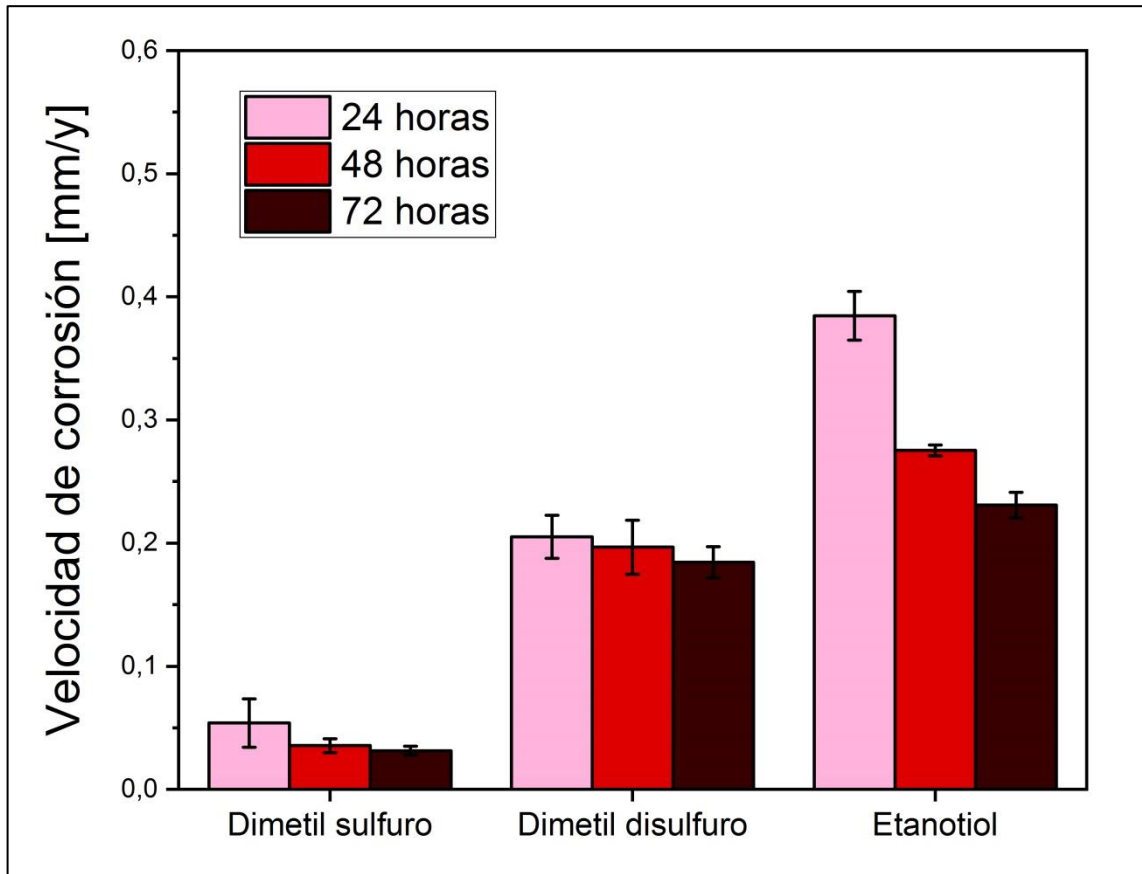
superficie metálica y el medio corrosivo, por lo cual la velocidad de corrosión disminuyó a lo largo del tiempo de exposición.

Para el dimetil disulfuro, la interacción entre los iones de azufre y la superficie del acero AISI/SAE-1020 permitió la formación progresiva de productos de corrosión del sistema Fe-S, evidenciada en la tendencia creciente de la ganancia de masa a lo largo del tiempo de exposición. Sin embargo, la rapidez con que se formaron los productos de corrosión se redujo considerablemente a medida que el espesor de la capa fue incrementando, ya que se dificultó la difusión de los iones de azufre hacia el interior y de los iones de hierro hacia el exterior. De esta forma, aunque la masa del acero continuara aumentando, la velocidad de corrosión del material (calculada como el cociente entre la variación de masa y el tiempo de exposición) tuvo una tendencia decreciente.

Por su parte, tanto la ganancia de masa como la velocidad de corrosión del acero AISI/SAE-1020 expuesto al etanotiol aumentaron a través del tiempo debido al ataque severo ocasionado por este compuesto orgánico de azufre. Esto fue debido a que los productos de corrosión formados en el material durante las primeras horas no actuaron como una barrera física capaz de aislar la superficie metálica del medio corrosivo, permitiendo la interacción de los iones de azufre para formar rápidamente nuevos productos que incrementaron la variación de masa del acero, dando lugar una tendencia creciente en la velocidad de corrosión.

En la Figura 18 se presentan los resultados de velocidad de corrosión del acero AISI-317L expuesto a 300 °C, donde se observa que la tendencia obtenida fue decreciente con respecto al tiempo de exposición independientemente del compuesto orgánico de azufre analizado, cuya influencia fue reflejada únicamente en el valor máximo alcanzado por la velocidad de corrosión.

Figura 18. Velocidad de corrosión del acero AISI-317L expuesto a crudos sintéticos a 300 °C.



En contraste a lo descrito para el acero AISI/SAE-1020, las tendencias creciente de la ganancia de masa y decreciente para la velocidad de corrosión del acero AISI-317L expuesto al dimetil disulfuro fueron ocasionadas por la baja rapidez de formación de los productos de corrosión adheridos a la superficie. Esto ocurrió debido a que la masa del material aumentó de manera continua por la reacción de la superficie con el H₂S presente en el sistema (en mayor o menor concentración de acuerdo con el compuesto orgánico de azufre), pero la baja reactividad del acero inoxidable redujo considerablemente la rapidez con que se produjo la interacción de los iones de azufre con los iones de hierro.

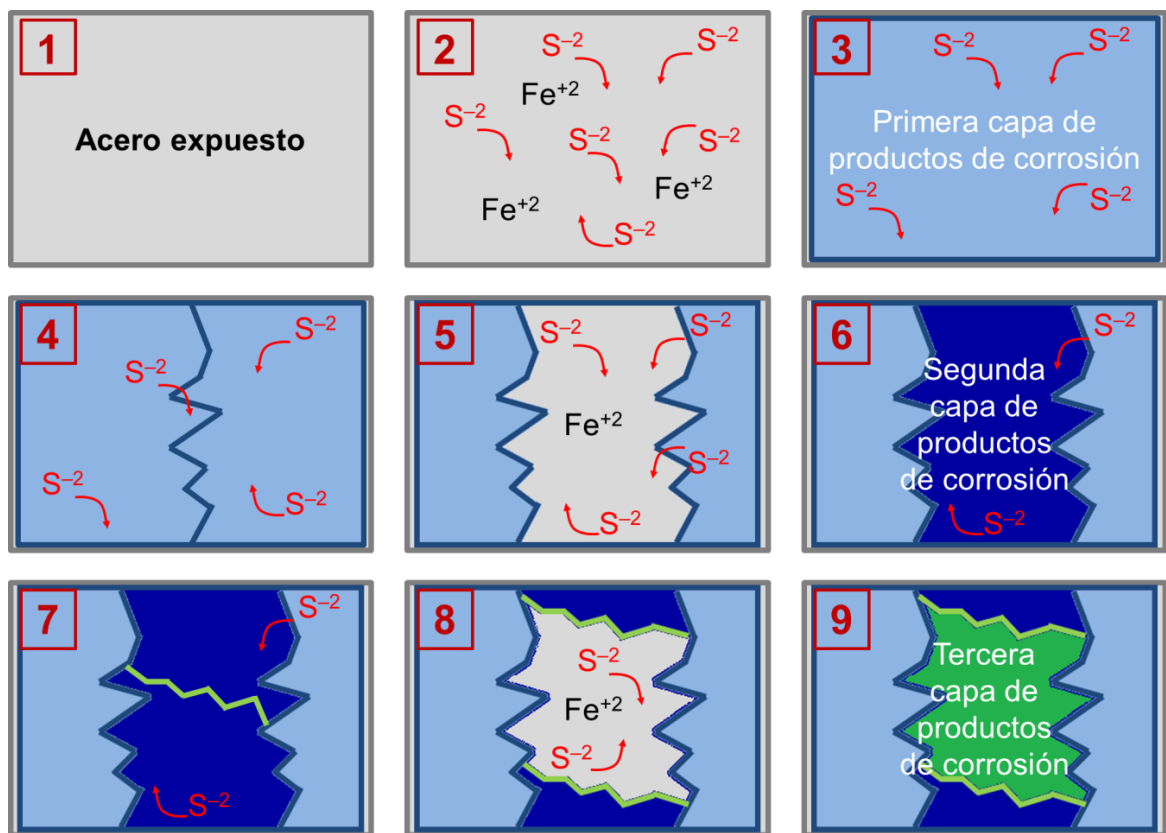
Comparando los resultados obtenidos tanto para la ganancia de masa como para la velocidad de corrosión de los dos materiales evaluados es posible evidenciar una diferencia significativa para todos los tiempos de exposición analizados, alcanzando valores entre 3 y 4 veces mayores para el acero AISI/SAE–1020. Esta diferencia radicó en la menor afinidad química de los elementos aleantes del acero AISI–317L para reaccionar con los iones de azufre del medio, ya que generalmente forman parte de las capas autopasivantes que le confieren al material su denominación inoxidable [43]. De esta forma, la presencia de un alto contenido de cromo, níquel y molibdeno redujo la cantidad de átomos de hierro en la superficie susceptibles a reaccionar, mientras que en el acero AISI/SAE–1020 la totalidad de los átomos metálicos correspondieron a hierro y se favoreció la formación de productos de corrosión.

A partir de estos resultados es posible establecer que, a las condiciones habituales a las cuales se lleva a cabo la refinación de crudos pesados, la presencia de compuestos orgánicos de azufre de tipo mercaptano genera un ataque corrosivo de gran intensidad capaz de dañar severamente la superficie de los aceros que no cuentan con elementos aleantes (principalmente Cr y Mo) en su composición química, como es el caso del acero AISI/SAE–1020. Por su parte, los resultados gravimétricos del acero AISI–317L evidenciaron la elevada capacidad de la aleación para resistir la sulfidación ocasionada por este tipo de compuestos orgánicos de azufre, con valores de velocidad de corrosión inferiores a 0,5 [mm/y].

4.2.3 Proceso de formación de productos de corrosión por sulfidación. El proceso que se muestra en la Figura 19 describe la formación de los productos de corrosión por sulfidación en la superficie de los aceros cuando son expuestos a crudos sintéticos con compuestos orgánicos de azufre, el cual ha sido parcialmente reportado por diferentes autores [25–28]. Este proceso inicia cuando la superficie metálica del acero (recuadro 1) es expuesta a los iones de azufre generados durante la descomposición térmica (recuadro 2), llevándose a cabo la

reacción de sulfidación que permite la formación de una primera capa de productos de corrosión del sistema Fe–S en la superficie del material (recuadro 3). Cuando esta primera capa formada es homogénea y se mantiene adherida al acero tiene la capacidad de reducir la interacción entre los iones de hierro y de azufre, permitiendo una reducción de la velocidad de corrosión del material.

Figura 19. Proceso de formación de productos de corrosión por sulfidación en los aceros expuestos a crudos sintéticos con compuestos orgánicos de azufre.



Fuente: Adaptado de Huang et al, 2012 [27] y Jin et al, 2015 [28].

Sin embargo, en los casos en que la concentración de iones de azufre es elevada, la difusión de los iones a través de la capa formada conduce a la acumulación de esfuerzos de tensión que ocasionan múltiples grietas (recuadro 4), rompiendo la barrera y exponiendo nuevamente la superficie del acero (recuadro 5) [79]. Una

vez que esto sucede, la presencia de iones de azufre en el medio corrosivo entorno de los átomos de hierro del material permite que continúe ocurriendo el fenómeno de sulfidación, dando lugar a una segunda capa de productos de corrosión del sistema Fe–S (recuadro 6) [51].

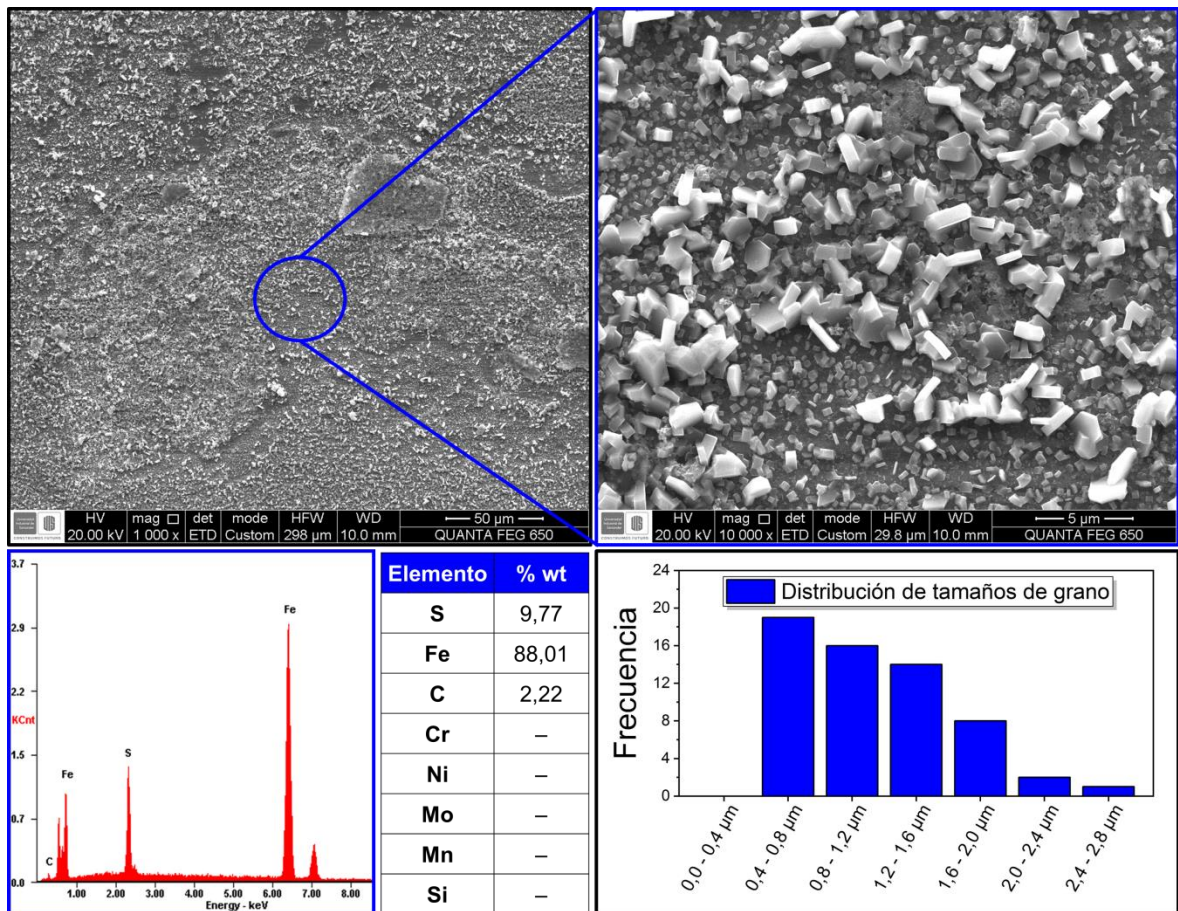
Por último, si la concentración de H₂S generada en el sistema es suficientemente alta es posible que se produzca un nuevo ciclo, donde la difusión de iones a través de la segunda capa formada genere nuevamente grietas (recuadro 7) que acaben por romper la barrera de productos de corrosión y exponer la superficie metálica (recuadro 8), permitiendo la formación de una tercera capa de productos de corrosión del sistema Fe–S (recuadro 9).

4.2.4 Microscopia Electrónica de Barrido. El análisis de SEM–EDS se llevó a cabo sobre los cupones gravimétricos de los dos aceros expuestos a 300 °C durante 72 horas a los diferentes crudos sintéticos. En la Figura 20 se presentan los resultados del acero AISI/SAE–1020 expuesto al dimetil sulfuro, donde es posible observar la formación de una capa homogénea con contenido de azufre superficial cercano a 9 %wt, la cual está compuesta por múltiples granos de morfología hexagonal con tamaño de grano mayoritariamente distribuido entre 0,4 y 0,8 μm.

Este contenido de azufre superficial obtenido fue menor en comparación con los resultados reportados por otros autores (Sharifi ~27 %wt [25], Qu et al ~24 %wt [22] y Jin y Nesic ~20 %wt [80]) debido a la baja reactividad del compuesto orgánico azufrado. Igualmente, el tamaño promedio de los granos también fue menor debido a que estos parámetros se encuentran vinculados de forma directamente proporcional [45]. Además de esto, la morfología hexagonal evidenciada en los productos de corrosión del sistema Fe–S le confirió a la capa un alto grado de estabilidad superficial, actuando como una barrera física que

redujo la interacción entre los iones de azufre y la matriz metálica conduciendo a valores relativamente bajos en la velocidad de corrosión del acero AISI/SAE–1020.

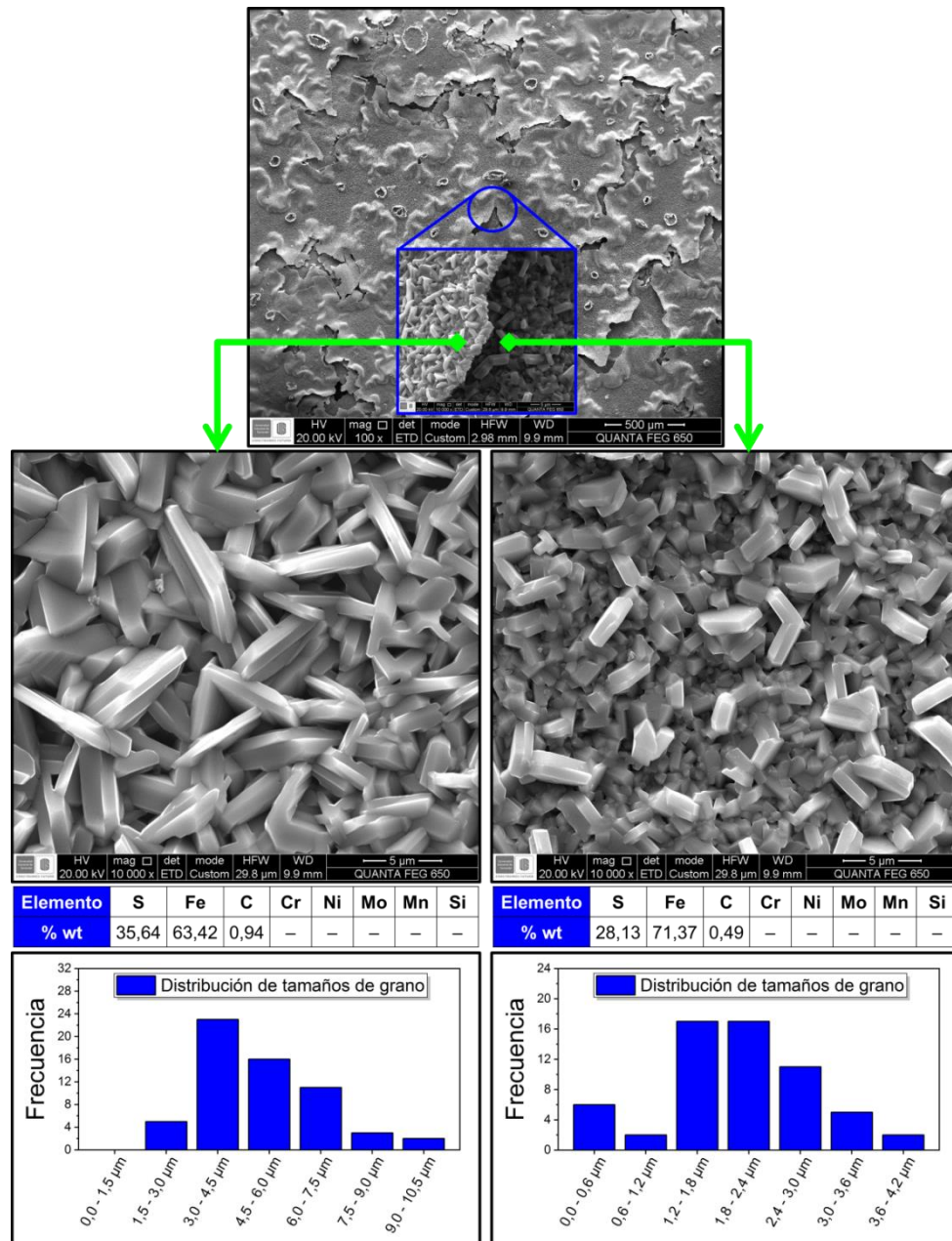
Figura 20. Caracterización por SEM–EDS del acero AISI/SAE–1020 expuesto a un crudo sintético con **dimetil sulfuro** a 300 °C durante 72 horas.



Para el dimetil disulfuro, las micrografías de la Figura 21 muestran la formación de una bicapa de productos de corrosión del sistema Fe–S, donde cada una de las capas presentó diferente contenido superficial de azufre y distribución de tamaños de grano. El análisis de la capa externa evidenció que el contenido de azufre superficial fue superior a 35 %wt y la mayor proporción de los granos presentó un tamaño entre 3 y 4,5 µm. Por su parte, en la capa interna presentó un contenido

de azufre superficial cercano a 28 %wt y se compuso principalmente por granos con tamaño aproximado de 2 μm .

Figura 21. Caracterización por SEM-EDS del acero AISI/SAE-1020 expuesto a un crudo sintético con **dimetil disulfuro** a 300 °C durante 72 horas.

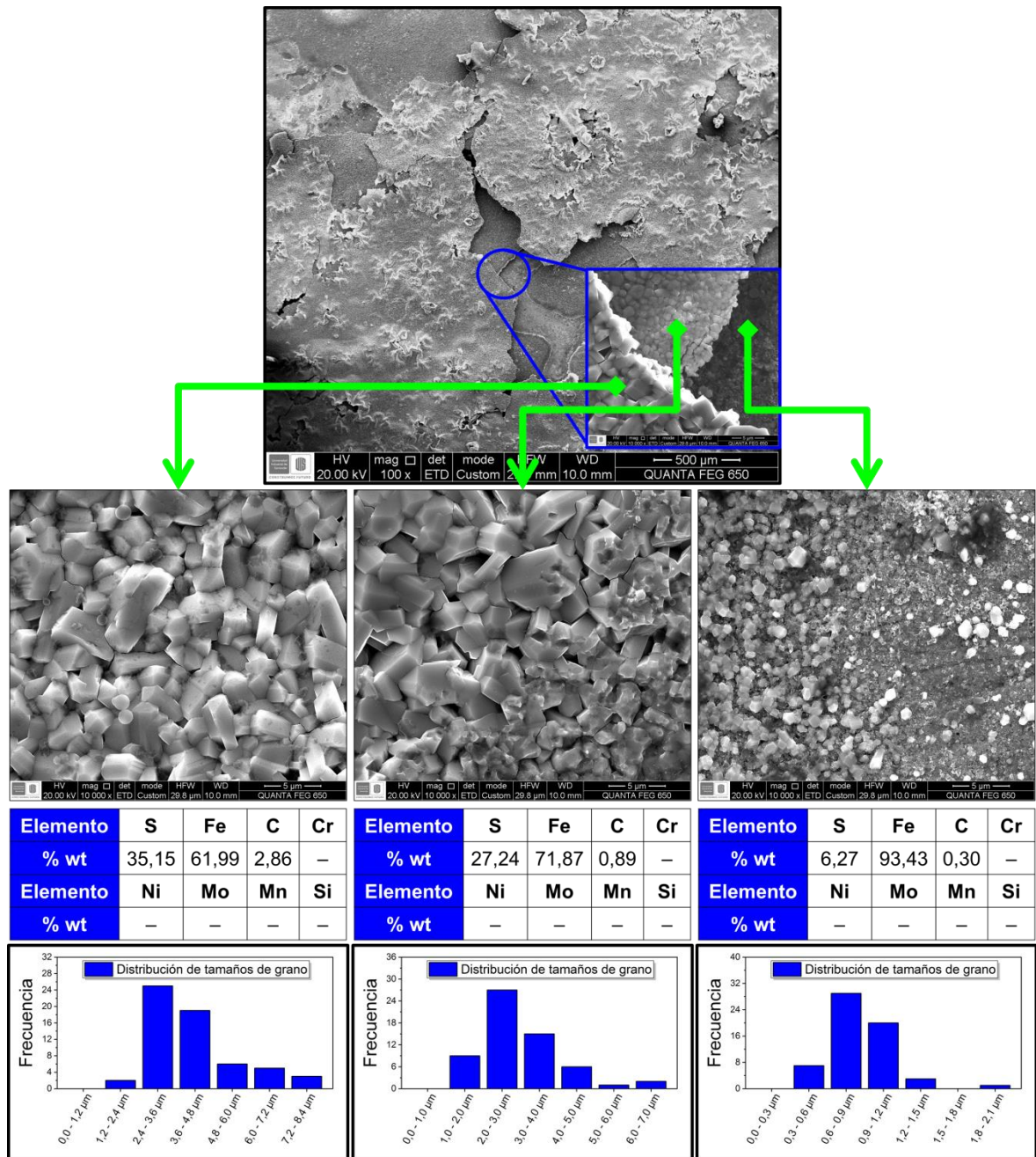


Este comportamiento estuvo asociado al proceso de formación de los productos de corrosión por sulfidación de afuera hacia adentro. De esta forma, la capa externa que se formó inicialmente contó con una elevada concentración de H_2S disponible en el medio, por lo cual los granos tuvieron la posibilidad de alcanzar mayores tamaños. Por el contrario, los granos de la capa interna tuvieron un menor grado de crecimiento debido a que su formación inició después del rompimiento de la capa externa, por lo cual la superficie metálica estuvo expuesta durante un menor tiempo al medio corrosivo [14, 81].

En el caso del etanotiol, en la Figura 22 se observa la severidad de la corrosión ocasionada por este compuesto a la superficie del acero AISI/SAE-1020, dando lugar a un sistema tricapa que, como en el caso anterior, se formó de afuera hacia adentro de acuerdo con los resultados obtenidos para el contenido de azufre superficial y la distribución de tamaños de grano. La primera capa que se formó correspondió a la capa externa, donde el contenido de azufre superficial fue cercano a 35 %wt y la mayor fracción de granos presentaron un tamaño en el rango de 2,4 a 4,8 μm . Por su parte, en la capa intermedia se identificó un contenido de azufre superficial superior a 27 %wt con tamaño de grano cercano a 3,0 μm , mientras que la capa interna correspondió a la última capa formada y presentó un bajo contenido de azufre, cercano a 6 %wt, con granos de tamaño aproximado de 1 μm .

De esta forma, la comparación entre las micrografías de SEM-EDS obtenidas y la Figura 19 evidenció que la morfología de los productos de corrosión de tipo Fe-S formados a partir de la sulfidación del acero AISI/SAE-1020 varió de acuerdo con el compuesto orgánico de azufre al cual fue expuesto el material: para el dimetil sulfuro correspondió a truncar el proceso en el recuadro 3; para el dimetil disulfuro correspondió al recuadro 6; y para el etanotiol se observó la morfología descrita en el recuadro 9.

Figura 22. Caracterización por SEM–EDS del acero AISI/SAE–1020 expuesto a un crudo sintético con **etanotiol** a 300 °C durante 72 horas.

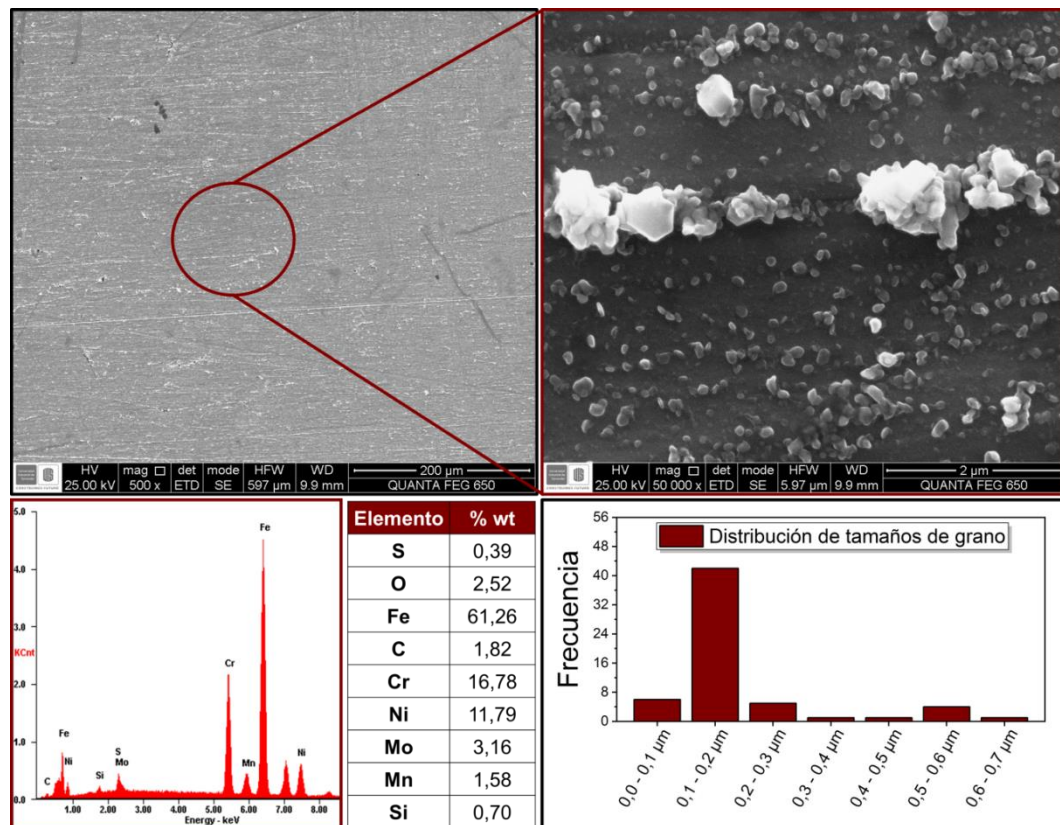


Por el contrario, el análisis de SEM–EDS para el acero AISI–317L evidenció que la morfología de los granos formados como productos de corrosión fue semejante para los 3 compuestos orgánicos de azufre, donde las diferencias se presentaron

en la cantidad de granos formados. Adicionalmente, los resultados de contenido superficial de azufre y distribución de tamaños de grano fueron significativamente menores en comparación con los valores obtenidos para el acero AISI/SAE–1020, lo cual está en concordancia con el análisis comparativo entre los dos materiales descrito en las subsecciones de ganancia de masa y velocidad de corrosión.

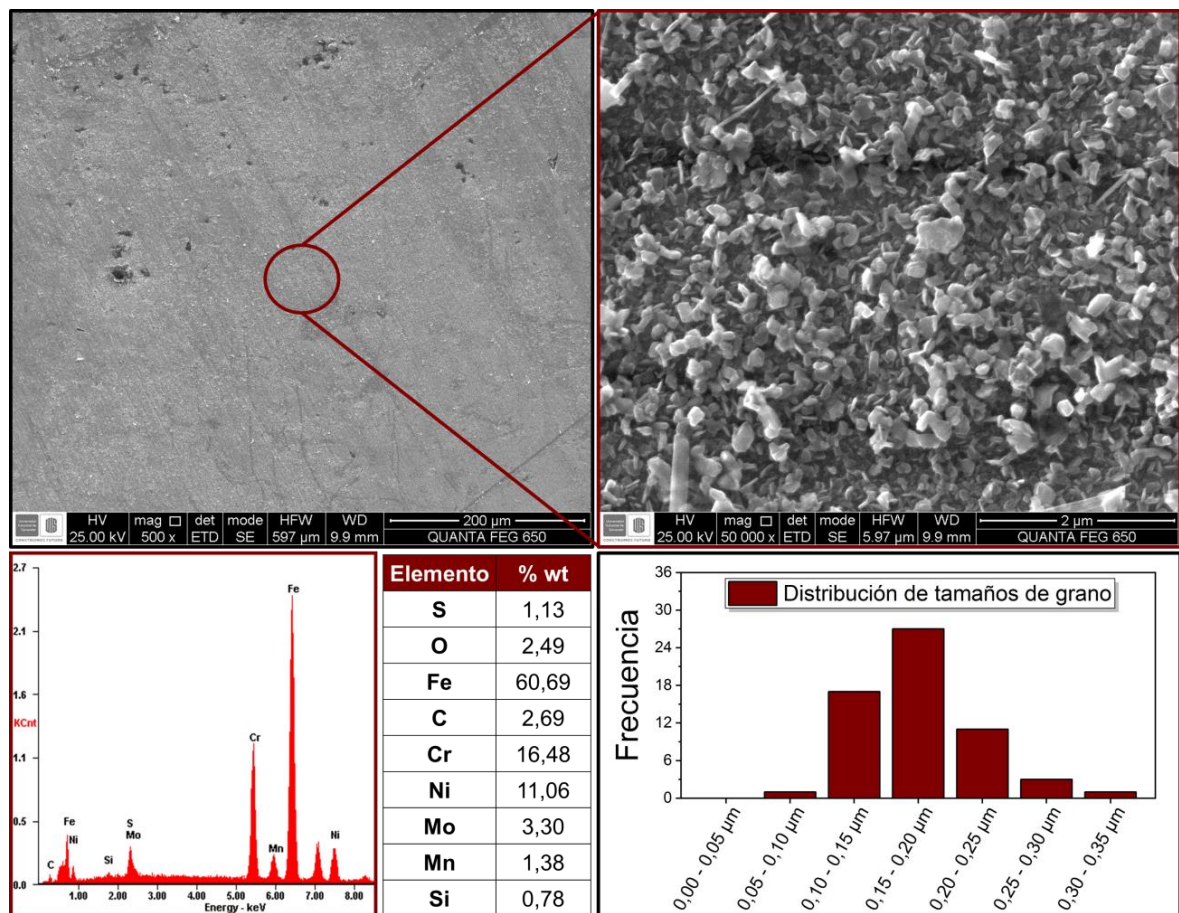
En la Figura 23 se presentan las micrografías correspondientes al dimetil sulfuro, donde se observa la formación de múltiples granos de productos de corrosión del sistema Fe–S con tamaños entre 0,1 y 0,2 μm , además de una pequeña fracción de aglomerados con tamaño cercano a 0,5 μm localizados en zonas puntuales de la superficie del material. En este caso, el contenido de azufre superficial en la región analizada correspondió a 0,39 %wt.

Figura 23. Caracterización por SEM–EDS del acero AISI–317L expuesto a un crudo sintético con **dimetil sulfuro** a 300 °C durante 72 horas.



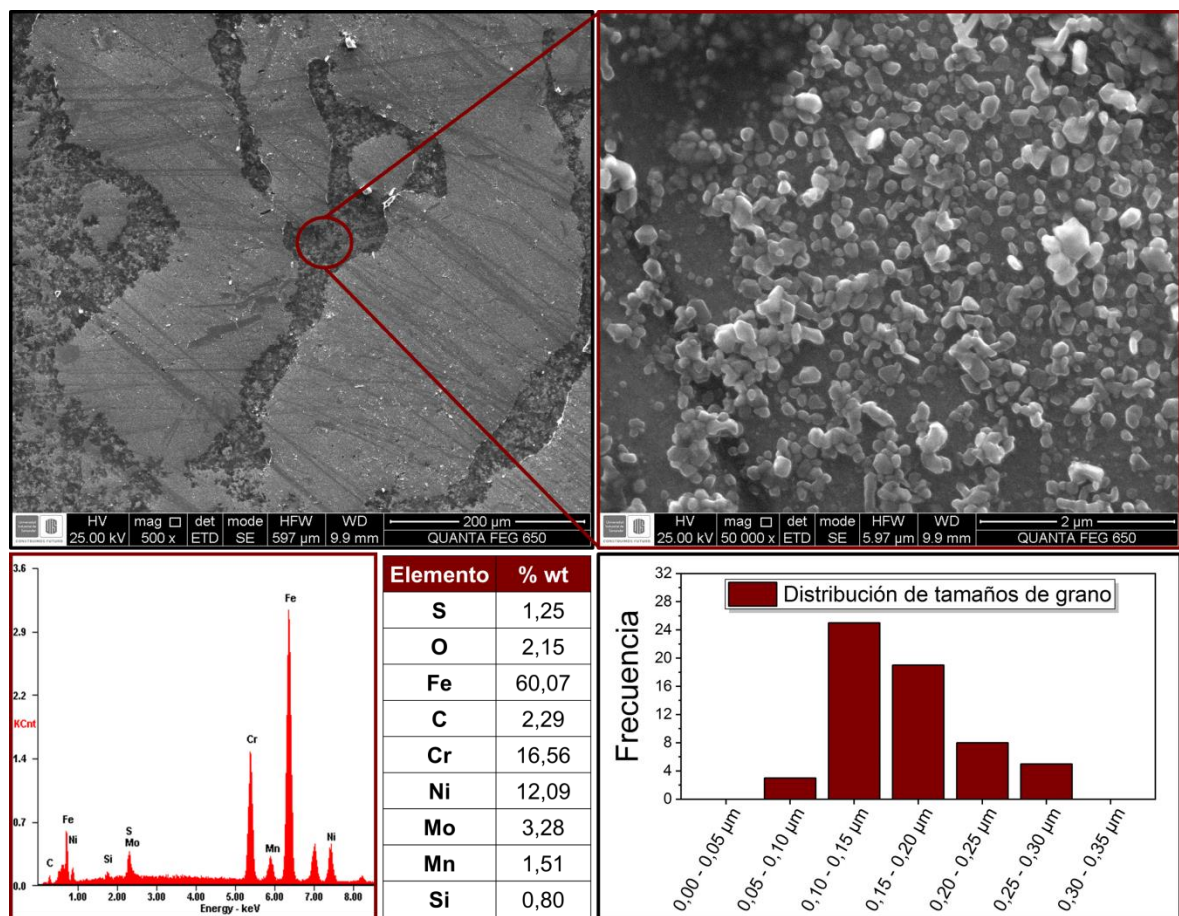
Sin embargo, para este compuesto no se observó la existencia de una capa homogénea en toda la superficie del acero AISI-317L, a diferencia de lo mostrado en la Figura 24 para el dimetil disulfuro donde se presentó una mayor cantidad de granos de tamaño cercano a 0,2 μm que conformaron una capa que cubrió en su totalidad la superficie metálica, con un contenido de azufre superficial de 1,13 %wt, que equivale a cerca de 3 veces el valor obtenido para el dimetil sulfuro. Estos valores indicaron que la mayor concentración de H_2S en el sistema generada por el dimetil disulfuro no condujo al crecimiento de los granos formados como productos de corrosión, sino que permitió la generación de un mayor número de núcleos que dio lugar a la obtención de una capa más homogénea.

Figura 24. Caracterización por SEM-EDS del acero AISI-317L expuesto a un crudo sintético con **dimetil disulfuro** a 300 °C durante 72 horas.



Por último, la severidad del ataque ocasionado por el etanotiol se muestra en la Figura 25, donde se observó la formación de una capa de productos de corrosión semejante a la obtenida para el dimetil disulfuro, con tamaño de grano entre 0,15 y 0,20 μm y contenido superficie de azufre de 1,25 %wt, la cual presentó menor homogeneidad debido al rompimiento ocasionado por la difusión de iones de azufre a través de ella.

Figura 25. Caracterización por SEM-EDS del acero AISI-317L expuesto a un crudo sintético con **etanotiol** a 300 °C durante 72 horas.



De manera análoga a la asignación realizada para el acero AISI/SAE-1020 con respecto al proceso descrito en la Figura 19, la exposición del acero AISI-317L a crudos sintéticos con compuestos orgánicos de azufre correspondió a truncar el

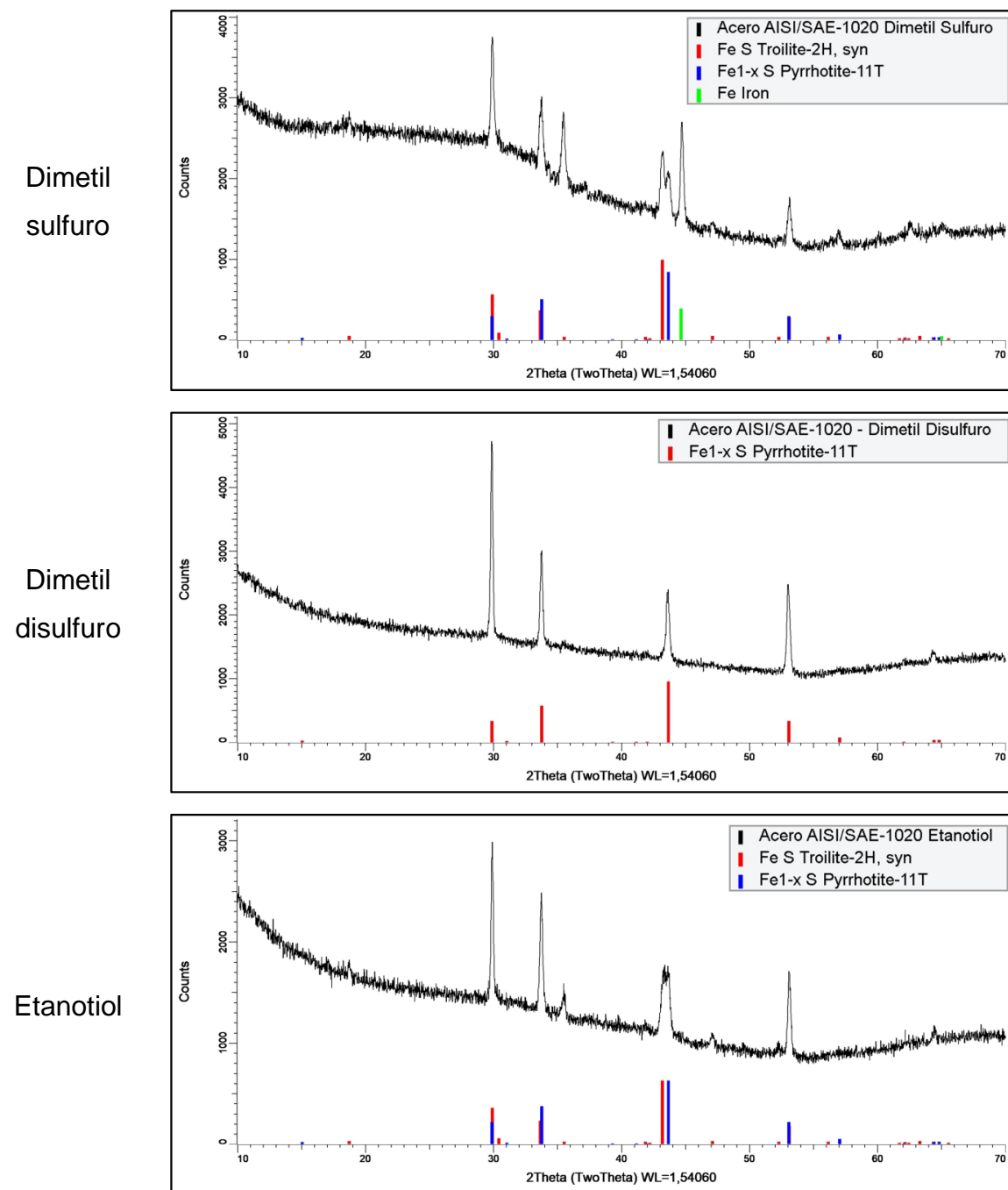
proceso: en un punto intermedio entre los recuadros 2 y 3 para el dimetil sulfuro; en el recuadro 3 para el dimetil disulfuro; y en el recuadro 5 para el etanotiol.

4.2.5 Difracción de Rayos X. Por medio de la técnica de Difracción de Rayos X se obtuvieron los difractogramas que se muestran a continuación, correspondientes a los aceros AISI/SAE–1020 y AISI–317L expuestos a 300 °C durante 72 horas a los diferentes crudos sintéticos. La identificación de las fases cristalinas presentes en la superficie de los materiales se llevó a cabo por medio del software DIFFRAC.EVA.

En la Figura 26 se observa que para el acero AISI/SAE–1020 expuesto al dimetil sulfuro la fase cristalina principal correspondiente a los productos de corrosión del sistema Fe–S fue troilita, la cual es un polimorfo estequiométrico estable con estructura hexagonal compacta de alto factor de empaquetamiento y elevada estabilidad superficial [55]. De esta forma, la capa de troilita formada en la superficie del material permitió una reducción de la difusión de iones a través de ella, por lo cual la velocidad de corrosión del material disminuyó. Adicionalmente a la detección de la troilita, también se identificó la presencia de un pico correspondiente al hierro de la matriz metálica, indicando que la capa formada presentó un espesor suficientemente bajo para permitir la interacción entre los átomos de hierro y el haz de Rayos X, lo que estaría en concordancia con los bajos valores de ganancia de masa obtenidos [82].

Por el contrario, para el acero AISI/SAE–1020 expuesto al dimetil disulfuro se observó la formación de pirrotita como producto de corrosión, la cual es una fase no estequiométrica del sistema Fe–S. Esta fase se formó como resultado de un sistema con alta concentración de H₂S, la cual incrementó la cantidad de átomos de azufre presentes en los granos de productos de corrosión y condujo a una falencia de átomos de hierro (Fe_{1-x}S), dando como resultado una estructura cristalina con vacancias múltiples [14].

Figura 26. Caracterización por DRX del acero AISI/SAE-1020 expuesto a crudos sintéticos a 300 °C durante 72 horas.



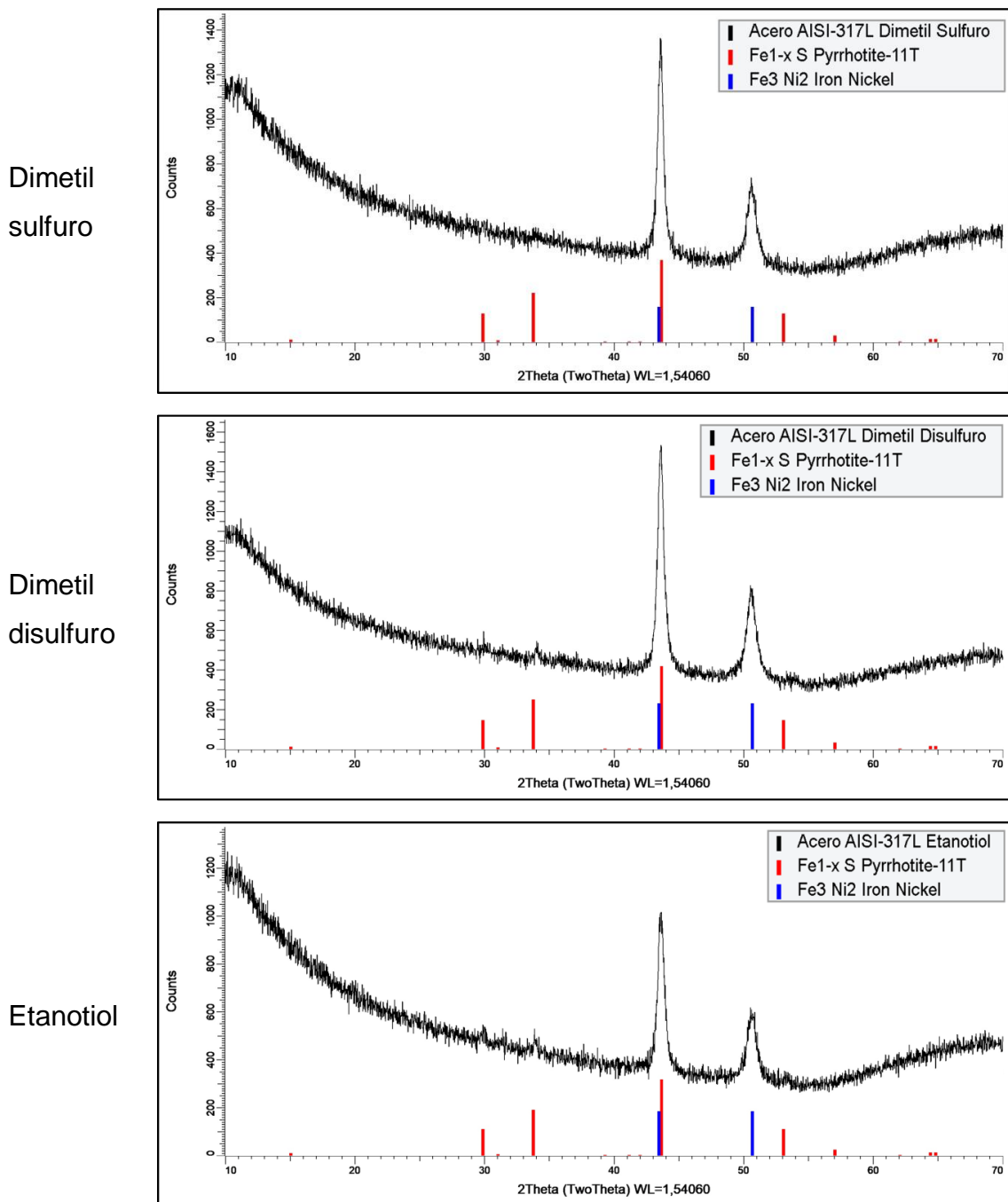
En el caso del etanotiol se evidenció la presencia de un pico doble para el acero AISI/SAE-1020, asociado a la presencia simultánea de las dos fases cristalinas

del sistema Fe–S identificadas para los otros dos compuestos orgánicos de azufre: troilita y pirrotita. La pirrotita fue asociada a las capas externa e intermedia observadas en las micrografías de SEM–EDS, donde los granos de productos de corrosión evidenciaron morfologías semejantes a los resultados observados para el dimetil disulfuro, mientras que la capa interna presentó una elevada fracción de granos de geometría hexagonal correspondiente a la fase troilita, semejante a lo observado para el dimetil sulfuro [50].

Para el acero AISI–317L no se evidenciaron diferencias significativas en los difractogramas obtenidos tras la exposición a los 3 compuestos orgánicos de azufre como se muestra en la Figura 27, donde se identificaron dos picos claramente definidos. Uno de los picos correspondió a la fase Hierro–Níquel propia de la matriz metálica del acero AISI–317L que, como en el caso del hierro para el acero AISI/SAE–1020, evidenció el bajo espesor de los productos de corrosión formados [50, 83].

Por su parte, el otro pico identificado se encuentra ubicado en torno a los 44 ° y correspondió a la formación de productos de corrosión de la fase cristalina no estequiométrica pirrotita, con múltiples vacancias de hierro en su estructura [55]. La detección de la misma fase cristalina en los 3 difractogramas evidenció que los granos formados tras la exposición al dimetil sulfuro, dimetil disulfuro y etanotiol fueron análogos, y que la diferencia entre los sistemas correspondió a la cantidad de granos formados y no a su morfología.

Figura 27. Caracterización por DRX del acero AISI-317L expuesto a crudos sintéticos a 300 °C durante 72 horas.



4.3 HALLAZGOS DEL CAPÍTULO

Los resultados gravimétricos y morfológicos obtenidos en el presente capítulo evidenciaron la influencia de la cantidad de átomos de azufre y el camino de reacciones de descomposición térmica para cada tipo de compuesto sobre la intensidad del ataque corrosivo y sobre la morfología de los productos de corrosión formados en los aceros AISI/SAE–1020 y AISI–317L.

Para el acero AISI/SAE–1020 se identificaron sistemas de una o múltiples capas generadas a través de un proceso cíclico de formación y rompimiento desde afuera hacia adentro, lo cual fue confirmado por la variación en la distribución de tamaños de grano y en el contenido de azufre superficial de cada una de las capas obtenidas. Por el contrario, debido a la elevada resistencia a la corrosión del acero inoxidable AISI–317L se obtuvo una reducción de la ganancia de masa y la velocidad de corrosión, con valores entre 3 y 4 veces menores que los obtenidos para el acero AISI/SAE–1020 a las mismas condiciones de exposición.

Cabe resaltar que durante la exposición del acero AISI/SAE–1020 al dimetil sulfuro, los productos de corrosión formados durante las primeras horas de exposición se desprendieron de la superficie del material, evidenciando una baja estabilidad superficial. Además de esto, la reactividad del etanotiol ocasionó un ataque severo al acero expuesto, dando paso a un sistema tricapa de productos de corrosión que no tuvieron la capacidad de reducir la difusión de iones hacia la superficie metálica.

Sin embargo, el crudo sintético con dimetil disulfuro tuvo la capacidad de formar productos de corrosión capaces de reducir el ataque de los iones de azufre a la superficie metálica, dando lugar a una tendencia decreciente para la velocidad de corrosión a lo largo del tiempo. De esta forma, los resultados indicaron la posibilidad de que este compuesto pueda formar productos de corrosión que

inhiban la interacción de la superficie metálica con otras especies corrosivas presentes en los crudos pesados, como es el caso de los ácidos nafténicos.

Por lo tanto, para el siguiente capítulo se propone realizar un estudio que evalúe el efecto del tiempo y la temperatura de exposición sobre el fenómeno de sulfidación de los aceros AISI/SAE-1020 y AISI-317L expuestos a un crudo sintético con dimetil disulfuro.

5. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y EL TIEMPO DE EXPOSICIÓN SOBRE LA CORROSIÓN POR SULFIDACIÓN DE LOS ACEROS AISI/SAE- 1020 Y AISI-317L

5.1 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Los reactivos y materiales empleados durante los ensayos gravimétricos del presente capítulo correspondieron a los mismos descritos en las subsecciones 4.2.1 y 4.2.2 del capítulo anterior. Por su parte, la preparación metalográfica superficial de los cupones gravimétricos de los aceros AISI/SAE-1020 y AISI-317L fue realizada como se describió en la subsección 4.2.2, mientras que el proceso de montaje del reactor estático se describió en la subsección 4.2.3.

El diseño de experimentos que se presenta en la Tabla 5 fue equivalente para los aceros AISI/SAE-1020 y AISI-317L, y fue establecido con el fin de evaluar el efecto de la temperatura y el tiempo de exposición (variables independientes) sobre el fenómeno de corrosión por sulfidación de los materiales analizados. Cabe resaltar que, de acuerdo con el análisis descrito en la subsección 4.3, se seleccionó el dimetil disulfuro como molécula modelo para los ensayos gravimétricos desarrollados en el presente capítulo.

Durante cada ensayo se emplearon 15 mL de crudo sintético debido a que el grado de deterioro ocasionado a las superficies expuestas es directamente proporcional a la temperatura del sistema y tiende a estabilizarse a lo largo del tiempo [13, 25, 66]. De esta forma, el aumento de 25% en el volumen de crudo sintético adicionado al reactor estático permitió asegurar que los valores de ganancia de masa fueran superiores a la tolerancia de los equipos de medición para todos los conjuntos de condiciones de operación establecidos, incluyendo los niveles más bajos de temperatura (200 °C) y tiempo de exposición (12 horas).

Tabla 5. Diseño de experimentos para los aceros AISI/SAE–1020 y AISI–317L.

Temperatura [°C]	Tiempo de exposición [h]				
200	12	24	36	48	60
225	12	24	36	48	60
250	12	24	36	48	60
275	12	24	36	48	60
300	12	24	36	48	60

La caracterización de los productos de corrosión del sistema Fe–S formados en los aceros AISI/SAE–1020 y AISI–317L expuestos por medio de SEM–EDS y DRX se desarrolló en los mismos equipos y a las mismas condiciones descritas en la subsección 4.2.4. Adicionalmente, las mediciones de Microscopia de Fuerza Atómica se llevaron a cabo empleando un Microscopio VEECO di–CP, ubicado en el Laboratorio de Biomateriales de la Universidad Nacional de Colombia – sede Medellín, empleando una punta de silicio en modo de no contacto para realizar el barrido topográfico en áreas de dimensión 30 μm x 30 μm .

Por último, la caracterización electroquímica de los productos de corrosión del sistema Fe–S se realizó por medio de la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) siguiendo los lineamientos de la norma ASTM G3–89 [84]. Para estos ensayos se empleó una celda de 3 electrodos a temperatura ambiente y 100 mL de electrolito correspondiente a una solución de NaCl en concentración 3 %wt. El montaje del sistema de medición electroquímica correspondió a un electrodo de Ag/AgCl como referencia y una barra de grafito como contraelectrodo, mientras que el electrodo de trabajo en cada ensayo correspondió al cupón de acero con productos de corrosión.

Previo a cada ensayo se llevó a cabo una prueba de Potencial de Circuito Abierto (OCP) durante 1 hora para alcanzar un estado estable en la interacción entre la superficie expuesta y el electrolito. Una vez transcurrido este tiempo se desarrollaron las mediciones de EIS realizando un barrido de frecuencias desde 100.000 hasta 0,01 Hz con una amplitud de la señal sinusoidal de 10 mV_{rms}. Las mediciones de EIS se realizaron para los cupones gravimétricos de los aceros AISI/SAE-1020 y AISI-317L expuestos a diferentes temperaturas durante 60 horas, y adicionalmente se analizó un cupón de cada material recién preparado metalográficamente, con el fin de obtener un blanco de referencia para los resultados obtenidos para los productos de corrosión.

5.2 ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.2.1 Ganancia de masa. En las Figuras 28 y 29 se presentan los valores promedio para la ganancia de masa de los aceros AISI/SAE-1020 y AISI-317L, respectivamente, donde se observa igual tendencia para los aceros con respecto tanto a la temperatura como al tiempo de exposición. Es posible observar que la ganancia de masa de los aceros AISI/SAE-1020 y AISI-317L presentó una tendencia creciente con la temperatura, principalmente por arriba de 250 °C, donde el incremento fue más pronunciado independientemente del tiempo de exposición. Este comportamiento fue asociado a una aceleración de la velocidad de reacción en la descomposición térmica del dimetil disulfuro, lo cual permitió que se incrementara la concentración de H₂S al interior del sistema, dando paso a una mayor interacción entre los iones de azufre y los iones de hierro (Fe⁺²).

Figura 28. Ganancia de masa del acero AISI/SAE-1020 expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro.

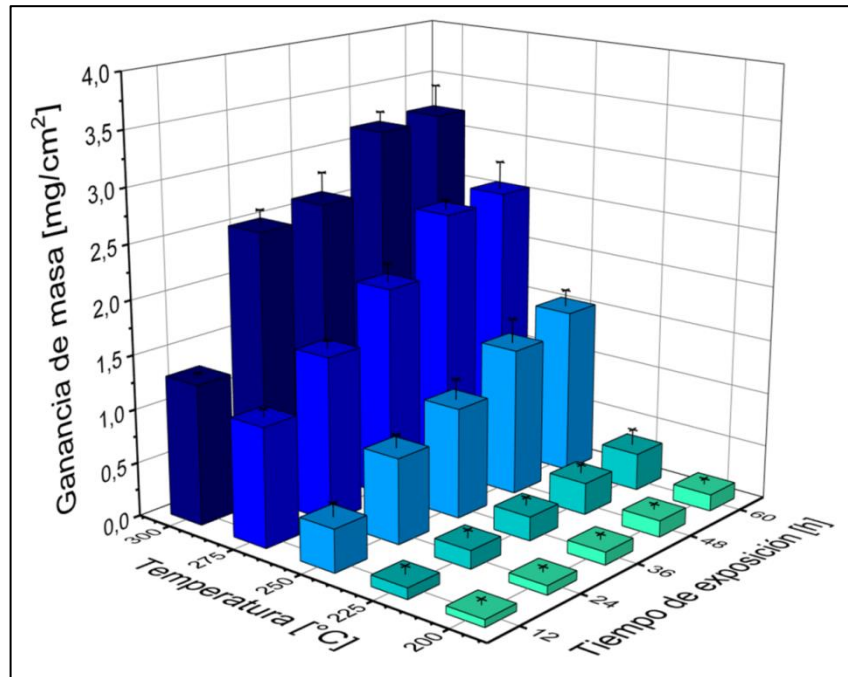
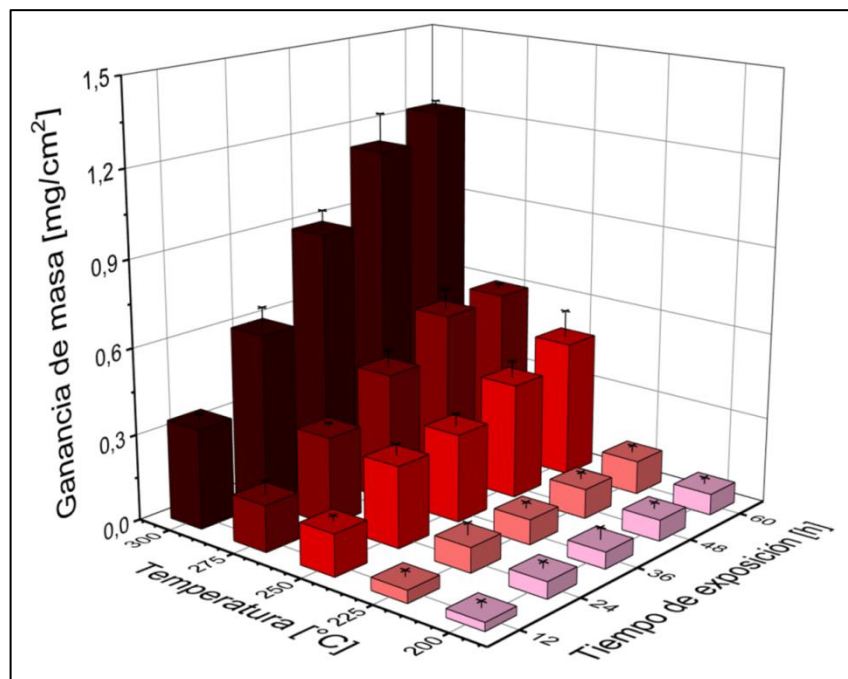


Figura 29. Ganancia de masa del acero AISI-317L expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro.



Además de esto, la temperatura puede tener una influencia significativa sobre la difusión de los iones de azufre desde la matriz de aceite hacia la superficie del acero expuesto a través de la modificación de las propiedades fisicoquímicas, tanto en crudos reales como sintéticos. Esto se debe principalmente a la reducción de la viscosidad del fluido, lo cual permite que los iones de azufre se muevan con mayor facilidad a través de la matriz para compensar el gradiente de concentración entre el bulk y la interfaz crudo/acero [78, 85–87]. Así, el aumento de la temperatura del sistema permitió que una mayor cantidad de iones de azufre se desplazaran hacia la interfaz, acelerando la formación de productos de corrosión en la superficie de los aceros AISI/SAE–1020 y AISI–317L que resultó en mayores valores de ganancia de masa.

Por su parte, se observó que la influencia del tiempo de exposición sobre la ganancia de masa de los aceros AISI/SAE–1020 y AISI–317L expuesto a un crudo con dimetil disulfuro fue igual a la obtenida en el capítulo anterior, siguiendo una tendencia creciente de tipo cuadrática. Este comportamiento es representativo de fenómenos corrosivos donde se obtienen productos de corrosión adheridos a la superficie metálica expuesta, lo cual crea una capa que dificulta la difusión de especies de hierro y azufre a través de ella [27, 88].

Los valores obtenidos en la presente investigación para la ganancia de masa normalizada de los aceros AISI/SAE–1020 y AISI–317L fueron comparados con los resultados reportados por diferentes autores. Así, los resultados estuvieron en concordancia a semejantes condiciones de temperatura, tiempo de exposición y compuesto orgánico usado como molécula modelo.

En el caso de Sharifi et al, los ensayos se llevaron a cabo empleando un acero al carbono de composición química similar a la del acero AISI/SAE–1020, el cual fue expuesto durante 24 horas a un crudo sintético con 1 %wt de dimetil disulfuro a diferentes temperaturas. En este caso, los autores reportaron valores de ganancia

de masa normalizados que fueron entre 30 y 50% mayores a los obtenidos en la presente investigación. Sin embargo, este incremento estuvo asociado a la influencia de la velocidad de flujo en el sistema, la cual fue de 400 RPM y permitió el desplazamiento por convección de los iones de azufre hacia la superficie metálica, acelerando el ataque por sulfidación [25].

En la investigación realizada por Qu et al, el material analizado fue el acero 5Cr1/2Mo de media aleación expuesto durante diferentes tiempos a un crudo sintético con 1 %wt de dimetil disulfuro a temperatura de 270 °C. En este caso, la comparación evidenció que los resultados obtenidos para la ganancia de masa del acero AISI-317L fueron alrededor de 90% menores, indicando el aumento significativo de la resistencia a la corrosión sulfídica que se obtiene cuando se emplean en refinería aceros con un contenido de cromo elevado, generalmente por arriba del 10 %wt [22].

5.2.2 Velocidad de corrosión. En las Figuras 30 y 31 se muestran los resultados obtenidos para la velocidad de corrosión de los aceros AISI/SAE-1020 y AISI-317L, respectivamente, expuestos a un crudo con dimetil disulfuro en el rango de temperatura entre 200 y 300 °C y de tiempo de exposición entre 12 y 60 horas. Es posible observar que, al igual que en el caso de la ganancia de masa, la velocidad de corrosión presentó una tendencia creciente ante el aumento de la temperatura. Este comportamiento estuvo asociado al alto grado de deterioro ocasionado sobre los materiales por un ambiente con alta concentración de H₂S, generado durante la descomposición de del dimetil disulfuro, cuando la energía suministrada al sistema permite la reacción de una mayor fracción de moléculas del compuesto azufrado [89].

Figura 30. Velocidad de corrosión del acero AISI/SAE-1020 expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro.

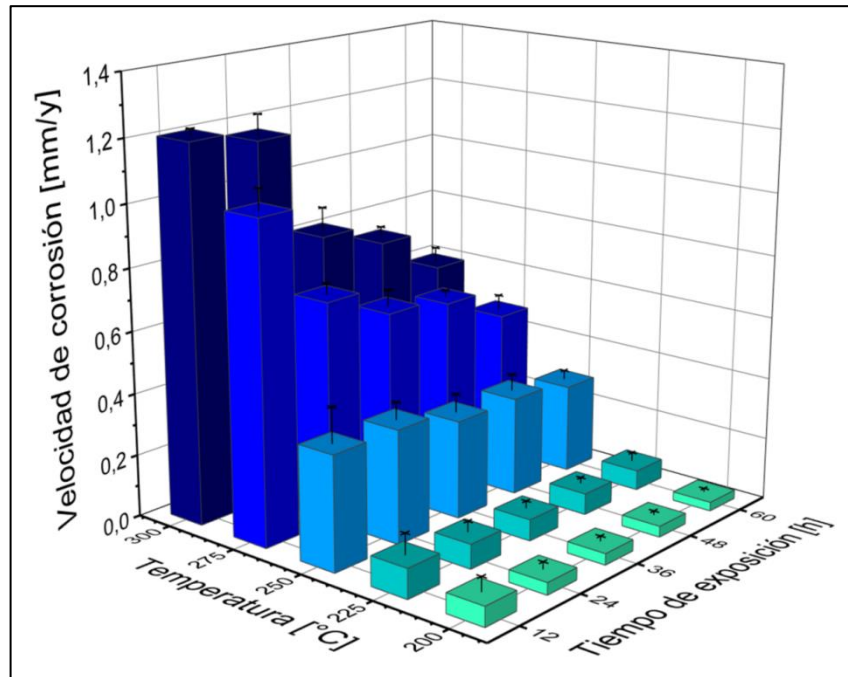
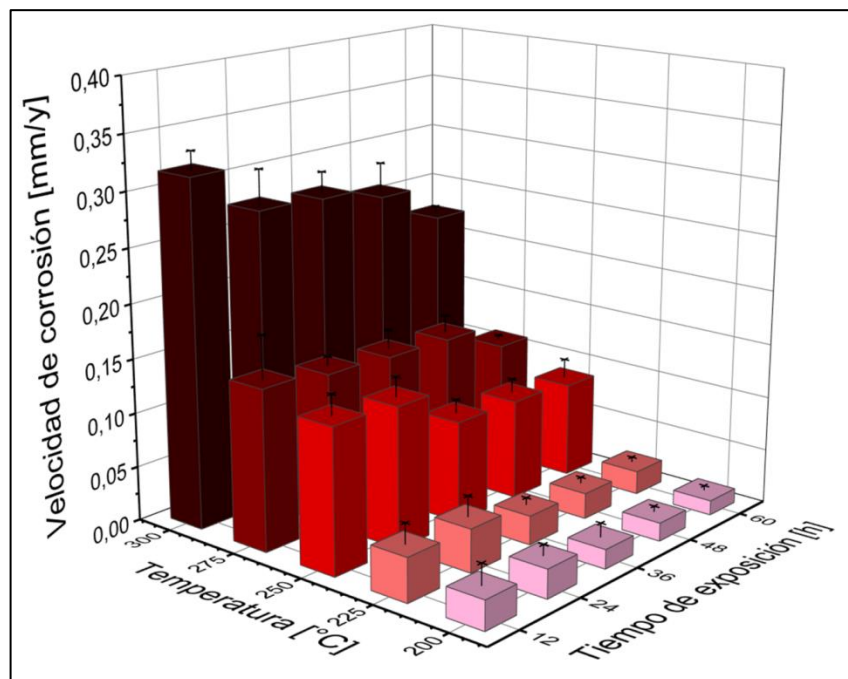


Figura 31. Velocidad de corrosión del acero AISI-317L expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro.



Por el contrario, la velocidad de corrosión de los aceros AISI/SAE–1020 y AISI–317L presentó una tendencia decreciente a lo largo del tiempo de exposición asociada a la rapidez con la cual se produjo la formación de los productos de corrosión en la superficie de los materiales. De esta forma, durante las primeras horas de exposición la superficie del material se encontró totalmente expuesta al ambiente corrosivo, dando lugar a la rápida interacción entre los iones de hierro y azufre que permitieron la formación de núcleos que aumentaron su tamaño para dar paso a los granos que conformaron las capas de productos de corrosión [10]. Sin embargo, a tiempos de exposición superiores, los granos ya formados interfirieron en la interacción entre los iones de hierro y azufre en la superficie de los materiales, por lo cual se produjo un fenómeno de difusión a través de la capa que redujo la tasa de crecimiento de los productos de corrosión, llevando a que la velocidad de corrosión disminuyera [53].

De acuerdo con los resultados observados en las Figuras 30 y 31, es posible observar que la velocidad de corrosión calculada para el acero AISI–317L fue alrededor de 3 a 4 veces menor que los valores obtenidos con el acero AISI/SAE–1020 para todos los conjuntos de condiciones de operación evaluadas. Esta diferencia estuvo asociada a la presencia de diferentes elementos aleantes en la composición química del acero inoxidable, principalmente el cromo, el cual formó espontáneamente una capa de óxido en la superficie del material antes de ser expuesto al ambiente corrosivo, evitando la interacción entre los iones de hierro y de azufre [50, 90]. Sin embargo, el ataque químico ocasionado a la superficie pudo llegar a romper esta capa de óxido que no se regeneró debido a la ausencia de oxígeno en el sistema, permitiendo la formación progresiva en la superficie del acero AISI–317L de una pequeña cantidad de productos de corrosión [91].

5.2.3 Modelo cuadrático. El fenómeno de corrosión por sulfidación se produce cuando la superficie de los aceros se encuentra expuesta a un ambiente con presencia de H_2S , usualmente proveniente de la descomposición térmica de los

compuestos orgánicos de azufre contenidos en los crudos pesados. Como resultado de este fenómeno, la reacción entre los iones de hierro y de azufre conduce a la formación de una o múltiples capas de productos de corrosión del sistema Fe–S [14, 92].

De forma general, se han identificado 3 ecuaciones que permiten modelar la cinética de crecimiento de los productos de corrosión como una función del tiempo de exposición de los materiales a un medio corrosivo [88, 93]. La cinética lineal que se muestra en la Ecuación 10 hace referencia al crecimiento constante en el tiempo de los productos de corrosión, y es ampliamente aplicada para sistemas a elevada temperatura o en los casos donde se presenta el desprendimiento total de los productos a medida que se generan [94]. Por su parte, la cinética cuadrática representada por la Ecuación 11 se emplea en sistemas de media y alta temperatura, donde los productos de corrosión se mantienen adheridos al material y dificultan la interacción de la superficie con los agentes corrosivos del medio. Finalmente, la Ecuación 12 representa el modelo de cinética logarítmica, que se aplica a sistemas de baja temperatura para representar las etapas iniciales de los fenómenos corrosivos [95].

$$x = K_l * t \quad (10)$$

$$x^2 = K_p * t \quad (11)$$

$$x = K_{lg} * \log(at + 1) \quad (12)$$

De acuerdo con las condiciones de exposición evaluadas en la presente investigación, se seleccionó el modelo cuadrático que se muestra en la Ecuación 13 para representar los resultados de ganancia de masa de los aceros AISI/SAE–1020 y AISI–317L. El proceso de linealización se llevó a cabo graficando el cuadrado de la ganancia de masa en el eje de las ordenadas y el tiempo de

exposición en el eje de las abscisas para cada acero y cada temperatura, como se muestra en el Anexo C.

$$GM^2 = K_p * t \quad (13)$$

Los resultados obtenidos para la constante K_p del modelo cuadrático se presentan en la Tabla 6. Es posible observar que, para cada nivel de temperatura, el valor de la constante fue mayor para el acero AISI/SAE–1020 en comparación con el acero AISI–317L, lo cual confirmó la mayor resistencia a la corrosión por sulfidación del acero inoxidable. Además de esto, también se evidenció que la constante K_p aumentó con el incremento de la temperatura para cada material, debido a que se favoreció la difusión de los iones de azufre a través del crudo sintético y se produjo un mayor ataque a las superficies expuestas.

Tabla 6. Valores de la constante K_p obtenidos para el modelo cuadrático.

Temperatura [°C]	Acero AISI/SAE–1020	Temperatura [°C]	Acero AISI–317L
200	0,0004	200	0,0001
225	0,0017	225	0,0002
250	0,0362	250	0,0034
275	0,1138	275	0,0061
300	0,1909	300	0,0239

A partir de los resultados mostrados de la Tabla 6 se graficaron los modelos cuadráticos correspondientes para los aceros AISI/SAE–1020 y AISI–317L a cada nivel de temperatura, los cuales se muestran en las Figuras 32 y 33. Es posible observar que los valores predichos por el modelo cuadrático fueron relativamente cercanos a los resultados experimentales, con porcentajes de variación entre el 1 y el 20%.

De esta forma, se evidenció que la ecuación cuadrática seleccionada fue adecuada para modelar el fenómeno de corrosión por sulfidación de los aceros AISI/SAE–1020 y AISI–317L expuestos a un crudo sintético con dimetil disulfuro. Este comportamiento indicó la existencia de un efecto barrera entre la superficie de los aceros y el medio corrosivo, donde los productos de corrosión del sistema Fe–S formados actuaron como una barrera física que ralentizó la difusión iónica, reduciendo la rapidez a la cual se produjo la reacción entre el hierro y el azufre y el consecuente crecimiento de los granos en los productos de corrosión [42, 43].

Figura 32. Modelo cuadrático para la ganancia de masa del acero AISI/SAE–1020 expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro.

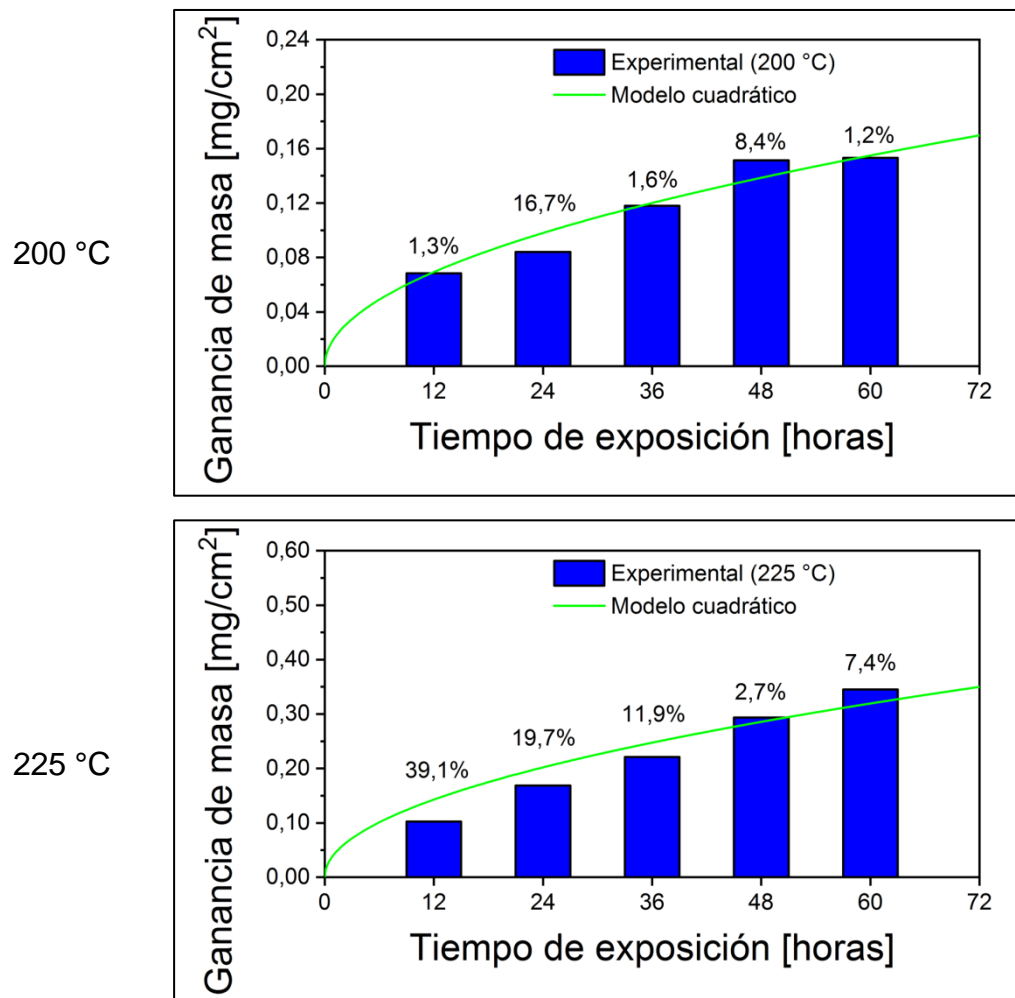


Figura 32 (continuación). Modelo cuadrático para la ganancia de masa del acero AISI/SAE-1020 expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro.

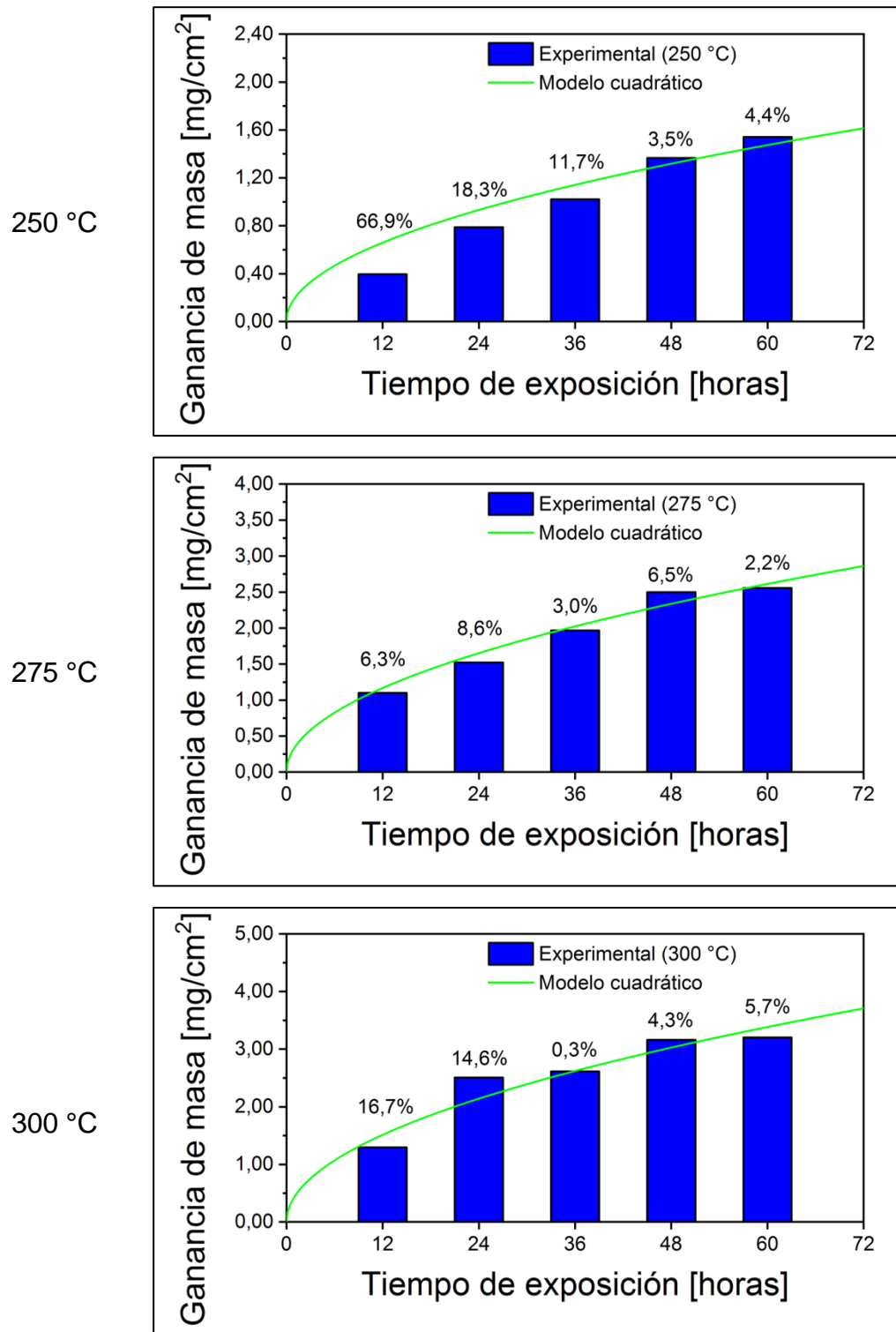


Figura 33. Modelo cuadrático para la ganancia de masa del acero AISI-317L expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro.

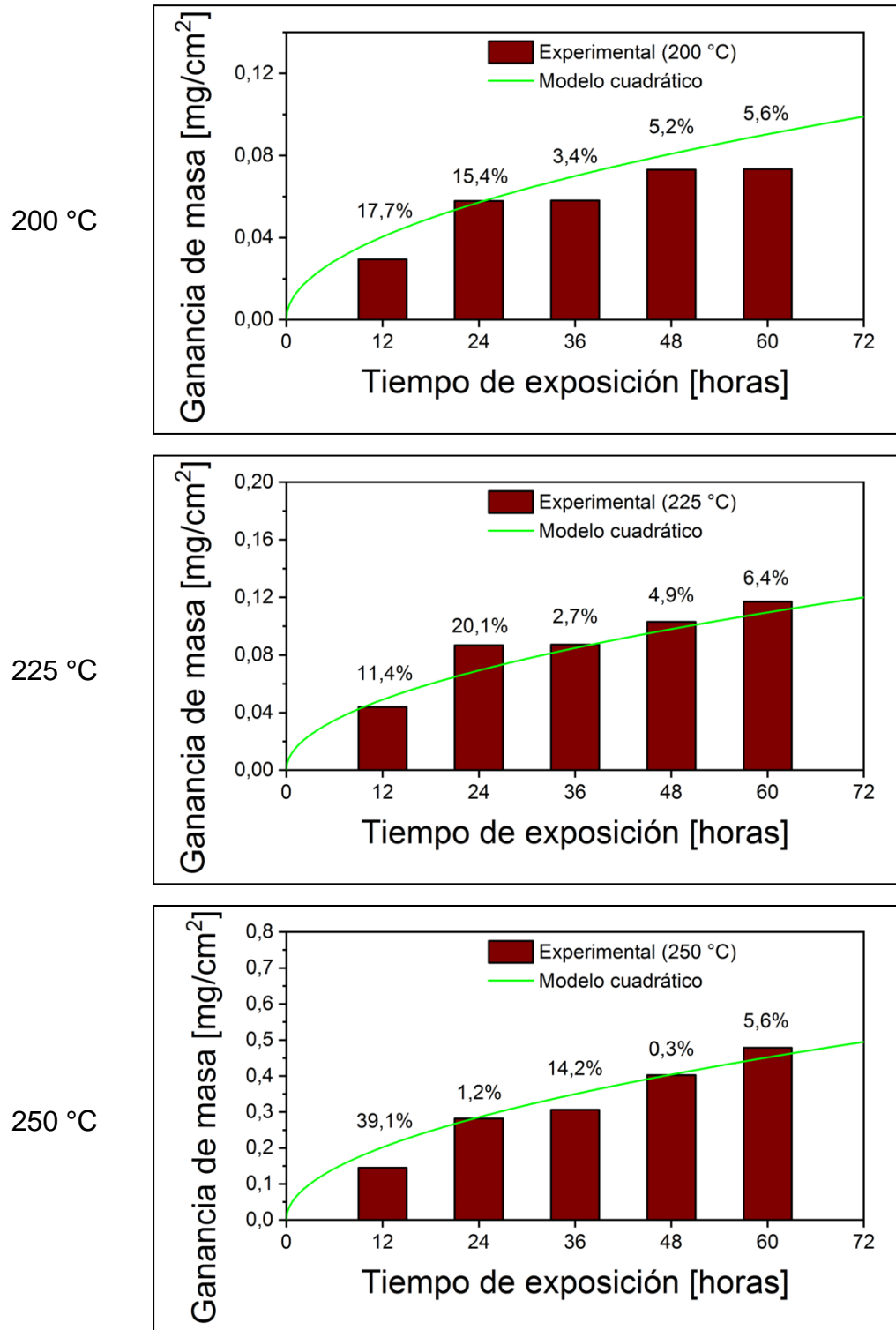
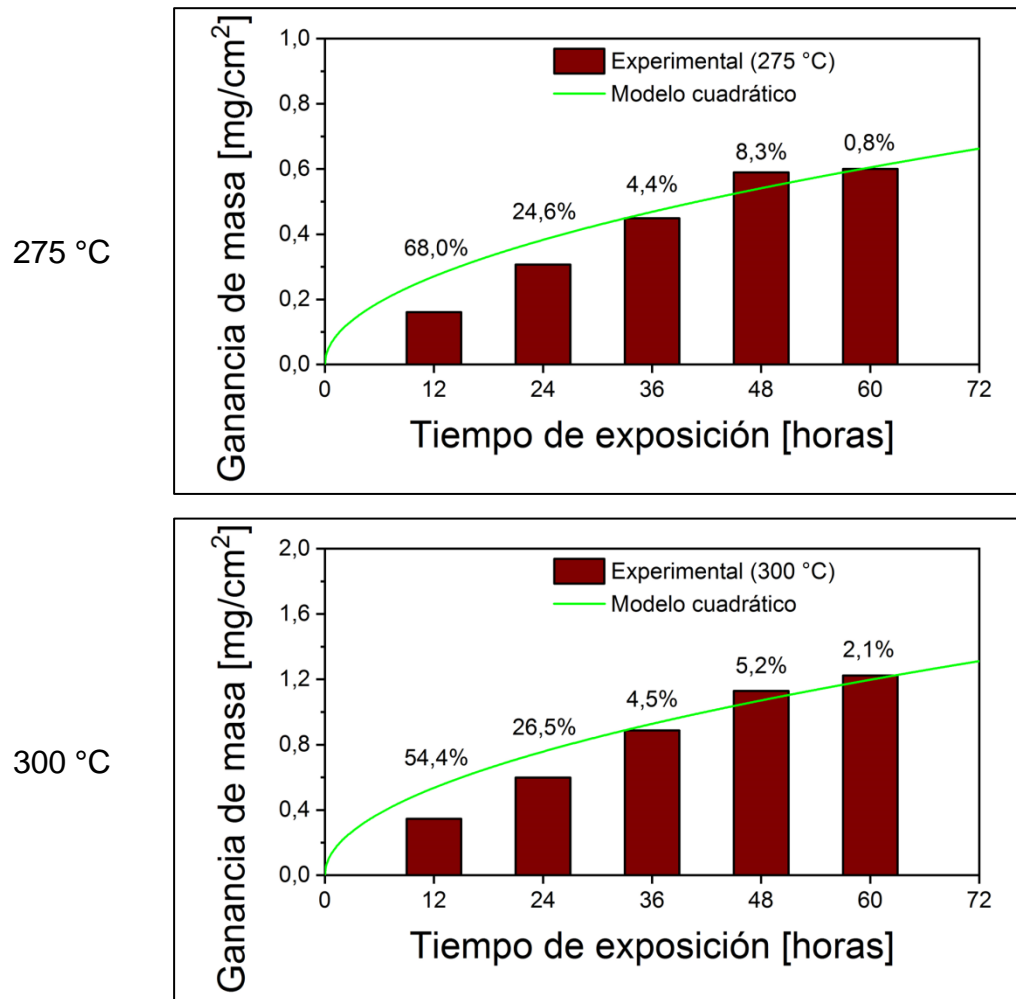


Figura 33 (continuación). Modelo cuadrático para la ganancia de masa del acero AISI-317L expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro.



5.2.4 Modelo de Arrhenius. La ecuación de Arrhenius es un modelo establecido inicialmente para representar la dependencia de la cinética de las reacciones químicas con la temperatura, y cuya aplicación se ha expandido hasta el campo de los fenómenos de corrosión [96]. La ecuación de Arrhenius permite la determinación de la energía de activación (E_a) de la reacción a partir de la Ecuación 14. Este parámetro corresponde al valor de energía mínimo que se debe alcanzar para superar la barrera energética en el sistema y que se produzca la reacción de corrosión.

$$VC = A * e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (14)$$

El valor de la energía de activación también se encuentra asociado al fenómeno limitante del proceso corrosivo, como se muestra en la Tabla 7, el cual puede ser: la transferencia de masa, que ocurre cuando el fenómeno que limita el avance de la reacción es la difusión de las especies corrosivas desde el bulk hacia la superficie metálica; la reacción química, que se produce cuando las condiciones fisicoquímicas de la superficie ralentizan el progreso del fenómeno corrosivo; y de tipo mixto, cuando los dos tipos de control anteriores se presentan de forma simultánea y competitiva [97].

Tabla 7. Fenómeno limitante del proceso corrosivo.

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

Fuente: Rodríguez y Sanmiguel, 2013 [97].

En el caso de la presente investigación, la ecuación de Arrhenius fue implementada para modelar la velocidad de corrosión por sulfidación de los aceros AISI/SAE–1020 y AISI–317L expuestos a un crudo sintético con dimetil disulfuro a diferentes tiempos de exposición. El proceso de linealización se presenta en el Anexo D, y los valores calculados para la energía de activación de la reacción y el factor pre exponencial A se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8. Valores de energía de activación obtenidos por el modelo de Arrhenius.

Tiempo de exposición [h]	Acero AISI/SAE-1020		Tiempo de exposición [h]	Acero AISI-317L	
	Ea [kcal/mol]	A [mm/y]		Ea [kcal/mol]	A [mm/y]
12	17,8	$9,4 \cdot 10^6$	12	13,4	$4,1 \cdot 10^4$
24	19,5	$3,7 \cdot 10^7$	24	12,8	$2,1 \cdot 10^4$
36	18,2	$8,9 \cdot 10^6$	36	15,3	$1,8 \cdot 10^5$
48	17,9	$6,3 \cdot 10^6$	48	15,6	$2,3 \cdot 10^5$
60	17,6	$4,2 \cdot 10^6$	60	15,7	$2,2 \cdot 10^5$

De acuerdo con los resultados obtenidos para la energía de activación de la reacción de corrosión por sulfidación, es posible afirmar que el tipo de control correspondió a limitante por reacción química para los dos materiales evaluados, tal y como ha sido reportado por otros autores [22, 25]. En el caso del acero AISI/SAE-1020, esta limitación fue producida por el efecto barrera generado por los productos de corrosión del sistema Fe-S formados, los cuales evitaron la interacción entre los iones de azufre y los iones de hierro de la superficie metálica [98]. Por su parte, en el caso del acero AISI-317L la limitación se debió a la baja afinidad química de los iones de azufre con los elementos aleantes presentes en la superficie, lo cual ralentizó el avance de la reacción de corrosión [43].

Adicionalmente, se evidenció que los resultados obtenidos para la energía de activación fueron mayores para el acero AISI/SAE-1020 en comparación con el acero AISI-317L a igual tiempo de exposición. Este fenómeno estuvo asociado al nivel de exposición de la superficie al medio corrosivo: para el acero inoxidable una fracción de los iones metálicos presentes en la superficie correspondía a hierro, por lo cual era posible que se llevara a cabo la reacción, mientras que para el acero al carbono la superficie se encontraba cubierta por productos de corrosión del sistema Fe-S, haciendo necesario que los iones de hierro o azufre se

desplazaran por difusión en estado sólido a través de los productos de corrosión formados para poder reaccionar químicamente.

A partir de los valores de energía de activación y factor pre exponencial que se presentan en la Tabla 8 se graficaron los modelos de Arrhenius para cada tiempo de exposición, los cuales se presentan en las Figuras 34 y 35. Es posible observar que el ajuste del modelo fue aceptable con porcentajes de variación entre el 10 y el 30% en la mayoría de los casos. De esta forma, la implementación de este tipo de modelos teóricos a nivel industrial permitiría predecir la tendencia del fenómeno de corrosión por sulfidación de los materiales evaluados con un nivel de confianza relativamente aceptable.

Figura 34. Modelo de Arrhenius para la velocidad de corrosión del acero AISI/SAE-1020 expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro.

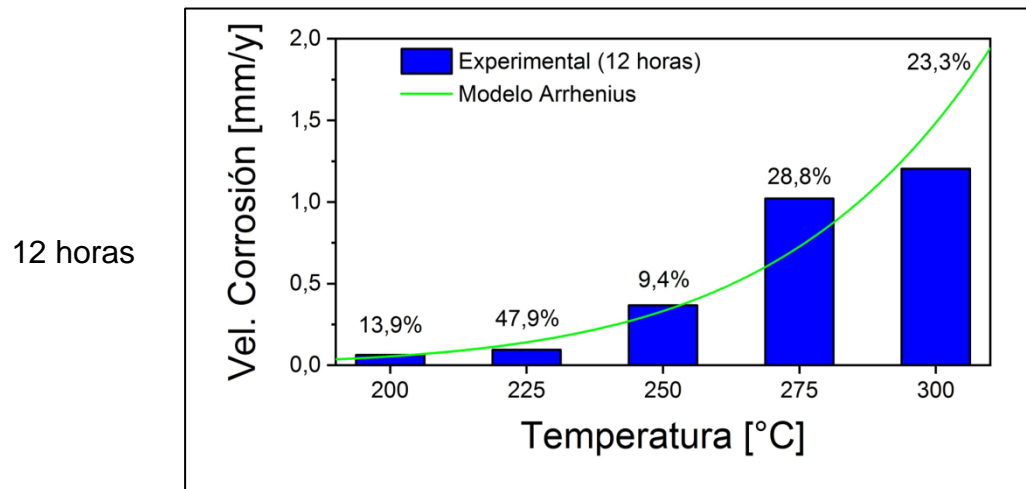
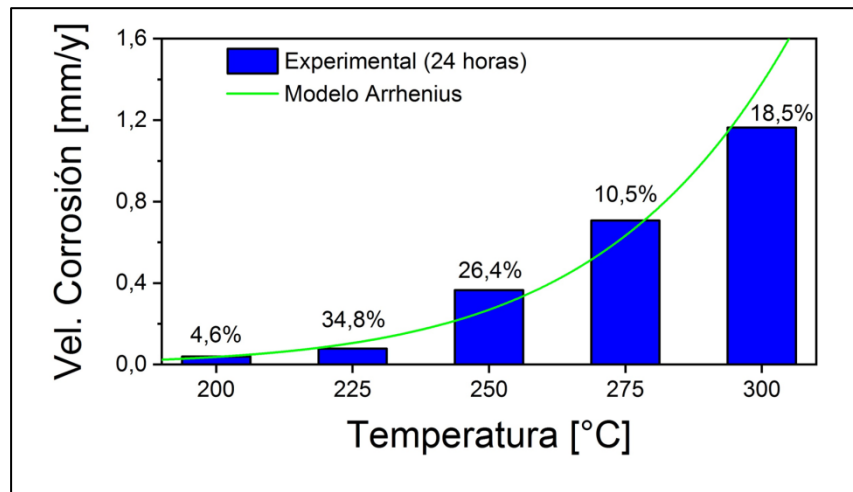
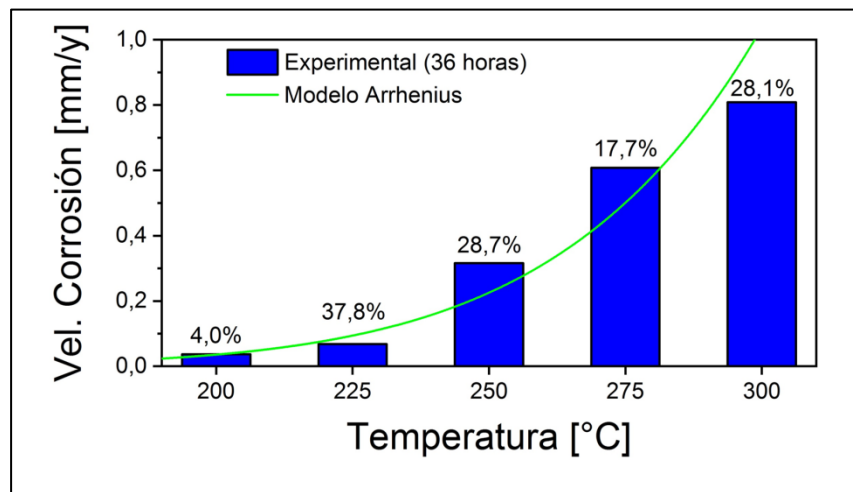


Figura 34 (continuación). Modelo de Arrhenius para la velocidad de corrosión del acero AISI/SAE-1020 expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro.

24 horas



36 horas



48 horas

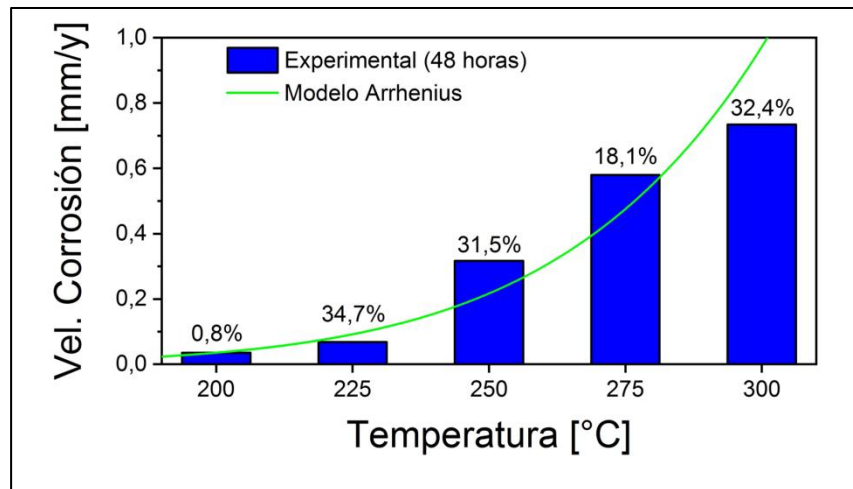


Figura 34 (continuación). Modelo de Arrhenius para la velocidad de corrosión del acero AISI/SAE-1020 expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro.

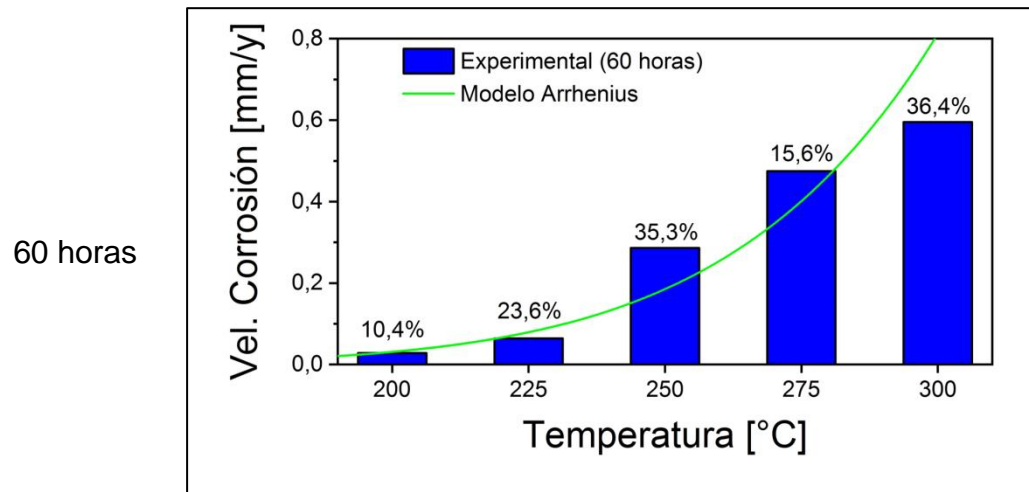


Figura 35. Modelo de Arrhenius para la velocidad de corrosión del acero AISI-317L expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro.

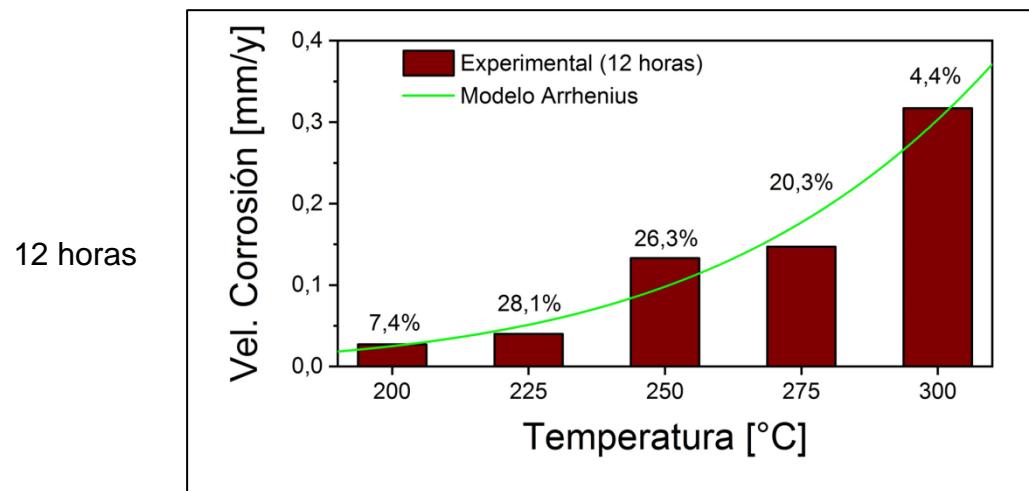
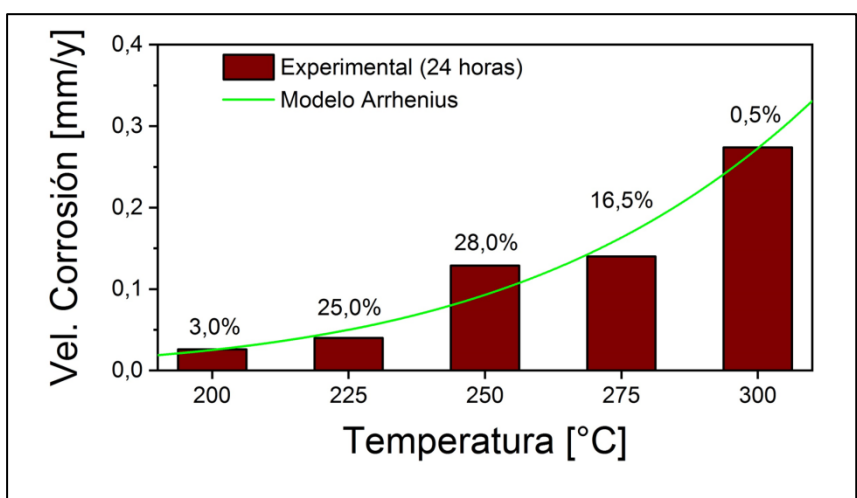
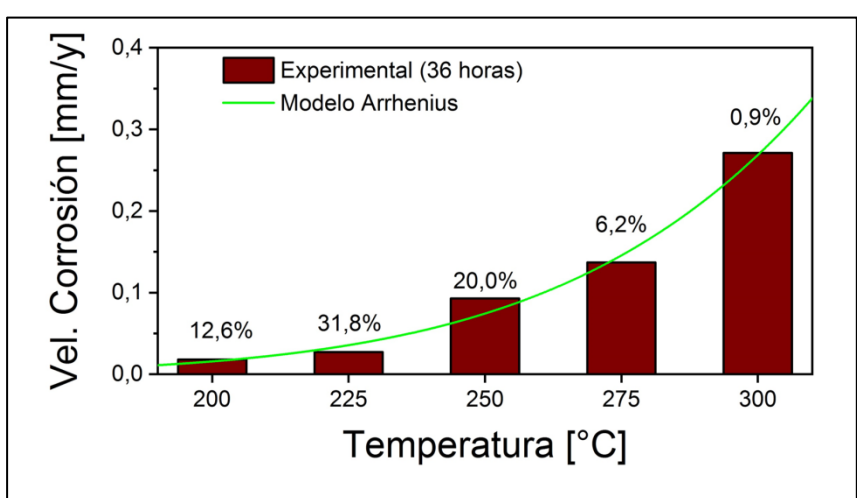


Figura 35 (continuación). Modelo de Arrhenius para la velocidad de corrosión del acero AISI-317L expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro.

24 horas



36 horas



48 horas

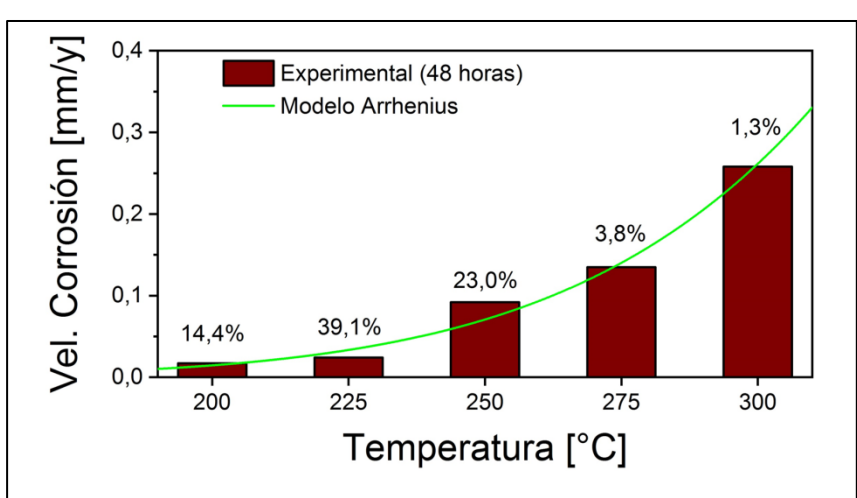
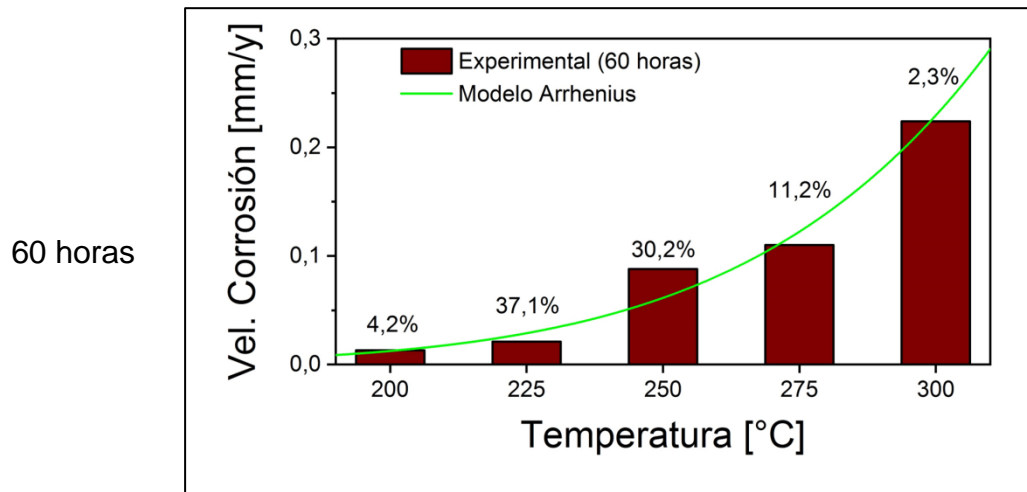


Figura 35 (continuación). Modelo de Arrhenius para la velocidad de corrosión del acero AISI-317L expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro.



5.2.5 Modelo estadístico. En la subsección 5.3.3 se desarrollaron modelos cuadráticos para la ganancia de masa de los aceros AISI/SAE-1020 y AISI-317L, los cuales establecieron una ecuación en función del tiempo de exposición para cada uno de los niveles de temperatura. Igualmente, los modelos de Arrhenius desarrollados en la subsección 5.3.4 para la velocidad de corrosión por sulfidación de los aceros evaluados correspondieron a una ecuación en función de la temperatura del sistema para cada tiempo de exposición. Esto evidencia que los modelos desarrollados fueron de tipo discretos, es decir, solo pueden ser aplicados para valores puntuales de temperatura (en el caso de los modelos cuadráticos) o tiempo de exposición (en el caso de los modelos de Arrhenius). Además de esto, el fundamento teórico de las ecuaciones empleadas las limitó al modelamiento de solo una variable de respuesta, bien sea la ganancia de masa o la velocidad de corrosión [91].

Por esta razón, en esta subsección se obtuvieron modelos estadísticos continuos tanto para la ganancia de masa como la velocidad de corrosión de los aceros AISI/SAE-1020 y AISI-317L, los cuales pueden ser interpolados para cualquier valor de temperatura o tiempo de exposición dentro del rango establecido. Los

modelos fueron obtenidos a través de regresión múltiple realizada con un software estadístico de versión libre empleando los resultados gravimétricos obtenidos para los niveles de tiempo (12, 24, 36, 48 y 60 horas) y de temperatura (200, 225, 250, 275 y 300 °C), correspondientes a las variables independientes, mientras se definieron la ganancia de masa y la velocidad de corrosión de los aceros AISI/SAE–1020 y AISI–317L como variables respuesta. De esta forma, las expresiones obtenidas como modelos estadísticos se muestran en las Ecuaciones 15 a 18, donde las unidades correspondientes son: ganancia de masa en mg/cm², velocidad de corrosión en mm/y, temperatura en °C y tiempo en h. Por su parte, el nivel de confianza empleado durante la obtención de los modelos, así como el análisis ANOVA se presentan en el Anexo E.

$$GM_{1020} = 5,09501 - (5,7 * 10^{-2} * t) - (5,3 * 10^{-2} * T) - (2,9 * 10^{-4} * t^2) + (3,9 * 10^{-4} * t * T) + (1,3 * 10^{-4} * T^2) \quad (15)$$

$$GM_{317L} = 4,16875 - (3,2 * 10^{-2} * t) - (3,5 * 10^{-2} * T) - (7,6 * 10^{-5} * t^2) + (1,8 * 10^{-4} * t * T) + (7,3 * 10^{-5} * T^2) \quad (16)$$

$$VC_{1020} = 0,33612 + (2,6 * 10^{-2} * t) - (1,2 * 10^{-2} * T) + (6,3 * 10^{-5} * t^2) - (1,4 * 10^{-4} * t * T) + (5,4 * 10^{-5} * T^2) \quad (17)$$

$$VC_{317L} = 0,83513 + (2,0 * 10^{-3} * t) - (8,6 * 10^{-3} * T) + (1,6 * 10^{-6} * t^2) - (1,2 * 10^{-5} * t * T) + (2,3 * 10^{-5} * T^2) \quad (18)$$

A partir de estos modelos estadísticos se calcularon los valores correspondientes a la ganancia de masa y la velocidad de corrosión de los aceros AISI/SAE–1020 y AISI–317L, con el fin de generar las superficies de respuesta que se muestran en las Figuras 36 a 39 donde es posible observar que las ecuaciones representaron adecuadamente la tendencia de las variables de respuesta en función de la temperatura y el tiempo de exposición.

Figura 36. Modelo estadístico para la ganancia de masa del acero AISI/SAE–1020 expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro.

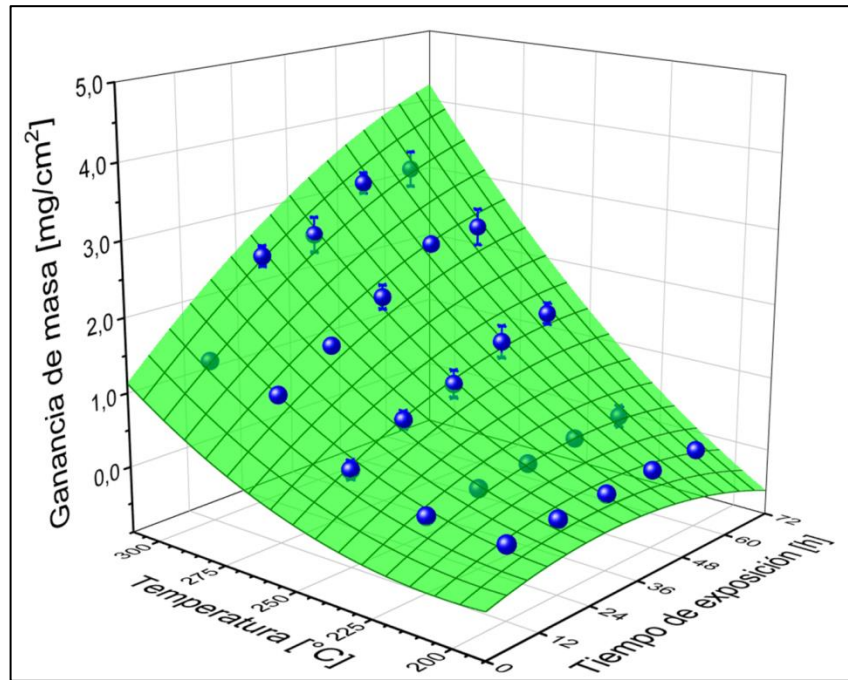


Figura 37. Modelo estadístico para la velocidad de corrosión del acero AISI/SAE–1020 expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro.

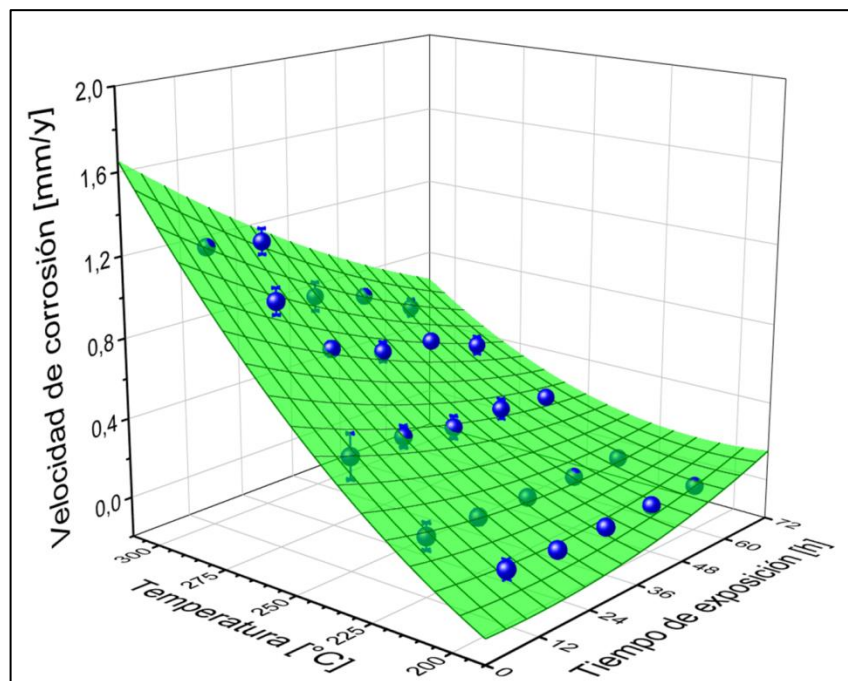


Figura 38. Modelo estadístico para la ganancia de masa del acero AISI-317L expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro.

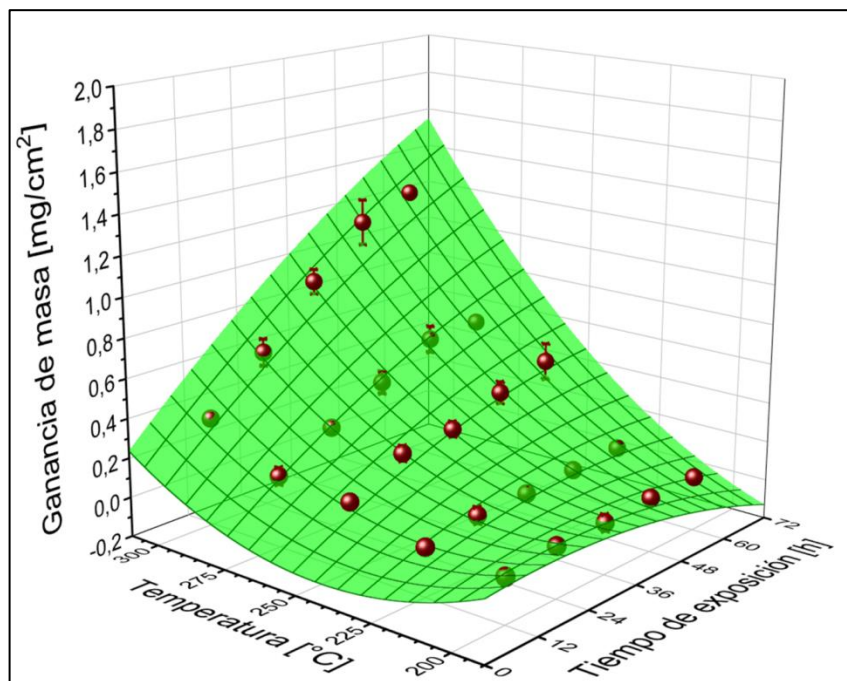
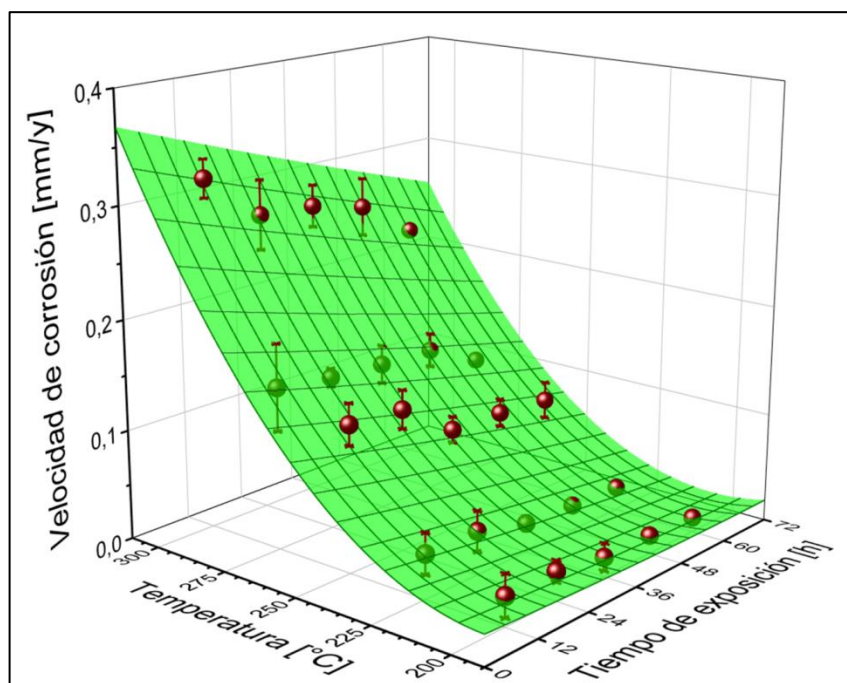


Figura 39. Modelo estadístico para la velocidad de corrosión del acero AISI-317L expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro.



Con base en las superficies de respuesta obtenidas es posible afirmar que los modelos estadísticos constituyen una alternativa válida para la predicción de los valores de ganancia de masa y velocidad de corrosión de los aceros AISI/SAE–1020 y AISI–317L en los rangos continuos de temperatura y tiempo de exposición de 200 a 300 °C y de 12 a 60 horas, respectivamente.

Sin embargo, una de las desventajas de este tipo de modelos es la carencia de fundamento físico, ya que las ecuaciones fueron generadas por medio de correlaciones matemáticas que no toman en cuenta el contexto del fenómeno corrosivo, a diferencia de lo que ocurre con los modelos cuadráticos y de Arrhenius. Por esta razón, los modelos desarrollados en las subsecciones 5.3.3, 5.3.4 y 5.3.5 corresponden a múltiples herramientas que deben complementarse entre sí, permitiendo suministrar una mayor cantidad de información a los ingenieros durante los procesos de refinación para que puedan llevar a cabo la toma de decisiones de manera más eficiente y con menor riesgo de incertidumbre.

5.2.6 Microscopia Electrónica de Barrido. En las Figuras 40 a 44 se presenta la caracterización morfológica obtenida mediante SEM–EDS de los productos de corrosión formados en la superficie del acero AISI/SAE–1020, expuesto durante 60 horas a un crudo sintético con dimetil disulfuro a diferentes temperaturas del sistema. De igual forma a los resultados presentados en el capítulo anterior, los histogramas de tamaños de grano se realizaron a través de la medición de 60 granos seleccionados de forma aleatoria.

Es posible observar que la temperatura del sistema tuvo una fuerte influencia sobre la morfología de los productos de corrosión del sistema Fe–S, debido a una relación directamente proporcional entre esta variable y la cantidad de H₂S generada en el sistema tras la descomposición del dimetil disulfuro. De esta forma, a temperatura de 200 °C se evidenció la formación de una única capa; a temperaturas de 225, 250 y 275 °C se identificaron dos capas; y a 300 °C se

observó la formación de una tricapa. La variación en el número de capas formadas en la superficie del acero AISI/SAE–1020 fue ocasionada por la difusión de iones de azufre y de hierro, en un fenómeno semejante al mostrado en la Figura 19 de la subsección 4.3.3 [82, 99].

A temperatura de 200 °C, las moléculas de H₂S reaccionaron con la superficie metálica expuesta para formar una única capa de productos de corrosión con contenido de azufre cercano al 9 %wt compuesta por múltiples granos de geometría irregular, como se observa en la Figura 40. Sin embargo, la concentración de H₂S generado en el medio fue relativamente baja, por lo cual no se presentó la difusión de una cantidad de iones de azufre y de hierro suficiente para promover la acumulación de esfuerzos de tensión, dando como resultado la ausencia de grietas en la capa de productos de corrosión del sistema Fe–S.

Por el contrario, en la Figura 41 se muestra que a temperatura de 225 °C se evidenció la aparición de grietas y el rompimiento de la capa formada en la superficie del acero AISI/SAE–1020, debido a los esfuerzos de tensión generados por la difusión de iones de azufre y de hierro [26, 27]. De acuerdo con los resultados de EDS y la distribución de tamaños de grano, es posible confirmar la formación parcial de otra capa de productos de corrosión del sistema Fe–S en la superficie metálica expuesta tras el rompimiento de la capa formada inicialmente, ya que se identificaron múltiples granos pequeños (menores a 0,1 µm) y un contenido de azufre superficial cercano a 7 %wt.

A temperatura de 250 °C se evidenció nuevamente el rompimiento de la capa inicial de productos de corrosión del sistema Fe–S formada en la superficie del acero AISI/SAE–1020, esta vez dando paso a una capa compuesta por granos claramente definidos como se muestra en la Figura 42. Además de esto, el contenido de azufre superficial y el tamaño de grano promedio fueron mayores para la capa externa (aprox. 37 %wt y 3,3 µm) en comparación con los resultados

de la capa interna (aprox. 25 %wt y 2,5 μm). Este comportamiento se debió a la diferencia en el área expuesta durante el crecimiento de los granos, la cual fue mayor para la primera capa y por lo tanto permitió que una mayor cantidad de iones de azufre reaccionaran y se incorporaran a los productos de corrosión, dando lugar a granos de mayor tamaño y con mayor contenido de azufre.

Figura 40. Caracterización por SEM-EDS del acero AISI/SAE-1020 expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro a **200 °C** durante 60 horas.

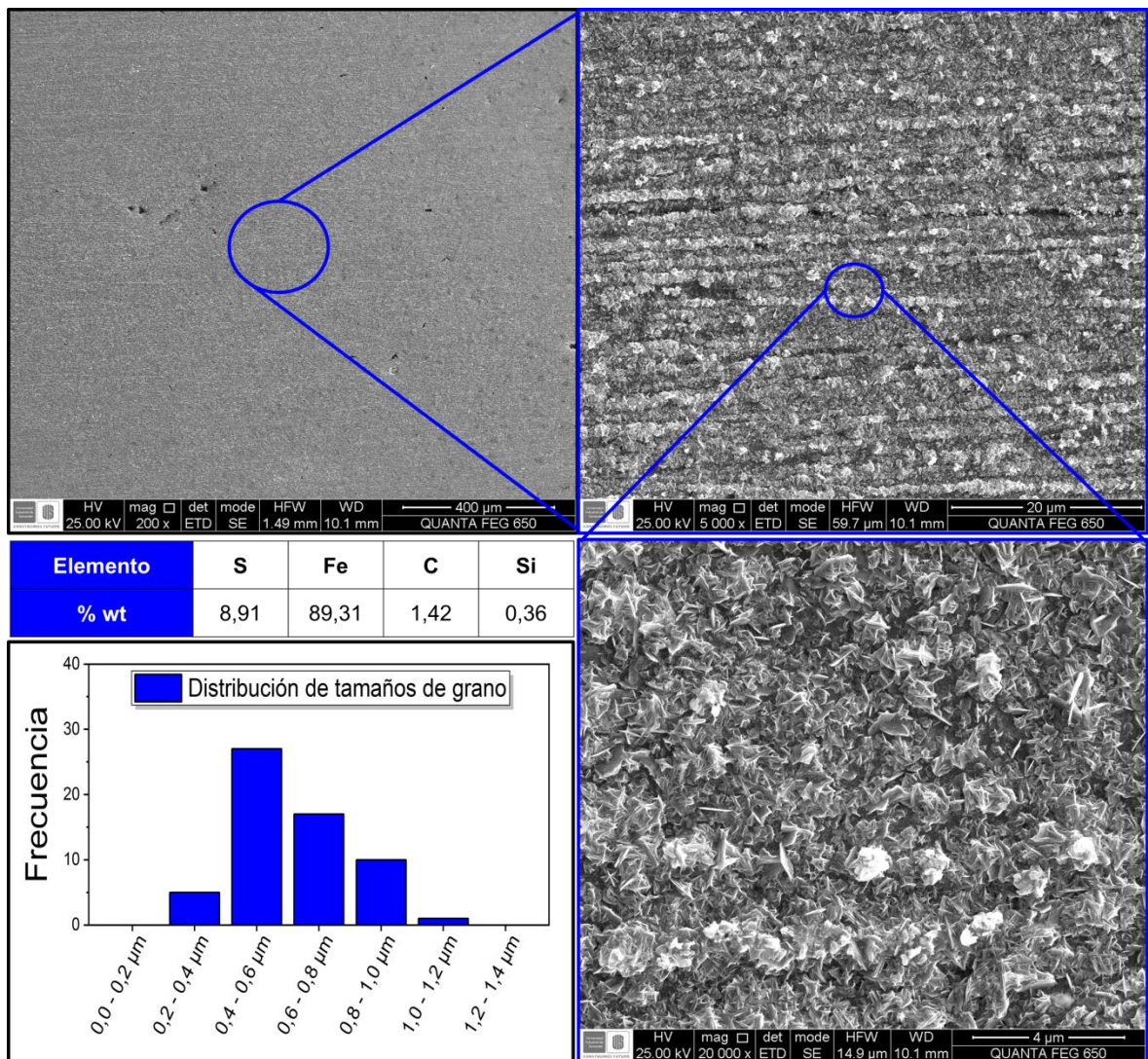
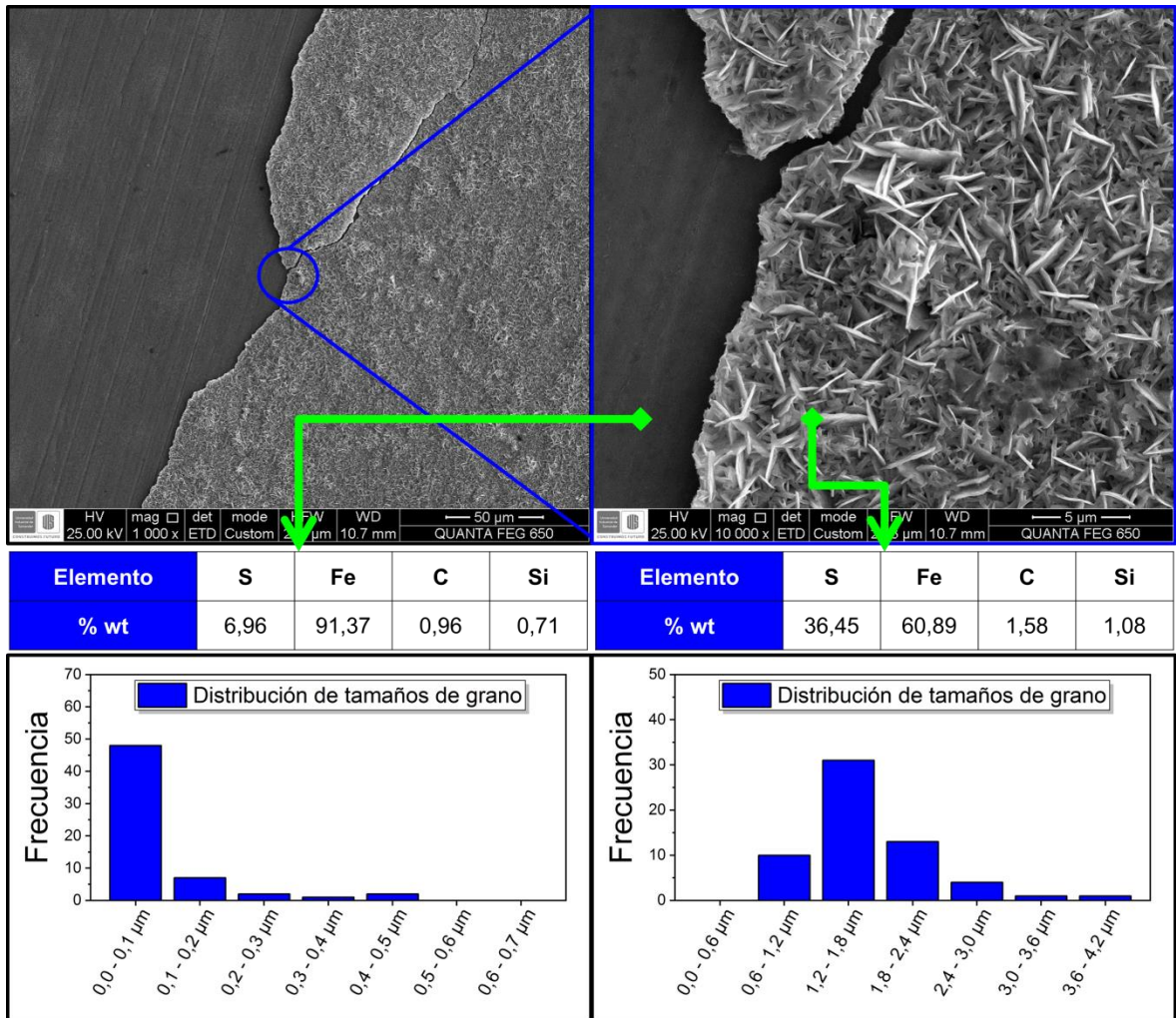
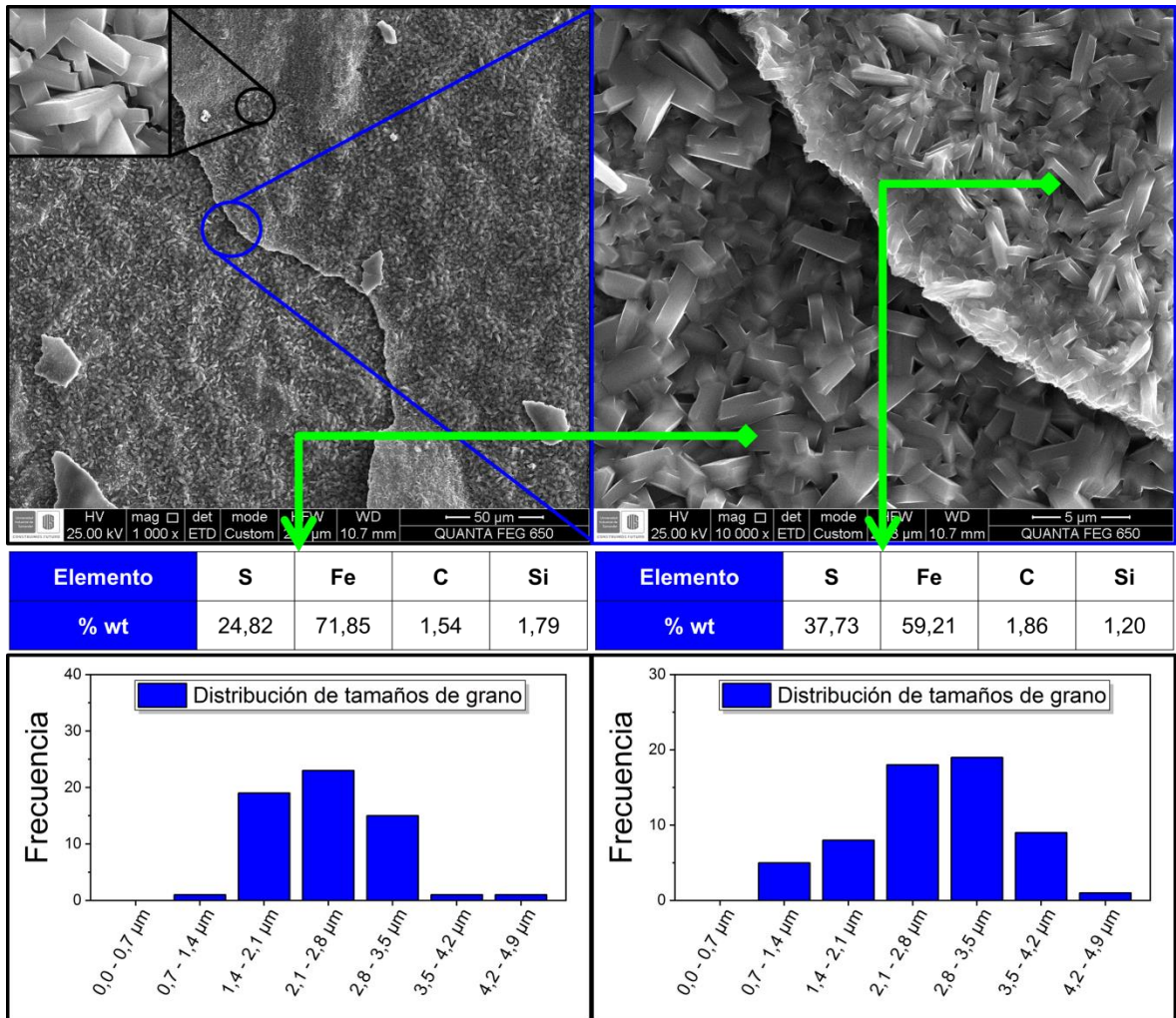


Figura 41. Caracterización por SEM-EDS del acero AISI/SAE-1020 expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro a **225 °C** durante 60 horas.



En la Figura 43 correspondiente a la temperatura de 275 °C se observó un comportamiento semejante para los productos de corrosión del sistema Fe-S formados en el acero AISI/SAE-1020 a 250 °C, evidenciándose la aparición de dos capas donde el contenido de azufre superficial y el tamaño de grano promedio fueron nuevamente mayores para la capa externa (aprox. 34 %wt y 2,5 μm) comparados con los valores en la capa interna (aprox. 26 %wt y 1,3 μm).

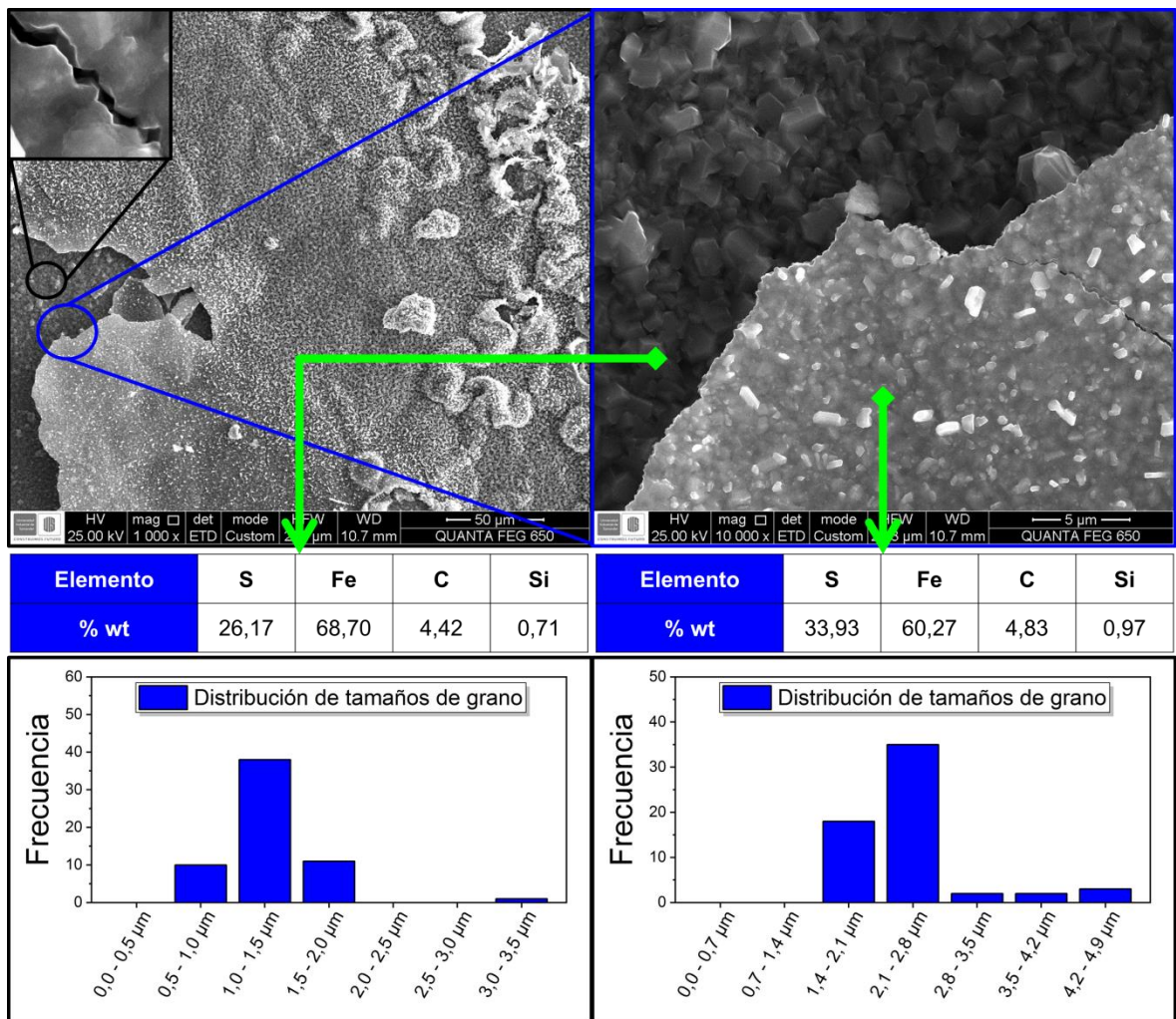
Figura 42. Caracterización por SEM-EDS del acero AISI/SAE-1020 expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro a **250 °C** durante 60 horas.



En este caso, el contenido de azufre superficial fue semejante para las capas internas y externas formadas a ambas temperaturas, mientras que el tamaño promedio de los granos que conformaron cada una de las capas formadas a 275 °C fue menor en comparación con sus equivalentes formadas a 250 °C. Este comportamiento fue ocasionado por la mayor disponibilidad de H₂S en el medio que permitió la formación de más núcleos en la superficie del material, dando como resultado una mayor cantidad de granos con un tamaño promedio menor. Sin embargo, una diferencia significativa evidenciada entre los resultados

obtenidos para las dos temperaturas es la identificación de grietas en la capa interna formada a 275 °C, lo cual evidenció una mayor difusión de iones de azufre y de hierro que puede llegar a ocasionar el rompimiento de esta capa a mayores tiempos de exposición.

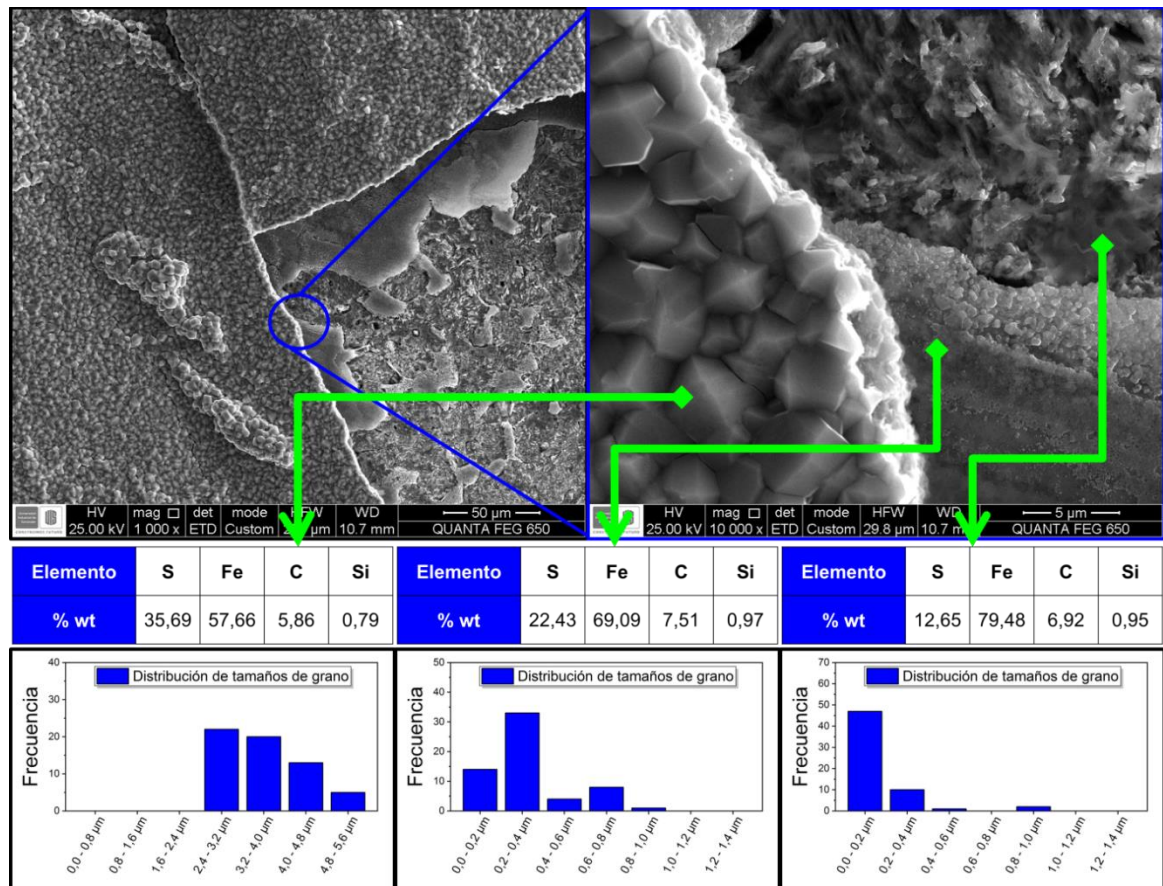
Figura 43. Caracterización por SEM-EDS del acero AISI/SAE-1020 expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro a 275 °C durante 60 horas.



Finalmente, en la Figura 44 correspondiente a la temperatura de 300 °C se evidenció la formación de una tricapa de productos de corrosión del sistema Fe-S en la superficie del acero AISI/SAE-1020 expuesto. Este comportamiento permitió

confirmar que el incremento de la temperatura condujo al aumento de los esfuerzos de tensión generados por la difusión de iones de azufre y de hierro, dando lugar al rompimiento de la segunda capa y permitiendo la formación parcial de una tercera capa de productos de corrosión. Adicionalmente, la distribución de tamaños de grano y el contenido de azufre superficial corroboró la formación de las capas desde afuera hacia adentro, con mayores valores para la primera capa (externa, aprox. 35 %wt y 4 μm), seguida por la segunda capa (intermedia, aprox. 22 %wt y 0,3 μm) y finalmente la tercera capa (interna, aprox. 12 %wt y 0,1 μm).

Figura 44. Caracterización por SEM-EDS del acero AISI/SAE-1020 expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro a **300 °C** durante 60 horas.



En la Figura 45 se presenta la caracterización morfológica mediante SEM-EDS de los productos de corrosión formados en la superficie del acero AISI-317L

expuesto durante 60 horas. Es posible observar que se produjo la formación en la superficie del material de aglomerados correspondientes a productos de corrosión del sistema Fe–S, donde el contenido de azufre superficial aumentó con la temperatura. Sin embargo, el máximo valor identificado para todos los niveles de temperatura fue menor a 3 %wt debido a la baja reactividad del acero AISI–317L, asociada principalmente a la alta estabilidad de la capa pasiva de óxido de cromo formada espontáneamente en la superficie del material y que le confiere su carácter inoxidable, conduciendo a valores de velocidad de corrosión menores que los calculados para el acero AISI/SAE–1020.

Figura 45. Caracterización por SEM–EDS del acero AISI–317L expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro durante 60 horas.

200 °C

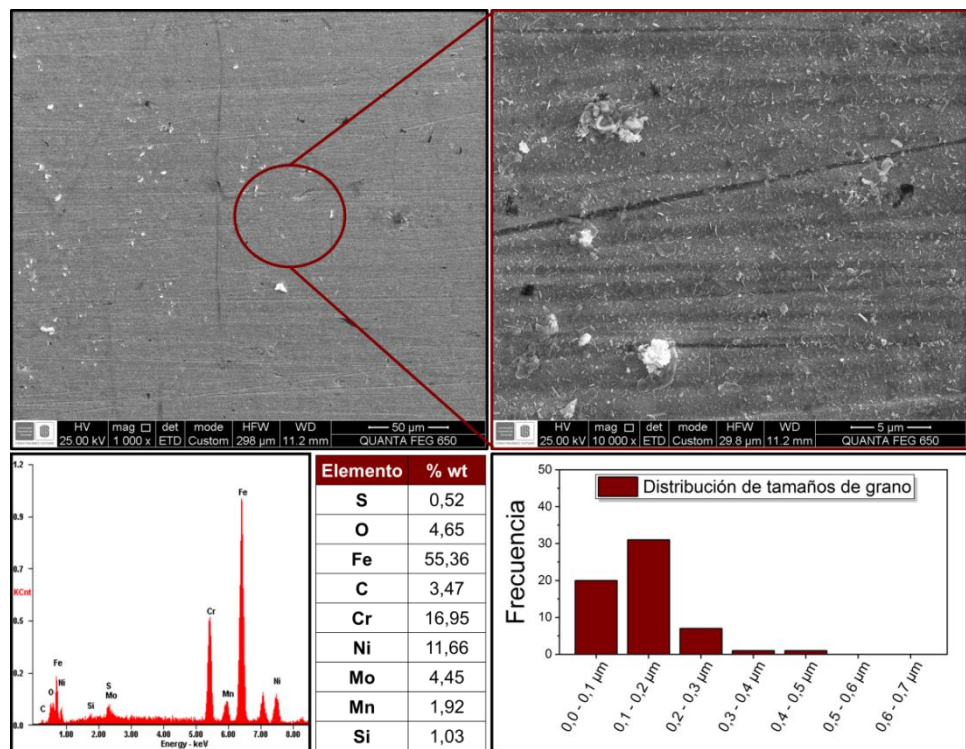
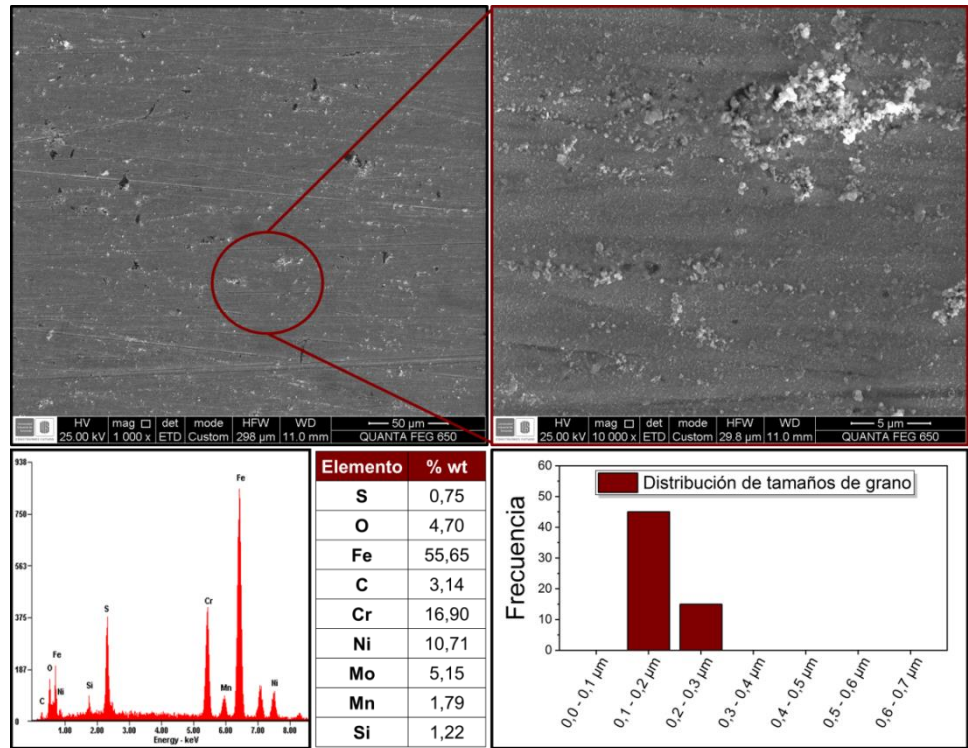


Figura 45 (continuación). Caracterización por SEM-EDS del acero AISI-317L expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro durante 60 horas.

225 °C



250 °C

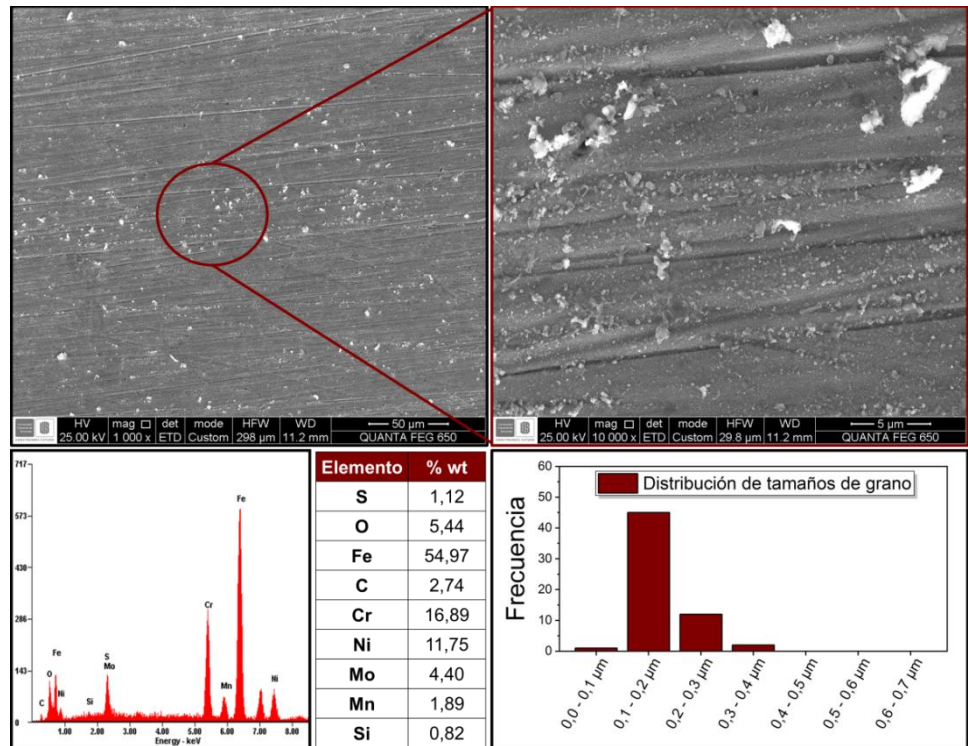
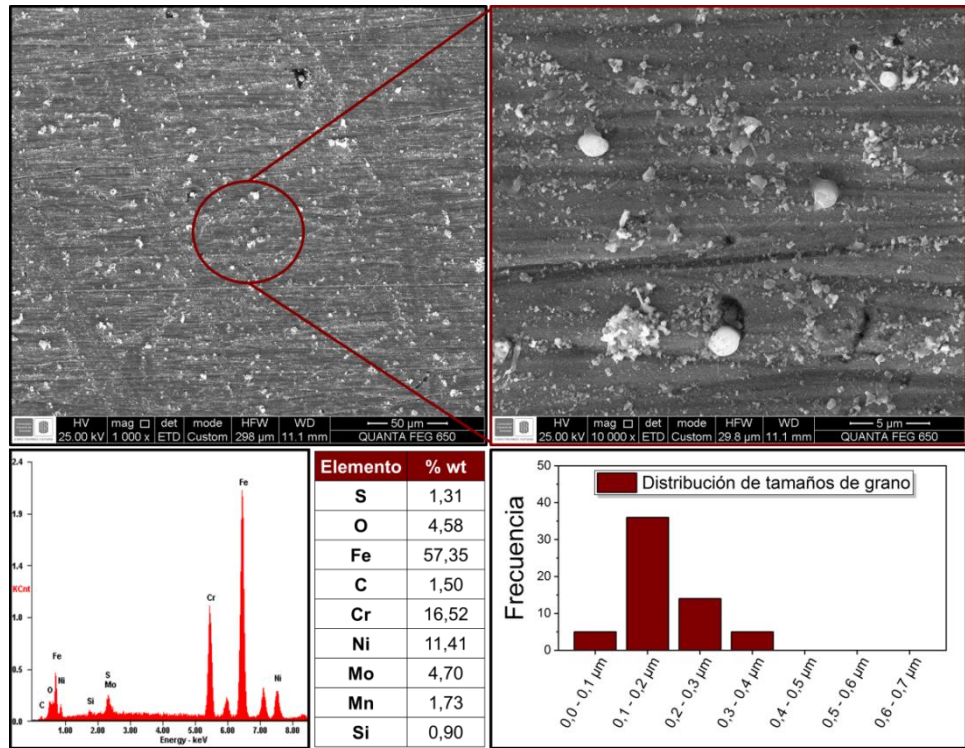
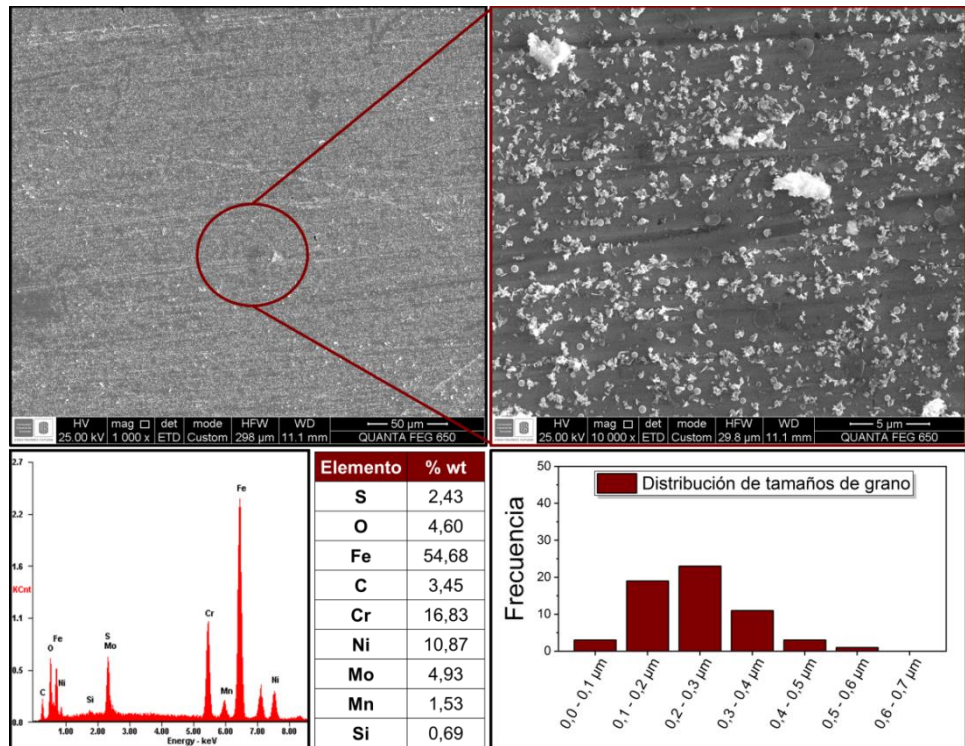


Figura 45 (continuación). Caracterización por SEM-EDS del acero AISI-317L expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro durante 60 horas.

275 °C



300 °C



Adicionalmente, la distribución de tamaño de los granos analizados mostró que el tamaño promedio varió entre 0,1 y 0,3 μm para todas las temperaturas analizadas, lo cual estuvo en concordancia con los resultados descritos en el capítulo 4 tanto para el dimetil disulfuro como para los otros dos compuestos orgánicos evaluados. De esta forma, los resultados evidenciaron que la exposición del acero AISI-317L a crudos sintéticos condujo a la formación de productos de corrosión del sistema Fe-S de tamaño y morfología semejantes, independientemente del compuesto orgánico empleado.

Por su parte, en la Figura 46 se presentan los mapas de composición elemental obtenidos mediante el análisis de EDS de la superficie del acero AISI-317L expuesta durante 60 horas, donde se observó que no se presentó una distribución heterogénea de los elementos aleantes del acero, indicando que no hubo formación de sulfuros de cromo ni sulfuros de níquel, y que los productos de corrosión identificados corresponden únicamente a productos del sistema Fe-S.

5.2.7 Difracción de Rayos X. Los ensayos de caracterización morfológica por DRX se llevaron a cabo con el fin de identificar la fase cristalina de los productos de corrosión del sistema Fe-S formados en la superficie de los aceros expuestos durante 60 horas a un crudo sintético con dimetil disulfuro. En la Figura 47 se presentan los difractogramas obtenidos para el acero AISI/SAE-1020, donde es posible observar que las fases cristalinas identificadas para los productos de corrosión correspondieron a polimorfos del sistema Fe-S para todas las temperaturas evaluadas. Adicionalmente, a temperatura de 225 y 300 $^{\circ}\text{C}$ se identificó un pico del difractograma de alta intensidad relativa correspondiente al hierro de la matriz metálica, el cual fue ocasionado por la formación parcial de la capa interna que permitió la interacción entre el haz de rayos X y el arreglo cristalino de los átomos de hierro.

Figura 46. Mapas de composición elemental de la superficie del acero AISI-317L expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro durante 60 horas.

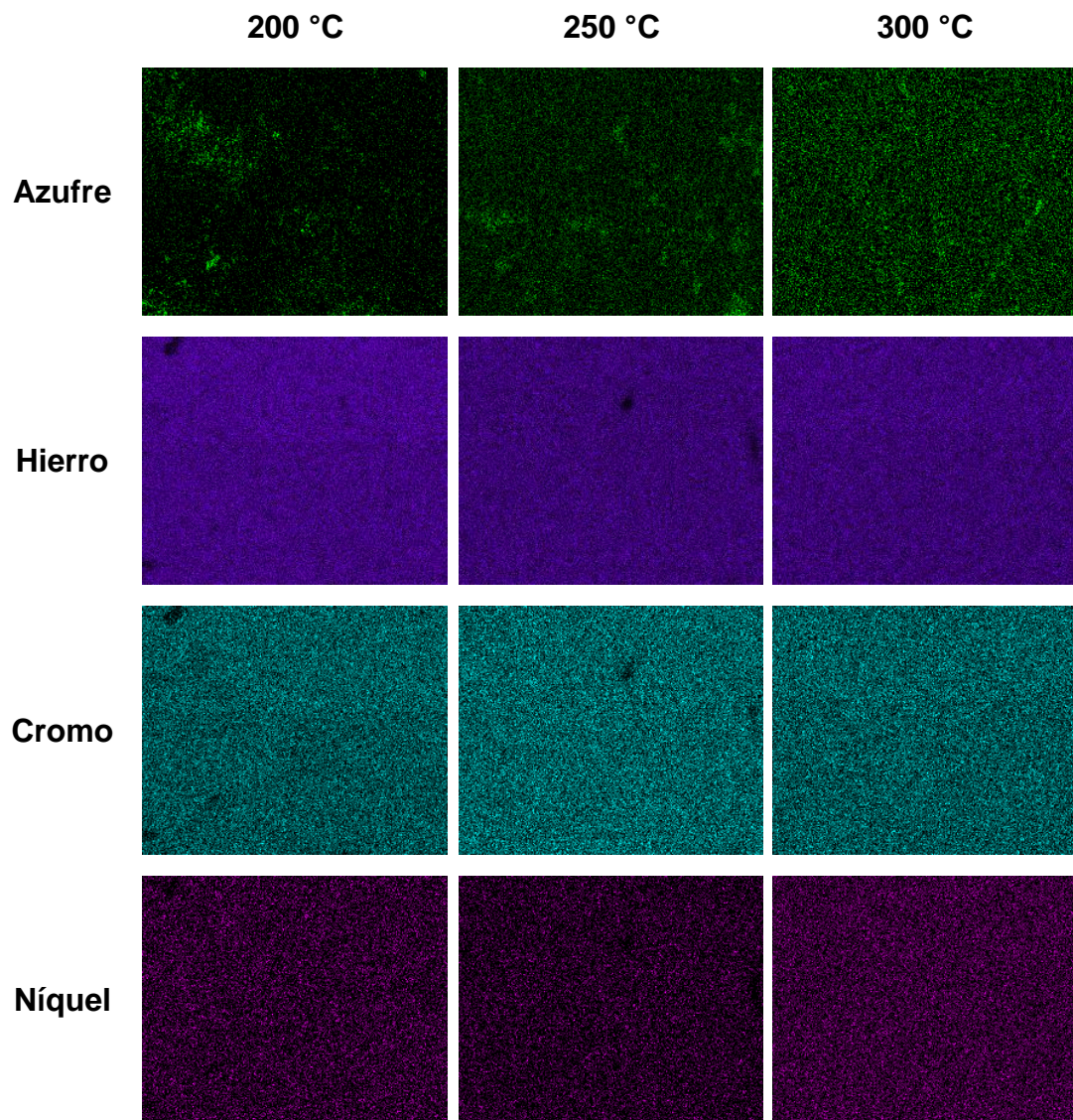


Figura 47. Caracterización por DRX del acero AISI/SAE-1020 expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro durante 60 horas.

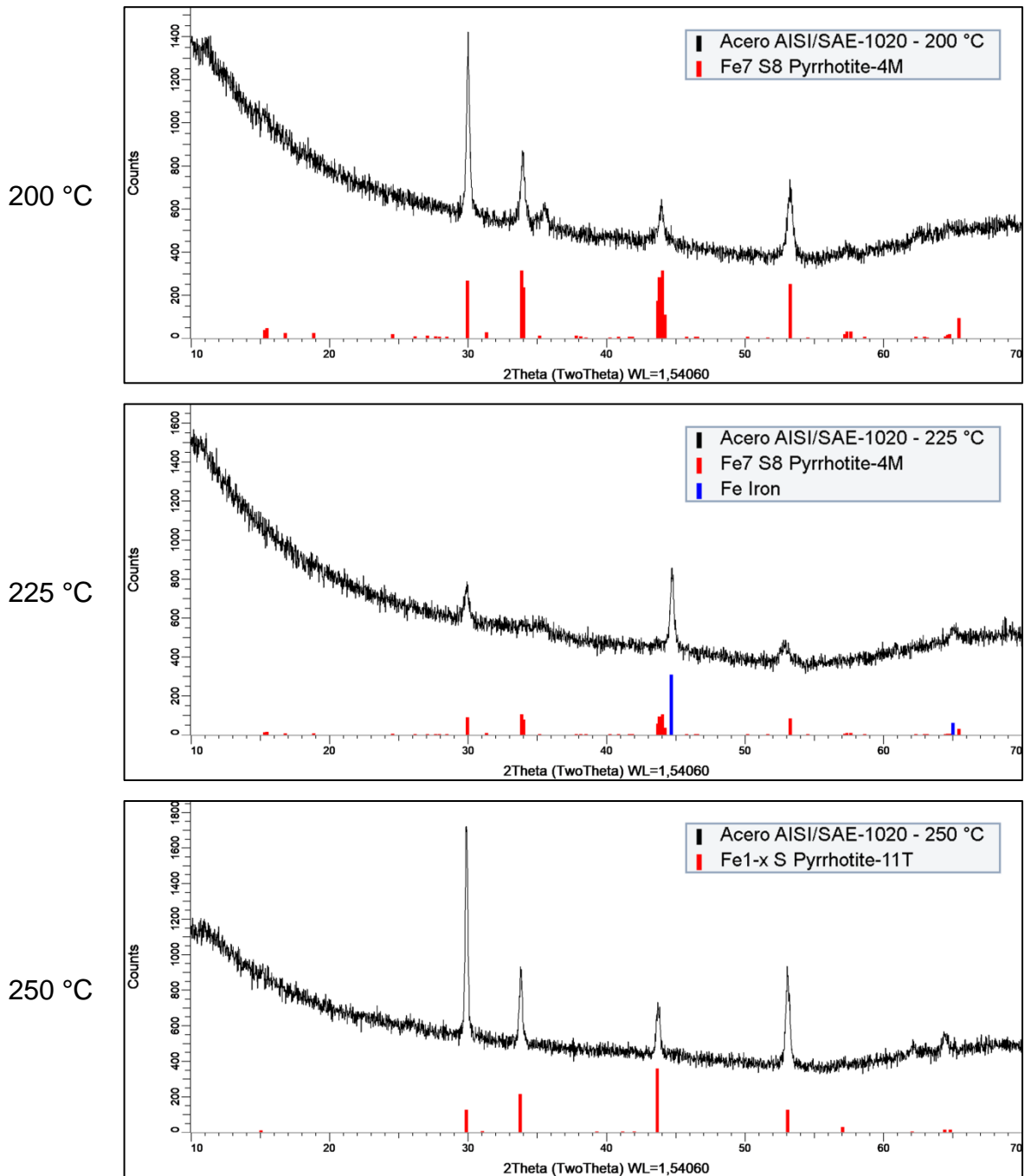
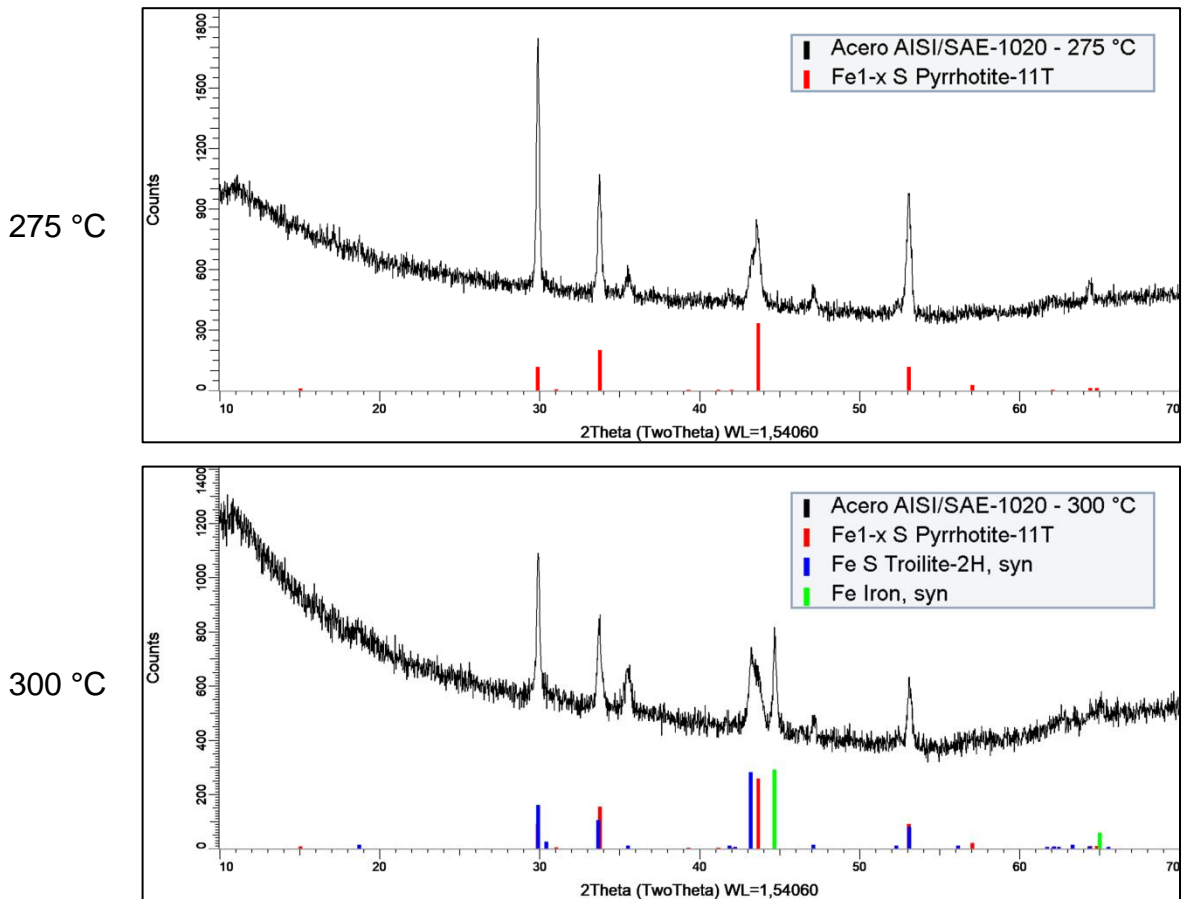


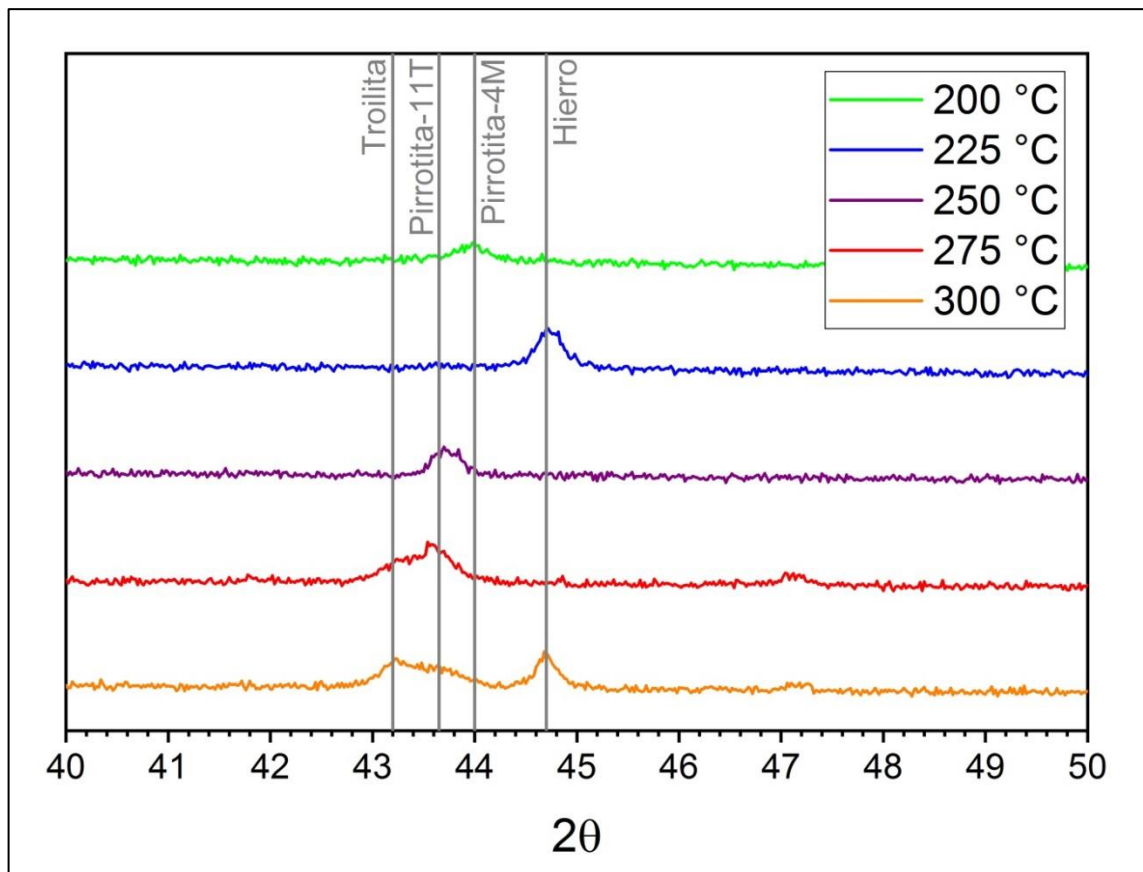
Figura 47 (continuación). Caracterización por DRX del acero AISI/SAE-1020 expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro durante 60 horas.



En la Figura 48 se presenta de manera detallada la diferencia en el ángulo de difracción de los 3 polimorfos del sistema Fe-S que fueron identificados para las diferentes temperaturas. La troilita corresponde a un polimorfo de sulfuro de hierro estequiométrico (FeS) con estructura hexagonal, mientras la pirrotita corresponde a un grupo de polimorfos no estequiométricos (Fe_{1-x}S) que presentan deficiencia catiónica debido a las vacancias de átomos de hierro [55]. Generalmente, estas vacancias de hierro conducen a la aparición de una red cristalina superior, por lo cual se adiciona una denominación alfanumérica que indica el número de veces mayor que es el tamaño de esta red y el tipo de simetría que presenta (M para monoclinica y H/T para hexagonal) [53, 55]. En este caso, los productos de

corrosión formados en la superficie del acero AISI/SAE-1020 a temperaturas menores correspondieron a una red cristalina monoclinica, la pirrotita-4M, mientras que a temperaturas mayores formaron una red cristalina hexagonal, la pirrotita-11T.

Figura 48. Caracterización por DRX del acero AISI/SAE-1020 expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro durante 60 horas (ángulo 2θ entre 40 y 50°).



En la Figura 49 se presentan los difractogramas obtenidos para el acero AISI-317L, donde es posible observar que se identificaron dos fases cristalinas para todas las temperaturas evaluadas, iguales a las obtenidas en los resultados del capítulo 4: la pirrotita-11T correspondiente a los productos de corrosión del sistema Fe-S y el Hierro-Níquel asociado a la matriz metálica del material.

Figura 49. Caracterización por DRX del acero AISI-317L expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro durante 60 horas.

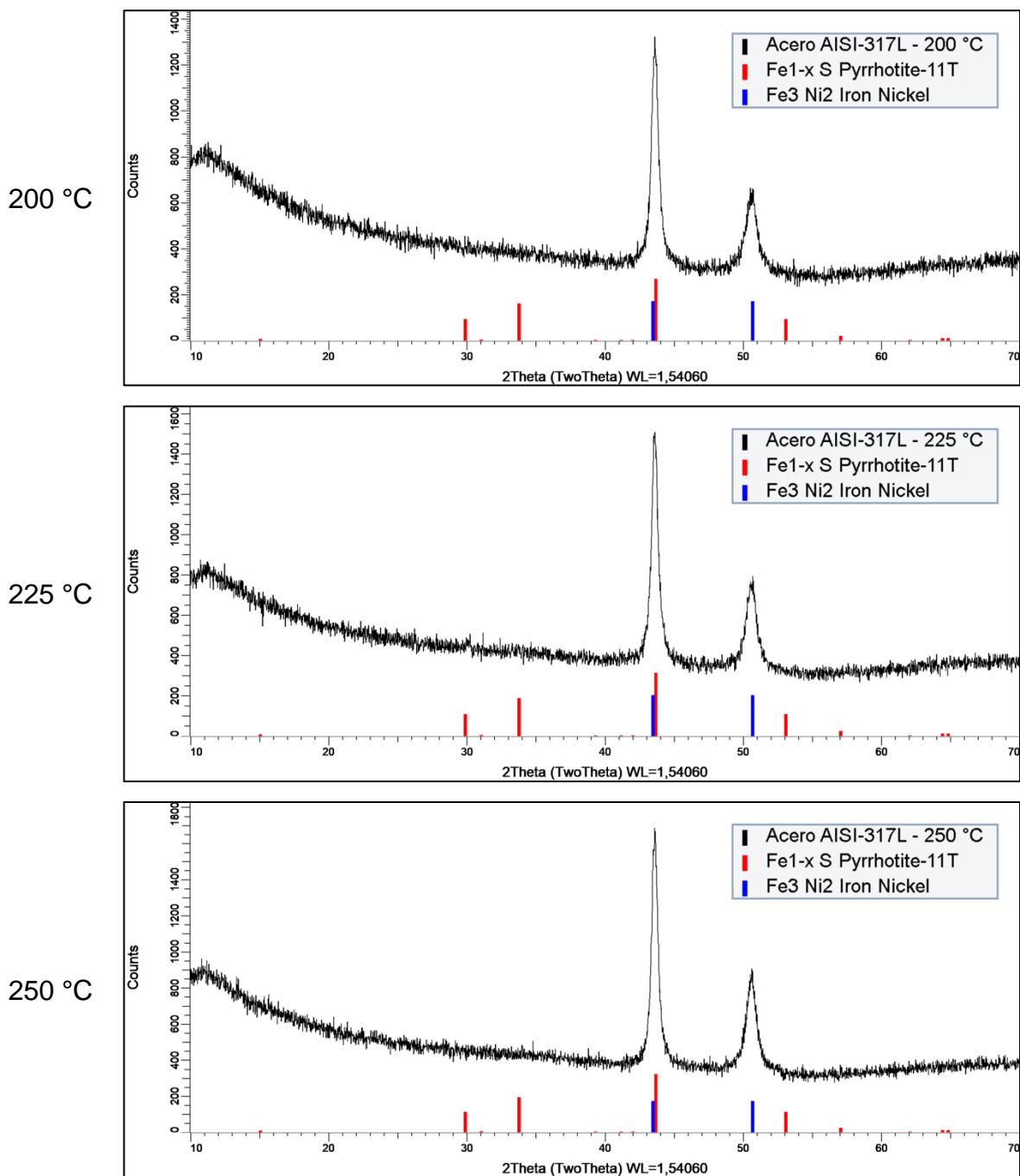
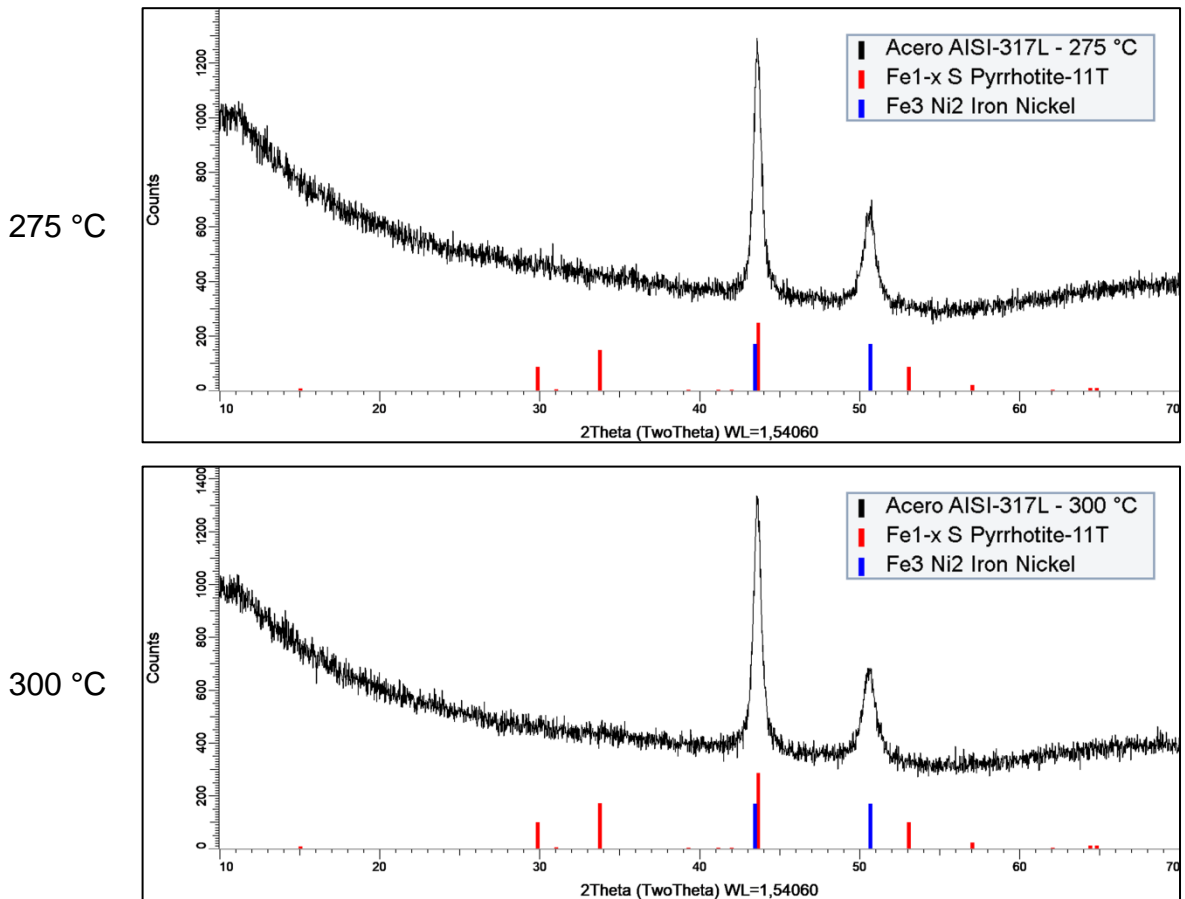
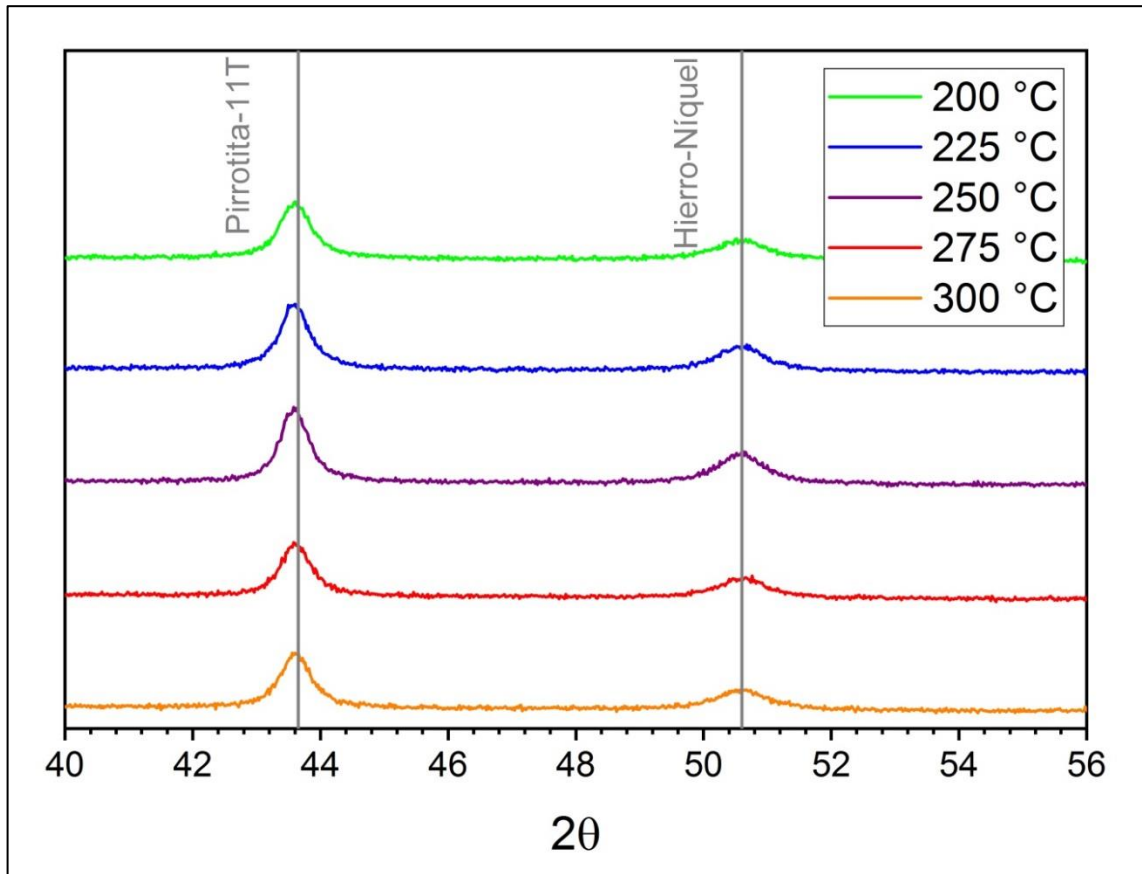


Figura 49 (continuación). Caracterización por DRX del acero AISI-317L expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro durante 60 horas.



Además de esto, en los difractogramas no se evidenció la presencia de picos asociados a sulfuros de cromo ni sulfuros de níquel, lo cual confirmó los resultados mostrados por los mapas de composición elemental. Por último, en la Figura 50 se presenta de manera detallada que el polimorfo del sistema Fe-S identificado es igual para todas diferentes temperaturas, ya que no se evidenció ningún cambio en el ángulo de difracción.

Figura 50. Caracterización por DRX del acero AISI-317L expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro durante 60 horas (ángulo 2θ entre 40 y 56°).



A partir de los resultados descritos en los capítulos 4 y 5 de la presente investigación, es posible inferir que la morfología de los productos del sistema Fe-S formados en la superficie del acero AISI-317L no se vería influenciada de forma significativa por la temperatura del sistema ni por la distribución de compuestos orgánicos de azufre en los crudos pesados, lo cual aumentaría el grado de precisión de las proyecciones generadas a través de modelos predictivos. De esta forma, se evidencia que podría ser técnicamente viable la implementación del acero AISI-317L en las unidades de destilación y líneas de transferencia donde se presenta recurrentemente y de forma crítica el fenómeno de corrosión por sulfidación. Sin embargo, es importante resaltar que antes de la implementación del acero AISI-317L en refinería se necesita desarrollar otros estudios que no

hacen parte del alcance de la presente investigación, los cuales se enfocan en la viabilidad mecánica y económica del remplazo con el fin de optimizar la seguridad y eficiencia de la operación.

5.2.8 Microscopia de Fuerza Atómica. En la Figura 51 se presenta la topografía superficial del acero AISI/SAE–1020 expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro, donde es posible observar las diferentes morfologías de los granos formados por el fenómeno de sulfidación de acuerdo con la temperatura del sistema. Para los valores de 200 y 225 °C se observa que la superficie fue cubierta por múltiples granos de pequeño tamaño, en concordancia con las micrografías de SEM–EDS, dando lugar a una capa relativamente plana.

Figura 51. Caracterización por AFM del acero AISI/SAE–1020 expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro durante 60 horas.

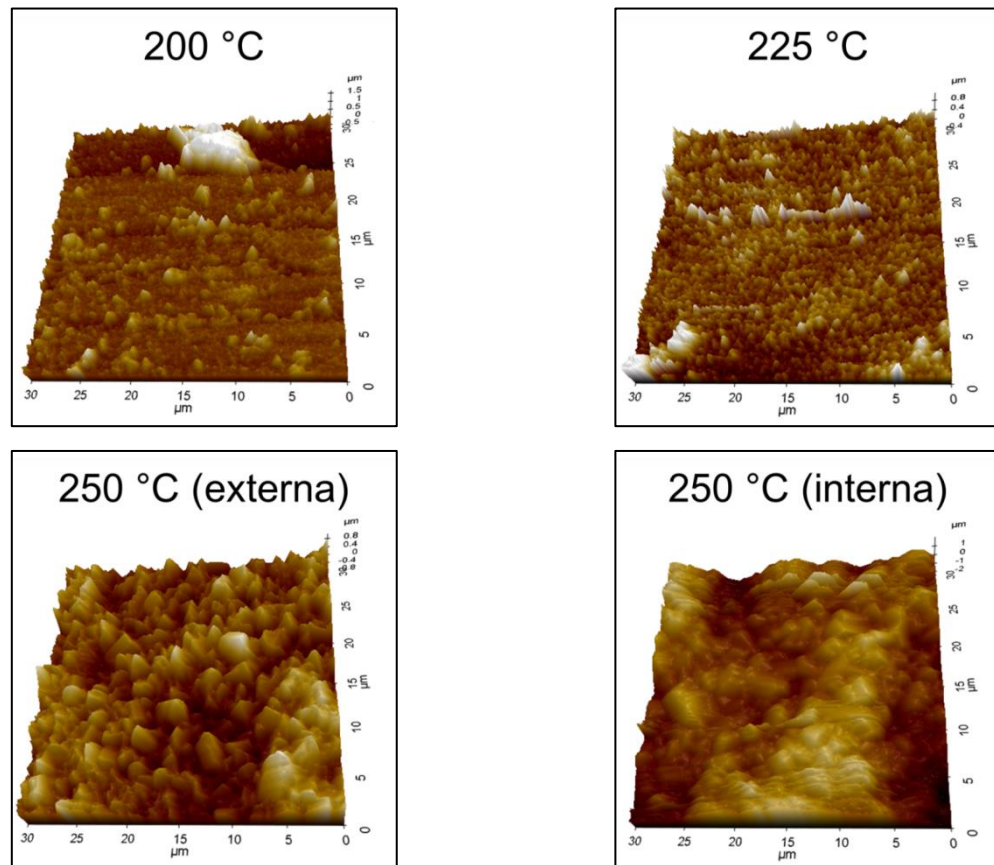
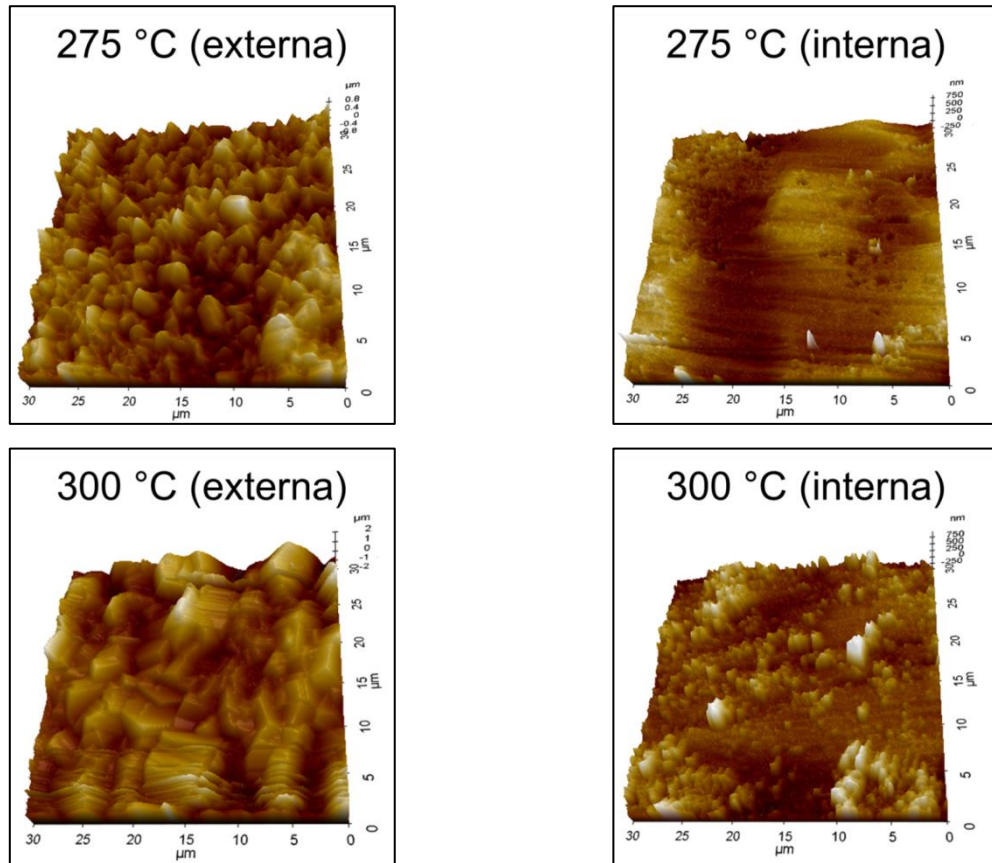


Figura 51 (continuación). Caracterización por AFM del acero AISI/SAE–1020 expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro durante 60 horas.



Por el contrario, a temperaturas superiores donde el análisis de SEM–EDS evidenció la formación de múltiples capas se llevó a cabo la medición por AFM tanto en la capa externa como en la capa interna de productos de corrosión formados a 250 y 275 °C, así como en la capa externa e intermedia para la temperatura de 300 °C, ya que la lente del microscopio permitió observar regiones donde se identificó claramente la presencia de ambas capas. Por el contrario, en el caso de las capas formadas parcialmente a las temperaturas de 225 y 300 °C no fue posible realizar la medición topográfica debido a que la resolución de la lente óptica del microscopio no fue suficiente para identificar regiones donde se presentaran con claridad dichas capas.

De esta forma, en las imágenes topográficas se observa que en la superficie correspondiente a la capa externa se formaron granos de gran tamaño, cuya orientación condujo a que se presentaran diferencias de altura representativas entre los picos y valles de la superficie, dando lugar a regiones donde el crudo puede acumularse y aumentar la concentración local de las especies corrosivas, acelerando el daño del material. Por el contrario, en la capa interna se presentaron estructuras de menor tamaño y mayor homogeneidad debido a que la superficie metálica del acero AISI/SAE-1020 estuvo expuesta durante menor tiempo al medio corrosivo, como se describió en el análisis de la sección 6.3.6.

Para el acero AISI-317L, las imágenes topográficas que se presentan en la Figura 52 evidenciaron la presencia de múltiples granos de pequeño tamaño y de aglomerados de productos de corrosión en la superficie del material. Además de esto, se observó un aumento del número de aglomerados a medida que se incrementó la temperatura del sistema, corroborando los resultados mostrados en el análisis de SEM-EDS de la Figura 45.

Figura 52. Caracterización por AFM del acero AISI-317L expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro durante 60 horas.

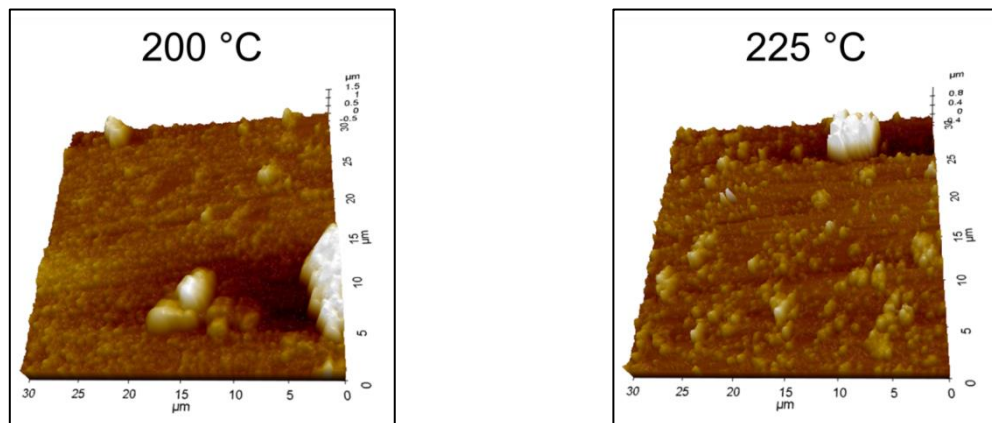
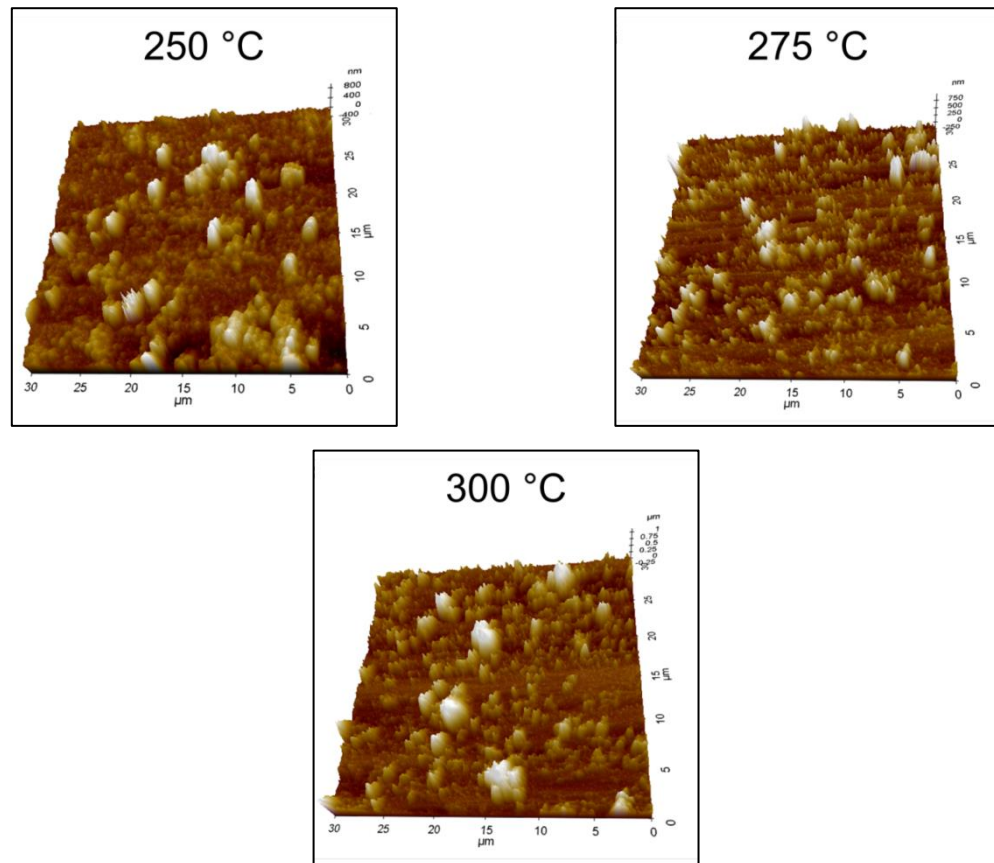


Figura 52 (continuación). Caracterización por AFM del acero AISI-317L expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro durante 60 horas.



A partir de las mediciones topográficas realizadas en la superficie de los aceros AISI/SAE-1020 y AISI-317L expuestos se llevó a cabo la determinación de la rugosidad media aritmética (R_a) de la superficie. Este parámetro se define como el promedio de las desviaciones (en valor absoluto, para tener en cuenta tanto los picos como los valles) de altura con relación a la línea media calculada para el área analizada [100].

Los valores calculados a partir de las imágenes de las Figuras 51 y 52 se presentan en la Tabla 9, donde se observa que la rugosidad para el acero AISI/SAE-1020 fue mayor para las temperaturas de 250, 275 y 300 °C debido a la presencia de picos de gran altura y valles de gran profundidad, los cuales

constituyeron una superficie con puntos adecuados para la acumulación localizada del crudo sobre el material. Además de esto, los resultados indicaron que la rugosidad fue menor para el acero AISI-317L para todas las temperaturas analizadas, confirmando la ausencia de cambios repentinos en el perfil de alturas de la superficie que indicarían un mayor grado de deterioro del material.

Tabla 9. Rugosidad media obtenida para los aceros AISI/SAE-1020 y AISI-317L expuestos a un crudo sintético con dimetil disulfuro durante 60 horas.

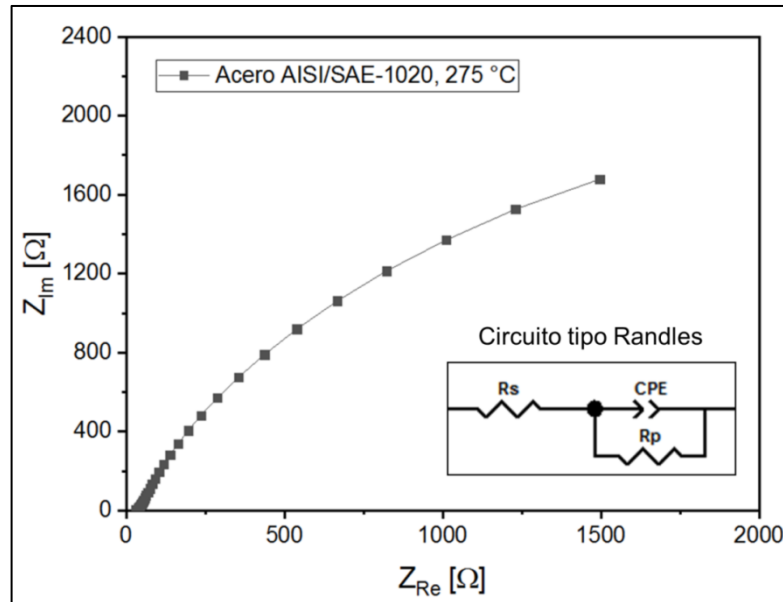
Temperatura [°C]	Acero AISI/SAE-1020		Acero AISI-317L	
	Rugosidad [µm]		Temperatura	Rugosidad
	Capa externa	Capa interna	[°C]	[µm]
200	0,105	–	200	0,091
225	0,179	–	225	0,102
250	0,500	0,225	250	0,120
275	0,424	0,123	275	0,123
300	0,225	0,092	300	0,162

5.2.9 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. A partir de las mediciones de EIS se obtuvieron diagramas de Nyquist como el observado en la Figura 53, el cual fue ajustado a un circuito equivalente de tipo Randles para obtener los valores correspondientes a la resistencia de la solución (R_s) y la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}). En el Anexo F se presenta la totalidad de los diagramas de Nyquist obtenidos experimentalmente y los valores tabulados para R_s .

Por su parte, en las Figuras 54 y 55 se presentan los valores de R_{ct} obtenidos para los aceros AISI/SAE-1020 y AISI-317L, respectivamente, donde se observa que la resistencia a la transferencia de carga es un orden de magnitud mayor para el

acero inoxidable en comparación con el acero al carbono, lo cual es ocasionado por la baja interacción eléctrica de la superficie cuando se encuentra presente la capa pasiva de óxido de cromo.

Figura 53. Diagrama de Nyquist para el acero AISI/SAE-1020 expuesto a temperatura de 275 °C obtenido mediante EIS.



En el caso del acero AISI/SAE-1020, el mayor valor de resistencia a la transferencia de carga fue obtenido para la temperatura de 200 °C, lo cual concuerda con los resultados morfológicos presentados en las secciones anteriores debido a que para los productos de corrosión del sistema Fe-S formados a estas condiciones se observó una gran homogeneidad, por lo cual se presentó un alto grado de oposición a la interacción de los iones del electrolito con los electrones de la superficie metálica del material. Sin embargo, para las demás temperaturas se observó que la resistencia a la transferencia de carga fue menor en comparación con el blanco de referencia, debido a que la superficie metálica se encontraba expuesta en pequeñas áreas donde se concentraron los iones del electrolito y se aceleró el movimiento de los electrones para compensar la diferencia de potencial aplicada al sistema.

Figura 54. Resistencia a la transferencia de carga para el acero AISI/SAE-1020 expuesto durante 60 horas.

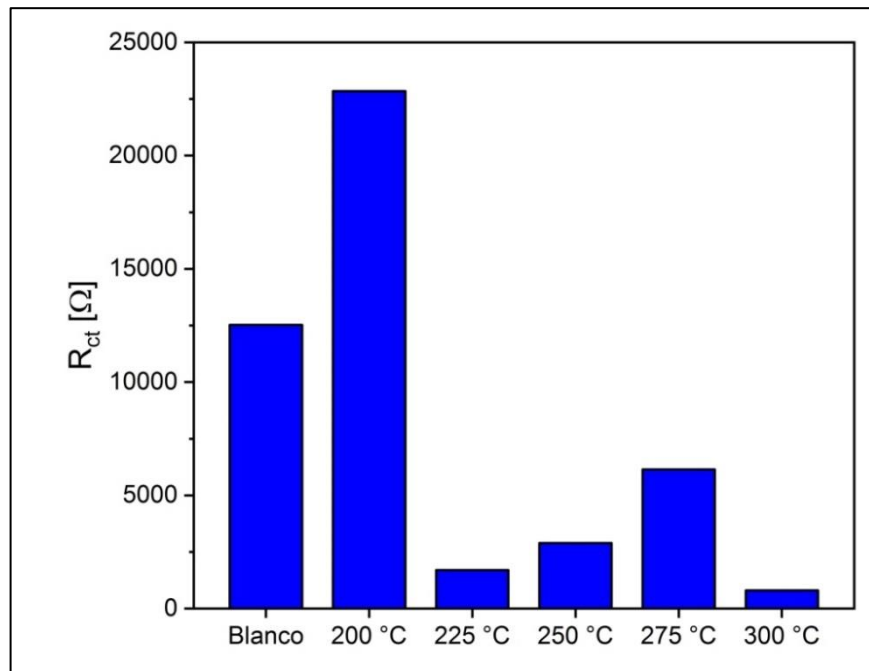
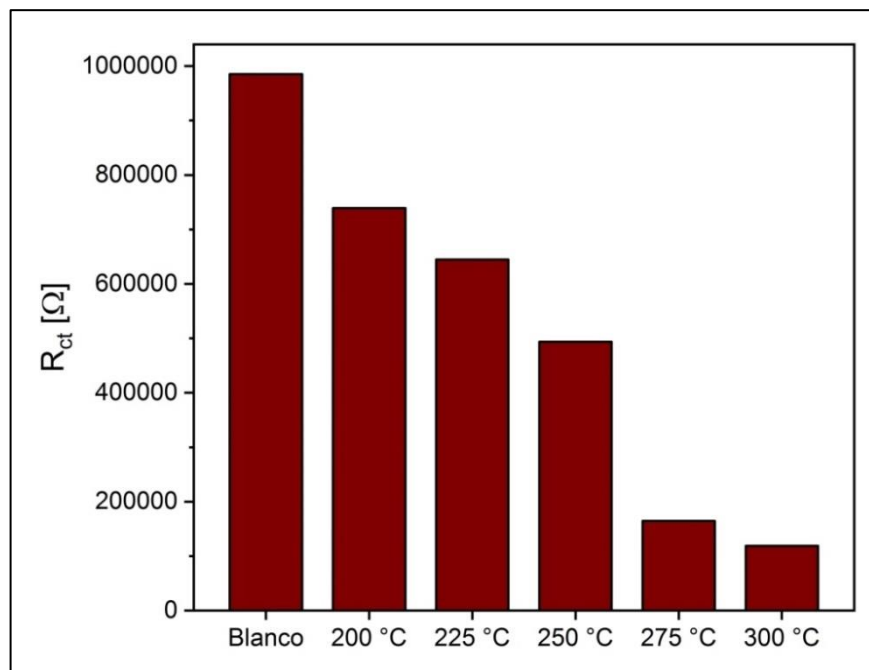


Figura 55. Resistencia a la transferencia de carga para el acero AISI-317L expuesto durante 60 horas.



Por su parte, para el acero AISI–317L se observó una tendencia decreciente de la resistencia a la transferencia de carga, ya que a mayores valores de temperatura a la cual fueron formados los productos de corrosión se obtuvo un mayor número de aglomerados, los cuales no aislaron al material del electrolito de la misma forma como lo hizo la capa pasiva de óxido de cromo y permitieron un mayor movimiento de electrones a través del sistema.

5.3 HALLAZGOS DEL CAPÍTULO

Los resultados gravimétricos obtenidos en el presente capítulo evidenciaron una tendencia creciente para la velocidad de corrosión de los aceros AISI/SAE–1020 y AISI–317L con respecto a la temperatura, a la vez que corroboraron la tendencia de tipo cuadrática creciente observada en el capítulo anterior para la ganancia de masa con respecto al tiempo de exposición, asociada a la formación de productos de corrosión del sistema Fe–S capaces de reducir la interacción de las superficies metálicas con el medio corrosivo.

Adicionalmente, la caracterización superficial confirmó la influencia significativa de la temperatura sobre la morfología de los productos de corrosión del sistema Fe–S formados en la superficie del acero AISI/SAE–1020, donde se evidenció un proceso cíclico de formación y rompimiento de las capas formadas ocasionado por los esfuerzos de tensión generados por la difusión de iones de hierro y azufre a través de ellas.

Sin embargo, a temperatura de 200 °C se identificó la formación de una única capa homogénea de productos de corrosión, la cual podría actuar como una barrera física frente a otros agentes corrosivos como los ácidos nafténicos. De esta forma, para el siguiente capítulo se propone realizar un estudio que evalúe la capacidad de inhibición de corrosión nafténica del acero AISI/SAE–1020 por parte

de los productos de corrosión formados tras la exposición del material a un crudo sintético con dimetil disulfuro a 200 °C durante 60 horas.

Por el contrario, la exposición del acero AISI-317L a un crudo sintético con dimetil disulfuro condujo a la formación de pirrotita-11T como producto de corrosión independientemente de la temperatura evaluada. De esta forma, junto con los resultados morfológicos del capítulo anterior se evidenció que la sulfidación de este acero no se vería afectada por la distribución de compuestos orgánicos de azufre de los crudos pesados ni por las condiciones de operación del sistema como el tiempo o la temperatura, por lo cual podría ser proyectado como un material de alto potencial para su implementación en puntos críticos de las unidades de destilación y líneas de transferencia.

Finalmente, para el acero AISI-317L no se realizó un estudio de corrosión nafténica debido a que no se presentó formación de una capa homogénea sobre toda la superficie, por lo cual no fue posible establecer un conjunto de condiciones que permitieran la generación de una capa que actúe como una barrera frente a los ácidos nafténicos. Adicionalmente, los ensayos de EIS evidenciaron que la superficie del acero AISI-317L presentó una mayor resistencia a la transferencia de carga en ausencia de productos de corrosión del sistema Fe-S, por lo cual la sulfidación no favorece la estabilidad de la superficie del material. Finalmente, la tolerancia de los equipos de medición disponibles en el grupo de investigación no permitió que en investigaciones desarrolladas anteriormente se detectaran variaciones de masa significativas cuando el acero AISI-317L fue expuesto a crudos sintéticos con ácidos nafténicos, por lo cual este material no fue tenido en cuenta en el próximo capítulo.

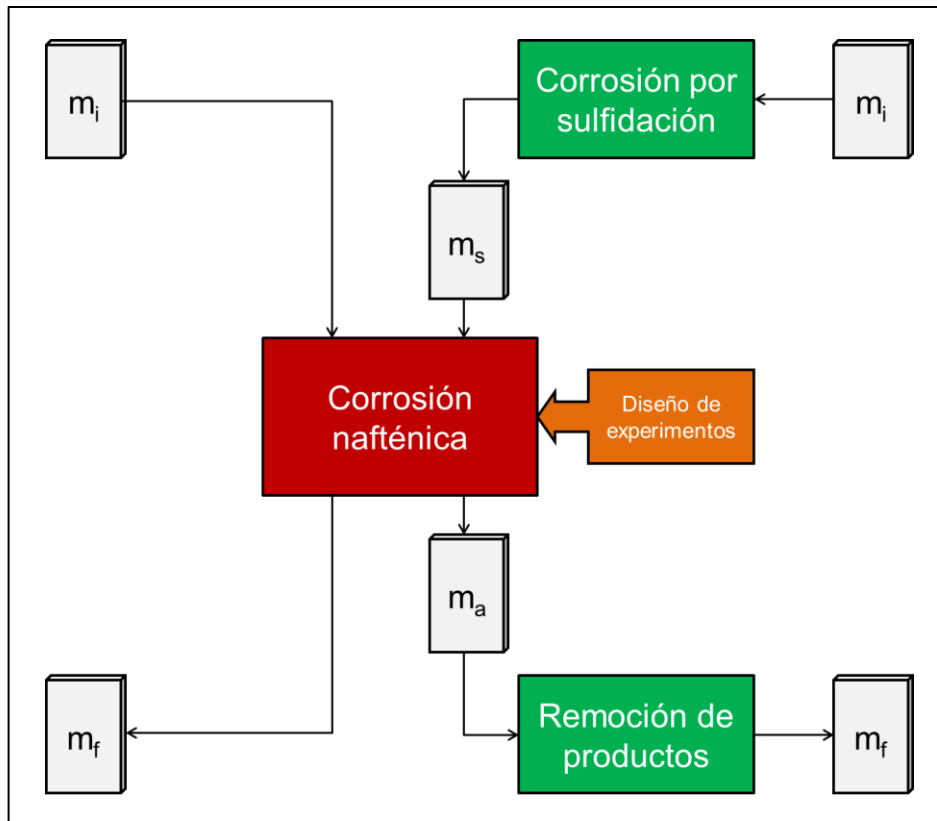
6. EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE INHIBICIÓN DE CORROSIÓN NAFTÉNICA DEL ACERO AISI/SAE-1020

6.1 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

De manera análoga a los capítulos anteriores, los ensayos de corrosión nafténica se llevaron a cabo con un crudo sintético compuesto por el aceite derivado del petróleo descrito en la subsección 4.2.1 y ácidos nafténicos marca Sigma Aldrich de grado técnico con densidad 0,92 g/mL y Número Total de Acidez (TAN) cercano a 230 mg KOH/g crudo. De acuerdo con la revisión del estado del arte se estableció realizar los ensayos gravimétricos con un crudo sintético de TAN equivalente a 1 mg KOH/g crudo, el cual fue preparado mezclando de manera homogénea las cantidades de aceite y ácidos nafténicos calculados en el Anexo G.

Los cupones gravimétricos de acero AISI/SAE-1020 fueron maquinados con dimensiones promedio: largo 22,5 mm; ancho 12,3 mm y espesor 1,4 mm, y fueron preparados metalográficamente como se describió en la subsección 4.2.2 del presente trabajo. Adicionalmente, los ensayos se desarrollaron al interior de reactores estáticos tipo autoclave como el mostrado en la Figura 13. Con el fin de evitar la contaminación de los medios corrosivos se emplearon dos reactores independientes: uno para las pruebas de formación de productos de corrosión por sulfidación y uno para las pruebas de corrosión nafténica. Cada ensayo gravimétrico se realizó por duplicado para garantizar la repetibilidad de los resultados siguiendo la metodología descrita en la subsección 4.2.3, y estuvo compuesto por dos etapas consecutivas como se muestra en la Figura 56.

Figura 56. Metodología para el desarrollo de los ensayos gravimétricos.



En la primera etapa se llevó a cabo la formación de productos por medio de la corrosión por sulfidación de un cupón de acero AISI/SAE–1020 expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro a 200 °C durante 60 horas, de acuerdo con el análisis descrito en la sección 6.5. Una vez transcurrido el tiempo de exposición, el cupón fue retirado del reactor, lavado con agua desionizada para remover los rastros del crudo sintético con dimetil disulfuro y pesado para determinar la ganancia de masa.

Posteriormente se desarrolló la segunda etapa empleando el crudo sintético con ácidos nafténicos, durante la cual se introdujeron al reactor estático dos cupones gravimétricos, uno con productos de corrosión y uno blanco (recién pulido), con el fin de determinar la variación de masa ocasionada por el fenómeno de corrosión nafténica.

Una vez finalizados los ensayos gravimétricos, los cupones gravimétricos de acero AISI/SAE–1020 blanco y con productos de corrosión expuestos al crudo sintético con ácidos nafténicos fueron pesados para determinar la pérdida de masa. Por último, los productos de corrosión del cupón expuesto fueron removidos mediante un proceso de decapado químico por inmersión en ácido nítrico para obtener la variación de masa final a partir de la cual se calculó la velocidad de corrosión. A partir de los valores de masa registrados durante los ensayos gravimétricos se calcularon la ganancia de masa por sulfidación, la pérdida de masa y la velocidad de corrosión nafténica que se presentan en la sección de resultados.

A continuación se describen los parámetros registrados durante el desarrollo experimental para los cupones del acero blanco, empleados para los cálculos mostrados en las Ecuaciones 19 y 20 [76]:

- m_i : masa inicial en (g).
- m_f : masa final en (g).
- A : área expuesta en (cm²).
- ρ : densidad del acero en (g/cm³).
- t : tiempo de exposición en (h).
- K : constante para obtener unidades de velocidad de corrosión.
- PM : pérdida de masa normalizada por corrosión nafténica (mg/cm²).
- VC : velocidad de corrosión por corrosión nafténica (mm/y).

$$PM = \frac{1000 * (m_i - m_f)}{A} \quad (19)$$

$$Velocidad\ de\ corrosión = \frac{K * (m_i - m_f)}{\rho * A * t} \quad (20)$$

En el caso de los cupones con productos de corrosión, los cálculos se llevaron a cabo con la Ecuaciones 21, 22 y 23 [28, 33]:

- m_i : masa inicial en (g).
- m_s : masa con productos de corrosión por sulfidación en (g).
- m_a : masa después del ensayo de corrosión nafténica en (g).
- m_f : masa después del decapado químico en (g).
- A : área expuesta en (cm^2).
- ρ : densidad del acero en (g/cm^3).
- t : tiempo de exposición en (h).
- K : constante para obtener unidades de velocidad de corrosión.
- GM : ganancia de masa por corrosión por sulfidación (mg/cm^2).
- PM : pérdida de masa normalizada por corrosión nafténica (mg/cm^2).
- VC : velocidad de corrosión por corrosión nafténica (mm/y).

$$GM = \frac{1000 * (m_s - m_i)}{A} \quad (21)$$

$$PM = \frac{1000 * (m_a - m_s)}{A} \quad (22)$$

$$\text{Velocidad de corrosión} = \frac{K * (m_i - m_f)}{\rho * A * t} \quad (23)$$

Se estableció un diseño de experimentos de tipo 3^2 para evaluar la capacidad de inhibición de la corrosión nafténica del acero AISI/SAE-1020, definiendo la temperatura y el tiempo de exposición como variables independientes como se muestra en la Tabla 10.

Tabla 10. Diseño de experimentos para los ensayos de corrosión nafténica del acero AISI/SAE–1020.

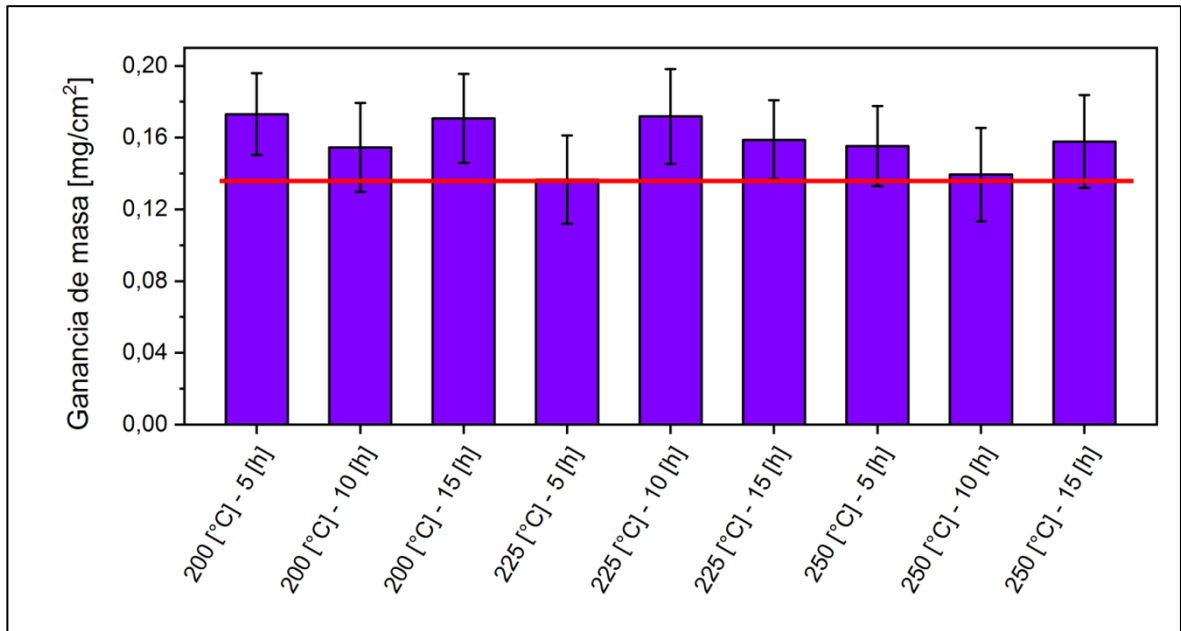
Temperatura [°C]	Tiempo de exposición [h]		
200	5	10	15
225	5	10	15
250	5	10	15

6.2 ANÁLISIS DE RESULTADOS

6.2.1 Corrosión por sulfidación. En la Figura 57 se observan los valores promedio para la ganancia de masa generada por la sulfidación del acero AISI/SAE–1020 expuesto en la primera etapa a un crudo sintético con dimetil disulfuro a 200 °C durante 60 horas. La línea horizontal correspondiente a la ganancia de masa promedio obtenida en los ensayos gravimétricos del capítulo 5 fue ubicada como punto de referencia, con lo cual se observa que se obtuvieron resultados semejantes con una variación inferior al 15%. Teniendo esto en cuenta, es posible corroborar la repetibilidad del proceso de formación de productos de corrosión por sulfidación en el acero AISI/SAE–1020 que permite la obtención de una capa homogénea en la superficie del material, tal y como fue evidenciado por las técnicas de caracterización SEM y AFM en el capítulo anterior.

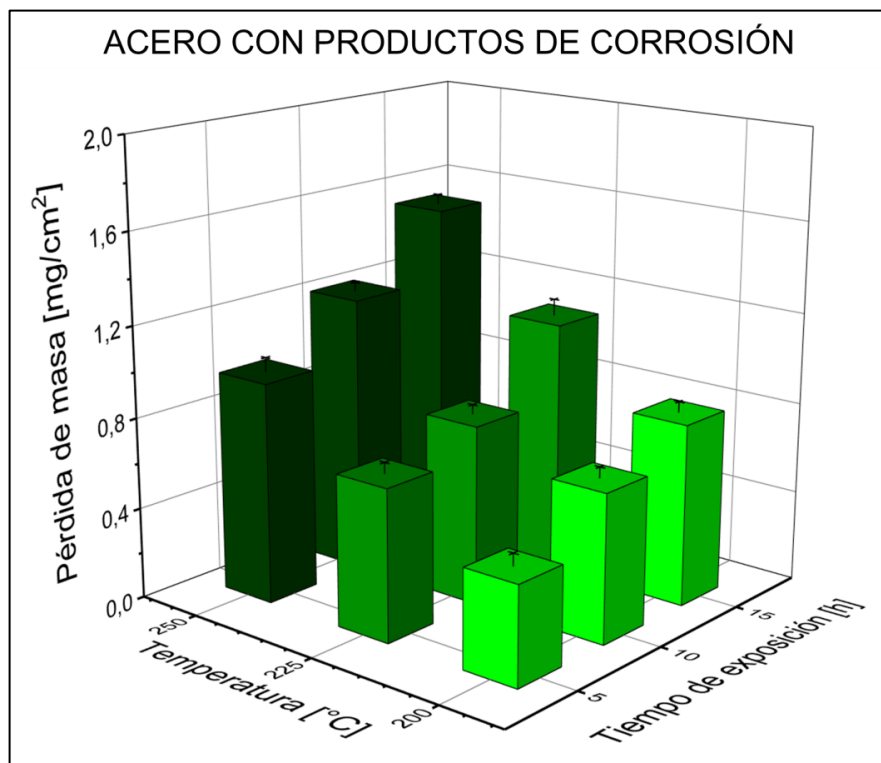
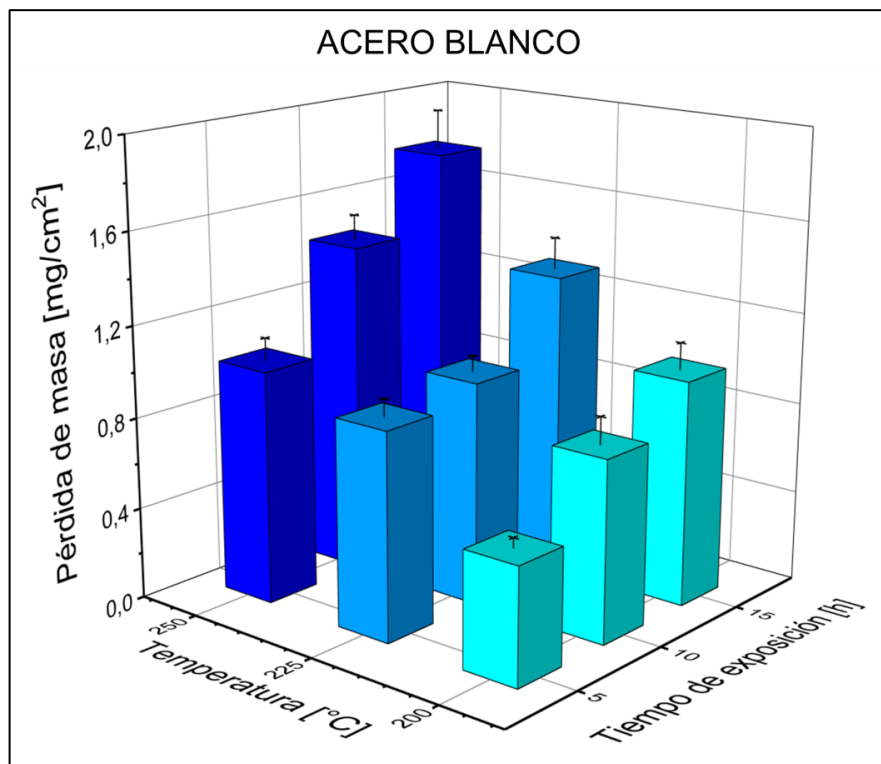
6.2.2 Corrosión nafténica. En la Figura 58 se presentan los resultados de pérdida de masa del acero AISI/SAE–1020 expuesto a un crudo sintético con TAN equivalente a 1 mg KOH/g crudo, donde se observa una tendencia creciente con respecto a la temperatura y al tiempo de exposición tanto para el acero blanco como para el acero con productos de corrosión.

Figura 57. Ganancia de masa del acero AISI/SAE–1020 expuesto a un crudo sintético con dimetil disulfuro a 200 °C durante 60 horas.



En el caso de la temperatura, la tendencia creciente observada fue ocasionada por el aumento en la cantidad de energía disponible en el sistema para que el grupo carboxilo de los ácidos nafténicos reaccionara con la superficie metálica expuesta, dando lugar al deterioro acelerado del acero AISI/SAE–1020. Este fenómeno ha sido ampliamente reportado tanto en investigaciones a nivel de laboratorio como en casos de estudio en refinería, donde se ha evidenciado que las altas temperaturas dan lugar a un ataque nafténico severo que reduce drásticamente la integridad de los materiales [26, 80, 101–103].

Figura 58. Pérdida de masa del acero AISI/SAE-1020 expuesto a un crudo sintético con ácidos nafténicos.

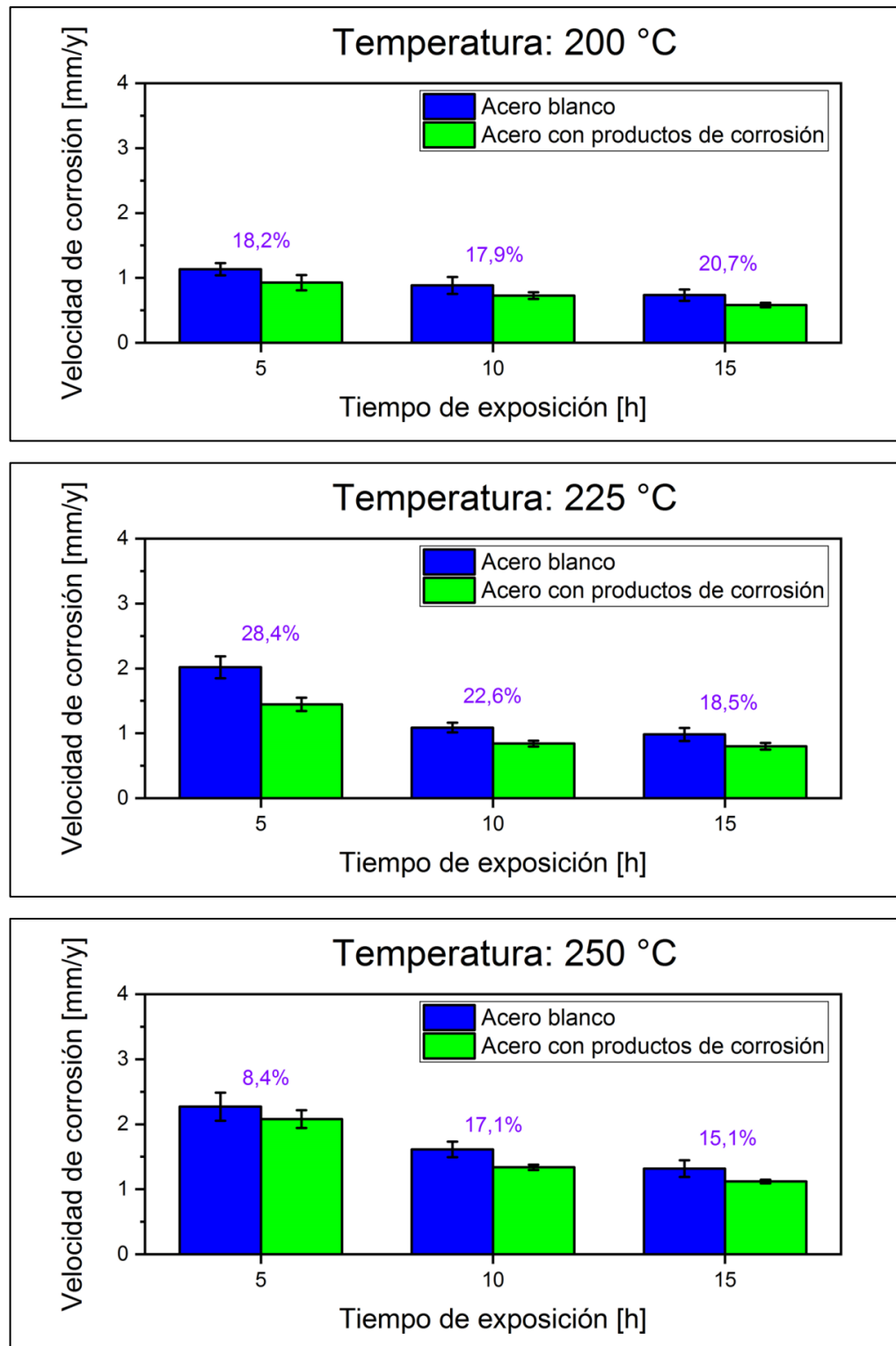


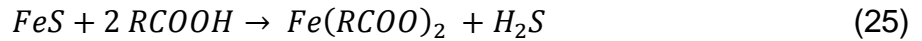
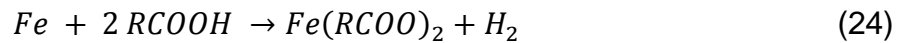
Por su parte, la reacción de corrosión entre los ácidos nafténicos y el hierro del material se llevó a cabo de forma continua a lo largo del tiempo de exposición, por lo cual la pérdida de masa presentó una tendencia creciente. Sin embargo, en la Figura 59 se observa una tendencia opuesta para la velocidad de corrosión con respecto a esta variable que está asociada a la degradación térmica de los ácidos nafténicos en el sistema. Esto sucedió debido a que, cuando el sistema se mantiene por periodos prolongados a temperaturas superiores a 180 °C, el grupo carboxilo de las moléculas de ácido tiende a descomponerse térmicamente y pierde su capacidad de reaccionar con la superficie metálica [11, 104]. De esta forma, a pesar de que la pérdida de masa continúe aumentando a lo largo del tiempo, la rapidez con la cual ocurre este aumento es relativamente baja y afecta al cociente empleado para la determinación de la velocidad de corrosión (Ecuaciones 20 y 23), dando lugar a una tendencia decreciente.

En la Figura 59 también se observa que la velocidad de corrosión calculada para el acero AISI/SAE-1020 con productos de corrosión en la superficie fue menor que en el caso del acero blanco, independientemente de las condiciones de temperatura y tiempo de exposición establecidas en el diseño de experimentos, lo cual confirmó la capacidad que tienen estos productos para actuar como una barrera física capaz de inhibir la corrosión nafténica del material.

Esto se debió a que, usualmente, los ácidos nafténicos reaccionan con los átomos de hierro del material para formar naftenatos de hierro, como se muestra en la Ecuación 24 [62, 68]. Sin embargo, la presencia de la capa de productos de corrosión no permitió la interacción de los ácidos nafténicos con la superficie metálica, reduciendo el daño ocasionado al acero AISI/SAE-1020. Por el contrario, la alta reactividad de las moléculas de ácido nafténico condujo a que la reacción se llevara a cabo con los productos de corrosión del sistema Fe-S, como se muestra en la Ecuación 25, permitiendo la formación de los naftenatos de hierro a partir de una fuente diferente de átomos de hierro [29, 70].

Figura 59. Velocidad de corrosión del acero AISI/SAE-1020 expuesto a un crudo sintético con ácidos nafténicos.





Por esta razón, en el presente capítulo fue posible establecer la capacidad de inhibición de la corrosión nafténica que presentaron los productos de corrosión formados previamente mediante la sulfidación del acero AISI/SAE-1020, obteniendo una reducción significativa de los valores de velocidad de corrosión que varió entre el 8 y el 29% de acuerdo con los resultados obtenidos a partir de la Ecuación 26, con un valor promedio cercano al 20%.

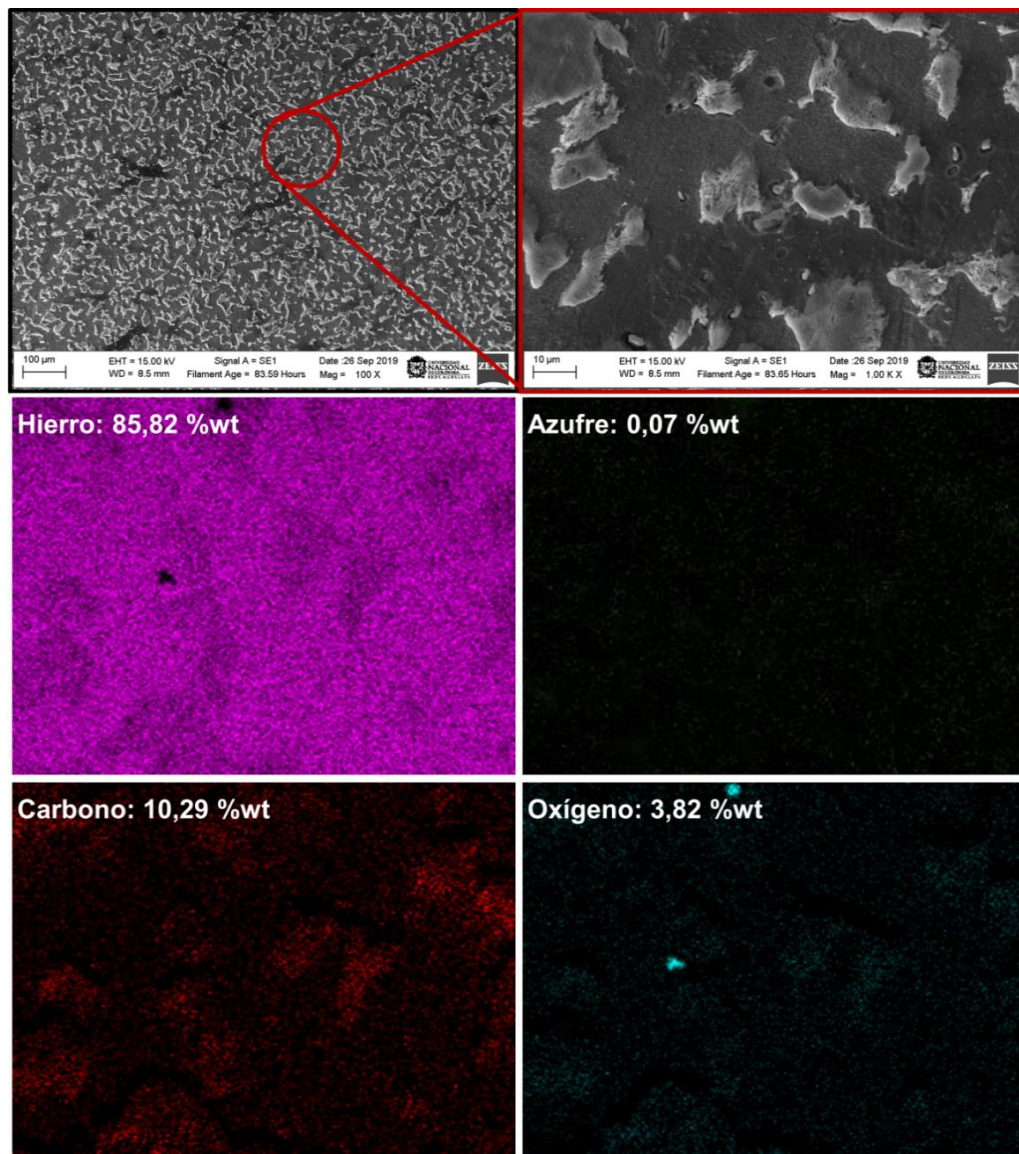
$$\% \text{ Inhibición} = \frac{VC_{blanco} - VC_{con\ productos}}{VC_{blanco}} * 100\% \quad (26)$$

Esta capacidad de inhibición también fue confirmada mediante las micrografías de SEM-EDS que se presentan a continuación, donde se presentan los mapas de composición elemental obtenidos para la superficie del acero AISI/SAE-1020 blanco y con productos de corrosión expuestos al fenómeno de corrosión nafténica a temperatura de 250 °C durante 15 horas.

Para el acero blanco, en la Figura 60 se observa que el ataque ocasionado por los ácidos nafténicos al material fue severo y uniforme sobre toda la superficie, generando múltiples puntos donde el hierro fue removido de la superficie resultando en una apariencia semejante a un fenómeno de corrosión/erosión [11]. Por su parte, el análisis cuantitativo y los mapas de composición elemental obtenidos para la superficie expuesta determinaron un contenido elevado de hierro, aproximado a 85 %wt, correspondiente a la matriz metálica del material. Además de esto, se evidenció la presencia de carbono y oxígeno en valores de 10 y 3 %wt, respectivamente, que estuvo directamente asociada con la degradación térmica de los ácidos nafténicos, ya que este proceso liberó los átomos que

componían las moléculas permitiendo la deposición del carbono y la formación de una pequeña fracción de óxidos de hierro en la superficie del acero AISI/SAE-1020 [105, 106]. Finalmente, la obtención de un contenido despreciable de azufre en la superficie del material expuesto permitió corroborar la ausencia del fenómeno de sulfidación, razón por la cual el deterioro ocasionado a la superficie correspondió únicamente al ataque nafténico.

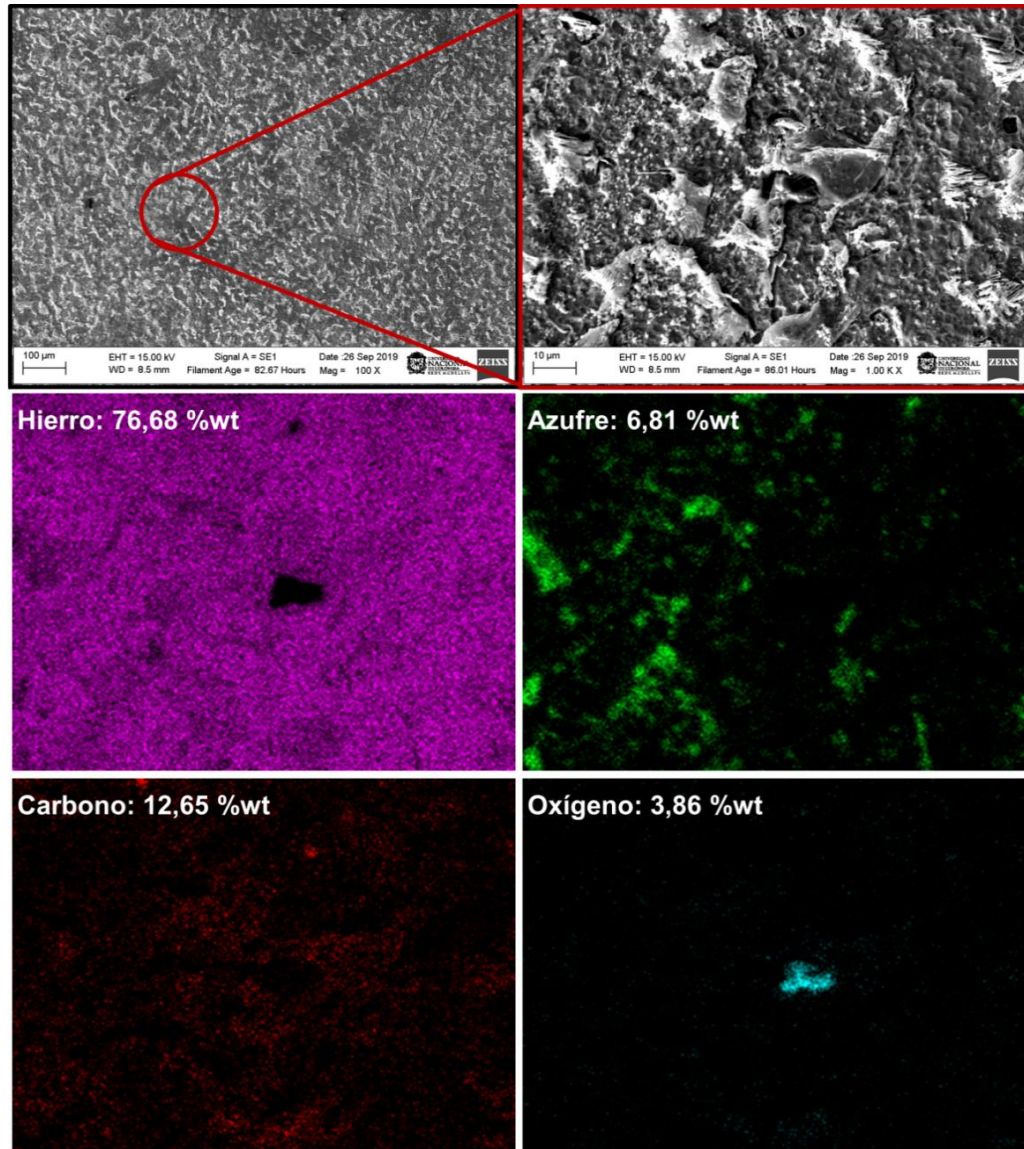
Figura 60. Caracterización por SEM-EDS del acero AISI/SAE-1020 **blanco** expuesto a un crudo sintético con ácidos nafténicos a 250 °C durante 15 horas.



Para el acero AISI/SAE–1020 con productos de corrosión formados previamente que se muestra en la Figura 61 se evidenció que los ácidos nafténicos reaccionaron con la capa de productos del sistema Fe–S, removiéndola en una gran parte de la superficie expuesta. Sin embargo, en contraste a lo observado para el acero blanco, en las zonas en donde no se identificó el daño nafténico se evidenció la presencia de granos de productos de corrosión, confirmando que parte de la capa aún se encontraba presente y pudo continuar protegiendo la superficie metálica del acero, actuando como una barrera física que lo separó del medio corrosivo, corroborando la capacidad de inhibición de la corrosión nafténica [26, 71]. Adicionalmente, en este caso también se evidenció la presencia de un contenido superficial significativo de oxígeno (3 %wt) y carbono (12 %wt), confirmando que en el sistema se produjo el ataque nafténico y la descomposición térmica de las moléculas de ácido.

Con base en los resultados gravimétricos y morfológicos obtenidos en el presente capítulo fue posible evidenciar la capacidad que tuvieron los productos de corrosión formados por sulfidación del acero AISI/SAE–1020 para inhibir el fenómeno de corrosión nafténica a diferentes condiciones de temperatura y tiempo de exposición. De esta forma, la reducción calculada de aproximadamente 20% en la velocidad de corrosión nafténica puede llegar a representar una extensión cercana al 25% en la vida útil de los equipos que conforman las unidades de destilación en refinería, lo cual equivaldría a un lapso de entre 6 y 10 meses de acuerdo con el espesor de diseño, reduciendo los costos y las operaciones de logística y programación que conllevan las paradas de planta necesarias para afrontar la falla de los materiales frente a este tipo de fenómenos corrosivos.

Figura 61. Caracterización por SEM-EDS del acero AISI/SAE-1020 **con productos de corrosión** expuesto a un crudo sintético con ácidos nafténicos a 250 °C durante 15 horas.



6.3 HALLAZGOS DEL CAPÍTULO

El análisis gravimétrico desarrollado permitió evidenciar una tendencia creciente con respecto a la temperatura de la velocidad de corrosión del acero AISI/SAE-1020 expuesto a un ambiente nafténico, mientras que el efecto es inverso con el

tiempo de exposición debido a la degradación térmica del grupo carboxilo de las moléculas de ácidos nafténicos.

Además de esto, la exposición simultánea de cupones gravimétricos blanco y con productos de corrosión al sistema nafténico permitió evidenciar la inhibición de este fenómeno mediante la sulfidación previa del acero AISI/SAE-1020, ya que fue posible formar una capa que direccionó la reacción de los ácidos hacia los productos de corrosión del sistema Fe-S, evitando el deterioro de la superficie metálica.

De esta forma, la ejecución de una etapa de tratamiento previa al inicio de operación en las unidades de refinería empleando un crudo sintético con dimetil disulfuro, en concentración 1 %wt a temperatura de 200 °C durante 60 horas, permitiría la formación de una capa de productos de corrosión capaz de reducir significativamente el fenómeno de corrosión nafténica y así aumentar la eficiencia y el rendimiento económico durante el procesamiento de crudos de alta acidez.

7. CONCLUSIONES

Los resultados gravimétricos y morfológicos obtenidos en el presente trabajo estuvieron enmarcados dentro de tres grandes enfoques: El primero correspondió a las variaciones ocasionadas por la estructura molecular de los compuestos orgánicos de azufre sobre el fenómeno corrosivo, principalmente para el acero AISI/SAE–1020; el segundo estuvo asociado a la capacidad del acero AISI–317L para resistir la exposición a ambientes en donde predominó la corrosión por sulfidación; y el tercero estableció la capacidad que tuvieron los productos de corrosión del sistema Fe–S para inhibir el avance de la corrosión nafténica.

El primer enfoque permitió establecer semejanzas y diferencias en el fenómeno de sulfidación evaluado a partir de compuestos orgánicos de azufre de diferente estructura molecular comúnmente presentes en los crudos pesados: sulfuros (dimetil sulfuro), disulfuros (dimetil disulfuro) y mercaptanos (etanotiol). Dentro de las semejanzas se destacó el mismo camino de reacción para la descomposición térmica que permitió la formación del H_2S , lo que a su vez llevó a que los 3 tipos de compuestos convergieran en un mismo proceso de formación de productos de corrosión.

Sin embargo, la cantidad de H_2S y la rapidez con que este se generó variaron de acuerdo con la cantidad de enlaces C–S presentes en las moléculas azufradas, permitiendo la acumulación de esfuerzos de tensión que condujeron a la formación de sistemas monocapa, bicapa o tricapa compuestos por polimorfos del sistema Fe–S en la superficie del acero AISI/SAE–1020. Además de esto, la morfología y la fase cristalina de estos productos formados estuvieron fuertemente influenciadas por las dos variables independientes analizadas, ya que la temperatura afectó la concentración de H_2S generada durante la descomposición

térmica mientras que el tiempo de exposición influyó sobre el avance de los ciclos de formación, crecimiento y rompimiento de las capas de productos de corrosión.

El segundo enfoque permitió evidenciar la elevada resistencia química del acero AISI-317L frente al fenómeno de corrosión por sulfidación asociada directamente a la composición química elemental del material, principalmente al elevado contenido de cromo, ya que este elemento conformó espontáneamente una capa de óxido de alta estabilidad que evitó la interacción de los átomos de hierro con los iones de azufre del medio. De esta forma, la reacción de corrosión se llevó a cabo únicamente en los puntos donde la capa de óxido se rompió, lo cual permitió que la velocidad de corrosión para el acero AISI-317L fuera entre 3 y 4 veces menor a la calculada para el acero AISI/SAE-1020 y se evidenciara el gran potencial de este material para ser empleado en aplicaciones críticas de refinería donde se requiera una elevada resistencia a la corrosión por sulfidación.

Además de esto, el rompimiento de la capa de óxido de cromo dio lugar a la formación de pequeños aglomerados de productos de corrosión del sistema Fe-S con fase cristalina pirrotita-11T para todas las temperaturas y compuestos orgánicos de azufre analizados. Esto significa que no se presentarían variaciones morfológicas de los productos formados en la superficie del acero AISI-317L durante el procesamiento de crudos pesados a pesar de su distribución de compuestos orgánicos de azufre, lo cual permitiría mejorar el grado de confianza de los modelos predictivos obtenidos de forma teórica o empírica.

Finalmente, el tercer enfoque permitió evidenciar la capacidad de los productos de corrosión del sistema Fe-S, formados a través de la sulfidación previa del acero AISI/SAE-1020 con un crudo sintético, para inhibir el deterioro de la superficie metálica ocasionado por el fenómeno nafténico y reducir su velocidad de corrosión. De esta forma se estableció una alternativa con gran potencial para prolongar la vida útil de los materiales empleados en las unidades de destilación

que se ven afectados por este fenómeno, y así contribuir a la reducción de los costos acarreados por las refinerías durante las operaciones de mantenimiento y remplazo de secciones deterioradas.

8. RECOMENDACIONES FUTURAS

Durante el desarrollo del presente trabajo se identificaron algunas líneas de investigación que, a pesar de no hacer parte del alcance establecido, pueden ser desarrolladas en estudios futuros para complementar los resultados aquí obtenidos y ampliar el conocimiento asociado a los fenómenos de corrosión que se presentan en las refinerías, más específicamente en las secciones de destilación. Por esta razón, a continuación se describen dos de las líneas identificadas.

En la subsección 4.3 se estableció utilizar el crudo sintético con dimetil disulfuro para la evaluación de la influencia de la temperatura y el tiempo de exposición sobre la corrosión por sulfidación desarrollada en el capítulo 5. Sin embargo, la influencia de estas variables no ha sido evaluada para los otros dos compuestos orgánicos de azufre analizados en el capítulo 4 (dimetil sulfuro y etanotiol), por lo cual se recomendaría estudiarlos a través de un diseño de experimentos de tipo 5^2 como el empleado en el capítulo 5, con el fin complementar la información gravimétrica presentada en este trabajo.

Adicionalmente, una vez se obtenga un panorama completo de información para los tres compuestos modelo, se podrían evaluar mezclas de diferentes concentraciones enfocadas en replicar la distribución de compuestos orgánicos de azufre de los crudos pesados, de tal forma que se obtengan resultados cada vez más cercanos a los fenómenos que se presentan en refinería durante el procesamiento de crudos reales.

Por otra parte, debido al diseño de los equipos empleados para el desarrollo de los ensayos gravimétricos, una de las variables que no fue analizada en el presente trabajo es la velocidad de flujo, la cual podría influir sobre la estabilidad de los

productos de corrosión formados en las superficies de los materiales, razón por la cual es recomendable tenerla en cuenta en estudios posteriores. Además de esto, la velocidad de flujo también podría influir sobre los fenómenos de transferencia de masa de las especies corrosivas, ya que permitiría el desplazamiento por convección de los iones de azufre desde el bulk hacia la interfaz del acero para compensar el gradiente que se produce una vez que se lleva a cabo la reacción en la superficie del material.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LIVI, Massimo. A concise history of world population. John Wiley & Sons, 6ta edición. Reino Unido, 2017.
- [2] Ministerio Nacional de Minas y Energía de Colombia. Cadena del petróleo 2013. [En línea]. Bogotá, Colombia. 2013. (Recuperado en 29 de enero de 2019). Disponible en: www.minminas.gov.co
- [3] International Energy Agency. Key world energy statistics. [En línea]. Paris, Francia. 2016. (Recuperado en 27 de enero de 2019). Disponible en: www.iea.org
- [4] ALVISI, Paulo y LINS, Vanessa. An overview of naphthenic acid corrosion in a vacuum distillation plant, En: Engineering Failure Analysis. 2011, vol.18, p.1403–1406.
- [5] WANG, Zhengfang. Affection of high sulfur and naphthenic acid crude oil acted on refinery equipment, En: Applied Mechanics and Materials. 2013, vol.331, p.21–24.
- [6] Agencia Nacional de Hidrocarburos. La cadena del sector hidrocarburos. [En línea]. Bogotá, Colombia. 2018. (Recuperado en 28 de enero de 2019). Disponible en: www.anh.gov.co
- [7] CALLEN, Tim. Gross Domestic Product: An Economy's all. [En línea]. Washington D. C., Estados Unidos de América. 2018. (Recuperado en 30 de enero de 2019). Disponible en: www.imf.org
- [8] KOCH, Gerhardus, et al. International measures of prevention, application and economics of corrosion technology – IMPACT. [En línea]. Houston, Estados Unidos de América. 2016. (Recuperado en 30 de enero de 2019). Disponible en: impact.nace.org
- [9] ABD EL MEGUID, E.; MAHMOUD, N. y ABD EL REHIM, S. The effect of some sulphur compounds on the pitting corrosion of type 304 stainless steel, En: Materials Chemistry and Physics. 2000, vol.63, p.67–74.
- [10] HAZELTON, Mike, et al. Sulfide promoted chronic fouling in a refinery: A broad phenomenon spanning a range of heat transfer surfaces and oil types, En: Fuel. 2015, vol.160, p.479–489.
- [11] PATRICK, Brian Neil. Understanding naphthenic acid corrosion in refinery settings. Tesis de Doctorado en Ingeniería y Ciencia de Materiales. Berkeley: University of California. Estados Unidos de América, 2015, 159p.

- [12] MOLINA, Daniel; NAVARRO, Uriel y MURGICH, Juan. Correlations between SARA fractions and physicochemical properties with ¹HNMR spectra of vacuum residues from Colombian crude oils, En: Fuel. 2010, vol.89 no.1, p.185–192.
- [13] REBAK, Raul. Sulfidic corrosion in refineries – a review, En: Corrosion Reviews. 2011, vol.29 no.4, p.123–133.
- [14] SHI, Fengxian, et al. Polymorphous FeS corrosion products of pipeline steel under highly sour conditions, En: Corrosion Science. 2016, vol.102, p.103–113.
- [15] JIN, Peng; ROBBINS, Winston y BOTA, Gheorghe. Mechanism of magnetite formation in high temperature corrosion by model naphthenic acids, En: Corrosion Science. 2016, vol.111, p.822–834.
- [16] CARRILLO, Jesús y CORREDOR, Laura. Upgrading of heavy crude oils: Castilla, En: Fuel Processing Technology. 2013, vol.109, p.156–162.
- [17] BOTA, Gheorghe, et al. Naphthenic acid corrosion of mild steel in the presence of sulfide scales formed in crude oil fractions at high temperature, En: Corrosion. 2010, No. 10353.
- [18] ATLAS, Ronald. Effects of temperature and crude oil composition on petroleum biodegradation, En: Applied Environmental and Public Health Microbiology. 1975, vol.30 no.3, p. 396–403.
- [19] WANG, Zhendi; FINGAS, Merv y LI, Ken. Fractionation of a light crude oil and identification and quantitation of aliphatic, aromatic, and biomarker compounds by GC–FID and GC–MS, part II, En: Journal of Chromatographic Science. 1994, vol.32 no.9, p.367–382.
- [20] MALAGÓN, Jonathan. La competitividad del sector de hidrocarburos en las diferentes regiones de Colombia. Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo (PNUD). 2016, 82p.
- [21] Ecopetrol. Crude oil exports. [En línea]. Bogotá, Colombia. 2015. (Recuperado en 17 de enero de 2019). Disponible en: www.ecopetrol.com.co
- [22] QU, D., et al. High temperature naphthenic acid corrosion and sulphidic corrosion of Q235 and 5Cr1/2Mo steels in synthetic refining media, En: Corrosion Science. 2006, vol.48, p.1960–1985.
- [23] YEPEZ, Omar. Influence of different sulfur compounds on corrosion due to naphthenic acid, En: Fuel. 2005, vol.84, p.97–104.
- [24] NING, Jing, et al. The role of iron sulfide polymorphism in localized H₂S corrosion of mild steel, En: Corrosion. 2016, No. 7502.

- [25] SHARIFI, Samin, et al. High-temperature sulfidic corrosion of carbon steel in model oil/sulfur compound blends, En: Corrosion. 2017, No. 8909.
- [26] JIN, Peng; ROBBINS Winston y BOTA, Gheorghe. Effect of sulfur compounds on formation of protective scales in naphthenic acid corrosion in non-turbulent flow, En: Corrosion Science. 2018, vol.131, p.223-234.
- [27] HUANG, B., et al. Synergy effect of naphthenic acid corrosion and sulfur corrosion in crude oil distillation unit, En: Applied Surface Science. 2012, vol.259, p.664-670.
- [28] JIN, Peng; NESIC, Srdjan y WOLF, Alan. Analysis of corrosion scales formed on steel at high temperatures in hydrocarbons containing model naphthenic acids and sulfur compounds, En: Surface and Interface Analysis. 2015, vol.47, p.454-465.
- [29] BOTA, Gheorghe y NESIC, Srdjan. Naphthenic acid challenges to iron sulfide scales generated in-situ from model oils on mild steel at high temperature, En: Corrosion. 2013, No. 2512.
- [30] HAU, J., et al. Measuring naphthenic acid corrosion potential with the Fe powder test, En: Revista de Metalurgia de Madrid. 2003, p.116-123.
- [31] HUANG, F., et al. Characterization of surface films formed during corrosion of a pipeline steel in H₂S environments, En: Journal of Materials Engineering and Performance. 2017, vol.26 no.2, p.828-836.
- [32] CHOI, Yoon, et al. Effect of H₂S on the corrosion behavior of pipeline steels in supercritical and liquid CO₂ environments, En: Corrosion. 2016, vol.72 no.8, p.999-1009.
- [33] JIN, Peng, et al. Analysis of oxide scales formed in the naphthenic acid corrosion of carbon steel, En: Energy & Fuels. 2016, vol.30 no.8, p.6853-6862.
- [34] KIM, Sung; PARK, Jin y KIM, Kyoo. Effect of microstructure on sulfide scale formation and corrosion behavior of pressure vessel steel in sour environment, En: Materials characterization. 2016, vol.111, p.14-20.
- [35] SELCUK, B., et al. An investigation on surface properties of treated low carbon and alloyed steels (boriding and carburizing), En: Journal of Materials Processing Technology. 2000, vol.103, p.310-317.
- [36] GRANGE, R. The rapid heat treatment of steel, En: Metallurgical Transactions. 1971, vol.2 no.1, p.65-78.
- [37] RIOS, Emerson, et al. Corrosion of AISI 1020 steel in crude oil studied by the electrochemical noise measurements, En: Fuel. 2015, vol.150, p.325-333.

- [38] GIOURNTAS, L.; HODGKIESS, T. y GALLOWAY, A. Comparative study of erosion–corrosion performance on a range of stainless steels, En: *Wear*. 2015, vol.332, p.1051–1058.
- [39] RAJAHRAM, S.; HARVEY, T. y WOOD, R. Erosion–corrosion resistance of engineering materials in various test conditions, En: *Wear*. 2009, vol.267, p.244–254.
- [40] FARNEZE, H., et al. Degradation of mechanical and corrosion resistance properties of AISI 317L steel exposed at 550 °C, En: *Engineering Failure Analysis*. 2016, vol.61, p.69–76.
- [41] SCHADE, Chris; SCHABERL, John y LAWLEY, Alan. Stainless steel AISI grades for PM applications, En: *International Journal of Powder Metallurgy*. 2008, vol.44 no.3, p.57–67.
- [42] SANABRIA, Javier, et al. Role of corrosion products by the sulfidation of AISI/SAE–1020 steel in heavy crude oil at high temperatures, En: *Chemical Engineering Transactions*. 2017, vol.57, p.1435–1440.
- [43] SANABRIA, Javier, et al. Influence of temperature and time on the corrosion by sulfidation of AISI–316 steel exposed under transfer line, En: *Chemical Engineering Transactions*. 2017, vol.57, p.715–720.
- [44] JIN, Peng. Mechanism of corrosion by naphthenic acids and organosulfur compounds at high temperatures. Tesis de Doctorado. Ohio: Universidad de Ohio. Estados Unidos de América, 2013, 232p.
- [45] LOBODIN, Vladislav, et al. Separation and characterization of reactive and non–reactive sulfur in petroleum and its fractions, En: *Energy Fuels*. 2015, vol.29 no.10, p.6177–6186.
- [46] AWADH, Salih y AL–MIMAR, HebaSadoon. Statistical analysis of the relations between API, specific gravity and sulfur content in the universal crude oil, En: *International Journal of Science and Research*. 2015, vol.4, p.1279–1284.
- [47] ASTM (American Society for Testing and Materials). ASTM D4294: Standard test method for sulfur in petroleum and petroleum products by Energy Dispersive X–ray Fluorescence Spectrometry. [En línea]. Pensilvania, Estados Unidos de América. 2016. (Recuperado en 6 de marzo 2017) Disponible en: www.astm.org
- [48] KANUKUNTLA, Vijaya. Formation of sulfide scales and their role in naphthenic acid corrosion of steels. Tesis de Maestría en Ciencia. Ohio: Universidad de Ohio. Estados Unidos de América, 2008, 186p.
- [49] KANUKUNTLA, Vijaya, et al. Experimental study of concurrent naphthenic acid and sulfidation corrosion, En: *Corrosion*. 2009, No. 2764.

- [50] LEPORE, Justin. The role of sulfur species in establishing the corrosion reactions in refinery metallurgies. Tesis de Maestría en Ciencia de Materiales. Edmonton: Universidad de Alberta. Canadá, 2016, 70p.
- [51] SUN, W. y NESIC, Srdjan. A mechanistic model of uniform hydrogen sulfide/carbon dioxide corrosion of mild steel, En: Corrosion. 2009, vol.65 no.5, p.291–307.
- [52] LIU, G., et al. Naphthenic acid corrosion characteristic and corrosion product film resistance of carbon steel and Cr5Mo low alloy steel in secondary vacuum gas oil, En: Corrosion Engineering, Science and Technology. 2016, vol.51 no.6, p.445–454.
- [53] WILLIAM, Francis. Mechanisms governing the growth, reactivity and stability of iron sulfides. Tesis de Doctorado. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology. Estados Unidos de América, 2015, 140p.
- [54] HELLE, Henk. Corrosion control in crude units: High temperature corrosion. [En línea]. EPS Customer Solutions, 2017. (Recuperado en 18 de agosto de 2018). Disponible en: www.corrosioncontrol.nu
- [55] RICKARD, David y LUTHER, George. Chemistry of iron sulfides, En: Chemical Reviews. 2007, vol.17, p.514–562.
- [56] ALMEIDA, Liliane, et al. Ácidos naftênicos no petróleo, En: Química Nova. 2012, vol.35 no.7, p.1423–1433.
- [57] LAREDO, Georgina, et al. Identification of naphthenic acids and other corrosivity–related characteristics in crude oil and vacuum gas oils from a Mexican refinery, En: Energy Fuels. 2004, vol.18 no.6, p.1687–1694.
- [58] MANDAL, Pradip, et al. Reduction of total acid number (TAN) of naphthenic acid (NA) using supercritical water for reducing corrosion problems of oil refineries, En: Fuel. 2012, vol.94, p.620–623.
- [59] ASTM (American Society for Testing and Materials). ASTM D664: Standard test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration. [En línea]. Pensilvania, Estados Unidos de América. 2004. (Recuperado en 2 de octubre 2017) Disponible en: www.astm.org
- [60] ASTM (American Society for Testing and Materials). ASTM D974: Standard test method for acid and base number by color–indicator titration. [En línea]. Pensilvania, Estados Unidos de América. 2004. (Recuperado en 2 de octubre 2017) Disponible en: www.astm.org

- [61] GENNARO, Maria. Study of physico–chemical parameters characterizing naphthenic acid corrosion. Tesis de Doctorado en Química Industrial. Milán, Università degli Studi di Milano. Italia, 2016, 86p.
- [62] TURNBULL, A.; SLAVCHEVA, E. y SHONE, B. Factors controlling naphthenic acid corrosion, En: Corrosion. 1998, vol.54 no.11, p.922–930.
- [63] PABÓN, Carlos. Determinación de la corrosividad por ácido nafténico en un acero ASTM A–106 grado B, bajo condiciones de fluido dinámico, En: Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. 2009, vol.2, p.677–681.
- [64] YU, Jianfei; JIANG, Li y GAN, Fuxing. High temperature naphthenic acid corrosion of steel in high TAN refining media, En: Anti–Corrosion Methods and Materials. 2008, vol.55 no.5, p.257–263.
- [65] NAVABZADEH, Saba. Galvanic localized corrosion of mild steel under iron sulfide corrosion product layers. Tesis de Doctorado. Ohio: Universidad de Ohio. Estados Unidos de América, 2018, 197p.
- [66] WEN, Xiangli, et al. Review of recent progress in the study of corrosion products of steels in a hydrogen sulphide environment, En: Corrosion Science. 2018, vol.139, p.124–140.
- [67] SULEIMAN, Mabruk, et al. Thermal dissociation of sulfur species: Analyzing variations in corrosivity of different condensate feedstock, En: Oil & Gas Science and Technology. 2019, vol.74 no.2, p.1–9.
- [68] SLAVCHEVA, E.; SHONE, B. y TURNBULL, A. Review of naphthenic acid corrosion in oil refining, En: British Corrosion Journal. 1999, vol.34 no.2, p.125–131.
- [69] RIOS, Emerson, et al. In situ characterization of naphthenic corrosion of API 5L X70 steel at room temperature, En: Fuel. 2016, vol.184, p.648–655.
- [70] YOON, Yuhchae; KOSACKI, Igor y SRINIVASAN, Sridhar. Naphthenic acid and sulfur containing crude oil corrosion: A comparative review, En: Corrosion. 2016, No. 7598.
- [71] SANABRIA, Javier, et al. Evaluation of corrosion products formed by sulfidation as inhibitors of the naphthenic corrosion of AISI–316 steel, En: Journal of Physics: Conference Series. 2017, vol.935, No.012051.
- [72] JIN, Peng; ROBBINS Winston y BOTA, Gheorghe. Kinetic reaction modelling of naphthenic acid corrosion and sulfidation in refineries – A mechanistic model, En: Corrosion. 2018, vol.74 no.12, p.1351–1362.

- [73] Administración de Seguridad y Salud. Peligros del sulfuro de hidrógeno. [En línea]. Washington, Estados Unidos de América. 2010. (Recuperado en 25 de enero de 2017). Disponible en: www.osha.gov
- [74] ASTM (American Society for Testing and Materials). ASTM E415–17: Standard test method for analysis of carbon and low–alloy steel by Spark Atomic Emission Spectrometry. [En línea]. Pensilvania, Estados Unidos de América. 2015. (Recuperado en 8 de marzo 2017) Disponible en: www.astm.org
- [75] ASTM (American Society for Testing and Materials). ASTM E1086–14: Standard test method for analysis of austenitic stainless steel by Spark Atomic Emission Spectrometry. [En línea]. Pensilvania, Estados Unidos de América. 2015. (Recuperado en 8 de marzo 2017) Disponible en: www.astm.org
- [76] ASTM (American Society for Testing and Materials). ASTM G1–03: Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens. [En línea]. Pensilvania, Estados Unidos de América. 2017. (Recuperado en 8 de marzo 2017) Disponible en: www.astm.org
- [77] Universidad de San Carlos de Guatemala. Manual de estadística descriptiva. [En línea]. Ciudad de Guatemala, Guatemala. 2011. (Recuperado en 4 de julio de 2018). Disponible en: estadistica.ingenieria.usac.edu.gt
- [78] OLAHOVA, Natalia, et al. Thermal decomposition of sulfur compounds and their role in coke formation during steam cracking of heptane, En: Chemical Engineering and Technology. 2016, vol.39 no.11, p.1–12.
- [79] BOTA, Gheorghe. Corrosion of steel at high temperature in naphthenic acid and sulfur containing crude oil fractions. Tesis de Doctorado. Ohio: Universidad de Ohio. Estados Unidos de América, 2010, 211p.
- [80] JIN, Peng y NESIC, Srdjan. Mechanism of magnetite formation in high temperature naphthenic acid corrosion by crude oil fractions, En: Corrosion Science. 2017, vol.115, p.93–105.
- [81] GAO, Shujun, et al. Formation of iron oxide and iron sulfide at high temperature and their effects on corrosion, En: Corrosion Science. 2018, vol.135, p.167–176.
- [82] NAVABZADEH, Saba, et al. Influence of pyrrhotite on the corrosion of mild steel, En: Corrosion. 2017, vol.74 no.1, p.1–13.

- [83] BARNEY, Monica; EMBAID, Pierre y NISSAN, Andrew. Identifying phases in protective scale formed during high temperature corrosion, En: Corrosion Science. 2017, vol.127, p.21–26.
- [84] ASTM (American Society for Testing and Materials). ASTM G3–89: Standard practice for conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing. [En línea]. Pensilvania, Estados Unidos de América. 2010. (Recuperado en 9 de abril 2019) Disponible en: www.astm.org
- [85] NING, Jing, et al. Thermodynamic study of hydrogen sulfide corrosion of mild steel, En: Corrosion. 2014, vol.70 no.4, p.375–389.
- [86] SILVA, Cleiton, et al. High–temperature hydrogen sulfide corrosion on the heat–affected zone of the AISI 444 stainless steel caused by Venezuelan heavy petroleum, En: Journal of Petroleum Science and Engineering. 2007, vol.59, p.219–225.
- [87] SIXIAN, R., et al. High temperature naphthenic acid corrosion of SA210C and A335–P5, En: Materials and Corrosion. 2014, vol.65 no.6, p.619–625.
- [88] KHANA, A. Introduction to high temperature oxidation and corrosion. ASM International. Estados Unidos de América, 2002.
- [89] HUCIŃSKA, Joanna. Influence of sulphur on high temperature degradation of steel structures in the refinery industry, En: Advances in Materials Science. 2006, vol.6 no.1, p.16–25.
- [90] FOROULIS, Z. High–temperature metallic corrosion of sulfur and its compounds. The Electrochemical Society 1ra edición. Estados Unidos de América, 1989.
- [91] YOUNG, David. High temperature oxidation and corrosion of metals. Elsevier 1ra edición. Países bajos, 2008.
- [92] CSÁKBERÉNYI, Dorottya, et al. Structural properties and transformations of precipitated FeS, En: Chemical Geology. 2012, vol.294, p.249–258.
- [93] TALBOT, David y TALBOT, James. Corrosion science and technology. Taylor & Francis Group 3ra edición. Estados Unidos de América, 2018.
- [94] SPEIGHT, James. Oil and gas corrosion prevention. Elsevier 1ra edición. Países bajos, 2014.
- [95] PAPA VINASAM, Sankara. Corrosion control in the oil and gas industry. Elsevier 1ra edición. Países bajos, 2014.
- [96] GALWEY, A. y BROWN, M. Application of the Arrhenius equation to solid state kinetics: can this be justified?, En: Thermochemica Acta. 2002, vol.386, p.91–98.

- [97] RODRÍGUEZ, Fabio y SANMIGUEL, Diego. Evaluación de la influencia del azufre en la velocidad de corrosión de un acero ASTM A335–P9, en ambientes que simulen el procesamiento de un crudo pesado por medio del método gravimétrico. Tesis de pregrado en Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, 2013, 96p.
- [98] GAO, Shujun, et al. Formation mechanisms of iron oxide and iron sulfide at high temperature in H₂S corrosion environment, En: Corrosion. 2018, No. 11027.
- [99] Wolf, H., et al. Method for identifying layers providing corrosion protection in crude oil fractions. Patente de aplicación No. US9140640B2. ExxonMobil research and engineering company, 2015.
- [100] HERREÑO Fabián. Metodología para caracterización de rugosidad superficial 3D. Tesis de Maestría en Ingeniería Mecánica. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería, 2017, 203p.
- [101] BRAVO, J., et al. High–temperature corrosion of a UNS K03006 steel pipe in a crude oil vacuum residue distillation unit, En: Engineering Failure Analysis. 2018, vol.92, p.149–162.
- [102] JIN, peng, et al. Characterization of magnetite scale formed in naphthenic acid corrosion, En: The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society. 2017, vol.69 no.2, p.217–224.
- [103] JIN, Peng; ROBBINS, Winston y BOTA, Gheorghe. High–temperature corrosion by carboxylic acids and sulfidation under refinery conditions – Mechanism, model, and simulation, En: Industrial & Engineering Chemistry Research. 2018, vol.57, p.4329–4339.
- [104] DUARTE, Gloria, et al. Evaluación del efecto protector de los depósitos formados por corrosión nafténica y sulfidación sobre acero al carbono y acero 5Cr–0,5Mo expuestos en fracciones de destilación atmosférica, En: Revista de Metalurgia. 2017, vo.53 no.2, p.1–9.
- [105] DETTMAN, Heather; LI, Nana y LUO Jingli. The influence of naphthenic acid and sulfur compound structure on global crude corrosively under vacuum distillation conditions, En: Corrosion. 2012, No. 0001326.
- [106] JIN, Peng; ROBBINS Winston y BOTA, Gheorghe. Effect of temperature on scale formation in high–temperature corrosion by model naphthenic acids and sulfur compounds under replenishing conditions, En: Energy Fuels, 2017, vol.31, p.10222–10232.

BIBLIOGRAFÍA

BOTA, Gheorghe y NESIC, Srdjan. Naphthenic acid challenges to iron sulfide scales generated in-situ from model oils on mild steel at high temperature, En: Corrosion. 2013, No. 2512.

BRAVO, J., et al. High-temperature corrosion of a UNS K03006 steel pipe in a crude oil vacuum residue distillation unit, En: Engineering Failure Analysis. 2018, vol.92, p.149–162.

JIN, Peng y NESIC, Srdjan. Mechanism of magnetite formation in high temperature naphthenic acid corrosion by crude oil fractions, En: Corrosion Science. 2017, vol.115, p.93–105.

JIN, peng, et al. Characterization of magnetite scale formed in naphthenic acid corrosion, En: The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society. 2017, vol.69 no.2, p.217–224.

JIN, Peng; NESIC, Srdjan y WOLF, Alan. Analysis of corrosion scales formed on steel at high temperatures in hydrocarbons containing model naphthenic acids and sulfur compounds, En: Surface and Interface Analysis. 2015, vol.47, p.454–465.

JIN, Peng; ROBBINS Winston y BOTA, Gheorghe. Effect of sulfur compounds on formation of protective scales in naphthenic acid corrosion in non-turbulent flow, En: Corrosion Science. 2018, vol.131, p.223–234.

JIN, Peng; ROBBINS Winston y BOTA, Gheorghe. Kinetic reaction modelling of naphthenic acid corrosion and sulfidation in refineries – A mechanistic model, En: Corrosion. 2018, vol.74 no.12, p.1351–1362.

JIN, Peng; ROBBINS, Winston y BOTA, Gheorghe. High-temperature corrosion by carboxylic acids and sulfidation under refinery conditions – Mechanism, model, and simulation, En: Industrial & Engineering Chemistry Research. 2018, vol.57, p.4329–4339.

JIN, Peng; ROBBINS, Winston y BOTA, Gheorghe. Mechanism of magnetite formation in high temperature corrosion by model naphthenic acids, En: Corrosion Science. 2016, vol.111, p.822–834.

KANUKUNTLA, Vijaya, et al. Experimental study of concurrent naphthenic acid and sulfidation corrosion, En: Corrosion. 2009, No. 2764.

KANUKUNTLA, Vijaya. Formation of sulfide scales and their role in naphthenic acid corrosion of steels. Tesis de Maestría en Ciencia. Ohio: Universidad de Ohio. Estados Unidos de América, 2008, 186p.

LEPORE, Justin. The role of sulfur species in establishing the corrosion reactions in refinery metallurgies. Tesis de Maestría en Ciencia de Materiales. Edmonton: Universidad de Alberta. Canadá, 2016, 70p.

PATRICK, Brian Neil. Understanding naphthenic acid corrosion in refinery settings. Tesis de Doctorado en Ingeniería y Ciencia de Materiales. Berkeley: University of California. Estados Unidos de América, 2015, 159p.

REBAK, Raul. Sulfidic corrosion in refineries – a review, En: Corrosion Reviews. 2011, vol.29 no.4, p.123–133.

RICKARD, David y LUTHER, George. Chemistry of iron sulfides, En: Chemical Reviews. 2007, vol.17, p.514–562.

SANABRIA, Javier, et al. Influence of temperature and time on the corrosion by sulfidation of AISI–316 steel exposed under transfer line, En: Chemical Engineering Transactions. 2017, vol.57, p.715–720.

SANABRIA, Javier, et al. Role of corrosion products by the sulfidation of AISI/SAE–1020 steel in heavy crude oil at high temperatures, En: Chemical Engineering Transactions. 2017, vol.57, p.1435–1440.

SHARIFI, Samin, et al. High–temperature sulfidic corrosion of carbon steel in model oil/sulfur compound blends, En: Corrosion. 2017, No. 8909.

WILLIAM, Francis. Mechanisms governing the growth, reactivity and stability of iron sulfides. Tesis de Doctorado. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology. Estados Unidos de América, 2015, 140p.

ANEXOS

Anexo A. Resistencia térmica de la matriz de aceite

Inicialmente se desarrollaron una serie de ensayos preliminares con el objetivo de establecer los niveles a evaluar para cada una de las variables independientes de los diseños de experimentos. Dentro de estos ensayos se evaluó la resistencia térmica de la matriz de aceite empleada para la preparación de los crudos sintéticos, registrando la presión del sistema después de 72 horas a diferentes temperaturas de exposición en el rango de 200 a 350 °C, cuyos valores se presentan en la Figura A.1. Es posible observar que la presión se mantuvo relativamente constante por debajo de 200 psi hasta alcanzar la temperatura de 300 °C, a partir de la cual aumentó drásticamente debido a la descomposición térmica de los componentes del aceite. Por su parte, la Figura A.2 presenta el análisis por SEM-EDS del acero AISI/SAE-1020 empleado durante el desarrollo de los ensayos preliminares, donde se evidenció que en la superficie del material se forma una capa de coque que podría aislar a la matriz metálica del medio corrosivo durante los ensayos gravimétricos, interfiriendo con el análisis del fenómeno de corrosión por sulfidación.

Figura A.1. Evaluación de la resistencia térmica de la matriz de aceite.

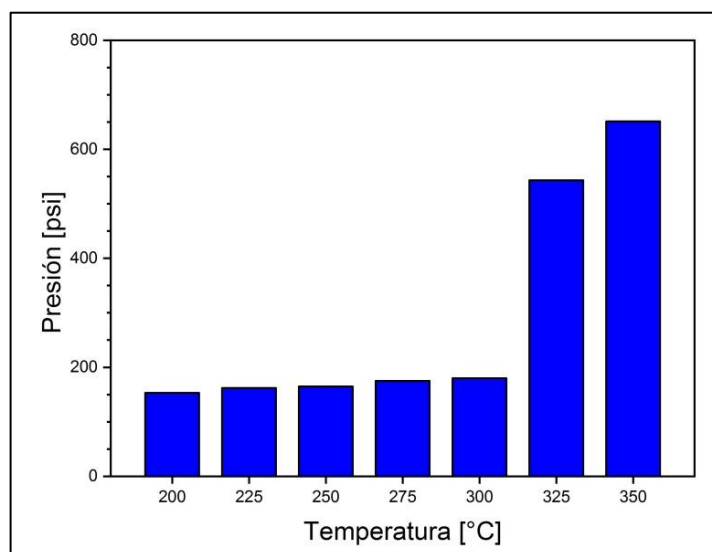
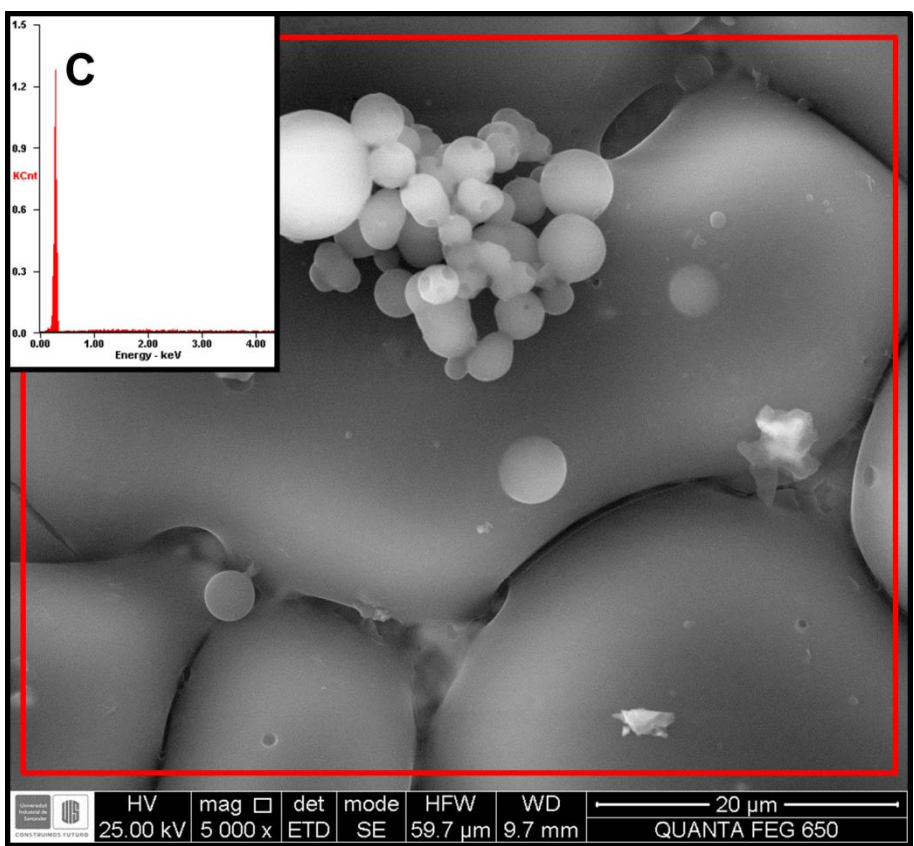


Figura A.2. Micrografía de SEM-EDS de la superficie del acero AISI/SAE-1020 expuesto a la matriz de aceite a 325 °C durante 72 horas.



Anexo B. Cálculos para crudos sintéticos con compuestos de azufre

A continuación se presentan los cálculos realizados para determinar el volumen de cada compuesto orgánico de azufre que se debe adicionar sobre la matriz de aceite para obtener un crudo sintético con contenido de azufre igual a 1 %wt.

$$1\% = \frac{masa_{compuesto}}{masa_{compuesto} + masa_{Aceite}} * 100\%$$

$$0,01 = \frac{(\rho_{compuesto} * V_{compuesto})}{(\rho_{compuesto} * V_{compuesto}) + (\rho_{aceite} * V_{aceite})}$$

$$0,01 * (\rho_{compuesto} * V_{compuesto}) + 0,01 * (\rho_{aceite} * V_{aceite}) = (\rho_{compuesto} * V_{compuesto})$$

$$(\rho_{compuesto} * V_{compuesto}) - 0,01 * (\rho_{compuesto} * V_{compuesto}) = 0,01 * (\rho_{aceite} * V_{aceite})$$

$$(\rho_{compuesto} * V_{compuesto}) * (1 - 0,01) = 0,01 * (\rho_{aceite} * V_{aceite})$$

$$V_{compuesto} = \frac{0,01}{1 - 0,01} * \frac{\rho_{aceite}}{\rho_{compuesto}} * V_{aceite}$$

La densidad del aceite y de cada uno de los compuestos orgánicos de azufre equivale a:

Aceite mineral tipo comercial	$\rho_{AM} = 0,850 \frac{g}{cm^3}$
Dimetil sulfuro	$\rho_{DMS} = 1,330 \frac{g}{cm^3}$
Dimetil disulfuro	$\rho_{DMDS} = 1,060 \frac{g}{cm^3}$
Etanotiol	$\rho_{ETT} = 0,840 \frac{g}{cm^3}$

Así, cada crudo fue preparado adicionando el volumen correspondiente sobre 1 L (1000 mL) de aceite:

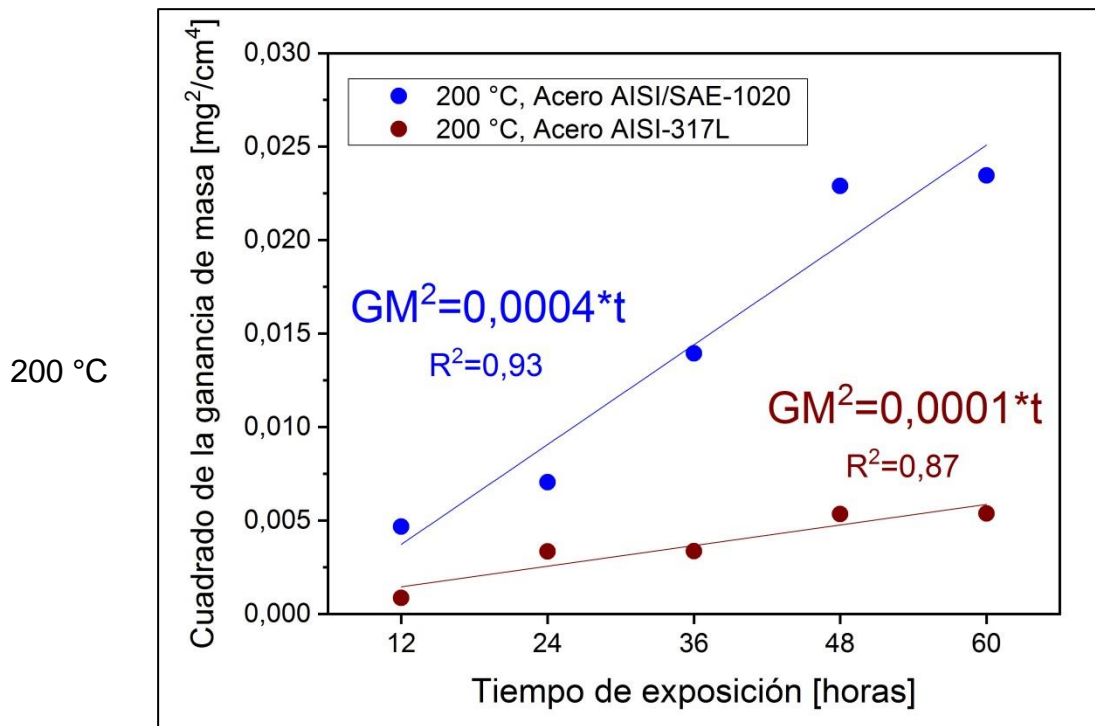
$$V_{DMS} = \frac{0,01}{1 - 0,01} * \frac{0,850 \left[\frac{g}{cm^3} \right]}{1,330 \left[\frac{g}{cm^3} \right]} * 1000 \text{ mL} \approx 6,5 \text{ mL}$$

$$V_{DMS} = \frac{0,01}{1 - 0,01} * \frac{0,850 \left[\frac{g}{cm^3} \right]}{1,060 \left[\frac{g}{cm^3} \right]} * 1000 \text{ mL} \approx 8,1 \text{ mL}$$

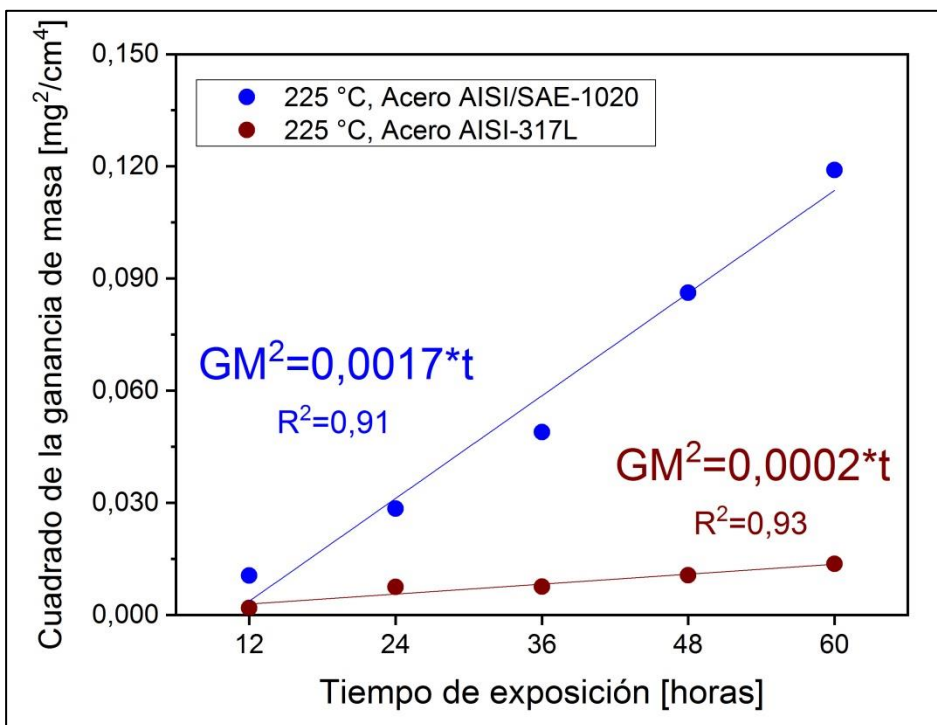
$$V_{DMS} = \frac{0,01}{1 - 0,01} * \frac{0,850 \left[\frac{g}{cm^3} \right]}{0,840 \left[\frac{g}{cm^3} \right]} * 1000 \text{ mL} \approx 10,2 \text{ mL}$$

Anexo C. Linealización modelo cuadrático

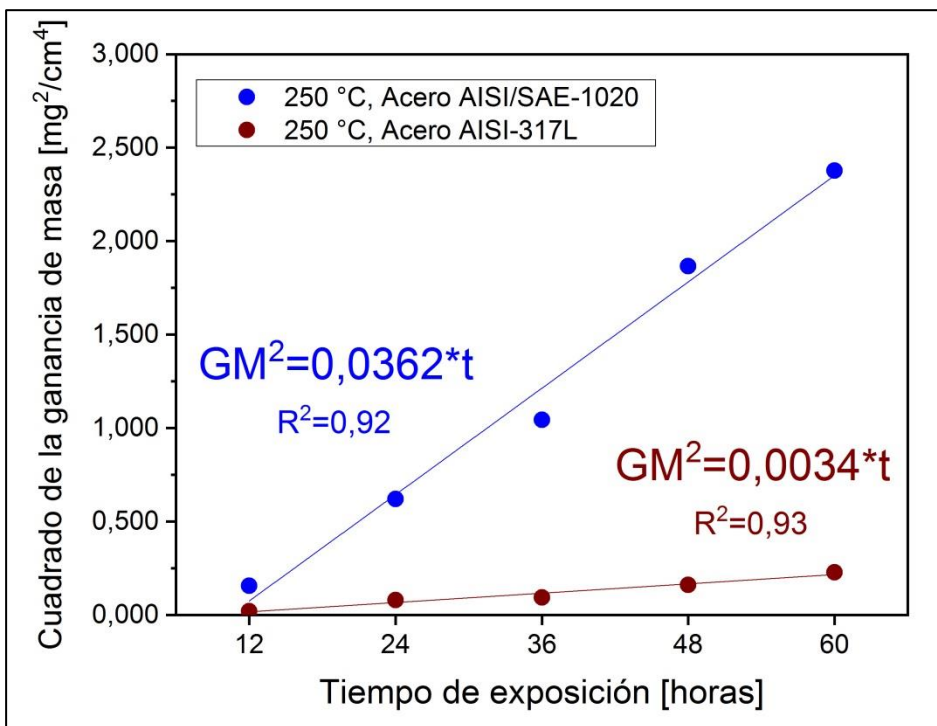
A continuación, se presentan las gráficas obtenidas para la linealización $GM^2=K*t$ correspondiente a los valores de ganancia de masa de los aceros AISI/SAE-1020 y AISI-317L asociados al capítulo 5 del presente trabajo.



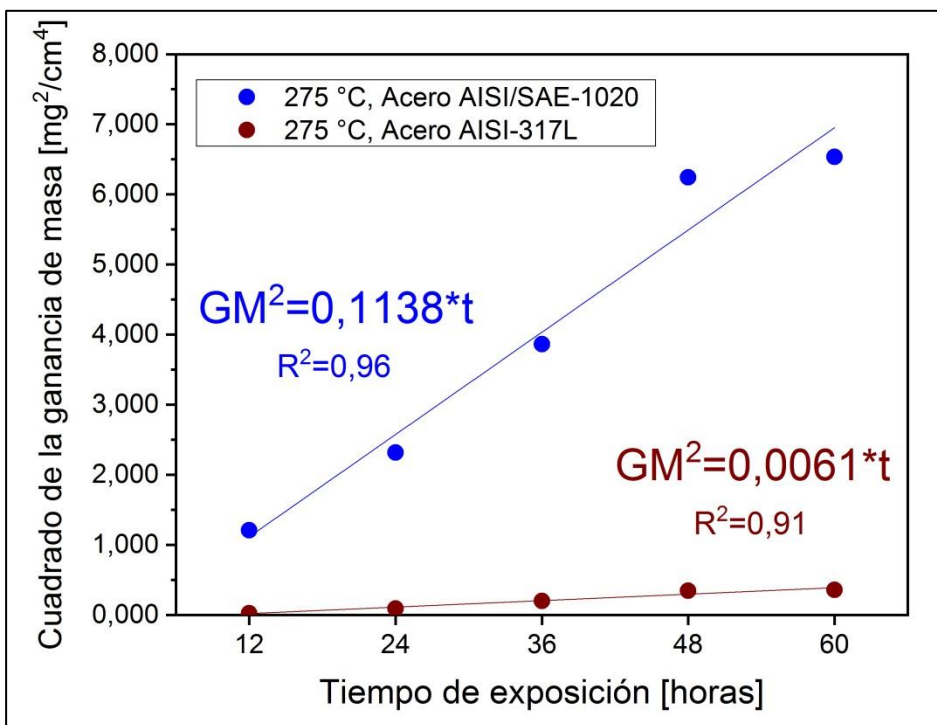
225 °C



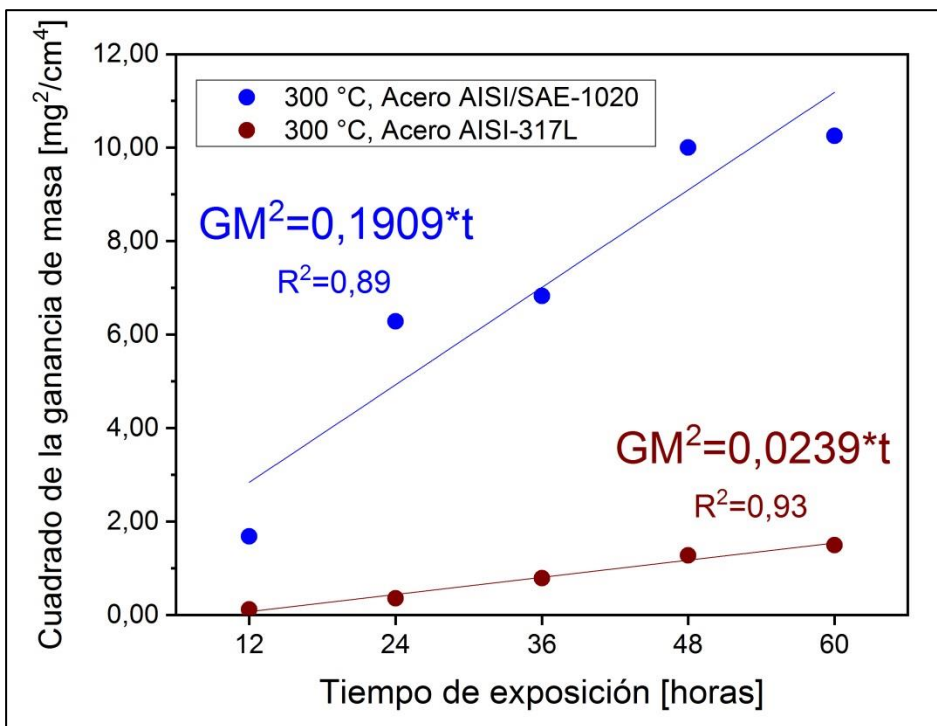
250 °C



275 °C



300 °C



Anexo D. Linealización modelo de Arrhenius

A continuación, se presentan las gráficas obtenidas para la linealización del modelo de Arrhenius correspondiente a los valores de velocidad de corrosión por sulfidación de los aceros AISI/SAE-1020 y AISI-317L asociados al capítulo 5 del presente trabajo.

La linealización se realiza para determinar la energía de activación (E_a) de la reacción de sulfidación y el factor pre exponencial (A) de acuerdo con el modelo de la siguiente ecuación:

$$\text{Velocidad de corrosión} = A * e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)}$$

Teniendo en cuenta las propiedades de logaritmos y exponentes:

$$\ln(vc) = \ln\left(A * e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)}\right)$$

$$\ln(vc) = \ln(A) + \ln\left(e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)}\right)$$

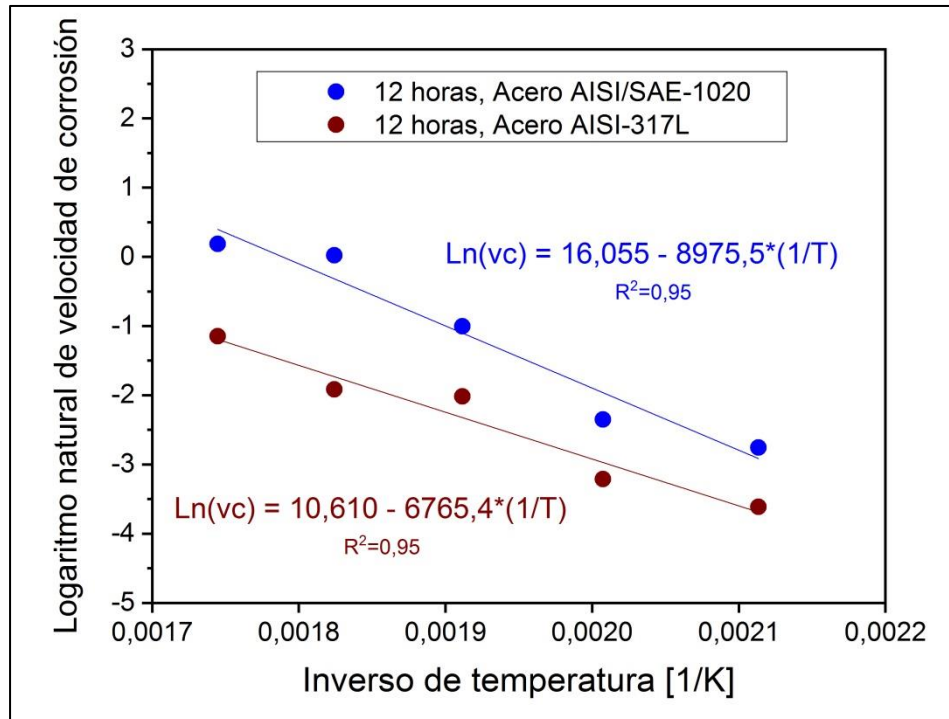
$$\ln(vc) = \ln(A) + \left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$\ln(vc) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} * \left(\frac{1}{T}\right)$$

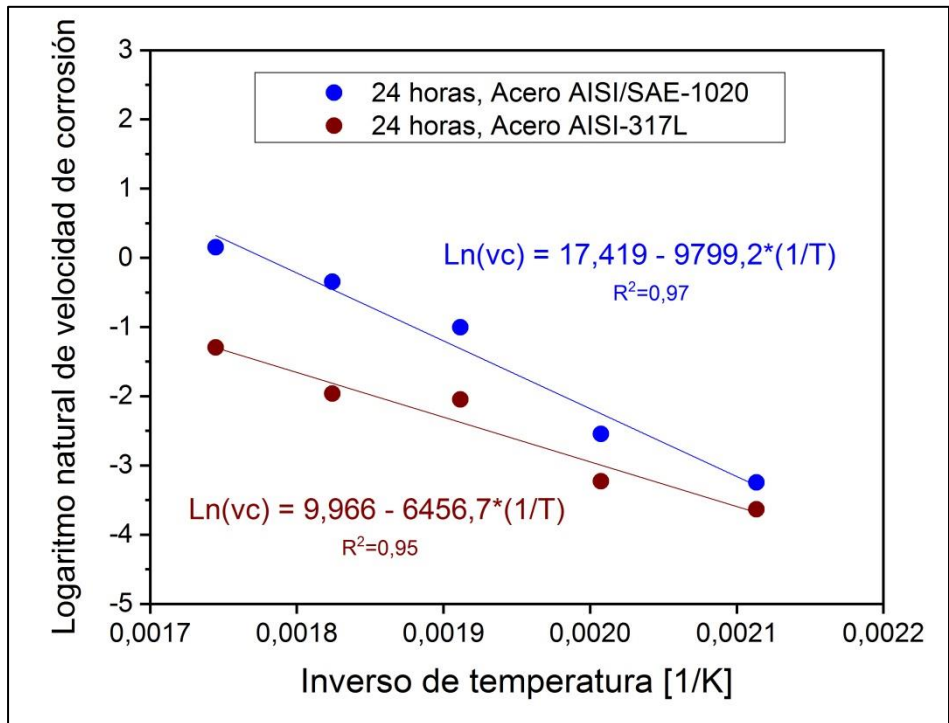
De acuerdo con este planteamiento, al graficar en el eje de las abscisas el inverso de la temperatura ($1/T$) y en el eje de las ordenadas el logaritmo natural de la velocidad de corrosión se obtiene una línea recta, donde el intercepto corresponde

al logaritmo natural del factor pre exponencial y la pendiente (de signo negativo) corresponde al cociente de la energía de activación sobre la constante universal de los gases que equivale a $1,987 \cdot 10^{-3}$ [kcal/mol*K]. De esta forma, a partir de los valores obtenidos para la pendiente y el intercepto es posible expresar el modelo de Arrhenius correspondiente para cada conjunto de datos analizados.

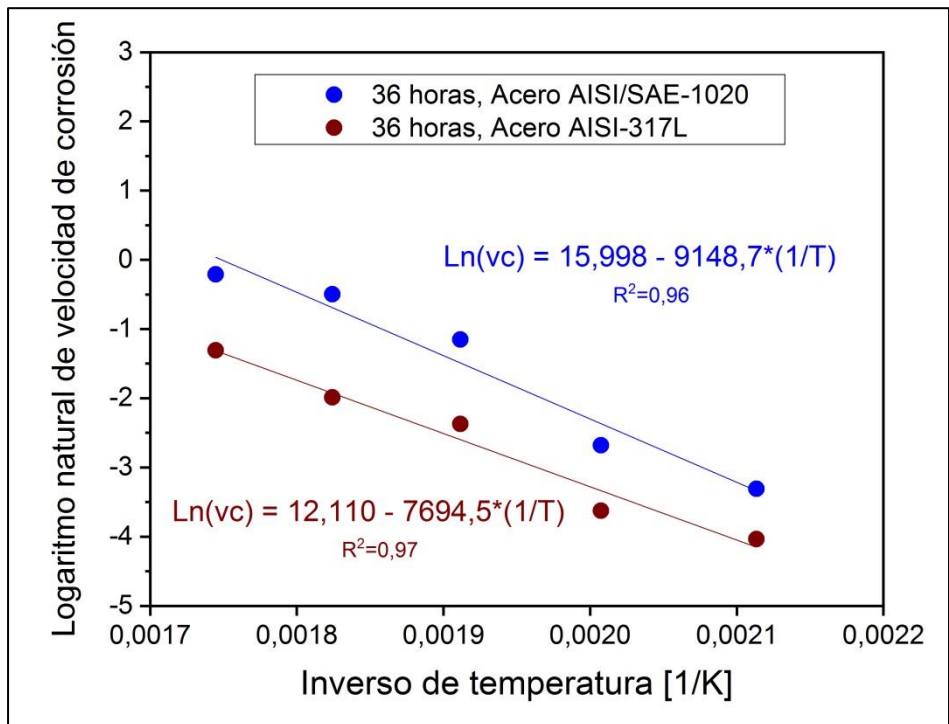
12 horas



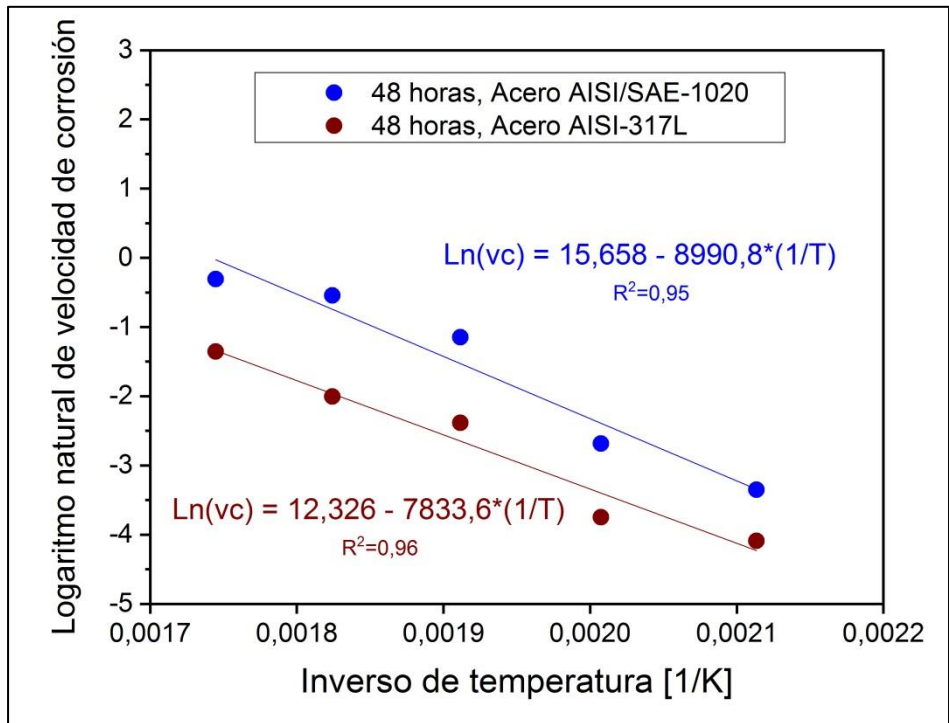
24 horas



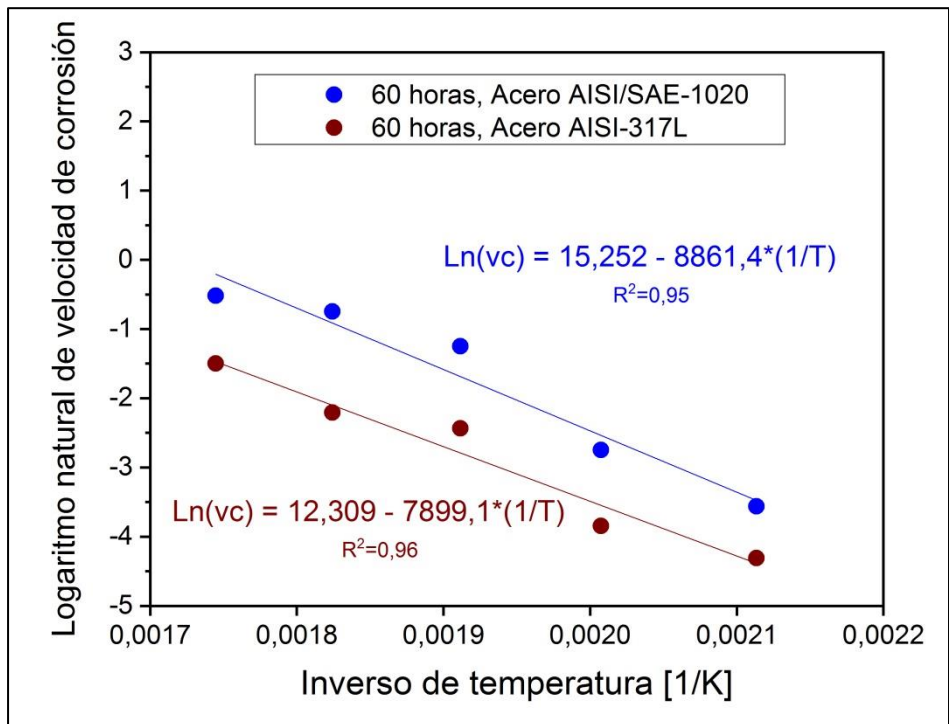
36 horas



48 horas



60 horas



Anexo E. Análisis de varianza de los modelos estadísticos

A continuación, se presentan las tablas de los análisis de varianza (ANOVA) obtenidos durante el cálculo de los modelos estadísticos, para los cuales se estableció un nivel de confianza de 95% (α equivalente a 0,05).

Tabla E.1. ANOVA modelo de ganancia de masa del acero AISI/SAE-1020.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Tiempo	2,91708	1	2,91708	62,88	0,0000
B:Temperatura	21,6791	1	21,6791	467,32	0,0000
AA	0,120143	1	0,120143	2,59	0,1240
AB	1,3786	1	1,3786	29,72	0,0000
BB	0,466736	1	0,466736	10,06	0,0050
Error total	0,881425	19	0,0463908		
Total (corr.)	27,4431	24			
R-cuadrada = 96,7882 por ciento					

Tabla E.2. ANOVA modelo de velocidad de corrosión del acero AISI/SAE-1020.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Tiempo	0,207771	1	0,207771	29,51	0,0000
B:Temperatura	2,70258	1	2,70258	383,79	0,0000
AA	0,0057066	1	0,0057066	0,81	0,3793
AB	0,18453	1	0,18453	26,21	0,0001
BB	0,0787996	1	0,0787996	11,19	0,0034
Error total	0,133793	19	0,00704172		
Total (corr.)	3,31318	24			
R-cuadrada = 95,9618 por ciento					

Tabla E.3. ANOVA modelo de ganancia de masa del acero AISI-317L.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Tiempo	0,404618	1	0,404618	80,15	0,0000
B:Temperatura	1,78888	1	1,78888	354,38	0,0000
AA	0,00841904	1	0,00841904	1,67	0,2120
AB	0,287387	1	0,287387	56,93	0,0000
BB	0,144536	1	0,144536	28,63	0,0000
Error total	0,0959113	19	0,00504796		
Total (corr.)	2,72975	24			
R-cuadrada = 96,4864 por ciento					

Tabla E.4. ANOVA modelo de velocidad de corrosión del acero AISI-317L.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Tiempo	0,00502182	1	0,00502182	12,46	0,0022
B:Temperatura	0,180402	1	0,180402	447,64	0,0000
AA	0,00000366172	1	0,00000366172	0,01	0,9251
AB	0,00128458	1	0,00128458	3,19	0,0902
BB	0,014278	1	0,014278	35,43	0,0000
Error total	0,00765707	19	0,000403004		
Total (corr.)	0,208647	24			
R-cuadrada = 96,3301 por ciento					

Anexo F. Diagramas de Nyquist

A continuación se presentan los diagramas de Nyquist obtenidos mediante EIS para los aceros AISI/SAE-1020 y AISI-317L.

Figura F.1. Diagramas de Nyquist experimentales para el acero AISI/SAE-1020 expuesto durante 60 horas.

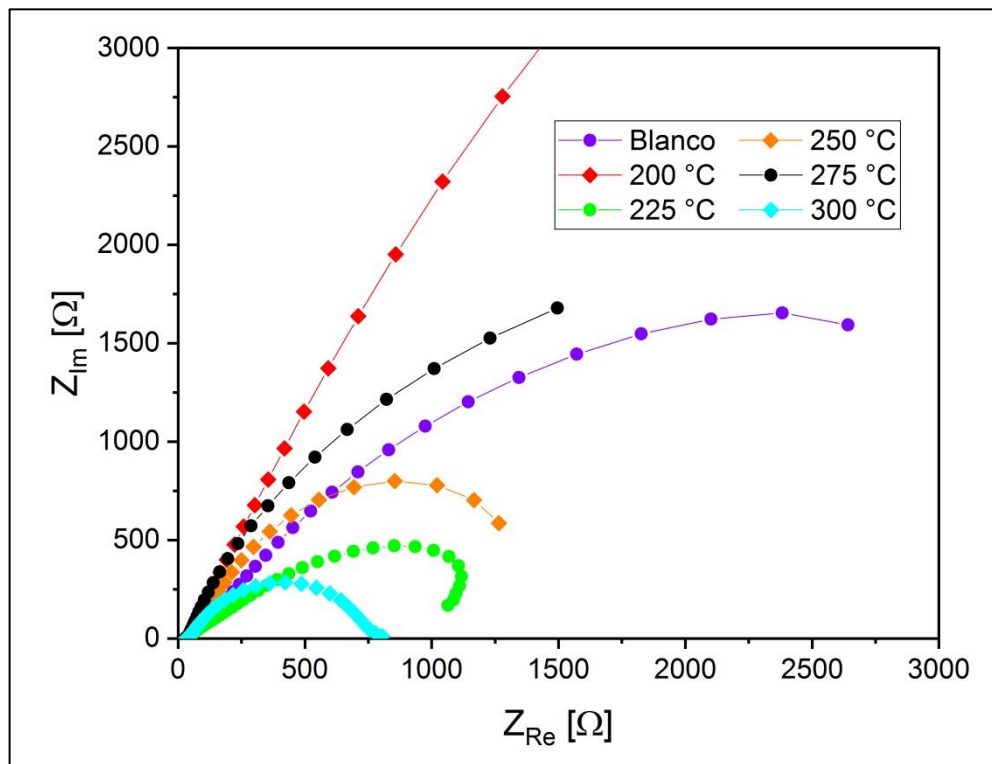


Figura F.2. Diagramas de Nyquist experimentales para el acero AISI-317L expuesto durante 60 horas.

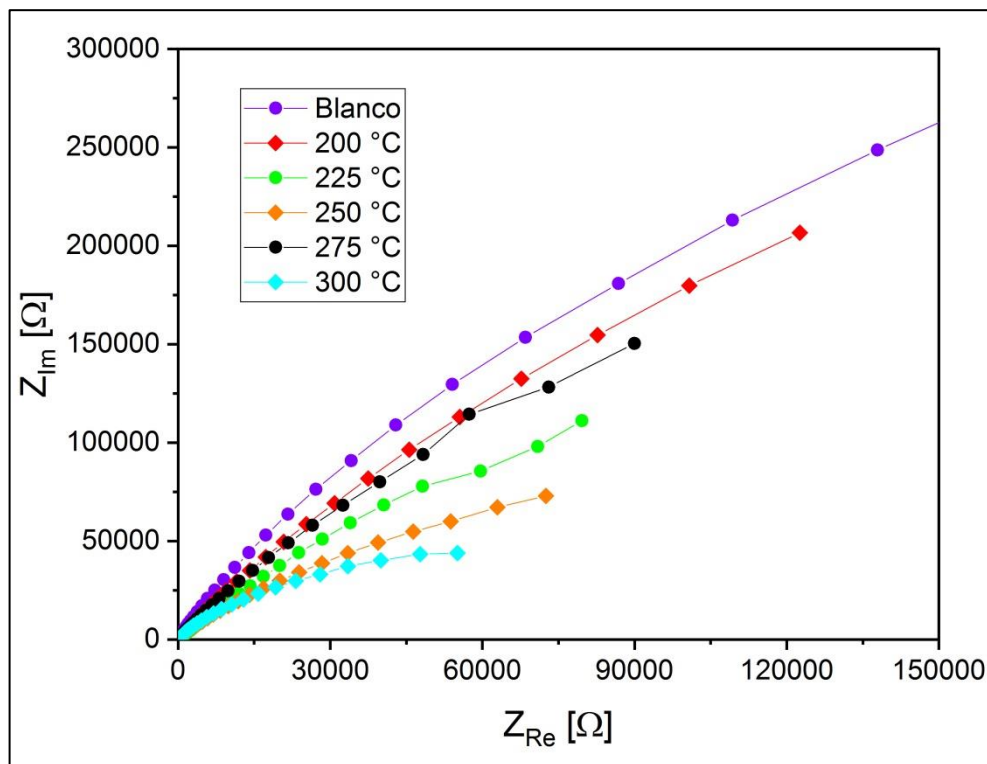


Tabla F.1. Resistencia de la solución obtenida mediante el análisis de EIS.

Acero AISI/SAE-1020		Acero AISI-317L	
Condición	Resistencia solución [Ω]	Condición	Resistencia solución [Ω]
Blanco	31,87	Blanco	38,28
200 °C	44,82	200 °C	34,13
225 °C	35,75	225 °C	34,73
250 °C	33,97	250 °C	34,46
275 °C	32,85	275 °C	36,46
300 °C	38,97	300 °C	41,33

Anexo G. Cálculos para crudos sintéticos con ácidos nafténicos

A continuación se presentan los cálculos realizados para determinar el volumen de ácidos nafténicos que se debe adicionar sobre la matriz de aceite para obtener un crudo sintético con TAN igual a 1 mg KOH/g crudo.

$$\frac{masa_{KOH}}{masa_{crudo\ sintético}} = 1$$

$$\frac{masa_{ácidos} * TAN_{ácidos}}{masa_{ácidos} + masa_{Aceite}} = 1$$

$$\frac{(\rho_{ácidos} * V_{ácidos}) * TAN_{ácidos}}{(\rho_{ácidos} * V_{ácidos}) + (\rho_{aceite} * V_{aceite})} = 1$$

$$(\rho_{ácidos} * V_{ácidos}) * TAN_{ácidos} = (\rho_{ácidos} * V_{ácidos}) + (\rho_{aceite} * V_{aceite})$$

$$(\rho_{ácidos} * V_{ácidos}) * TAN_{ácidos} - (\rho_{ácidos} * V_{ácidos}) = (\rho_{aceite} * V_{aceite})$$

$$(\rho_{ácidos} * V_{ácidos}) * (TAN_{ácidos} - 1) = (\rho_{aceite} * V_{aceite})$$

$$V_{ácidos} = \frac{1}{TAN_{ácidos} - 1} * \frac{\rho_{aceite}}{\rho_{ácidos}} * V_{aceite}$$

Los parámetros de las sustancias se presentan a continuación:

Densidad aceite mineral tipo comercial	$\rho_{\text{Aceite}} = 0,850 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Densidad ácidos nafténicos	$\rho_{\text{ácidos}} = 0,920 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
TAN ácidos nafténicos	$\text{TAN}_{\text{ácidos}} = 230 \frac{\text{mg KOH}}{\text{g ácidos}}$

Así, el crudo sintético fue preparado adicionando el volumen correspondiente sobre 1 L (1000 mL) de aceite:

$$V_{\text{ácidos}} = \frac{1}{230 - 1} * \frac{0,850 \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]}{0,920 \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]} * 1000 \text{ mL} \approx 4 \text{ mL}$$