

**EVALUACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN POR SULFIDACIÓN DEL
ACERO AISI 1020 EXPUESTO A CONDICIONES DE UNA LÍNEA DE
TRANSFERENCIA EN LA REFINACIÓN DE CRUDOS**

SARA ROCIO MORALES BALLESTEROS

ELKIN GEOVANNY CASTRO SUAZO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS**

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

BUCARAMANGA

2017

**EVALUACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN POR SULFIDACIÓN DEL
ACERO AISI 1020 EXPUESTO A CONDICIONES DE UNA LÍNEA DE
TRANSFERENCIA EN LA REFINACIÓN DE CRUDOS**

SARA ROCIO MORALES BALLESTEROS

ELKIN GEOVANNY CASTRO SUAZO

Trabajo de Grado para optar al título de Ingeniero Químico

Directores

**Dionisio Antonio Laverde Cataño
PhD. en Ingeniería Industrial**

**Javier Alberto Sanabria Cala
M.sc. en Ingeniería Química**

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

2017

DEDICATORIA

Agradezco a Dios, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente y por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante todo este proceso.

Principalmente les dedico este trabajo a mis hijos, Julieth y Julián, para que vean que cualquier cosa que deseen se puede lograr.

A Mi madre, Edilia Ballesteros, por creer en mí y porque siempre me apoyó. Mamá gracias por impulsarme a sacar una carrera para mi futuro, todo esto te lo debo a ti por hacerme saber la fuerza y determinación que poseemos cuando queremos alcanzar algo.

A Mis hermanos, Víctor Hugo, Fernando y Norberto, por estar conmigo y apoyarme siempre, los quiero mucho, soy muy afortunada al tenerlos.

A mi coequipero, Elkin Castro que tantas veces me sacó de apuros y siempre tuvo palabras para animarme y hacerme reír.

Por ultimo pero no menos importante, a mi tía, Luisa Ballesteros, por la “presión” ejercida y las palabras de aliento a lo largo de todos estos años.

SARA ROCIO MORALES BALLESTEROS

DEDICATORIA

A Dios, por haberme permitido cumplir tan anhelado sueño, darme la fuerza, la salud y las oportunidades necesarias para poder superar todos los obstáculos que se me han presentado, por haber puesto en mi camino a todas aquellas personas que han sido mi soporte durante todo el periodo de estudio y devolverme la fe en los momentos en que yo creía imposible terminar.

A mis padres Humberto y Cleotilde, a mis hermanos Leonardo y Ferney, a mis tíos Rosalba y Eliseo por creer en mí, por su infinita paciencia y apoyo incondicional a lo largo de este proceso de aprendizaje, quienes me formaron con normas y ciertas libertades que, al final de cuentas, inculcaron en mi la perseverancia y la facilidad de desenvolvimiento en las situaciones más duras de la vida, valores que me impulsaron a llegar a la meta.

A los profesores Debora Nabarlatz y Fredy Avellaneda, quienes me han acompañado y me han brindado su apoyo y consejo en las situaciones más críticos de la carrera y me han la motivado para culminar mis estudios profesionales.

A mis amigos, Sara Morales, Laura Güiza, Erich Ardila, Omar Vesga y Juan Carlos Montes. Me queda la satisfacción de haber compartido con personas tan valiosas como ustedes cada pequeño logro, cada alegría, cada tristeza, cada decepción, cada palabra de aliento en los momentos más oscuros. Ingresamos juntos en busca de un sueño y juntos lo pudimos alcanzar, el sueño de graduarnos como ingenieros químicos de la Universidad Industrial de Santander.

ELKIN GEOVANNY CASTRO SUAZO

AGRADECIMIENTOS

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

Dr. Dionisio Laverde Cataño. Por darnos la oportunidad de trabajar en uno de sus proyectos, por su confianza y dirección.

M.sc. Javier Alberto Sanabria. Por su valiosa orientación, el tiempo dedicado, la motivación y la paciencia en la guía.

Al Grupo de Investigación en Corrosión, liderado por el Dr. Darío Yesid Peña. Por permitirnos trabajar en sus instalaciones, a cada uno de nuestros compañeros por compartir sus conocimientos, información y ayuda. Fue un honor contar con personas tan profesionales y amables como ustedes.

A los diferentes laboratorios del Parque Tecnológico Guatiguará. Por la colaboración en el desarrollo en las diferentes pruebas realizadas, agradecemos el buen trato de su personal altamente calificado y el servicio prestado.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	15
1. OBJETIVOS	16
1.1. OBJETIVO GENERAL	16
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	17
3. MARCO TEÓRICO	20
3.1. CARACTERÍSTICAS DE LOS CRUDOS PESADOS	20
3.2. PROCESO DE DESTILACIÓN DEL CRUDO	20
3.3. CORROSIÓN EN LA REFINACIÓN DE CRUDOS PESADOS.....	21
3.4. TÉCNICAS UTILIZADAS PARA EVALUAR LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN	23
4. ESTADO DEL ARTE	25
5. METODOLOGÍA	28
5.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	29
5.2. SELECCIÓN Y ADQUISICIÓN DEL MATERIAL DE TRABAJO.....	29
5.3. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DEL ACERO.....	29
5.4. DEFINICIÓN DE VARIABLES	29
5.5. DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....	30
5.6. MAQUINADO Y PREPARACIÓN DE CUPONES DEL ACERO CARACTERIZADO	31
5.7. CALIBRACIÓN Y PRUEBAS DE ESTANDARIZACIÓN DE LOS EQUIPOS....	32
5.8. DISEÑO DE LA CELDA PARA LOS ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS	32
5.9. PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS	33
5.10. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN FORMADOS EN LA SUPERFICIE DEL ACERO	33
5.11. ANÁLISIS DE RESULTADOS	33

5.12. ELABORACIÓN DEL INFORME FINAL	33
6. ANÁLISIS DE RESULTADOS	34
6.1. CARACTERIZACIÓN DEL CRUDO PESADO.....	34
6.2. CARACTERIZACIÓN DEL ACERO	34
6.3. VELOCIDAD DE CORROSIÓN DEL ACERO AISI/SAE 1020	36
6.4. ENERGÍA DE ACTIVACIÓN.	37
6.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO SEM-EDS.	38
6.6. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	39
6.7. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE PRODUCTOS DE CORROSIÓN.	40
7. CONCLUSIONES.....	43
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44
BIBLIOGRAFÍA.....	48
ANEXOS.....	52

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Corrosión causada por el procesamiento de crudos de oportunidad.	9
Figura 2. Intervalos de viscosidad y gravedad API para diferentes crudos.	10
Figura 3. Unidad de procesamiento de crudo.	18
Figura 4. Diagrama de flujo que describe la metodología de trabajo.	25
Figura 5. SEM-EDS Acero 1020	27
Figura 6. DRX Acero 1020	28
Figura 7. Circuito Equivalente	29

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Variables de operación	20
Tabla 2. Matriz de experimentos	21
Tabla 3. Caracterización del crudo pesado.	23
Tabla 4. Caracterización del Acero AISI 1020.	24
Tabla 5. Velocidades de corrosión acero 1020	26
Tabla 6. Valores energías de activación	26
Tabla 7. Valores de Resistencia y Capacitancia de los productos de corrosión	30

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN POR SULFIDACIÓN DEL ACERO AISI 1020 EXPUESTO A CONDICIONES DE UNA LÍNEA DE TRANSFERENCIA EN LA REFINACIÓN DE CRUDOS*.

AUTORES: SARA ROCIO MORALES BALLESTEROS. **

ELKIN GEOVANNY CASTRO SUAZO. **

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

DESCRIPCIÓN:

Actualmente en Colombia, existen grandes reservas de petróleo de oportunidad, estas reservas poseen un bajo grado API y altos contenidos de azufre, condiciones que hacen difícil el trabajo en refinería. Los crudos pesados al ser calentados a temperaturas superiores a los 230°C generan la descomposición térmica del azufre (S) en sulfuro de hidrógeno (H₂S), el cual reacciona con el metal y da paso al fenómeno conocido como corrosión por sulfidación. Este fenómeno puede ser usado para disminuir la velocidad de corrosión en las tuberías, ya que los productos de corrosión generados en la interface metal-crudo pueden actuar como barrera que impide la acción de otras especies corrosivas hacia el metal tales como los ácidos nafténicos. Para el desarrollo del presente proyecto se evaluó la velocidad de corrosión en el acero AISI 1020 usado en las líneas de transferencia de la refinería bajo la influencia de la temperatura y el tiempo de exposición, mediante pruebas gravimétricas, se realizó la caracterización de los productos de corrosión mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) y Difracción de Rayos X (DRX). Adicionalmente, se evalúa la posibilidad de usar de usar la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) para predecir el comportamiento de la corrosión en dichas tuberías. Los resultados obtenidos no fueron los esperados debido a una capa de corrosión no homogénea en la superficie del acero.

*Trabajo de grado.

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

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF THE CORROSION SPEED BY SULFIDATION OF AISI 1020 STEEL EXPOSED TO CONDITIONS OF A TRANSFER LINE IN RAW REFINING *.

AUTHORS: SARA ROCIO MORALES BALLESTEROS. **

ELKIN GEOVANNY CASTRO SUAZO. **

KEYWORDS: Corrosion, Sulfidation, Heavy Oil, Iron sulphide.

DESCRIPTION:

Currently in Colombia, there are large oil reserves of heavy oils, these reserves have a low API grade and high sulfur content, the conditions that make refinery work difficult. Heavy oils when heated to temperatures above 230 ° C generate the thermal decomposition of the sulfur (S) in hydrogen sulfide (H₂S), which reacts with the metal and the passage of at least one phenomenon known as corrosion by sulfidation . This phenomenon can be used to reduce the speed of corrosion in the pipes, since corrosion products generated on the surface of the metal of the relationship such as stainless steel that prevents the action of other corrosive species towards metal tales such as naphthenic acids. For the development of the present project the corrosion rate was evaluated in the AISI 1020 steel used in the refinery transfer lines under the influence of temperature and the time of exposure, using the gravimetric tests, carried out the products corrosion characterization by Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Dispersive Energy Spectrometry (EDS) and X-ray Diffraction (XRD). Additionally, the possibility of using the Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) technique to predict the behavior of corrosion in such pipes is evaluated. The results obtained were not expected by a non-homogeneous corrosion layer on the steel surface.

* Bacherlor Thesis.

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

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, los métodos para mitigar las amenazas de corrosión interna incluyen la limpieza mecánica y el uso de inhibidores de corrosión, los cuales aumentan los costos en las refinerías. El principal tipo de corrosión que se presenta en los sistemas de líneas de transferencia de salida de la torre de destilación al vacío y hornos atmosféricos [2-4], es la localizada o “Pitting” [2-5]. El fenómeno de sulfidación es uno de los tipos de corrosión más peligrosos, debido a los compuestos de azufre como mercaptanos, polisulfuros, tiofenos y azufre elemental; los cuales se descomponen térmicamente a altas temperaturas en sulfuro de hidrógeno (H_2S) en operaciones de refinería los cuales, bajo la influencia de factores como la temperatura, el tiempo de exposición y la velocidad de agitación aumentan la velocidad de corrosión de los materiales [6]. Se ha determinado que la corrosión de aceros austeníticos por sulfidación, forman capas de sulfuro de hierro (FeS) en la superficie del material, las cuales pueden presentar propiedades protectoras evitando el ataque de otras especies corrosivas y la formación de dichas películas, es un factor importante que rigen la velocidad de corrosión de los materiales [7-10]. En este trabajo de investigación, se evalúa la influencia de la temperatura y el tiempo de exposición en la formación de los productos de corrosión sobre la superficie del acero AISI 1020, expuesto al procesamiento de un crudo pesado con alto contenido de azufre, en un sistema que simula las condiciones de una línea de transferencia en el procesamiento de un crudo pesado. Se calculó la velocidad de corrosión del material y se caracterizaron los productos de corrosión formados, utilizando Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) combinada con Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) y Difracción de Rayos X (DRX). De igual forma, se diseñó una celda electroquímica para el análisis superficial de los productos de corrosión formados en materiales metálicos expuestos a crudos con alto contenido de azufre a altas temperaturas mediante la aplicación de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL

Evaluar de la velocidad de corrosión por sulfidación del acero AISI 1020 expuesto a condiciones de una línea de transferencia en la refinación de crudos.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Evaluar el efecto de la temperatura y el tiempo de exposición en la velocidad de corrosión por sulfidación del acero AISI-1020 aplicando gravimetría.

Obtener, evaluar y caracterizar las propiedades electroquímicas de los productos de corrosión por sulfidación en el acero AISI 1020 por medio de una técnica electroquímica como metodología alternativa a las tradicionales.

Construir una celda electroquímica adecuada para el análisis superficial de los productos de corrosión formados en materiales metálicos expuestos a crudos con alto contenido de azufre a altas temperaturas mediante la aplicación de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

Determinar si la sulfidación producida por los contaminantes del crudo a ciertas condiciones sirve como recubrimiento de protección para tuberías de acero de una línea de transferencia de crudos pesados

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La disminución de las reservas mundiales de crudo ha llevado a la industria del petróleo a iniciar la explotación, transporte y refinación de crudos pesados o también llamados crudos de oportunidad. Estos crudos en Colombia se encuentran en las cuencas del Valle Medio del Magdalena, Cordillera Oriental y Llanos Orientales; entre estas se encuentran los campos Teca, Nare, Jazmín y el campo Castilla, mayor productor de crudo pesado en Colombia. Estos crudos representan un problema en el proceso de refinación debido a sus altos niveles de acidez, azufre, viscosidad y demás impurezas que los constituyen, ya que todos estos factores causan problemas de corrosión en las líneas de transferencia entre los hornos de calentamiento y las unidades de destilación atmosférica. A causa de esta corrosión, se presentan costos elevados en la refinación de crudos pesados y mezclas asociadas, siendo estos algunos de los principales motivos que hacen que los crudos pesados tengan un bajo costo en el mercado con respecto a un crudo modelo [1-2]. El fenómeno de corrosión por especies contaminantes y corrosivas presentes en los crudos pesados fue detectado por primera vez en el año de 1920, y a pesar de los avances obtenidos durante casi un siglo, aún no se tiene claridad sobre los mecanismos y los factores que lo controlan [3-5]. De los anteriores estudios se determinó que las variables más influyentes sobre la velocidad de corrosión de los aceros inherentes a las diferentes líneas de transferencia en los procesos de refinación de crudos pesados son: 1) el TAN (Número total de ácido), 2) la temperatura, 3) la concentración de azufre en el crudo pesado, 4) la velocidad de flujo, 5) el tiempo de exposición, 6) el estado fisicoquímico del crudo y 7) la concentración de otros agentes corrosivos en el crudo [6-8]. Por consiguiente, el posible tipo de corrosión que se presenta en los sistemas de líneas de transferencia de salida de los hornos atmosféricos y la torre de destilación al vacío [10-12], es la localizada o por picado [10-14]. Actualmente las estrategias ampliamente utilizadas para mitigar las amenazas de corrosión interna incluyen la limpieza mecánica, neutralización, técnicas de remoción, uso de inhibidores de corrosión y la mezcla de crudos pesados con otros de menor

viscosidad, una estrategia ampliamente utilizada para mejorar las propiedades de la carga antes de ingresar a las refineras, obteniendo un crudo con mejores características para procesos de refinación. A pesar de que este procedimiento es sencillo y conveniente, estas mezclas de crudos son todavía portadoras de sustancias contaminantes, como el azufre, que continua afectando en menor escala la integridad de los equipos. Para encontrar posibles soluciones que disminuyan el deterioro de las líneas de transferencia inherentes a los equipos en el proceso de refinación por la acción corrosiva del azufre es necesaria una mejor comprensión de los diferentes fenómenos de corrosión por sulfidación de materiales expuestos al procesamiento de crudos pesados. La corrosión por sulfidación es uno de los fenómenos más comunes a altas temperaturas ($>232^{\circ}\text{C}$), proceso generado por la descomposición térmica del azufre en sulfuro de hidrógeno (H_2S), el cual dirige a la degradación de los materiales, pero que a su vez, a ciertas condiciones de operación puede poseer un posible efecto inhibitor sobre la velocidad de corrosión al mitigar el deterioro del material, porque contribuye en la formación de capas de compuestos de sulfuro de hierro en la superficie del acero, las cuales actúan como una barrera física a la corrosión de otras especies corrosivas [9]. De igual forma, cambios mínimos en las condiciones de operación pueden conducir a diversos resultados en la morfología de las capas de sulfuro de hierro (FeS) formadas, lo que conlleva a un aumento en el deterioro del acero [7].

En la actualidad una de las mayores preocupaciones de la industria petrolera es entender los fenómenos de corrosión por especies contaminantes, como el azufre, presente en alta concentración en los crudos pesados, por tal motivo en la siguiente investigación se determinó la influencia de 1) la temperatura y 2) el tiempo de exposición en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020. Los productos de corrosión se caracterizaron aplicando Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) combinada con Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS), Difracción de Rayos X (DRX) y Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE), ésta última técnica ha tenido poca aplicación como herramienta para la determinación de las propiedades electroquímicas de los productos de corrosión. A partir de lo anterior, se

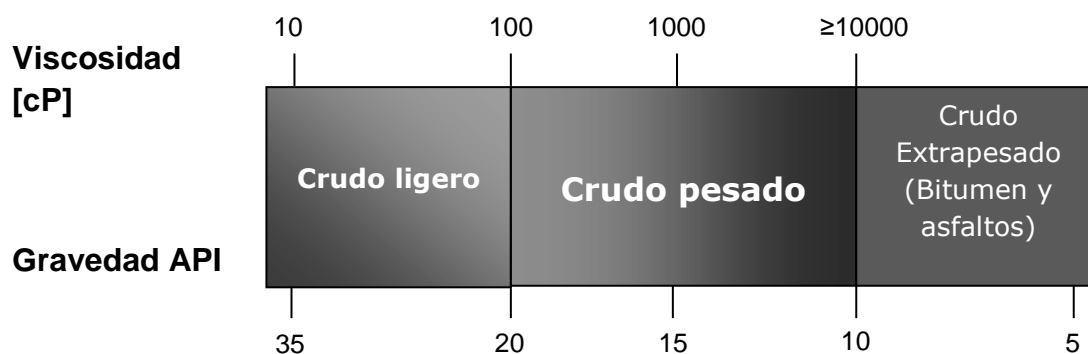
determinará la influencia de la concentración de azufre del crudo pesado en la posible formación de capas de compuestos de FeS en la superficie del acero, las cuales puedan tener características protectoras ante la corrosión del material por otras especies contaminantes. El entendimiento del fenómeno de corrosión por sulfidación en materiales de bajo carbono durante el procesamiento de crudos pesados puede incrementar el margen de refinación, por la disminución del número de paradas no programadas de plantas, daños ambientales y accidentes con posibles pérdidas humanas.

3. MARCO TEÓRICO

3.1. CARACTERÍSTICAS DE LOS CRUDOS PESADOS

Una de las propiedades físicas de los crudos pesados es su alta viscosidad, representada también por la densidad relativa o gravedad específica expresada en grados API (American Petroleum Institute) [15-16]. Otra característica es que tienen un contenido alto de azufre, ácidos nafténicos y sales. Con base en la gravedad API, el petróleo crudo se clasifica en tres grandes grupos, tal como se muestra en la figura 1 [16].

Figura 1. Intervalos de viscosidad y gravedad API para diferentes crudos.



Fuente: Evaluación de resinas comerciales de intercambio iónico para la remoción de ácidos nafténicos.

3.2. PROCESO DE DESTILACIÓN DEL CRUDO

El proceso de destilación de los crudos consiste en extraer los hidrocarburos presentes en éstos. Su principio físico consiste en separar los diferentes componentes con base en las diferencias entre sus puntos de ebullición. El alimento ingresa en la zona “flash” o zona de carga, donde los hidrocarburos vaporizados ascienden por la columna a través de los platos de fraccionamiento, generándose la transferencia de masa y calor requerida para fraccionar los diferentes combustibles. Los productos obtenidos por la parte superior o cima son vapor de agua y nafta, las cuales se condensan para luego

ser separadas y enviadas a otros procesos. El producto de fondo es el más pesado y se necesita elevar la temperatura por encima del umbral de craqueo o descomposición térmica de los hidrocarburos. Finalmente la corriente de subproductos de los fondos es enviada a la unidad de Vacío [17]. En la Figura 2 se muestra un diagrama de una unidad de procesamiento de crudos.

Figura 2. Unidad de procesamiento de crudos.



FUENTE: Procesamiento de crudos de elevada acidez nafténica en Refinería Luján de Cuyo.

3.3. CORROSIÓN EN LA REFINACIÓN DE CRUDOS PESADOS

Generalmente, las impurezas que ocasionan problemas de corrosión en el transporte y refinación de crudos se presentan en mayor concentración en los crudos pesados. En el caso específico de la refinación, altos contenidos de azufre y ácidos orgánicos conocidos como ácidos nafténicos causan problemas de corrosión en los materiales [18-21]. Además del azufre y de los ácidos nafténicos, altas concentración de sales inorgánicas como CaCl_2 , NaCl y MgCl_2 hidrolizan para formar ácido clorhídrico que se condensa en los sistemas de cima, causando serios problemas de corrosión [19-25].

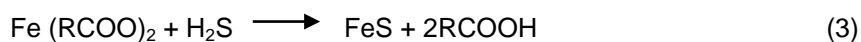
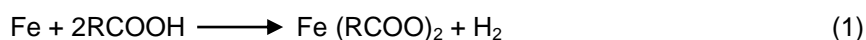
3.3.1. Corrosión por Ácidos Nafténicos. Ácidos nafténicos es el nombre utilizado para todos los ácidos orgánicos con grupo carbonilo presentes en los crudos, representados por la fórmula general, RCOOH , donde R corresponde a un grupo alquilo, cicloalquilo o arilo. La corrosión nafténica ocurre en un rango de temperatura entre 200-400°C [14], y es más severa a temperaturas de condensación, ocurriendo solo en fase líquida, pero se ha observado corrosión a bajas temperaturas como 180°C

[14], esto ocurre posiblemente por la acumulación de los ácidos orgánicos en la corriente de crudo reducido (fondo destilación atmosférica). En los diferentes equipos donde las temperaturas de operación son más altas (400-480°C), este tipo de corrosión no es preocupante ya que los ácidos nafténicos se descomponen a dadas temperaturas. Sin embargo, la formación de ácidos orgánicos livianos puede aumentar la corrosión en los circuitos de condensación de hidrocarburos livianos [6]. El daño en la superficie del material causado por ácidos nafténicos varía con el aumento de la velocidad de flujo [25-28].

3.3.2. Corrosión por Azufre. El azufre es uno de los elementos más importante que causa problemas en la refinación debido a la corrosión por sulfidación, éste se encuentra en el crudo pesado a diversas concentraciones y su descomposición térmica forma una variedad de compuestos químicos como el sulfuro de hidrógeno (H_2S), polisulfuros, mercaptanos alifáticos, sulfuros, disulfuros y tiofenos [29]. Existen dos mecanismos generales que se consideran en la corrosión por sulfidación, el primero es la reacción directa de las especies de azufre activo, como mercaptanos, con superficies metálicas para formar H_2S . El segundo ocurre a través del H_2S que se produce por la descomposición térmica de compuestos de azufre activos [30-31]. Además, predominan dos tipos de cinéticas de reacción: lineal y parabólica, las cuales han sido observadas durante la corrosión por sulfidación en metales bajo condiciones isotérmicas, que conducen a la formación de capas de compuestos de FeS [32]. Éstas son protectoras cuando el volumen del sulfuro producido es mayor que el volumen del metal consumido, por lo que el crecimiento de la capa ocurre por una difusión de aniones. Sin embargo, las capas formadas por mecanismos alternativos, también pueden ser protectoras [33]. La capacidad de los compuestos de azufre para formar H_2S determina la gravedad de la corrosión, no el contenido total de azufre en el crudo [34]. La capacidad de protección de las capas de compuestos FeS para proporcionar una protección a la superficie de acero se determina por las condiciones de operación tales como temperatura, velocidad de flujo, y tiempo de exposición [34]. Cuando el producto de reducción es H_2S , la formación de la capa de FeS podría evitar que otros

agentes corrosivos puedan atacar la superficie del material [35]. El H₂S y mercaptanos (R-SH) son muy reactivos produciendo una capa de FeS en la superficie como producto de corrosión, por el contrario, compuestos orgánicos de azufre, tales como la familia de tiofenos tienen poca reactividad hacia el hierro [36].

3.3.3. Mecanismos de Corrosión por Azufre. La concentración de azufre en el crudo pesado es un factor importante en la corrosión por sulfidación. Las reacciones que intervienen en este proceso se muestran a continuación [29]:



La primera reacción muestra el ataque directo de los ácidos nafténicos sobre el hierro, mientras la segunda enseña la corrosión por sulfidación. Una diferencia relevante de estos ataques corrosivos es que los naftenatos de hierro producidos en la corrosión nafténica son altamente solubles en el crudo, mientras que los compuestos de FeS tienden a formar una capa en la superficie en el metal. La última reacción representa el caso en que el sulfuro de hidrógeno reacciona con el naftenato de hierro para producir sulfuro de hierro, el cual precipita en el crudo [9,29].

3.4. TÉCNICAS UTILIZADAS PARA EVALUAR LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN.

3.4.1. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica. La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica es una prueba no destructiva ya que su aplicación no altera de ninguna manera las propiedades del material y permite el estudio de las reacciones químicas que ocurren en una celda, a través de la estimulación con señales eléctricas sinusoidales, de amplitud constante y frecuencias variables. Entre sus aplicaciones se encuentra el estudio de procesos de corrosión, y se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal en corrosión) determinando la respuesta correspondiente [37-39]. En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y

se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema [39]. La impedancia es obtenida a través de la medición de la señal de estímulo y de la respuesta del sistema. En la espectroscopia de impedancia electroquímica es importante tener en cuenta el nivel de energía de la señal a aplicar, de modo que el sistema a evaluar se mantenga en una región lineal. Es por ello que a menudo se utilizan tensiones y corrientes de estímulo del orden de decenas de milivolts y decenas de microamperios [39]. Esta técnica tiene la ventaja de ser utilizada con buen resultado en medios de baja conductividad eléctrica. Las interfases no son circuitos resistivos sencillos, sino que involucran además de películas y capas con diferentes propiedades dieléctricas, difusión de especies desde o hacia la superficie, transferencia de carga, etc. En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante resistencias (R), capacitancias (C), Inductancias (L), etc., combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos [40].

También se ha visto como en los últimos años la técnica de EIS ha sido empleada como uno de los métodos que más información proporciona sobre las propiedades de la interfase biomaterial/electrolito. Por medio del estudio de la respuesta del sistema ante una señal de excitación de poca amplitud en un amplio espectro de frecuencias, puede obtenerse información de las cinéticas de la transferencia de carga a través de la interfase electrodo/electrolito y de la estructura y propiedades de la interfase.

3.4.2. Método Gravimétrico. Esta técnica se basa en la exposición por un tiempo determinado de un cupón del mismo material de la estructura supervisada, en el mismo ambiente corrosivo al que la estructura está expuesta. La medición obtenida de los cupones al analizarse es la pérdida de masa que ocurre en la muestra durante el período de tiempo al que ha sido expuesto, expresada como tasa de corrosión. Esta técnica es extremadamente versátil, debido a que los cupones pueden ser fabricados en cualquier aleación comercial disponible. Las unidades de la velocidad de corrosión son expresadas en, mpy (milipulgadas por año) o en mm/y (milímetros por año) que expresan la cantidad de corrosión que penetra al material, basado en la norma ASTM G31 [41]. Las principales ventajas de la gravimetría están en que se puede aplicar a cualquier tipo de material expuesto en cualquier ambiente y a su vez que la velocidad de corrosión se puede determinar de manera fácil. Su principal desventaja es la presencia de un incremento o disminución en la velocidad de corrosión mientras se realiza la prueba, ésta variación no puede ser detectada por la prueba gravimétrica [41, 42, 43].

4. ESTADO DEL ARTE

La corrosión a alta temperatura debido a los compuestos de azufre se observan generalmente en unidades de proceso a temperaturas superiores a 200°C. Al mismo tiempo, la interacción de los compuestos de azufre y ácidos nafténicos, ha sido observada en el laboratorio y en el campo con una evidencia de que las superficies de metal se cubrieron con una película de algún tipo. Esta película macroscópica se compone principalmente de sulfuros, y pueda que proteja los metales del ataque por ácidos nafténicos y componentes azufrados en cierta medida [1, 2].

Perini N., Prado A., Castro E., Freitas M., en el 2012, utilizaron la mediciones electroquímicas como la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), en emulsiones de aceite y agua a diferentes etapas del producto en la refinación de hidrocarburos, demostrando que la EIS representada por medio de los diagramas de Nyquist, es adecuada para obtener los parámetros electroquímicos del sistema tales como: resistencia y capacitancia de la doble capa electroquímica, para así facilitar el estudio de los fenómenos de corrosión presentes en el material en estado estacionario in situ [18].

Freitas S., Malacarne M., Romão W., Dalmaschio G., Castro E., en el 2012, analizaron en su trabajo la correlación entre la composición de los cortes de destilación utilizando aceites deshidratados. En el sistema los ácidos nafténicos aumentaban con la temperatura de corte de destilación. La velocidad de corrosión del acero AISI 1020 la determinaron mediante espectroscopia de impedancia electroquímica; los circuitos equivalentes que propusieron son para los aceites deshidratados. Concluyeron que la espectroscopia de impedancia electroquímica puede proporcionar información importante sobre las propiedades electroquímicas, tales como conductividad eléctrica, constante dieléctrica, resistencia y capacitancia del sistema [19].

Li Wen-fei, ZhouYAN-jun, Xue YAn. A mediados del 2012, realizaron estudios sobre corrosión en aceros expuesto a entornos con alto contenido de H_2S y CO_2 , simulando mediante una autoclave condiciones de alta presión y temperatura con el fin de observar los cambios generados en las muestras y calcular su respectiva velocidad de corrosión. Demostraron que las velocidades de corrosión del material son altas e incluso severas comparadas con el estándar de las tasas de corrosión promedio; esto igualmente quiere decir que a presiones parciales de H_2S entre 3 y 9MPa se favorece la formación de un capa de sulfuro de hierro en la superficie del acero, la cual pueda tener características protectoras ante el ataque del medio, pero a mayores presiones esta capa es removida y se acelera el proceso de corrosión en el material expuesto [20].

Cueli-Corugedo A, Adames-Montero Y., Rivera-Beltrán Y., Davis-Harriett D. en 2013, estudiaron la agresividad del agua acompañante del petróleo, contaminada con H_2S , sobre el acero (API 5L X-52) que se utiliza en la construcción de los oleoductos, teniendo en cuenta las variaciones de temperatura que ocurren durante el procesamiento del petróleo, usando las técnicas electroquímicas como: Resistencia de polarización (LPR) y Ruido electroquímico. En la investigación determinaron mediante la aplicación de mediciones electroquímicas in situ, el comportamiento de la velocidad de corrosión del acero en el agua acompañante del petróleo contaminada con sulfuro de hidrógeno [21].

Hassa F., Abrantes A., Diógenes A., A. Pontea H., en 2013, este estudio tiene como objetivo evaluar la influencia de la temperatura a 25, 65 y 120°C y TAN de 0.5, 1.5 y 2.5 mg KOH/g, en la corrosión por ácidos nafténicos de un acero inoxidable austenítico 316 aplicando mediciones electroquímica. La celda electroquímica consistió de dos electrodos idénticos de acero inoxidable 316, con una superficie de 8,95 cm² para cada electrodo, los cuales se utilizaron para evaluar el proceso corrosivo. El ruido electroquímico fue aplicado en las primeras 5h de contacto entre los electrodos y el electrolito, con una frecuencia de adquisición de 10 Hz. Como resultado de este trabajo, se observó que cuando la temperatura y el TAN aumentan, la corrosión general

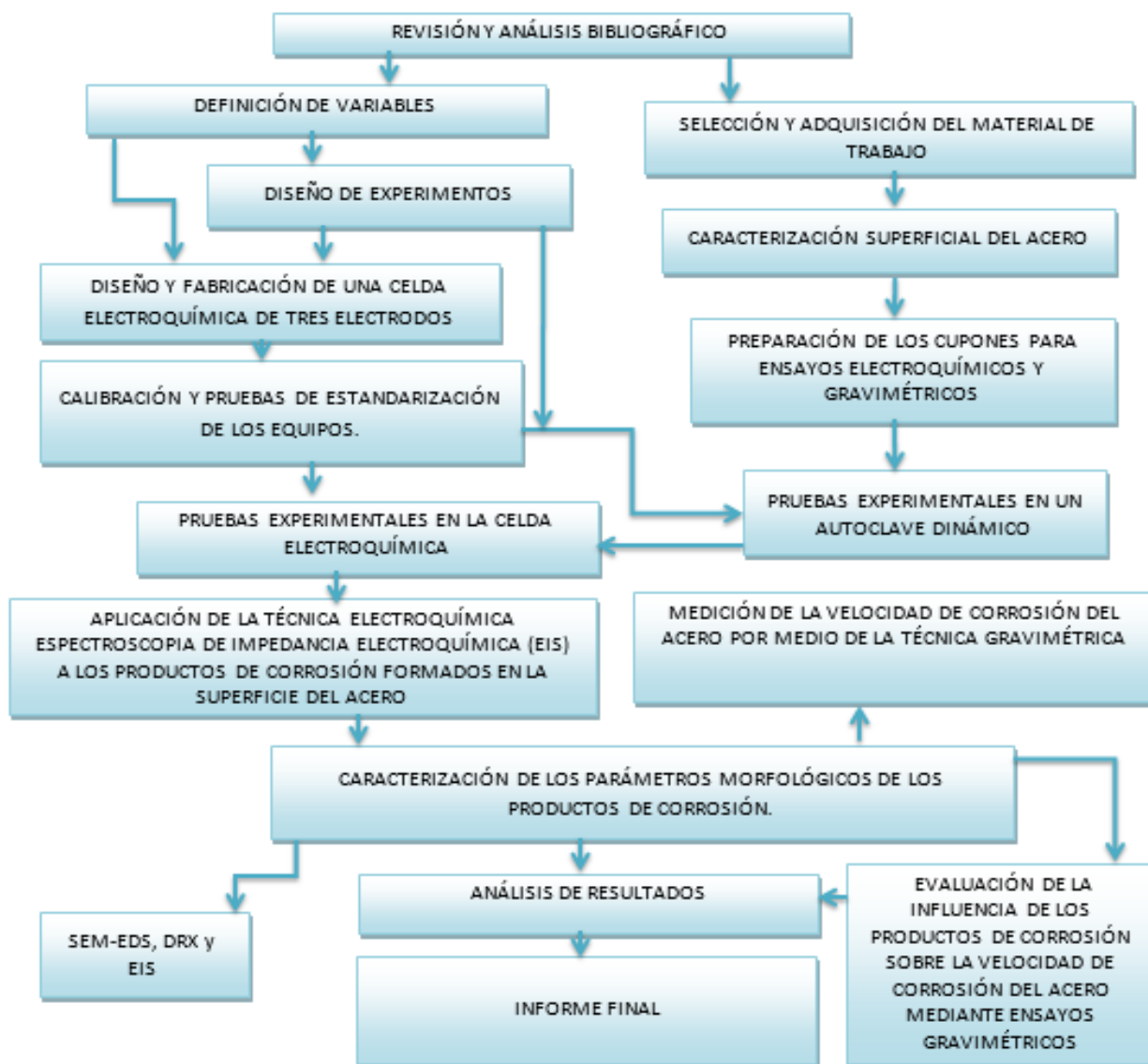
y la incidencia de la corrosión localizada se incrementa. Además, la técnica de ruido electroquímico demostró sensibilidad para identificar las variaciones de los procesos corrosivos, incluso en las condiciones que se consideran de muy baja intensidad [22].

Nasirpouri F., Mostafaei A., Fathyunes L., Jafari R., en 2014, este trabajo, tuvo como objetivo investigar el nivel de daño que se ha producido en el acero AISI 1045 después de un corto período de servicio en una unidad de desalinización en una refinería de petróleo. Observaciones metalográficas indicaron una reducción significativa de espesor y daños por corrosión localizada. Las técnicas de microscopía como: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) combinada con Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) y Difracción de rayos X, muestran un espectro de difracción en que los productos de corrosión consisten principalmente de oxígeno como elemento principal y un poco de azufre. Se llevaron a cabo estudios de corrosión por mediciones electroquímicas los cuales revelaron que los productos de corrosión formados en la superficie del material son porosos y no pueden proporcionar una capa protectora sobre la superficie del acero, por lo tanto no lo protege de la corrosión [23].

Con este análisis del estado del arte, se concluyó que actualmente en el campo del procesamiento de crudos con alto contenido de azufre, (mayor a 10000 ppmw), se han realizado pocas investigaciones respecto al estudio de mecanismos de formación de los productos de corrosión como películas de sulfuro de hierro en la superficie de aceros con bajo carbono. También que mediciones electroquímicas como la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) ha tenido poca aplicación en la caracterización de las propiedades electroquímicas de la interfase metal/electrolito. Además, la información obtenida respecto a la caracterización de los productos de corrosión aplicando diferentes técnicas de microscopía, está relacionada solamente con la determinación del tipo sulfuro de hierro pero no evalúan aplicando gravimetría el grado de protección de ésta respecto a la corrosión.

5. METODOLOGÍA

Figura 3. Diagrama de flujo que describe la metodología de trabajo.



La metodología empleada en esta investigación estará direccionada hacia determinar la velocidad de corrosión del acero AISI 1020, y a evaluar y caracterizar los productos de corrosión formados en presencia del crudo de oportunidad como se detalla en la figura 3.

5.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Actividad 1: Se recopiló información bibliográfica (normas ASTM, libros, artículos, tesis entre otros), con el fin de identificar los fenómenos que ocurren y las variables que más influyen en el procesamiento de los crudos de oportunidad.

Actividad 2: Se realizó un completo análisis de la información bibliográfica consultada para identificar las condiciones, variables de operación, equipos, pruebas analíticas, ensayos de laboratorio, etc., que permitan establecer los parámetros necesarios para un adecuado desarrollo experimental.

5.2. SELECCIÓN Y ADQUISICIÓN DEL MATERIAL DE TRABAJO.

De acuerdo con la información obtenida en la etapa de recopilación de información técnica y la definición de variables, se procedió a seleccionar y adquirir los materiales de trabajo. La aleación que se utilizó para la fabricación de los cupones gravimétricos y las probetas para los ensayos electroquímicos, un acero al carbono.

5.3. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DEL ACERO.

Actividad 3: El maquinado de los cupones se realizó a partir de tubos de acero nuevos suministrados por el ICP para el desarrollo de la experimentación, se caracterizó el material de acuerdo a las especificaciones de la norma ASTM 415 y ASTM E407-07, se determinó su composición química mediante la técnica de espectrometría de emisión óptica.

5.4. DEFINICIÓN DE VARIABLES

Actividad 4: Se determinó a partir de ensayos preliminares las variables críticas para la formación de los productos de corrosión en la superficie del acero causado por la concentración de azufre en el crudo de oportunidad. Las variables a considerar para

los ensayos experimentales a realizar en una autoclave dinámico son: la temperatura y tiempo de exposición, como se muestra en la tabla 1. Para evaluar la influencia de cada variable independiente a medida que va ocurriendo el proceso de degradación sobre la variable dependiente (velocidad de corrosión), se empleará un software estadístico para el diseño de experimentos preliminares, el método empleado será un diseño factorial de tres niveles, $3^n=N$, donde n es el número de variables y N la cantidad de ensayos a realizar. Según el diseño factorial de tres niveles, la ecuación 3^2 determinará el número de experimentos necesarios que serán 9 respectivamente, además de 3 repeticiones y 1 al centro, lo cual permitirá la estimación del error experimental.

Tabla 1. Variables de operación.

SELECCIÓN DE VARIABLES		
PARÁMETRO	UNIDAD	CONDICIÓN
Presión	psi	constante
Material	AISI 1020	constante
Volumen del crudo	mL	constante
Temperatura	°C	Variable
Tiempo de exposición	horas	Variable
Azufre en el crudo	%p/p	constante

Fuente. Ardila Yesid; Barrera Geovanny. Evaluación de la velocidad de corrosión por sulfidación del acero AISI 317L.

5.5. DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Actividad 5: Teniendo establecidas todas las condiciones de trabajo a partir de la revisión bibliográfica y ensayos preliminares, se realizaron los ensayos experimentales, como se relacionan en la tabla 2, para determinar la influencia de la concentración del azufre del crudo de oportunidad en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020.

Tabla 2. Matriz de experimentos.

Material	% p/p Azufre	Temperatura [°C]	Tiempo [h]
Acero AISI 1020	2,55	250	36
			48
			60
		300	36
			48
			60
		350	36
			48
			60

Obtenidas las condiciones de temperatura, tiempo de exposición, se procedió a evaluar su comportamiento respecto a la corrosión del medio, y se calculó la velocidad de corrosión del acero por medio de ensayos gravimétricos.

5.6. MAQUINADO Y PREPARACIÓN DE CUPONES DEL ACERO CARACTERIZADO

Actividad 6: se utilizaron 20 muestras rectangulares del acero caracterizado los cuales tienen un área de exposición de 5cm^2 . Las caras de los cupones gravimétricos se les aplicó el uso de lija de carburo de silicio, tratamiento que se iniciará con papel de lija N°120 hasta llegar a paño de $0,05\mu\text{m}$, para homogenizar su superficie. Además, se les realizó limpieza con acetona en baño ultrasónico por 10 minutos y se pesaron en una balanza analítica $\pm 0,001$, tal como se muestra en la figura 4. Todo se realizó de acuerdo a las especificaciones de la norma ASTM G31- 72.

Figura 4. Modelo cupón gravimétrico utilizado



5.7. CALIBRACIÓN Y PRUEBAS DE ESTANDARIZACIÓN DE LOS EQUIPOS

Actividad 7: Se determinó las condiciones óptimas de trabajo de los equipos que se emplearon para realizar las pruebas gravimétricas y electroquímicas. Además, se procedió a una calibración que asegure el buen funcionamiento de los mismos.

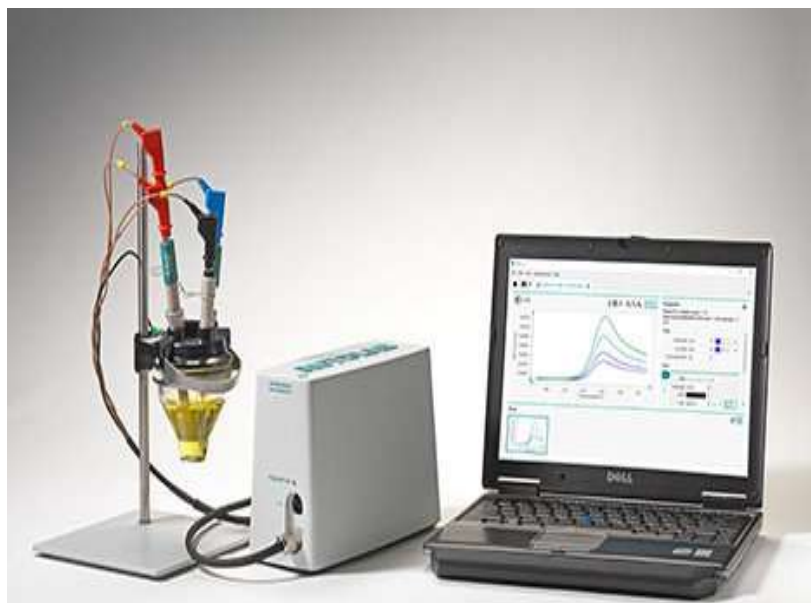
5.8. DISEÑO DE LA CELDA PARA LOS ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

Actividad 8: Para esta etapa se realizó el diseño y construcción de una celda en vidrio para los ensayos electroquímicos bajo la norma ASTM G109, ésta tiene tres electrodos para llevar a cabo las mediciones electroquímicas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, la celda electroquímica cuenta con un electrodo de trabajo que consistió en un acero AISI 1020; un electrodo de referencia de Ag/AgCl dentro de un capilar de Luggin, colocado en un compartimiento separado y como contraelectrodo una barra de grafito como se observa en la figura 5A. La celda tiene un potenciostato GAMRY 3000, que a su vez se encuentra conectado a una computadora con un software basado en la normas ASTM G3-89, C-876-91, y G5-44.

Figura 5A



Figura 5B



5.9. PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

Actividad 9: A partir de los ensayos realizados, se determinó qué variables tendrían mayor influencia en la formación de los productos de corrosión en la superficie del material, se procedió a realizar los ensayos electroquímicos aplicando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica para determinar las propiedades eléctricas de los productos de corrosión formados.

5.10. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN FORMADOS EN LA SUPERFICIE DEL ACERO

Actividad 10: Se Identificó la influencia de la temperatura y tiempo de exposición sobre las propiedades morfológicas y eléctricas de los productos de corrosión formados en la superficie del acero austenítico, utilizando Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) combinada con Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS), Difracción de Rayos X (DRX) y Espectroscopia de impedancia electroquímica.

5.11. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Actividad 11: Se estudió toda la información y resultados obtenidos en cada una de las etapas, para establecer un concepto de los alcances obtenidos y así determinar un mecanismo de formación de los productos de corrosión sobre el material expuesto en el sistema.

5.12. ELABORACIÓN DEL INFORME FINAL

Actividad 12: En esta etapa se escribió el informe final del proyecto, y se realizó la socialización de los resultados, así como artículos y demás requisitos necesarios para la obtención del título.

6. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos del proyecto de investigación conforme a la metodología expuesta en el capítulo anterior, aplicando las técnicas de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM-EDS), Difracción de rayos X (DRX) y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), se caracterizaron los productos de corrosión la formados en la superficie del material de estudio y se calculó la velocidad de corrosión del acero AISI 1020 en el sistema.

6.1. CARACTERIZACIÓN DEL CRUDO PESADO.

La caracterización del crudo pesado lo realizó el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP), en la tabla 3 se especifican los resultados del análisis.

Tabla 3. Caracterización del crudo pesado utilizado.

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

Fuente: Instituto Colombiano del Petróleo

6.2. CARACTERIZACIÓN DEL ACERO

La composición química del acero se realizó mediante un espectrómetro de emisión óptica, marca Barker. En la Tabla 4 se relaciona la composición del acero según la norma ASTM-E415, por medio del anterior análisis de determinó que el acero de trabajo es un AISI 1020.

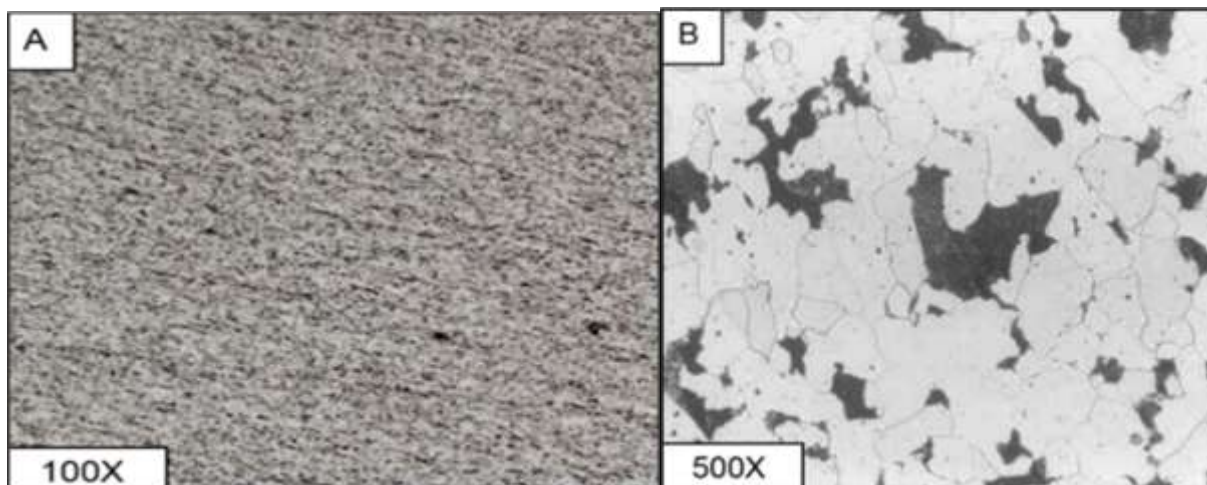
Tabla 4. Caracterización del acero AISI/SAE 1020.

ELEMENTO	COMPOSICIÓN ESTÁNDAR [%]	MUESTRA CARACTERIZADA[%]
Carbono	0 - 1.1	0.201
Cromo	0 - 2.25	0.032
Manganeso	0 - 2.0	0.665
Níquel	0 - 5.0	< 0.0050
Fósforo	0 - 0.085	0.014
Silicio	0 - 1.15	0.192
Azufre	0 - 0.055	< 0.150

Las microestructuras obtenidas para el acero AISI/SAE 1020 se detallan en las Figuras 6A1 y 6A2, las cuales fueron tomadas en un microscopio óptico. En la Figura 4A1 se puede observar uniformidad en la estructura del material con un objetivo de 100X. En la Figura 4A2, se detalla una microestructura equiaxial de dos fases: ferrita y perlita, en donde la ferrita proeutectoide aparece en mayor cantidad como matriz de manera clara y la fase perlita se presenta como unidades aisladas de tono oscuro. En la anterior figura se distinguen los límites de grano, empleando la norma ASTM E112 se estableció que el acero AISI/SAE 1020 tiene un tamaño de grano N°8. El acero analizado se ubica en la zona de los aceros hipoeutectoides del diagrama Fe-C. El FeS formado como producto de corrosión de los sistemas con H₂S tiende a ubicarse durante su formación preferencialmente en las regiones perlíticas y la corrosión o máximo deterioro se presenta en la zona ferrítica [26].

Figura 6. Micrografías del acero AISI/SAE 1020.

A1) Micrografía tomada a 100X. **A2)** Micrografía tomada a 500X.



Fuente: ERIKA TATAIANA BADILLO CAMPOS, JULIETH FERNANDA URIBE PARRA. Evaluación del deterioro a alta presión de un acero inoxidable AISI/SAE 1020 en un crudo pesado por medio de la técnica de gravimetría.

6.3. VELOCIDAD DE CORROSIÓN DEL ACERO AISI/SAE 1020

Se determinó la velocidad de corrosión del acero AISI 1020 mediante la técnica gravimétrica siguiendo los lineamientos de la norma NACE/ASTM G31. En el anexo A se muestran la ecuación y la constante utilizadas para su obtención. Los resultados obtenidos demuestran que el acero AISI 1020, al ser expuesto al procesamiento de un crudo con alto contenido de azufre e ir aumentando la temperatura y tiempo de exposición en su procesamiento, produce un aumento en el daño del material, como se ilustra en los resultados de la tabla 5. Los resultados gravimétricos detallan un aumento de la velocidad de corrosión del material, evidenciando un comportamiento creciente a medida que aumenta el tiempo de exposición y temperatura en el sistema, lo cual es atribuido al fenómeno de sulfidación, las altas velocidades de corrosión se atribuye a las propiedades mecánicas que tiene el material. Según el anexo B la corrosión en el material de estudio encontrada es entre moderada y alta.

Tabla 5. Velocidades de Corrosión Acero AISI 1020

VELOCIDAD DE CORROSIÓN [mpy].			
	TEMPERATURA [°C]		
TIEMPO [h]	200	250	300
36	2.2856	3.5701	6.1221
48	4.5488	5.7322	7.1710
60	6.7641	8.0855	9.1923

6.4. ENERGÍA DE ACTIVACIÓN.

La temperatura es la variable más influyente en la velocidad de corrosión del material expuesto, se realizan los cálculos de la energía de activación con el fin de determinar el mecanismo de control en el sistema, empleando la ecuación de Arrhenius. En el Anexo C se muestran los ajustes que se hacen a la ecuación de Arrhenius.

En la tabla 6, se relacionan los resultados de los valores de las energías de activación, teniendo en cuenta los anteriores valores obtenidos de energía de activación, el mecanismo a tiempos de 36, 48 y 60 horas en el procesamiento de un crudo con alto contenido de azufre está controlado por reacción química.

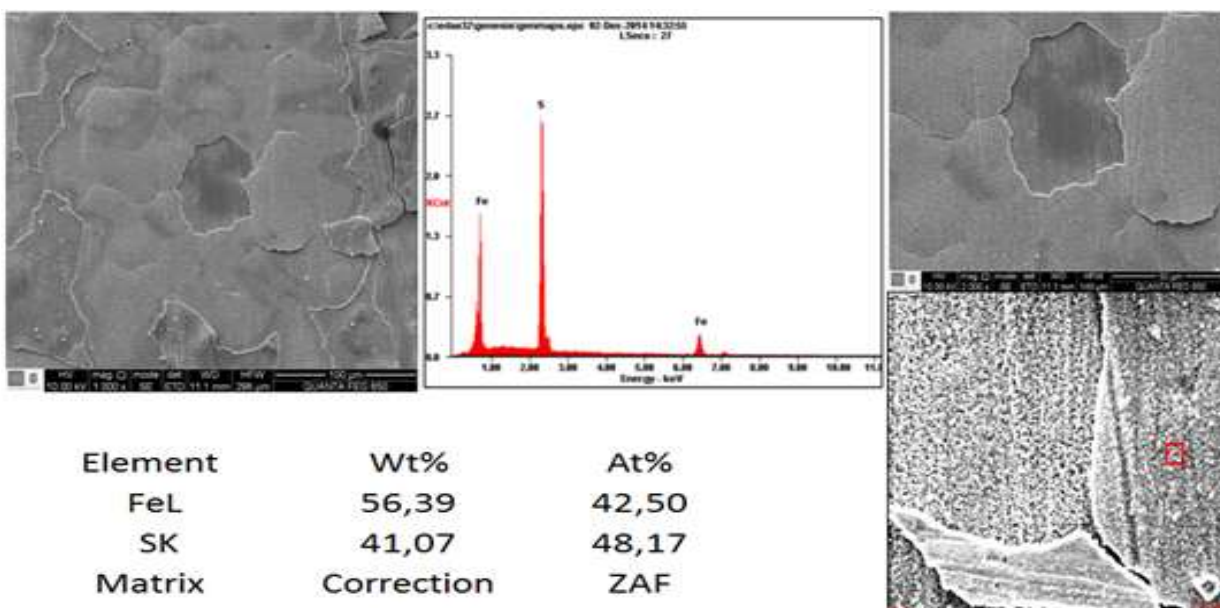
Tabla 6. Valores de Energía de activación.

Tiempo	Ea	Unidad
36	41.6003	[Kcal/mol K]
48	35.1623	
60	28.7719	

6.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO SEM-EDS.

El análisis de Microscopia Electrónica de Barrido se realizó a los cupones gravimétricos expuestos en el crudo pesado a una temperatura de 300°C y un tiempo de exposición de 60 horas, la elección de los cupones se realizó con base en los resultados obtenidos del análisis gravimétrico, donde se encontró que a mayores tiempos de exposición y de temperatura en el sistema, mayor velocidad de corrosión del acero AISI 1020, lo que traduce en la posible formación de un producto de corrosión de sulfuro de hierro en la superficie del material. Una reacción de los compuestos de azufre tales como sulfuros, bisulfuros, poli sulfuros y mercaptanos, que reaccionan con la superficie del metal pueden formar: sulfuros metálicos y sulfuros de hierro [20]. Los resultados de la técnica de microscopia electrónica de barrido SEM-EDS para tiempos de exposición de 60 horas a una temperatura de 300°C, determinaron que existe aumento en el porcentaje de azufre del 41.07% de azufre en la superficie del acero 1020, además, se evidencia la formación de una película no homogénea de FeS en la superficie del material a esas condiciones.

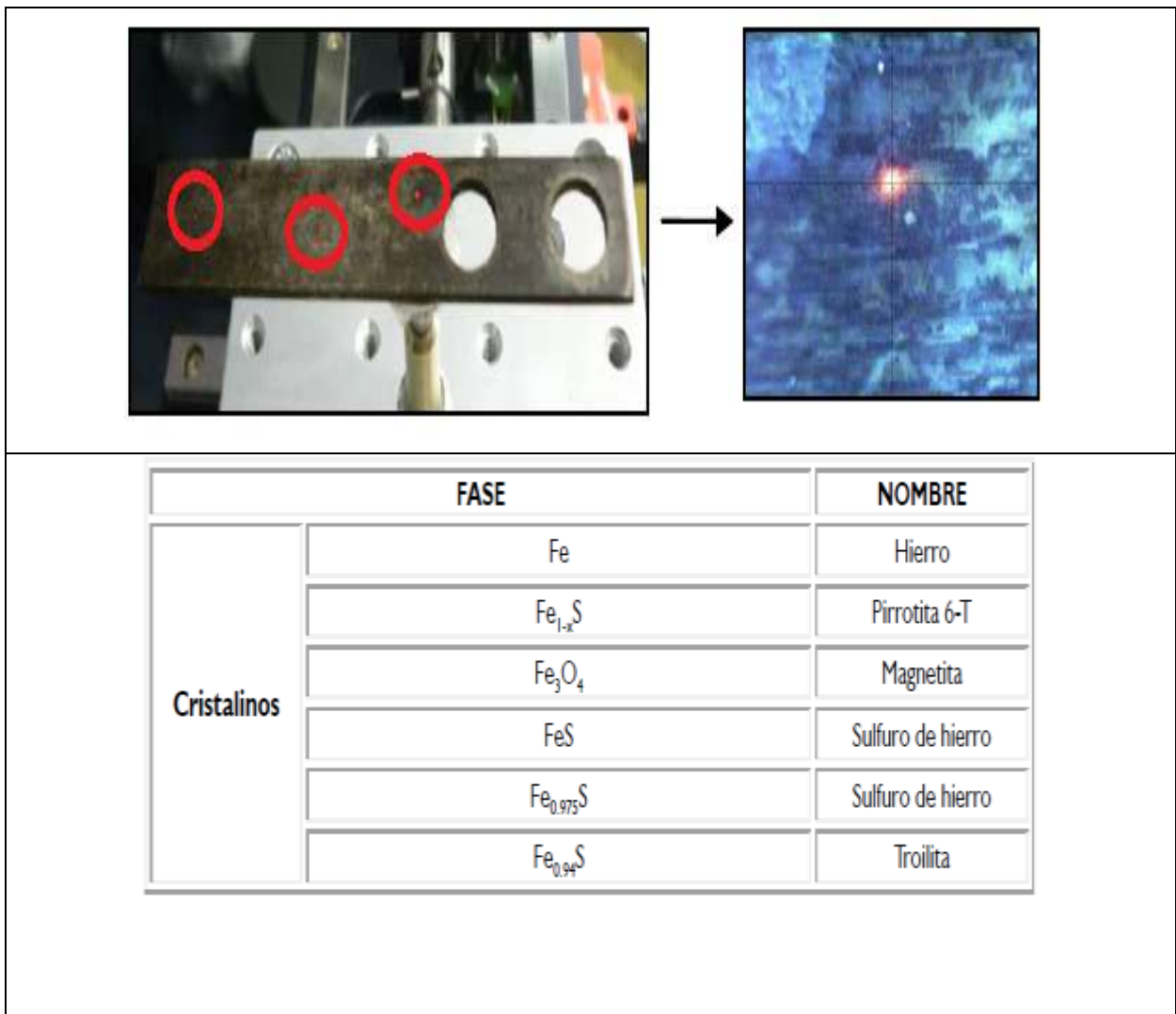
Figura 7. SEM-EDS ACERO 1020.

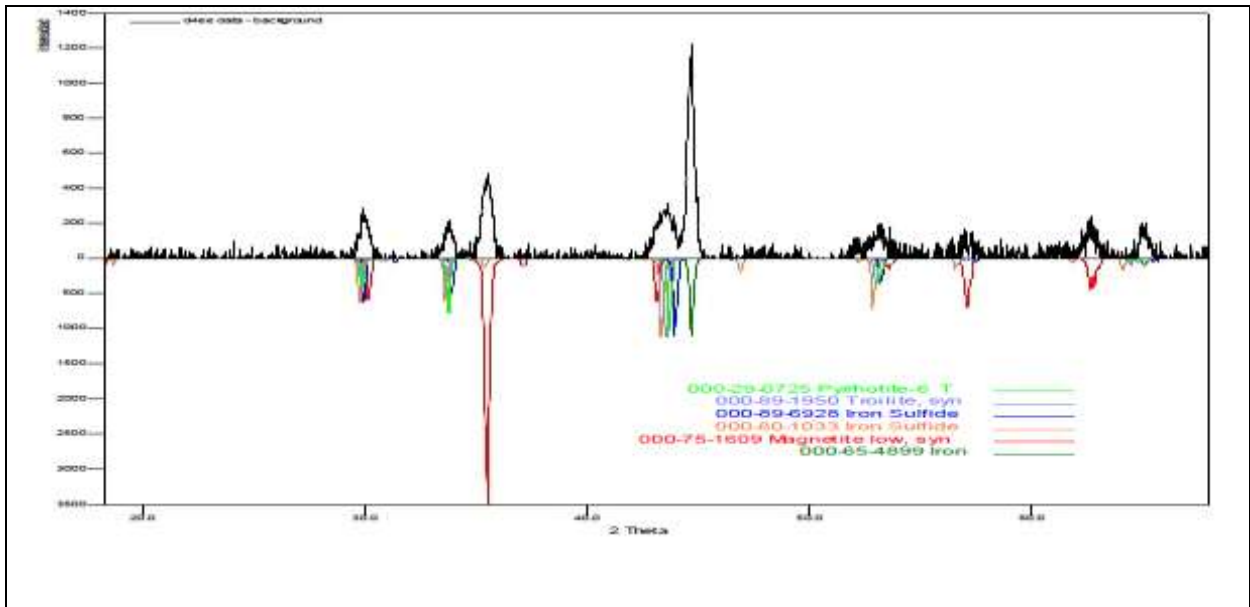


6.6. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Los resultados de Difracción de Rayos X, presentados en la Figura 8 evidencian la formación de una multicapa de sulfuros de hierro con presencia de pirrotita, troilita y sulfuro de hierro estequiométrico y no estequiométrico, esta última es una de las formas más estables del FeS, esta película formada beneficia al material al probablemente mitigar su velocidad de corrosión por el ataque de otros contaminantes en el sistema.

Figura 8. DRX ACERO 1020.



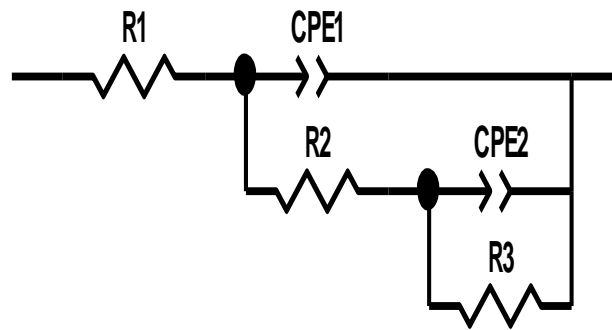


6.7. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE PRODUCTOS DE CORROSIÓN

Para la caracterización de las propiedades electroquímicas de los productos de corrosión formados, y de acuerdo al análisis efectuado por SEM-EDS y DRX, se utilizó la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica. De esta manera, se pretende mostrar la potencialidad de esta técnica, para caracterizar las diferentes condiciones superficiales de un material. Se realizaron simulaciones para la interfase metal/electrolito expuesta a una solución salina al 3%w/w y se efectuó el ajuste de los datos experimentales utilizando el software ZVIEW 3.1C. La interpretación y discusión de los datos experimentales obtenidos con esta técnica, se analizaron a través de circuitos equivalentes compuestos por elementos simples como resistencias, capacitancias y/o elementos complejos como los elementos de fase constante (CPE). Previo a la evaluación electroquímica en el sistema, se realizó pruebas de potencial de circuito abierto, para determinar la tendencia anódica o catódica del sistema y utilizar estos resultados en la estandarización del mismo, de esta manera se facilita el alcance de un estado de equilibrio electroquímico y así aplicar estos resultados como referencia

para utilizarlos en los ensayos de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica. El circuito equivalente, obtenido de los ensayos electroquímicos en la superficie del acero AISI 1020 que fue expuesto a un crudo con alto contenido de azufre y unas condiciones de temperatura de 300°C y tiempos de exposición de 36, 48 y 60 horas, evidencia la formación de una capa sobre el material, pues se necesitó adicionar un elemento de fase constante (CPE2) y su respectiva resistencia (R3). Los componentes del circuito equivalente CPE1 hace referencia a las propiedades electroquímicas, obtenidas para los productos de corrosión formados en la superficie metálica por efecto de la difusión de compuestos orgánicos en la superficie del acero AISI 1020, como se detalla en la figura 9.

Figura 9. Circuito equivalente



La tabla 6, especifica los datos simulados, en la cual se pueden observar las características electroquímicas de los productos formados y de la doble capa electroquímica. El análisis de los valores obtenidos en el elemento de fase constante CPE1-P, se demuestra que todos los valores están en un rango de 0.5-1, lo que indica que el comportamiento electroquímico de la capa de productos de corrosión puede ser pasiva, pues las reacciones químicas en las zonas activas del acero generan unos productos de corrosión que disminuyen la difusión de los compuestos orgánicos corrosivos presentes en el crudo, lo que se traduce en una capa protectora sobre la superficie del acero. La resistencia R2 presenta un valor

mayor que la resistencia R3 pero en un mismo rango, lo que indica que la capa de productos de corrosión formada en la superficie del metal, es homogénea.

Tabla 6. Valores de Resistencia y Capacitancia de los productos de corrosión

Temperatura 300(°C)	Rs=R1 (Ohm*cm ²)	CPE1 (F)		R2 (Ohm*cm ²)	CPE2 (F)		R3 (Ohm*cm ²)
		CPE1-T	CPE1-P		CPE2-T	CPE2-P	
36 horas	166,6	6,5554E-11	0,97715	4,6354E10	8,3578E-11	0,90905	7,218E08
48 horas	77,67	2,1247E-10	0,99395	2,4479E10	1,3205E-10	0,9968	2,4251E10
60 horas	50,73	2,1159E-10	0,99624	3,0175E10	1,8757E-10	0,98417	1,9894E10

7. CONCLUSIONES

- Se diseñó y construyó una celda electroquímica, adecuada para el análisis superficial de los productos de corrosión formados en materiales metálicos expuestos a crudos con alto contenido de azufre a altas temperaturas mediante la aplicación de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.
- La celda electroquímica construida se puede considerar como una alternativa para el estudio de las propiedades electroquímicas de los productos de corrosión formados sobre el acero AISI 1020 por medio de técnicas electroquímicas como: la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica. Los circuitos equivalentes desarrollados se ajustaron a los componentes de la interfase metal-electrolito, donde se demostró la existencia de un componente capacitivo y resistivo, debido a la formación de una capa pasiva en la superficie del acero ferrítico, en el sistema que simula el procesamiento de un crudo pesado.
- En el transcurso de las pruebas gravimétricas, se observó un aumento en la velocidad de corrosión del acero AISI/SAE 1020 expuesto a un crudo con alto contenido de azufre, a medida que se aumentó el tiempo de exposición, obteniendo una mayor velocidad de corrosión a unas condiciones de 300°C y 60h en el sistema.
- Mediante la aplicación de las técnicas de caracterización SEM-EDS y DRX a los productos de corrosión formados en la superficie del acero AISI/SAE 1020 a una temperatura de 300°C; se evidenció la formación de troilita, pirrotita y sulfuro de hierro estequiométrico y no estequiométrico como producto de corrosión, la cual fue cada vez menos homogénea a medida que aumentó el tiempo de exposición.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. D.R. QU, Y.G. ZHENG, H.M. JING, Z.M. YAO, W. KE. High temperature naphthenic acid corrosion and sulphidic corrosion of Q235 and 5Cr1/2Mo steels in synthetic refining media. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 62 Wencui Road, Shenyang 110016, P.R. China. Received 18 August 2004; accepted 22 August 2005, available online 13 October 2005. Available online: www.sciencedirect.com. pp. 1961-1962.
- [2]. GHEORGHE M. BOTA, DINGRONG QU AND SRDJAN NESIC. Naphthenic acid corrosion of mild steel in the presence of sulfide scales formed in crude oil fractions at high temperature. Institute for Corrosion and Multiphase Technology Ohio University Athens. Paper No 10353 (2010). Pp.2-4.
- [3]. RAMANARAYANAN, T.A and SMITH, S.N (1990). Corrosion of iron in gaseous environments and in gas-saturated aqueous environments. Corrosion science 1990.
- [4]. Ma, H. CHENG, X. Li, G, Z. Zhao (2000). The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions corrosion science 42 (1669-1683).
- [5]. JOANNA HUCIŃSKA. Influence of sulphur on high temperature degradation of steel structures in the refinery industry. Gdańsk University of Technology Department of Materials Science and Engineering Gdańsk, Poland. Advances in Materials Science Vol. 6, No. 1 (9), June 2006. Pp. 4-5.
- [6]. SERNA GIL José Aníbal, Oxidación, carburación y sulfidación de aleaciones ferríticas Fe-9Cr-1Mo modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550°C y 750°C. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías

Fisicoquímicas, Escuela de Ingenierías Químicas. Tesis de doctorado. Bucaramanga, Octubre de 2003.

[7]. YÉPEZ Omar, Influence of different sulfur compounds on corrosion due to naphthenic acid. Department of Chemistry, Memorial University of New foundland. Received 15 October 2003; revised 21 June 2004; accepted 12 August 2004. Available online 9 September 2004. pp. 98.

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

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

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

[11]. MYTHILI KOTEESWARAN, CO₂ and H₂S corrosion in oil pipelines, Faculty of Mathematics and Natural Science, University of Stavanger 2010.

[12]. TANG, J. SHAO, Y. GUO, T. MENG, G. (2010). The effect of H₂S concentration on the corrosion behavior of carbon steel at 90°C. Corrosion science 52 (2050-2058).

[13]. P. ALVISI Paulo, F.C Vanessa. LINS. An overview of naphthenic acid corrosion in a vacuum distillation plant. Engineering Failure Analysis. Received 17 November 2010, received in revised form 19 March 2011, accepted 28 March 2011, available online 1 April 2011. Journal homepage, p. 1010.

[14]. Heather D. Dettman, Nana Li, Dhanuka Wickramasinghe, Zhegrong Xu, Xi Ning Chen, Glen R. D. Elliott. The influence of Naphthenic acid and sulfur compound structure on global crude corrosivity under vacuum distillation conditions. NACE paper No. C2012-0001326, 2012, p. 1-7.

[15]. VELÁZQUEZ MONTIEL Enrique, Evaluación De La Corrosión En Altas Temperaturas De Aleaciones NiCrAl y NiSi En Ambiente De Carbonatos Fundidos, Página 18, Junio 2012.

[16]. PRADILLA PINEDA Jan Ender. Evaluación de la corrosión interna generada por el sistema $H_2S-CO_2-H_2O$ en gasoductos. Trabajo de investigación para optar el título de magister en Ingeniería de Materiales. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Bucaramanga. Enero 2012, p. 19.

[17]. B.S. HUANG, W.F. YIN, D.H. SANG, Z.Y. JIANG. Synergy effect of naphthenic acid corrosion and sulfur corrosion in crude oil distillation unit. Received 15 July 2012, Accepted 17 July 2012, Available online 25 July 2012. Journal homepage: www.elsevier.com/locate/apsusc. Applied Surface Science 259 (2012), p. 664– 670.

[18]. Perini N, Prado A, Castro E, Freitas M. Electrochemical impedance spectroscopy for in situ petroleum analysis and water-in-oil emulsion characterization. Received 29 November 2011, Accepted 29 June 2012, Available online 05 august 2012. Journal homepage: www.elsevier.com/locate/apsusc. Applied Surface Science 91 (2012) p. 224– 228.

[19]. Freitas S, Malacarne M, Romão W, Dalmaschio G, Castro E. Analysis of the heavy oil distillation cuts corrosion by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry, electrochemical impedance spectroscopy, and scanning electron microscopy. Received 27 December 2011, Accepted 02 May 2012, Available online 18 May 2012. Journal homepage: www.elsevier.com/locate/apsusc. Applied Surface Science 104 (2013), p. 656– 663.

[20]. LI Wen-fei, ZHOU Yan-jun YAN. Corrosion behavior of 11 OS tube steel in environments of high H₂S and CO₂ content. Journal of iron steel research, international. 2012, 19(12), p. 59-65.

[21]. Ing. Alexander Cueli-Corugedo, MSc. Yosmari Adames-Montero, Ing. Yischy Rivera-Beltrán, Ing. Juan Davis-Harriett. Corrosive Effect of Oil's Accompanying Water polluted with H₂S over Steel (API 5L X-52). Centro de Investigaciones del Petróleo, Ciudad de La Habana, Cuba. Revista Cubana de Química, Vol. XXV, Nº 2, mayo-agosto, 2013.

[22]. Fernanda Hassa, Ana C.T.G. Abrantesa, Alysson N. Diógenes, Haroldo A. Ponte. Evaluation of naphthenic acidity number and temperature on the corrosion behavior of stainless steels by using Electrochemical Noise technique. Received 8 March 2013. Received in revised form 12 August 2013. Accepted 13 August 2013. Journal homepage: www.elsevier.com/locate/apsusc.

[23]. Farzad Nasirpouri, Amir Mostafaei, Leila Fathyunes, Robabeh Jafari. Assessment of localized corrosion in carbon steel tube-grade AISI 1045 used in output oil-gas separator vessel of desalination unit in oil refinery industry. Received 29 July 2013. Received in revised form 19 November 2013. Accepted 5 February 2014.

BIBLIOGRAFÍA

ALBUQUERUE R. Cintra, M. Silva. Estudio de Metodologías para Petr6leos Nacionales. 3º Congreso Brasileiro de P&D. Petr6leo y Gas Determinaci6n de 6cidos Naft6nicos de 2005.

ALVISI P, Freitas. V and Lins. C. Acid salt corrosion in a hydrotreatment plant of a petroleum refinery. *Engineering Failure Analysis* 15 (2008), p. 1035–1041.

BAGDASARIAN, A. et al. Refining High Acid Crude Chevron Texaco – High Acid Crude Seminar, Houston, USA, (2002), p. 521-529

BERNARDES R. Comportamento de a7os inoxid6veis comerciais e inconel na resist6ncia 6 corros6o naft6nicade petr6leos nacionais: uma an6lise fenomenol6gica, Tesis, Ph.D. Rio de Janeiro (Brasil): Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

CAMPETROL. C6mara Colombiana de Servicios Petroleros La Producci6n de los distintos tipos de crudo en Colombia. [Septiembre 23 de 2009]

CORTÉS R. Rodr6guez, Regina; Capra, Andre. Caracterizaci6n de aceros alonizados resistentes a la corrosi6n utilizados en la industria del petr6leo. En *Revista facultad de ingenier6a*, U.T.A. Chile. Vol. 12, Nº1 (2004); p 40-45.

DINGRONG Q. An Overview of naphthenic acid corrosion in a vacuum plant. *Engineering Failure Analysis* 18 (2011), p. 1403-1406.

GONZÁLEZ, Ricardo. A. Procesamiento de crudos de alto TAN Integridad - Herramientas para control de corrosi6n. ESSO P.A.S.R.L. 2002.

GRÁGEDA, Z. Aplicaciones de microscopía electrónica de barrido (SEM). Facultad de ciencias físicas y matemáticas del programa de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería. (2004), p.21-24

HELLE P. E, corrosion control in crude units, corrosion control. (1993), p. 178-184

HUCIŃSKA J. Influence of sulphur on high temperature degradation of steel structures in the refinery industry, advances in materials science vol. 6, No. 1, (2006), p. 16-19

ICP. Tecnología de Materiales. Fenómenos de corrosión en unidades de crudo. Volumen III. Corrosión por ácidos nafténicos. p. 131-142

KAPUSTA S, Frans van den Berg, Rinus Daane, Morris C. Place. The Impact of Oil Field Chemicals on Refinery Corrosion Problems. Oil & Gas Journal. 2002, p. 2157-2158

LAREDO. G, López. C, Castillo. A and Cano. J. Identification of Naphthenic Acids and Other Corrosivity - Related Characteristics in Crude Oil and Vacuum Gas Oils from a Mexican Refinery. Energy & Fuels (2004), p. 1687-1694.

MARROQUÍN G. Formación de sedimentos durante el hidrotratamiento catalítico de crudos pesados. Instituto Politécnico Nacional. Tesis Doctoral. México (2007), p, 158-171

MEJÍA, Carlos. Deposición electroforética sobre el acero 316l de películas de a/mgo (a: K o Cs), para su utilización en la remoción de ácidos nafténicos de crudos pesados colombianos. (2014), p. 24-31

MENDOZA J and Marin. J. Corrosion Behavior of Titanium and Nickel-based Alloys in HCl and HCl + H₂S Environments. Int. J. Electrochem. Sci., 3 (2008) 346 – 355.

MESSER B., Tarlenton B., Beaton M. Compositions, configurations and methods of reducing naphthenic acid corrosivity. USO164137A1 (2009)

Norma API 571, Damage mechanisms affecting fixed equipment in the refining industry. 2003.

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

PENUETA L. Stainless steels versus naphthenic acid corrosion in petroleum refining. Venezuela (1999), p. 549-554.

PILLING N.B. R.E. Bedworth, Degradation of Steel Structures, (1923), p. 29, 529.

QUIROGA, H. Corrosión en Unidades de Crudo-GCB, ICP, Piedecuesta, Abril del 2002.

RUSSELL D. Kane. High Temperature Crude Oil Corrosivity: Where Sulfur and Naphthenic Acid Chemistry and Metallurgy Meet, paper 4A, corrosion solutions proceedings, NACE International, Houston TX 77067 conference 2011

SERNA G. Oxidación, carburación y sulfidación de aleaciones ferríticas Fe-9Cr-1Mo modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550°C y 750°C. (2003), p. 568-571

SHALABY H.M. Refining Of Kuwait's Heavy Crude Oil: Materials Challenges. Workshop on Corrosion and Protection of Metals. Arab School for Science and Technology, Kuwait. (2013), p. 875-891

SLAVCHEVA, E. Factors controlling naphthenic acid corrosion. *Corrosión*, Vol. 54, Número 11, NACE International, Paper 579; (1998), p. 1458-1465

STRANFFORD K.N. *Metallurgical reviews*, reviews 138, (1969), p. 153-174,

VIJAYA K, Formation of sulfide scales and their role in naphthenic acid corrosion of steels, (2008), p. 30-53

VIJAYA. K, Dingrong Qu, Srdjan Nesic. Experimental Study of Concurrent Naphthenic Acid and Sulfidation Corrosion, (2010), p. 10-21

WANG Y, Zhaosheng Chu, Bo Qiu, Chenguang Liu, Yongning Zhang. Removal of naphthenic acids from a vacuum fraction oil with an ammonia solution of ethylene glycol. *Fuel* 85 (2006), p. 2489–2493.

WHITE S and Barletta. T. Refiners processing heavy crudes can experience crude distillation problems. Tony Barletta Process Consulting Services Inc Houston. *Oil & Gas Journal*. 2002, p. 157-158

YÉPEZ O. Measuring naphthenic acid corrosion potential with the Fe powder test. *Rev. Metal. Madrid* Vol. Extr. (2003), p. 116-123.

YEPEZ O, Influence of different sulfur compounds on corrosion due to naphthenic acid. *Madrid Vol. Extr.* (2004), p. 216-223.

ZHANG A. Naphthenic acid removal from crude oil through catalytic decarboxylation on magnesium oxide. *Applied Catalysis A: General* 303 (2006), p. 103 – 109.

ANEXOS

Anexo A. Ecuación para calcular la velocidad de corrosión y tabla de valores de la constante (K) para diferentes unidades.

Se calculó la velocidad de corrosión según la norma NACE/ASTM G31, por la siguiente ecuación:

$$\text{Velocidad de Corrosión (Vc)} = \frac{K \cdot W}{A \cdot t \cdot d} \quad (5)$$

Dónde:

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

W: Pérdida de masa

A: Área del cupón [cm²]

t: Tiempo de exposición [h]

d: Densidad [g/cm³]

Tabla C1. Valores de K para las diferentes unidades de velocidad de corrosión.

Unidades de la Velocidad de Corrosión	Constante (K)
Milipulgadas por año [mpy]	3.45 × 10 ⁶
Pulgadas por año [ipy]	3.45 × 10 ³
Pulgadas por mes [ipm]	2.87 × 10 ²
Milímetros por año [mm/y]	8.76 × 10 ⁴
Micrómetros por año [µm/y]	8.76 × 10 ⁷
Picómetros por segundo [pm/s]	2.78 × 10 ⁶
Gramos sobre metro cuadrado por hora [g/m ² *h]	1.00 × 10 ⁴ × D ^A
Miligramos por decímetro cuadrado por día [mdd]	2.40 × 10 ⁶ × D ^A
Microgramos sobre metro cuadrado por segundo [g/m ² *s]	2.78 × 10 ⁶ × D ^A

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

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

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

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

Anexo C. Ecuación para calcular la energía de activación.

Se calculó la energía de activación mediante la ecuación de Arrhenius modificada de la siguiente manera:

$$k = Ae^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (4)$$

Al aplicar logaritmo a la ecuación, ésta quedará así:

$$\ln k = -\frac{Ea}{R} * \frac{1}{T} + \ln A \quad (5)$$

Esta ecuación es similar a la ecuación de una línea recta ($y = -mx + b$), con la pendiente negativa. El término cinético k representará la velocidad de corrosión (V_c) y la ecuación se puede ahora presentar en la forma:

$$\ln Vc = -\frac{Ea}{R} * \frac{1}{T} + \ln A \quad (6)$$

Al graficar Ln (*Velocidad de Corrosión*) contra $1/T$, la pendiente de la recta se puede designar como la energía de activación $-Ea/R$, donde R es la constante universal de los gases que corresponde a 1,98717 [cal/mol K], entonces:

$$m = -Ea/R \quad (7)$$

$$Ea = -m * R \quad (8)$$