

Evaluación de la corrosión por sulfidación de los aceros AISI/SAE-1020 y AISI/SAE-1045 expuestos a condiciones de refinación de crudo

Laura Tatiana Barrera Medina, Mauricio Vargas Albarracín

Trabajo de grado para optar el título de Ingeniero de Petróleos

Director

Ing. Javier Enrique Gómez Ramírez

M.Sc. Ingeniería Metalúrgica

Codirectores

Ing. Javier Alberto Sanabria Cala

M.Sc. Ingeniería Química

Ing. Gerson Rafael Conde Rodríguez

Ingeniero Químico

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería de Petróleos

Bucaramanga

2019

Dedicatoria

A mis padres, por el amor y apoyo incondicional cada día de mi vida.

A mis hermanos por sus consejos e inspiración para ser mejor cada día.

A mis compañeros, y a todas las personas que se cruzaron en mi camino y me acompañaron en este camino, permitiéndome aprender más de la vida, dejándome buenos recuerdos y gratitud total.

Mauricio Vargas

A Dios, pues es él quien ha labrado mi camino y tiene mi destino escrito.

A mis padres, por ser mi mayor inspiración, por brindarme siempre lo mejor de ellos, por ese gran ejemplo que me han dado, sencillamente porque sin ellos nada de lo que soy y lo que he logrado sería posible.

A mis amigos pues siempre fueron mis cómplices y mi mejor compañía durante mi carrera.

A Weatherford Colombia por darme la oportunidad de realizar mi práctica y a las personas maravillosas que allí conocí.

A la UIS, mi segundo hogar, por formarme profesionalmente y abrirme la puerta al mundo real.

Laura Barrera

Agradecimientos

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

A Dios por ser quien permite que logremos lo que nos proponemos.

A los Ingenieros Gerson Rafael Conde Rodríguez, Javier Enrique Gómez Ramírez y Javier Alberto Sanabria Cala por la dedicación y aporte de sus conocimientos para el desarrollo y culminación exitosa de este proyecto.

Al Grupo de Investigación de Corrosión (GIC) por brindarnos sus instalaciones para el desarrollo de los ensayos necesarios para este proyecto.

Al Laboratorio de Microscopía y al Laboratorio de Rayos X del Parque Tecnológico Guatiguará de la UIS por su colaboración en la obtención de datos imprescindibles para la culminación de nuestra investigación.

Resumen

TÍTULO: EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN POR SULFIDACIÓN DE LOS ACEROS AISI/SAE-1020 Y AISI/SAE-1045 EXPUESTOS A CONDICIONES DE REFINACIÓN DE CRUDO*

AUTORES: LAURA TATIANA BARRERA MEDINA**
MAURICIO VARGAS ALBARRACÍN**

PALABRAS CLAVES: Corrosión, crudo pesado, sulfidación, refinería, dimetil disulfuro.

DESCRIPCIÓN:

En la industria petrolera, la corrosión es un problema que se presenta frecuentemente en los procesos de refinación de crudo pesado debido al contenido de compuestos orgánicos azufrados que al exponerse a elevadas temperaturas dan paso a la formación de sulfuro de hidrógeno (H_2S) el cual reacciona con el acero de los equipos y líneas de transferencia causando deterioro y acortando su vida útil.

En este proyecto de investigación se evaluó el efecto del compuesto azufrado Dimetil Disulfuro (DMDS) como molécula modelo para simular un ambiente de refinería y evaluar la corrosión por sulfidación de los aceros AISI/SAE-1020 y AISI/SAE-1045 bajo la influencia del tiempo y la temperatura de exposición mediante ensayos gravimétricos. Dentro de los resultados obtenidos se observó una variación de masa consecuencia de los productos de corrosión formados en la superficie de los cupones con el aumento de las variables tiempo y temperatura de exposición, debido a que la temperatura es un acelerador de la descomposición de DMDS y hay una mayor difusión de azufre hacia el metal a medida que transcurre el tiempo. La caracterización de los productos de corrosión se realizó mediante DRX el cual arrojó que los productos de corrosión contenían sulfuro de hierro y troilita debido a la descomposición del compuesto azufrado generando las diferentes fases cristalinas y mediante SEM-EDS se analizó la capa y la formación de cristales en los dos aceros, los cuales fueron de mayor tamaño en la capa externa debido a la mayor presencia de azufre.

Estos resultados son de gran importancia para la industria petroquímica colombiana debido a que permite evaluar el fenómeno de sulfidación sobre dos aleaciones que pueden ser usadas en ambiente de refinería para el transporte de crudos.

**Tesis de Grado

*Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Ing. Javier Enrique Gómez Ramírez

Abstract

TITLE: SULFIDATION CORROSION EVALUATION ON THE AISI/SAE – 1020 AND AISI/SAE-1045 STEELS EXPOSED TO REFINATION CONDITIONS*

AUTHORS: LAURA TATIANA BARRERA MEDINA**
MAURICIO VARGAS ALBARRACÍN**

KEYWORDS: Corrosion, heavy oil, sulfidation, refination, Dimethyl Disulfide.

DESCRIPTION:

In the oil industry, corrosion is a problem that occurs frequently in the processes of heavy oil refining due to sulphur content. This is presented as sulfur organic compounds, which placed at high temperatures, give way to the formation of hydrogen sulfide (H₂S) that reacts with the steel of the equipment and transfer lines causing deterioration and shortening its useful life.

This research evaluated the effect of the compound sulfur dimethyl disulfide (DMDS) to simulate a refinery environment and evaluate the corrosion by sulfidación of steels AISI/SAE-1020 and AISI/SAE-1045 under the influence of time and temperature of exposure by gravimetric tests. Within the results obtained, a variation of mass observed resulting from the corrosion products formed on the surface of the coupons with the increase of the variables time and temperature of exposure, because the temperature is an accelerator of the decomposition of DMDS and there is a greater diffusion of sulphur towards the metal as time elapses. The characterization of the corrosion products was interpreted by XRD, which showed that the corrosion products contained iron sulfide and troilita due to the decomposition of the sulfur compound generating the different crystalline phases. SEM-EDS analyzed the layer and the formation of crystals in both steels, which were larger in the outer layer due to the greater presence of sulfur.

These results are of great importance for the Colombian petrochemical industry because it allows evaluating the phenomenon of sulfidation on two alloys that can be used in refinery environment for the oil transport.

**Degree Thesis

*Physical-Chemical Engineering Faculty. Petroleum Engineering School. Director: Ing. Javier Enrique Gómez Ramírez

Contenido

	Pág.
Introducción.....	15
1. Objetivos.....	17
1.1. Objetivo General.....	17
1.2. Objetivo Específicos.....	17
2. Estado del Arte.....	18
3.1. Crudo Pesado.....	21
3.2. Corrosión En Refinería Por Crudos Pesados.....	22
3.2.1. Corrosión Nafténica.....	22
3.2.2. Corrosión Por Sulfidación.....	23
3.2.2.1. <i>Efecto de algunas variables que intervienen en la corrosión por sulfidación</i>	24
3.3. Velocidad De Corrosión.....	27
4. Metodología experimental.....	28
4.1. Revisión Bibliográfica.....	28
4.2. Materiales Y Equipo.....	28
4.3. Diseño Experimental.....	30
5. Resultados.....	32

**Degree Thesis

*Physical-Chemical Engineering Faculty. Petroleum Engineering School. Director: Ing. Javier Enrique Gómez Ramírez

5.1. Análisis Gravimétrico.....	32
5.2. Técnicas De Caracterización.....	36
5.2.1. Microscopía Electrónica De Barrido SEM-EDS.....	36
5.2.2. Difracción De Rayos X.....	42
5.3. Análisis estadístico de las variables del diseño de experimentos gravimétricos.....	44
6. Conclusiones.....	49
7. Recomendaciones.....	50
Apéndices.....	54

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Áreas afectadas por corrosión por sulfidación. Fuente: Adaptado de Prada, et al., (2016).....	23
Figura 2. Reactor tipo autoclave estático. Fuente: Parque tecnológico Guatiguará.	29
Figura 3. Ganancia de masa vs Tiempo de exposición a 250°C de los aceros AISI/SAE-1020 y AISI/SAE-1045. Fuente: Autores	33
Figura 4. Ganancia de masa vs Tiempo de exposición a 300°C de los aceros AISI/SAE-1020 y AISI/SAE-1045. Fuente: Autores	33
Figura 5. Velocidad de corrosión vs Tiempo de exposición a 250°C de los aceros AISI/SAE-1020 y AISI/SAE-1045. Fuente: Autores	35
Figura 6. Velocidad de corrosión vs Tiempo de exposición a 300°C de los aceros AISI/SAE-1020 y AISI/SAE-1045. Fuente: Autores	35
Figura 7. SEM-EDS de la superficie del acero AISI/SAE-1045 (300°C – 30h). Fuente: Laboratorio microscopia, Parque Tecnológico Guatiguará – UIS.....	37
Figura 8. SEM-EDS de la superficie del acero AISI/SAE-1045 (250°C – 30h). Fuente: Laboratorio microscopia, Parque Tecnológico Guatiguará – UIS.....	38
Figura 9. SEM-EDS de la superficie del acero AISI/SAE-1020 (300°C – 30h). Fuente: Laboratorio microscopia, Parque Tecnológico Guatiguará – UIS.....	39
Figura 10. Medición de los productos de corrosión de la capa externa del acero AISI/SAE-1045 (300C-30h). Fuente: Laboratorio microscopia, Parque Tecnológico Guatiguará –UIS.	40

Figura 11. Medición de los productos de corrosión de la capa interna del acero AISI/SAE-1020 (300°C- 30h). Fuente: Laboratorio microscopia, Parque Tecnológico Guatiguará –UIS.....	41
Figura 12. DRX de los aceros AISI/SAE-1045 y AISI/SAE-1020 expuestos a temperatura de 250°C. Fuente: Laboratorio microscopia, Parque Tecnológico Guatiguará – UIS.	43
Figura 13. DRX de los aceros AISI/SAE-1045 y AISI/SAE-1020 expuestos a temperatura de 300°C. Fuente: Laboratorio microscopia, Parque Tecnológico Guatiguará – UIS.	44
Figura 14. Diagrama de Pareto estandarizado para la ganancia de masa del acero AISI/SAE-1020.....	45
Figura 15. Diagrama de Pareto estandarizado para la ganancia de masa del acero AISI/SAE-1045.....	45
Figura 16. Comparación de datos experimentales y modelo ajustado de la ganancia de masa del acero AISI/SAE-1020.	47
Figura 17. Comparación de datos experimentales y modelo ajustado de la ganancia de masa del acero AISI/SAE-1045.	48

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Clasificación API.....	21
Tabla 2. Dimensiones de los cupones	29
Tabla 3. Diseño de experimentos.....	31
Tabla 4. Datos <i>SEM-EDS</i> de la superficie del acero AISI/SAE-1045 (300°C – 30h).....	38
Tabla 5. Datos SEM-EDS de la superficie del acero AISI/SAE-1045 (250°C – 30h).	39
Tabla 6. Datos SEM-EDS de la superficie del acero AISI/SAE-1020 (300°C – 30h).	40
Tabla 7. Tamaño cristales de los productos de corrosión	42

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Valores de la constante k.	54
Apéndice B. Cálculo de volumen para el crudo simulado.	54
Apéndice C. Composición química elemental de los aceros AISI/SAE-1020 y AISI/SAE-1045.	56
Apéndice D. Ganancia de masa.	57
Apéndice E. Velocidad de corrosión.	59
Apéndice F. Histogramas de frecuencia.	61
Apéndice G. Condiciones de registro.	64
Apéndice H. Análisis de varianza ANOVA.	65

Introducción

En los últimos años la alta demanda de hidrocarburos ha llevado al agotamiento de recursos convencionales (crudos ligeros), los cuales son de fácil extracción y refinación, motivando el interés de la industria hacia la exploración y explotación de recursos no convencionales (crudos pesados), que por su composición química requieren métodos más costosos y difíciles para llevar a cabo sus procesos de refinación (Peñuela, 2017).

Las reservas mundiales de petróleo muestran que el 70% corresponde a estos recursos; siendo el 25% crudo pesado y el 45% restante a crudos extrapesados y bitumen. Colombia, un país con bajas reservas de petróleo, no es ajeno a este comportamiento debido a que sus reservas de crudo pesado se hallan, primordialmente, en las cuencas de los Llanos Orientales y del Valle Medio del Magdalena, en los campos Rubiales, Castilla, Quifa, Chichimene, Jazmín, Nare, y Teca cuyas contribuciones representan aproximadamente el 30% de la producción nacional (Peñuela, 2017).

El tratamiento del crudo es un eslabón fundamental que involucra una serie de procesos tanto físicos como químicos a los cuales se somete el petróleo en su cadena de suministro. Aunque cada tipo de crudo es único y una mezcla compleja de miles de componentes, el panorama actual muestra una disminución paulatina de la calidad promedio en los crudos, disminuyendo su gravedad API y aumentando rápidamente el contenido promedio de azufre (Groysman, 2017). Lo anterior origina inconvenientes por corrosión, lo cual conlleva a una reducción drástica de la vida útil de los equipos haciendo necesaria la inversión de enormes cantidades de dinero en prevención, monitoreo, inspección y reparación de los daños, evitando paradas industriales por rotura de equipos, lo cual a su vez provoca pérdidas de petróleo y riesgo de accidentes (NACE, 2004).

En el proceso de corrosión por sulfidación los factores más importantes son la composición de la aleación, tiempo, concentración de compuestos de azufre y altas temperaturas ($> 232^{\circ}\text{C}$) a la que los compuestos de azufre, presentes principalmente en crudos pesados, se descomponen en sulfuro de hidrógeno (H_2S) el cual degrada el material principalmente en líneas de transferencia, hornos y torres de destilación (atmosférica y al vacío) donde se aprecia más este tipo de corrosión (Morales & Castro, 2017).

Por esta razón, en este proyecto de investigación se evaluó la influencia de la temperatura y el tiempo de exposición sobre la formación de productos de corrosión por sulfidación en los aceros AISI/SAE-1020 y AISI/SAE-1045, empleando un reactor tipo autoclave estático para realizar un análisis gravimétrico y posteriormente la caracterización de la superficie de los cupones expuestos a un crudo simulado con un contenido de Dimetil Disulfuro al 1%p/p.

1. Objetivos

1.1. Objetivo General

Evaluar la corrosión por sulfidación de los aceros AISI/SAE-1020 y AISI/SAE-1045 expuestos a condiciones de refinación de crudo.

1.2. Objetivo Específicos

- Evaluar la influencia de la temperatura y el tiempo de exposición sobre la velocidad de corrosión por sulfidación de los aceros AISI/SAE-1020 y AISI/SAE-1045 mediante ensayos gravimétricos.
- Caracterizar mediante SEM-EDS y DRX la superficie de los de los aceros AISI/SAE-1020 y AISI/SAE-1045 expuestos a condiciones de refinación de crudo.
- Determinar un modelo estadístico que relacione el efecto de la temperatura y el tiempo de exposición sobre la ganancia de masa en los aceros AISI/SAE-1020 y AISI/SAE-1045.

2. Estado del Arte

A continuación, se encuentra una revisión de aquellos trabajos que sirvieron como base para encontrar una solución al problema planteado, realizando una introducción y análisis de los resultados obtenidos por estos autores en cuanto al estudio de la corrosión por sulfidación, como también el comportamiento y composición de los productos generados por este fenómeno.

LI Wen-Fei, *et al*, a mediados del año 2012 realizaron estudios de corrosión sobre una tubería de acero 110S con un contenido de carbono de 0.26, expuesta a ambientes con alto contenido de H_2S y CO_2 , se encontró que las velocidades de corrosión del material eran altas e incluso severas comparadas con el estándar de las tasas de corrosión promedio, de lo cual se concluyó que a presiones parciales de H_2S entre 3 y 9 MPA (aproximadamente entre 435.1 y 1305.3 psi) se favorece la formación de una capa de sulfuro de hierro en la superficie del acero, la cual podría 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. Los resultados de DRX mostraron la formación de diferentes tipos de sulfuro de hierro, como pirrotita y mackinawita indicando que en el proceso de corrosión por H_2S fue predominante bajo estas condiciones (LI. Wen fei, *et al.*, 2012).

Nasirpouri, *et al*, (2014) investigaron el daño producido en una tubería de acero AISI/SAE-1045 después de un corto período de servicio a la salida de una unidad de desalinización que se encuentra a una temperatura de $180^{\circ}C$ en una refinería de petróleo. Las observaciones metalográficas indicaron una reducción significativa del espesor del material y daños por corrosión localizada. Los productos de corrosión presentes consistían principalmente en compuestos de sulfuro, carbonatos y óxido los cuales se formaron por interacción de la superficie de la tubería

con el oxígeno y en menor medida con CO_2 y azufre. Además, mediciones electroquímicas revelaron que los productos de corrosión formados en la superficie del material eran porosos y no podían proporcionar una capa protectora sobre la superficie del acero, lo cual generó la corrosión localizada en el material (Nasirpour, et al., 2014).

Dapeng, *et al*, (2014) investigaron el comportamiento del fenómeno de corrosión por sulfidación en una tubería de acero API 5L X70 con un porcentaje de carbono de 0.17, mediante pérdida de peso y pruebas electroquímicas. El acero se expuso a diferentes concentraciones de H_2S : 340, 680, 1020 y 1260 mg/L a una temperatura de 40 °C durante 120 horas. Mediante DRX se encontró que los productos de corrosión comprenden diferentes tipos de sulfuros de hierro como mackinawita, pirrotita y troilita. También concluyó que el comportamiento de la corrosión se ve afectado principalmente por la estructura de los productos de corrosión y su densidad. Las gráficas mostraron que la velocidad de corrosión promedio del acero aumentó conforme se incrementó el contenido de H_2S y luego disminuyó, dado que el aumento de la densidad en los productos de corrosión inhibe la difusión de hidrógeno (Dapeng, et al., 2014).

Sharifi, *et al*, (2017) estudiaron la cinética de la corrosión por sulfidación del acero al carbón C1018 como función de la temperatura, concentración de compuestos azufrados y tiempo de exposición por el método de pérdida de peso; para esto, usaron cupones redondos del acero en cuestión, como solvente HVGO y Dimetil Disulfuro 1wt% como compuesto azufrado, las pruebas se realizaron en un autoclave con una presión inicial de 500 psig y tiempos de exposición de 4, 6, 12, 24 y 72 horas. En este estudio se encontró que en general la velocidad de corrosión aumenta con el incremento de la temperatura, pero esta puede disminuir a temperaturas altas (427°C) debido a la formación de escamas protectoras de coque. En cuanto a la concentración de azufre se observó

que una mayor concentración tenía como resultado la formación de más capas protectoras de sulfuro de hierro, cuyos cristales eran de mayor tamaño en la capa exterior (Sharifi, et al., 2017).

Conde et al, (2018) analizaron el comportamiento del fenómeno de corrosión por sulfidación en acero AISI/SAE-1020 en un autoclave estático tipo batch utilizando tres compuestos de sulfuro de diferente estructura molecular: Dimetil sulfuro (DMS), Dimetil Disulfuro (DMD) y etilmercaptano (ETT), expuestos a una temperatura de 300°C durante 24, 36, 48, 60 y 72 horas, cuyos resultados se analizaron mediante SEM y DRX. En los resultados obtenidos en el acero expuesto a DMS se evidencia una disminución en la ganancia de masa y la velocidad de corrosión en las primeras 48 h de exposición y luego un aumento entre 48 – 60 h, esto debido a la formación de una nueva capa de FeS para luego volver a disminuir al transcurrir 72 h debido a que la capa interna de productos de corrosión FeS promueve el desprendimiento de una segunda capa, la cual mostró una estructura cristalina hexagonal. Para el acero expuesto a DMD se observa un aumento en la ganancia de masa y la disminución en la velocidad de corrosión a medida que transcurre el tiempo de exposición, en donde la capa interna tiene estructura cristalina hexagonal y la externa una estructura cristalina similar a espinelas. En el caso del acero expuesto a ETT el comportamiento mostrado es un aumento tanto en la ganancia de masa como la velocidad de corrosión conforme aumenta el tiempo de exposición. Dentro de los productos de corrosión analizados se encontró troilita la cual tiene una estructura cristalina hexagonal (Conde, et al., 2018).

3. Marco Teórico

El marco teórico desarrollado a continuación brinda los conceptos básicos necesarios para el entendimiento de este trabajo. Este abarca desde cómo se genera el fenómeno en particular, poniendo en contexto el crudo analizado y los inconvenientes que puede conllevar en refinería, para luego detallar la reacción y el efecto de las variables que intervienen en el fenómeno de corrosión por sulfidación.

3.1. Crudo Pesado

La API (American Petroleum Institute) clasifica el crudo de acuerdo con su gravedad API, calculada mediante la Ecuación 1. Se denominan crudos pesados aquellos que tienen una gravedad inferior a 22,3° API como se muestra en la Tabla 1, Además de alta viscosidad (típicamente superior a 10 cP) y alta gravedad específica. Los crudos pesados generalmente presentan una relación hidrógeno-carbono baja, alto contenido de asfáltenos, azufre, nitrógeno, metales pesados y numerosos ácidos orgánicos (Rebak, 2011).

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141.5}{\text{Gravedad específica (60}^{\circ}\text{F)}} - 131.5 \quad (1)$$

Tabla 1.

Clasificación API.

Crudo	Gravedad °API
Bitumen	Promedio 8,2
Extra pesado	Hasta 9,9
Pesado	$10 < ^{\circ}\text{API} \leq 22,3$
Mediano	$22,3 < ^{\circ}\text{API} \leq 31,1$
Liviano	Más de 31,1
Súper ligero	A partir de 42

Nota. Adaptado de Roldan, 2013 ^[10].

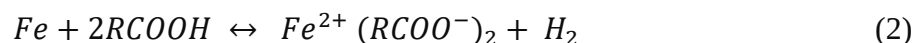
3.2. Corrosión En Refinería Por Crudos Pesados

En las operaciones de refinación, se presenta una limitante en el tratamiento de grandes volúmenes de crudo pesado debido a sus propiedades físicas, especialmente su gravedad API, las cuales generan productos de fondo que conllevan a graves problemas de corrosión como la corrosión nafténica y la corrosión por sulfidación (Rebak., 2011).

3.2.1. Corrosión Nafténica. La corrosión nafténica por crudos pesados es uno de los mayores inconvenientes en procesos de refinería. Las principales variables en este tipo de corrosión son: la acidez del crudo medida de acuerdo al TAN (Cantidad de base, expresada en miligramos de hidróxido de potasio (KOH) que se requieren para neutralizar todos los ácidos presentes en un gramo de muestra (ASTM D974), tipo de ácido nafténico, la temperatura y la velocidad de flujo. Los ácidos nafténicos son solubles en el crudo, esto hace que los productos de corrosión se mezclen con el crudo y no forme una película uniforme en el material, acelerando el deterioro del mismo (Cardenas, et al., 2015).

Algunos estudios (Turnbull, et al., 1998). han demostrado que los ácidos nafténicos tienden a ser más corrosivos en su punto de ebullición que generalmente oscila en un rango de 370° a los 430°C; por encima de esta temperatura estos ácidos se encuentran en forma gaseosa los cuales tienen un potencial de corrosión casi despreciable, también se observa que los que tienen mayor peso molecular y la presencia de múltiples estructuras en anillos produce menos corrosión.

En la ecuación 2 se presenta la reacción de corrosión por ácidos nafténicos.



La cual describe el ataque de ácidos nafténicos (RCOOH) en hierro (Fe) produciendo naftenato de hierro ($Fe^{2+} (RCOO^-)_2$) el cual es soluble en crudo.

3.2.2. Corrosión Por Sulfidación. La concentración de azufre en el crudo está distribuida entre diferentes compuestos orgánicos de azufre, los cuales se descomponen térmicamente, en un rango de temperatura de 230 a 400°C, para formar sulfuro de hidrógeno (H_2S) que es el responsable de la sulfidación (ICCT, et al., 2011). El producto de corrosión se manifiesta como una capa de color oscuro formada por sulfuro de hierro en la superficie del metal, en el caso de ser esta estable puede proteger la superficie metálica o actuar como catalizador en el proceso de corrosión si esta es inestable (Serna, 2003).

Los crudos pueden tener contenidos de azufre total en el rango de 0 a 6% en peso, el cual tiende a incrementar en forma progresiva con un aumento en la cantidad de carbonos; razón por la cual este tipo de corrosión se da en mayor proporción en los fondos de las torres de destilación y líneas de transferencia, también puede presentarse en bombas centrífugas por altas velocidades de flujo y turbulencia, como se muestra en la Figura 1 (Turnbull, et al., 1998).

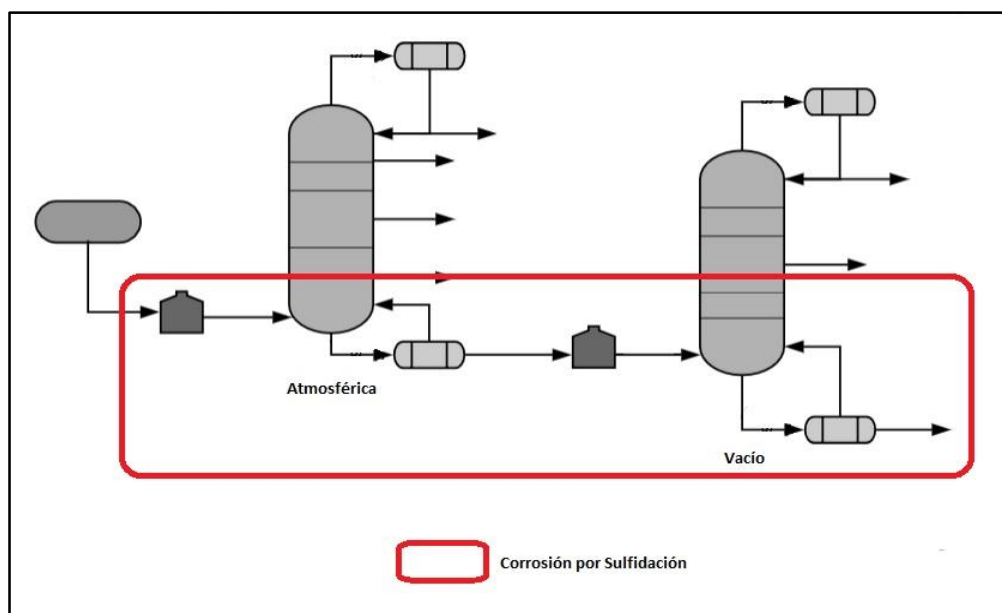


Figura 1. Áreas afectadas por corrosión por sulfidación. Fuente: Adaptado de Prada, et al., (2016).

La velocidad de corrosión es función del tipo de compuesto, mientras que el grado de evolución del H_2S es función de la temperatura de operación, y está limitada por uno de los procesos parciales que se describen a continuación (Serna, 2003).

a) Adsorción y disociación de las moléculas de azufre en azufre atómico, en la interfaz sulfuro/azufre.



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



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



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



3.2.2.1. Efecto de algunas variables que intervienen en la corrosión por sulfidación.

- **Efecto del tiempo de exposición**

En la corrosión por sulfidación el tiempo de exposición tiene un gran efecto. En tiempos iniciales la velocidad de corrosión aumenta vertiginosamente hasta que la descomposición de los compuestos de azufre da lugar. Posteriormente, a medida que el tiempo sigue incrementando, la

velocidad de corrosión va disminuyendo, debido a que la capa de sulfuro de hierro que se forma sobre la superficie del acero puede ser protectora o semi-protectora la cual evita la difusión de los compuestos de azufre a través de ella (Zheng, 2006).

- **Efecto de la temperatura.**

La temperatura es considerada como la variable más importante que tiene efecto en la corrosión por sulfidación. En un rango entre 230°C – 425°C la corrosión por sulfidación es generalmente uniforme y superficial, esta ocurre por la presencia de azufre en el crudo en fase líquida y se manifiesta con la formación de una capa de productos de corrosión sobre la superficie del acero. En cambio, a temperaturas superiores, aproximadamente hasta los 1100°C, el ataque por la corrosión sulfídica es localizado debido a que los compuestos azufrados de los gases resultantes de la quema de combustibles fósiles se difieren al interior del acero, reaccionando con este y generando una corrosión interna (Hucinska, 2006).

En general para cualquier tipo de aleación la velocidad de corrosión aumenta a medida que se eleva la temperatura; sin embargo, la relación entre ellas no es la misma en todo el rango de temperatura. Dicha teoría la soporta un estudio realizado (Zheng, 2006). en el que se evaluó la corrosión por sulfidación en dos aceros (acero al carbón y 5CrO, 5Mo) en un rango de 230°C y 279°C y tiempo de exposición mayor a 65h. Como era de esperarse, la velocidad de corrosión incrementó linealmente con la temperatura en ambos aceros, sin embargo, fue mayor en el acero al carbón que en el 5CrO, 5Mo. En el acero al carbón la velocidad de corrosión se incrementó de 0.4 mm/y a 230°C a aproximadamente 2 mm/y a 270°C.

- **Efecto del tipo de compuesto orgánico de azufre.**

El azufre (S) tiende a ser agresivo con el acero (Fe) cuando su concentración en el crudo es superior al 0.2% w/w y a temperatura mayores a 230°C esta reacción forma FeS (API, 2008).

El azufre está presente en el crudo como azufre elemental (S), sulfuro de hidrógeno (H₂S), mercaptanos (RSH), sulfuros (SR), polisulfuros (RSnR), su alto contenido y alta temperatura incrementa la velocidad de corrosión. Es común que un incremento de 50 °C duplique el valor de la velocidad de sulfidación y si se aumenta la concentración de H₂S en un factor de 10 la velocidad de corrosión también se duplicaría. Con lo que se puede decir que la concentración de H₂S es comúnmente menos significativa que la variación de la temperatura, sobre el fenómeno de corrosión (Randy, 2004).

- **Efecto del tipo de aleación.**

Aceros al carbono, aceros con baja aleación de Cr-Mo, níquel, cobre, zinc y sus aleaciones son atacadas por los compuestos orgánicos de azufre a elevadas temperaturas. Usualmente la corrosión por sulfidación, a temperaturas muy altas (mayores a 400°C), puede ser manejar con aceros de aleación 5%-9% w/w Cr-Mo a menos que haya presencia de ácidos nafténicos para lo cual es más resistente el acero inoxidable (Rebak, 2011). En el caso de los aceros austeníticos la velocidad de corrosión por presencia de azufre se puede reducir hasta 10 veces en comparación a lo que sucede en el acero al carbón (Hucinska, 2006).

3.3. Velocidad De Corrosión

La velocidad de corrosión relaciona la variación de masa por corrosión en un tiempo dado, con la densidad y el área del material en cuestión mediante la Ecuación 6 de acuerdo con la norma ASTM G1-03. El cambio de masa se obtiene mediante ensayos gravimétricos el cual consiste en someter el material en estudio a un agente corrosivo durante un periodo de tiempo determinado (ASTM, et al., 2003).

$$V_{corr} = \frac{k * \Delta m}{\rho * A * t} \quad (6)$$

V_{corr} = Velocidad de Corrosión

A = Área de exposición (cm²)

Δm = Diferencia de masa (g)

t = tiempo de exposición (h)

ρ = Densidad del material (g/cm³)

k = constante.

Muchas unidades son usadas para expresar la velocidad de corrosión. Usando las unidades de Δm , ρ , A, t, la velocidad de corrosión puede ser calculada en diferentes tipos de unidades con los valores de k, los cuales se muestran en el Anexo A.

4. Metodología experimental

En este apartado se encuentra una descripción detallada del montaje y los equipos utilizados para los ensayos, como también una exposición detallada de los insumos utilizados y su respectivo acondicionamiento con el fin de llevar a cabo el diseño experimental y realizar las pruebas planteadas.

4.1. Revisión Bibliográfica

Se llevó a cabo una exhaustiva recopilación y organización de información (tesis, artículos, revistas etc.) referente a corrosión por sulfidación por crudos pesados en aceros AISI/SAE-1020 y AISI/SAE-1045 en ambiente de refinería.

4.2. Materiales Y Equipo

Solución: se usó como reactivo 8 mL de Dimetil disulfuro (DMDS), marca Merck en concentración mayor o igual a 99,0 %a/a, el cual se adicionó a 1 L de aceite mineral de tipo comercial sin azufre de tal forma que el contenido total de azufre en el crudo simulado fuera equivalente a 1 %p/p de acuerdo con los cálculos que se presentan en el Anexo B. Finalmente, el crudo fue agitado con el fin de obtener solución homogénea.

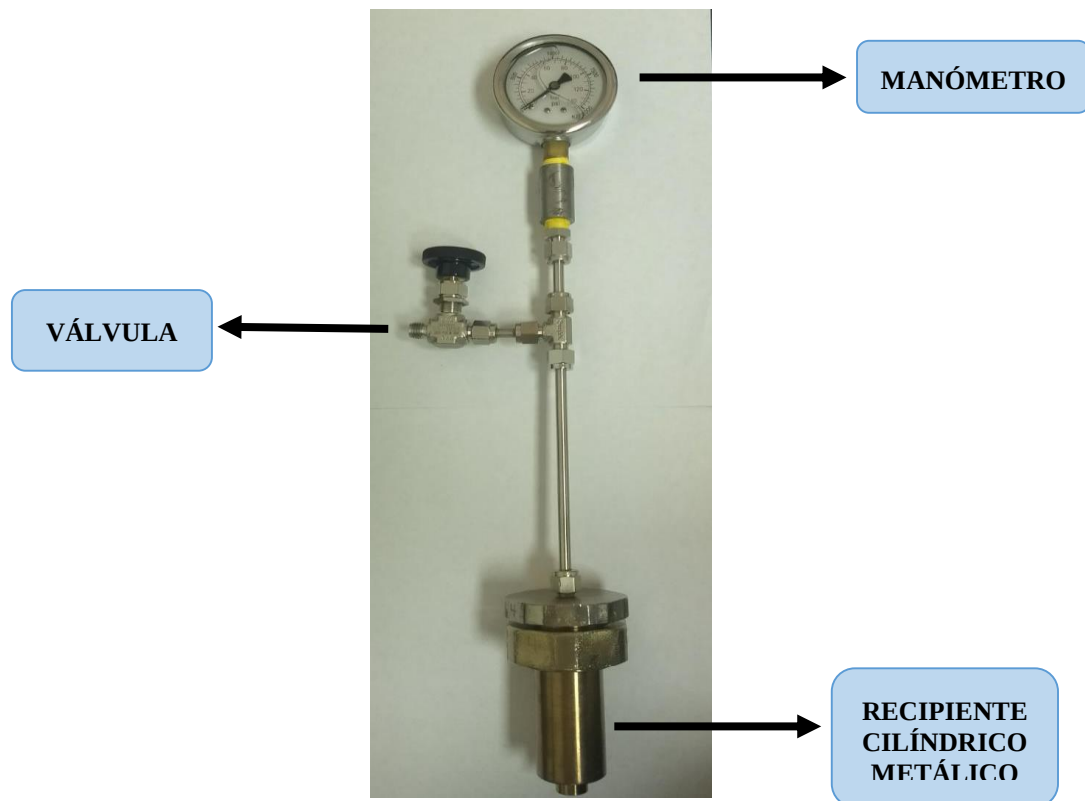
Cupones: se utilizaron cupones rectangulares de aceros AISI/SAE-1020 y AISI/SAE-1045 con composición mostrada en el Anexo C y cuyas medidas se relacionan en la Tabla 2. Los cupones se desbastaron con papel abrasivo de carburo de silicio en el siguiente orden N° 150, 220, 400, 600, 1200, 2000. Posteriormente se limpiaron utilizando un baño de acetona, se secaron con aire caliente para proceder a pesarlos y tomar las medidas de sus dimensiones e inmediatamente realizar el montaje.

Tabla 2.*Dimensiones de los cupones.*

DIMENSIONES	AISI/SAE-1020	AISI/SAE-1045
Largo	1.85 cm	1.82 cm
Ancho	1.26 cm	1.20 cm
Espesor	0.20 cm	0.20 cm

Fuente: Autores

Equipo: para las pruebas se utilizó un reactor tipo autoclave estática fabricado en acero inoxidable AISI-316 que se presenta en la Figura 2, el cual consta de un recipiente cilíndrico metálico, un manómetro, una camisa de calentamiento, y un controlador de temperatura.

**Figura 2.** Reactor tipo autoclave estático. Fuente: Parque tecnológico Guatiguará.

El montaje del equipo se realizó de la siguiente manera: se vertieron 12 mL de crudo simulado en un recipiente de vidrio donde se sumergieron los cupones de acero AISI/SAE-1020 y AISI/SAE-1045 separados por una pieza de vidrio con el fin de evitar la corrosión galvánica entre cupón-cupón. Este conjunto se introdujo en el recipiente cilíndrico metálico el cual fue sellado mecánicamente y conectado mediante un tubo de 12 cm a un manómetro que monitoreaba la presión del sistema para no sobrepasar el límite de seguridad de diseño del equipo, equivalente a 1000 psi. De este tubo deriva una válvula la cual permitía realizar una purga con nitrógeno analítico de alta pureza con el fin de retirar el oxígeno que pueda encontrarse en el interior del reactor. La purga se llevó a cabo en seis ciclos: en el primer ciclo se inyectó nitrógeno hasta llegar a una presión de 300 psi, se dejó en reposo por 10 min y pasado este tiempo se liberó presión hasta 100 psi, los ciclos restantes se llevaron a cabo inyectando y liberando nitrógeno consecutivamente a las mismas presiones.

Finalizado el proceso de purga se suministró calor mediante una camisa de calentamiento alrededor del vaso metálico, conectado a este se tenía una termocupla la cual medía y regulaba la temperatura del reactor, suministrando la energía suficiente a la camisa para mantener esta variable de acuerdo a lo establecido para las pruebas.

4.3. Diseño Experimental

Se realizaron 10 pruebas, las cuales se hicieron en duplicado, teniendo en cuenta lo establecido en la Tabla 3. En la ejecución se tuvieron ambos cupones, los aceros AISI/SAE-1020 y AISI/SAE-1045 en el reactor tipo autoclave dinámico a la temperatura y tiempo correspondiente.

Tabla 3.*Diseño de experimentos.*

ACERO	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (h)	ACERO	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (h)
AISI/SAE-1020	250	6	AISI/SAE-1045	250	6
		12			12
		18			18
		24			24
		30			30
AISI/SAE-1020	300	6	AISI/SAE-1045	300	6
		12			12
		18			18
		24			24
		30			30

Fuente: Autores

Teniendo en cuenta investigaciones realizadas anteriormente por el Grupo de Investigación de Corrosión (GIC-UIS) ^[22,23], se definieron los tiempos y la franja de separación a las que se realizaron la pruebas. En dichos trabajos se evidenció que a cortos tiempos de exposición se encontró una formación considerable de productos de corrosión sobre la superficie del acero AISI/SAE-1020 debido a que es de baja aleación. Este aspecto que se consideró relevante al realizar esta investigación con el acero AISI/SAE-1045 para analizar su comportamiento bajo el fenómeno de corrosión por sulfidación, también a tiempos cortos de exposición. De igual manera, para tener mayor claridad del fenómeno se realizaron las pruebas en cinco franjas de tiempo, pues a intervalos menores se presenta una mayor incertidumbre consecuencia de la interpolación de los pocos datos obtenidos.

5. Resultados

En este capítulo se recopilan los datos obtenidos de las pruebas realizadas y el análisis del comportamiento de los aceros AISI/SAE-1020 y AISI/SAE-1045 expuestos a un crudo simulado con 1% en peso de Dimetil Disulfuro. Se evalúan las variables que influyeron en dicho comportamiento y un análisis comparativo de los aceros en cuanto a pruebas gravimétricas y velocidad de corrosión, como también una evaluación de la capa de productos de corrosión formada en la superficie de los aceros mediante técnicas de caracterización. Por último, se muestra un análisis estadístico de las variables del diseño de experimentos gravimétricos para generar un modelo para predecir el comportamiento a diferentes condiciones de tiempo y temperatura.

5.1. Análisis Gravimétrico

Mediante la técnica gravimétrica se obtuvo la diferencia de masa de los cupones, relacionada en el Anexo D. Particularmente, en la prueba con duración de 24 horas, para ambos aceros a 300 °C, hubo una disminución en la ganancia de masa respecto a la prueba ejecutada durante 18 horas, esto debido a que específicamente en ese ensayo hubo un desprendimiento de productos de corrosión de la superficie de los cupones. Estos productos desprendidos no se tuvieron en cuenta para calcular la masa de los aceros después de ser retirados del reactor, dicha situación se visualiza en la Figura 4.

En general, se evidencia que a una temperatura más alta hay una mayor ganancia de masa como se observa al comparar las Figuras 3 y 4. Esto debido a que la temperatura es un acelerador de la descomposición del DMDS en sulfuro de hidrógeno, aumentando la concentración de H_2S el cual reacciona con el acero para formar sulfuro de hierro (FeS) que se adhiere a la superficie del metal generando el aumento de su masa ^[5].

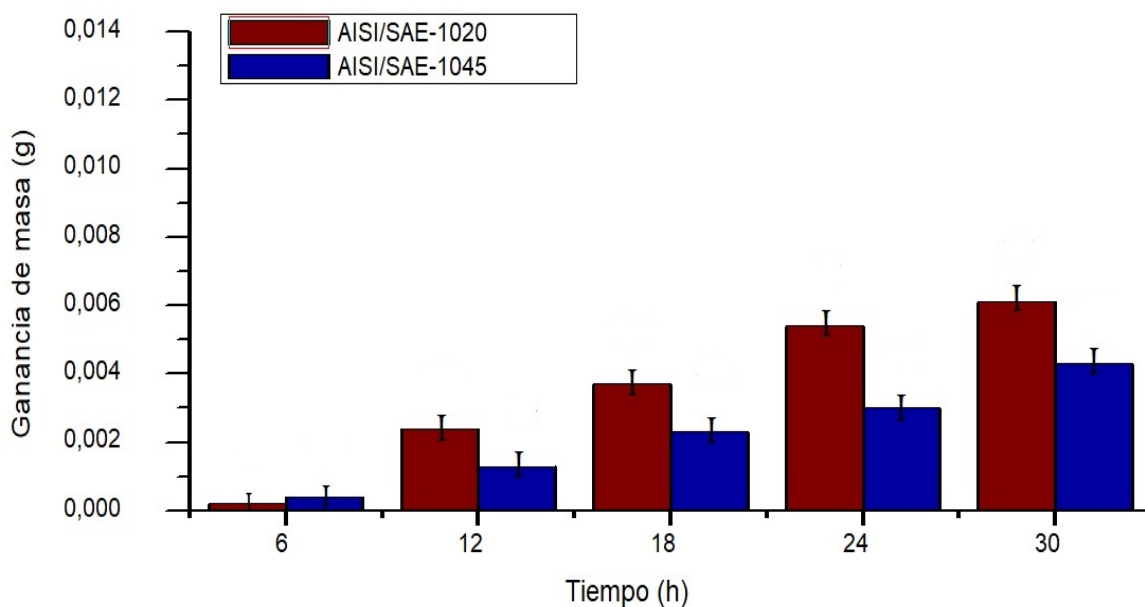


Figura 3. Ganancia de masa vs Tiempo de exposición a 250°C de los aceros AISI/SAE-1020 y AISI/SAE-1045. Fuente: Autores

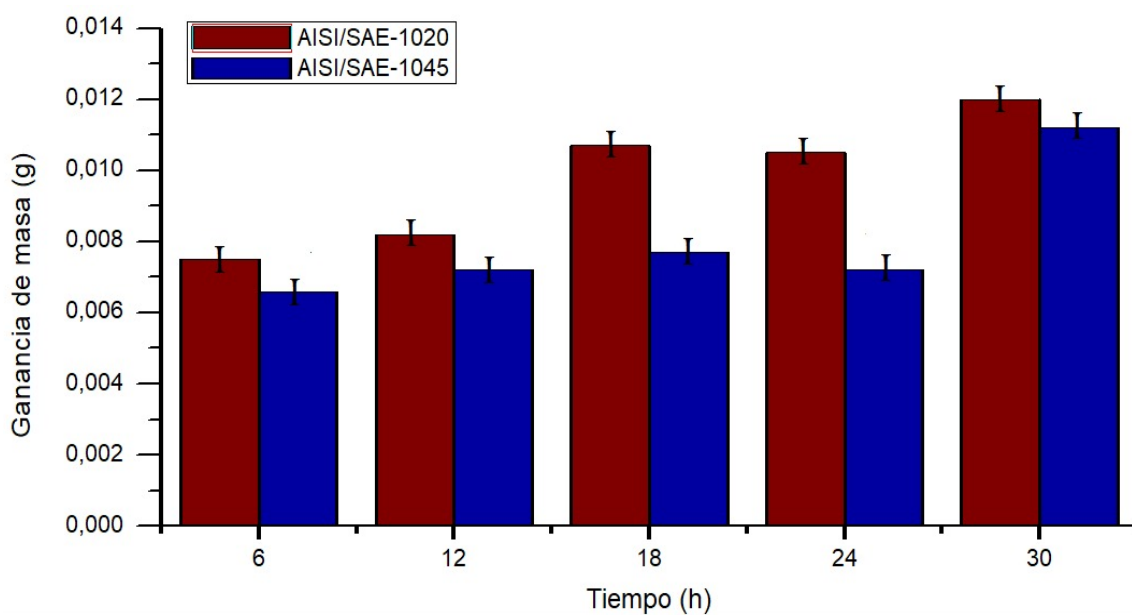


Figura 4. Ganancia de masa vs Tiempo de exposición a 300°C de los aceros AISI/SAE-1020 y AISI/SAE-1045. Fuente: Autores

Inicialmente la ganancia de masa es alta, dicho aumento está limitado por la difusión de iones de azufre hacia las zonas expuestas en la superficie del acero. A medida que el tiempo transcurre y la capa de sulfuro de hierro se forma completamente, la ganancia de masa disminuye debido a que la capa formada actúa como una barrera física la cual evita la difusión de las especies corrosivas hacia el acero (Wen-Fei, et al., 2012).

Respecto al acero, se observó que, sin importar la temperatura, la ganancia de masa fue mayor en el acero AISI/SAE-1020 lo cual lo hace más susceptible al fenómeno corrosivo, debido al tamaño de grano y consistencia de la capa formada sobre la superficie de los dos aceros. En el acero AISI/SAE-1045 se formó una capa más homogénea, respecto a la formada sobre el acero AISI/SAE-1020, con cristales más grandes de FeS lo cual dificultó el intercambio de iones a través de esta y como consecuencia la disminución de la velocidad de formación de la capa interna y menor afectación del acero, como se visualiza mejor en las Figuras 7 y 9.

La velocidad de corrosión de los aceros AISI/SAE-1020 y AISI/SAE-1045 fue calculada de acuerdo con la norma ASTM G1-03 como se encuentra en el Anexo E. En la Figura 5 se aprecia que a 250°C la velocidad de corrosión del acero AISI/SAE-1020 aumenta progresivamente a medida que aumenta el tiempo hasta llegar a las 24 horas de exposición donde empieza a disminuir debido a que la capa de productos de corrosión formada que actúa como una barrera desacelerando el fenómeno. La velocidad de corrosión para el acero AISI/SAE-1020 tiende a estabilizarse en un valor cercano a 15 mpy, mientras que para el acero AISI/SAE-1045 este valor es 11 mpy lo que nos muestra una disminución en este último.

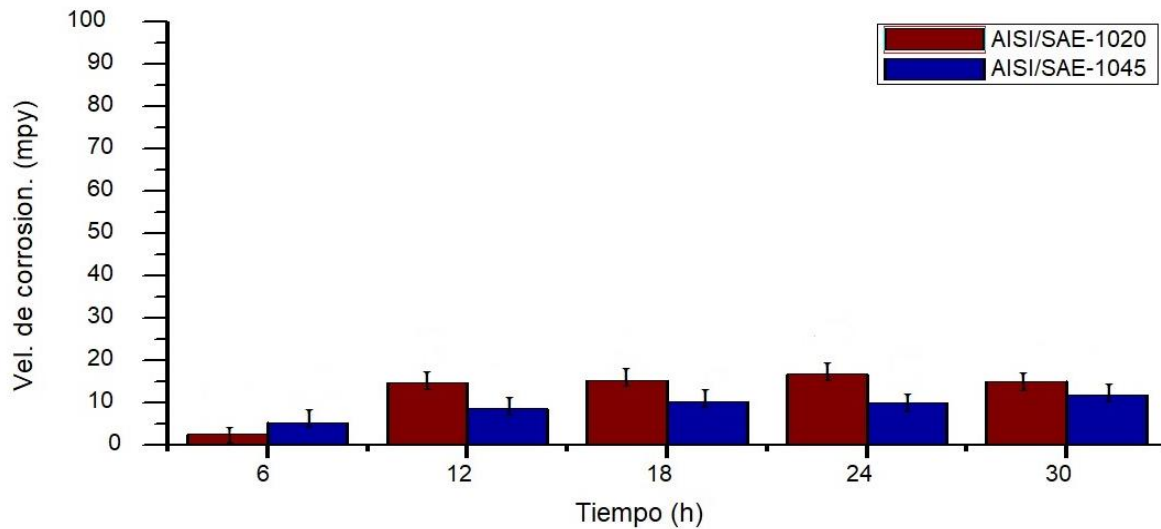


Figura 5. Velocidad de corrosión vs Tiempo de exposición a 250°C de los aceros AISI/SAE-1020 y AISI/SAE-1045. Fuente: Autores

Por el contrario, en la Figura 6 se ve que a 300°C la velocidad de corrosión de los dos materiales es alta en las primeras horas de exposición y luego disminuye a medida que aumenta el tiempo hasta estabilizarse a 30 mpy, dicho comportamiento ocurre en ambos gráficos aproximadamente a partir de las 18 horas de exposición.

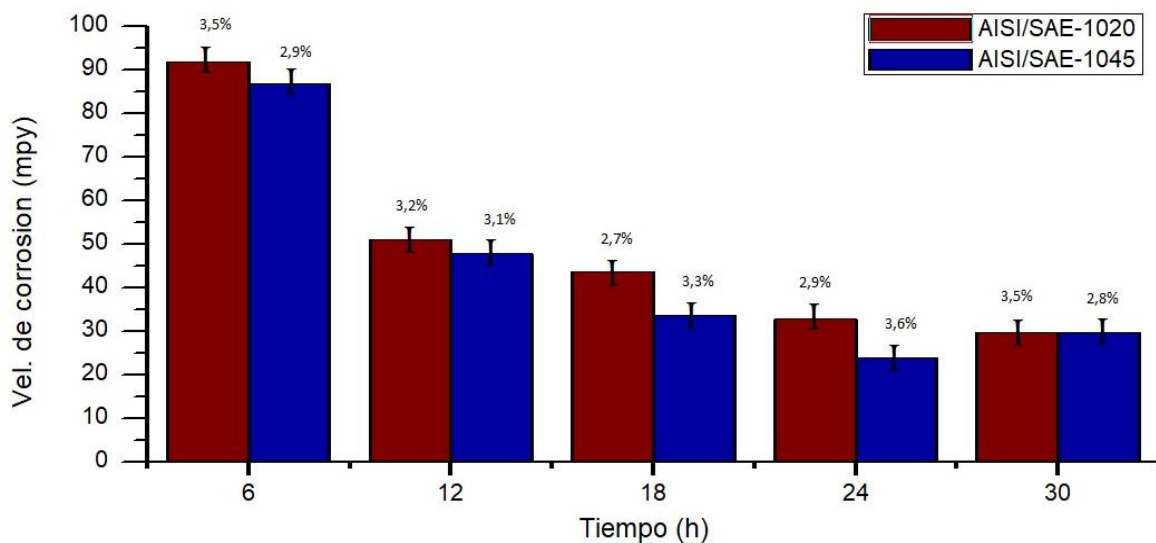


Figura 6. Velocidad de corrosión vs Tiempo de exposición a 300°C de los aceros AISI/SAE-1020 y AISI/SAE-1045. Fuente: Autores

Se evidenció en las gráficas que el acero AISI/SAE-1020 es el más afectado por la corrosión por sulfidación pues, independiente del tiempo de exposición y la temperatura, tiene una velocidad de corrosión mayor que el AISI/SAE-1045. Esto debido a que en el acero AISI/SAE-1020 la capa de productos de corrosión fue más heterogénea con un tamaño menor en los cristales de FeS formados, comparación que se visualiza en las Figuras 7 y 9, haciendo más fácil el intercambio de iones entre la interfaz acero/FeS que produce difusión de iones de hierro desde el material hacia el crudo, mientras que en la interfaz crudo/FeS la difusión de iones de azufre ocurre hacia el material ^[16]. Esto produce acumulación de esfuerzos sobre la capa de productos de corrosión que terminan por fracturarla y como consecuencia se tiene un desprendimiento de esta (Nasirpour, et al., 2014).

5.2. Técnicas De Caracterización

5.2.1 Microscopía Electrónica De Barrido SEM-EDS. Las pruebas se llevaron a cabo en el Parque Tecnológico Guatiguará empleando un Microscopio Electrónico de Barrido FEG (Field Emission Gun). La elección de los cupones para el análisis se hizo basándose en los resultados obtenidos en el análisis gravimétrico; para el cual se eligieron los cupones expuestos a una alta temperatura por más tiempo, pues a estas condiciones se evidenció una mayor formación de productos de corrosión de sulfuros de hierro sobre la superficie del acero, estos cupones fueron; AISI/SAE-1045 a 300°C-30h, AISI/SAE-1045 a 250°C-30h y AISI/SAE-1020 a 300°C-30h

Como consecuencia de la disociación de DMDS a altas temperaturas, Coope y Bryce han sugerido que la reacción de descomposición general del DMDS es compleja, y se producen dos reacciones primarias, teniendo como principal resultado de esta descomposición el mercaptano (CH_3SH) y el sulfuro de hidrogeno (H_2S) el cual reacciona con átomos de hierro bajo altas

temperaturas y consecuencia de esto se da la existencia de una capa semi-protectora no homogénea de sulfuro de hierro (FeS) sobre la superficie del acero (Coope & Bryce, 1954).

A continuación, se muestra la composición porcentual en peso de cada capa. Tablas 4, 5 y 6.

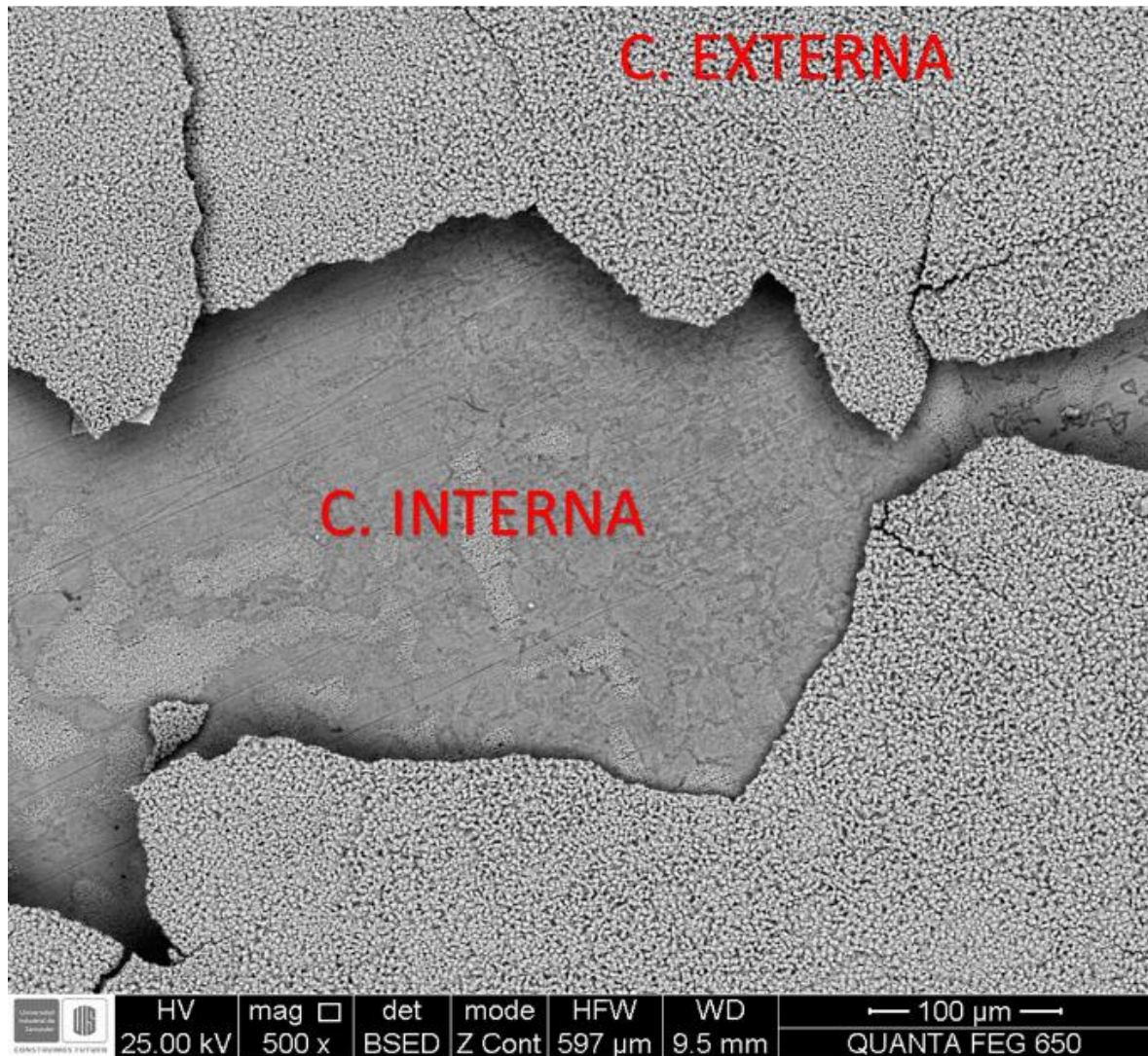


Figura 7. SEM-EDS de la superficie del acero AISI/SAE-1045 (300°C – 30h). Fuente: Laboratorio microscopia, Parque Tecnológico Guatiguará – UIS.

Tabla 4

Datos SEM-EDS de la superficie del acero AISI/SAE-1045 (300°C – 30h).

CAPA EXTERNA		CAPA INTERNA	
	%W		%W
C	1,18	C	02.91
O	1,18	O	09.49
S	35,65	S	10.70
Fe	61,99	Fe	74.73

Fuente: Laboratorio microscopia, Parque Tecnológico Guatiguará – UIS.

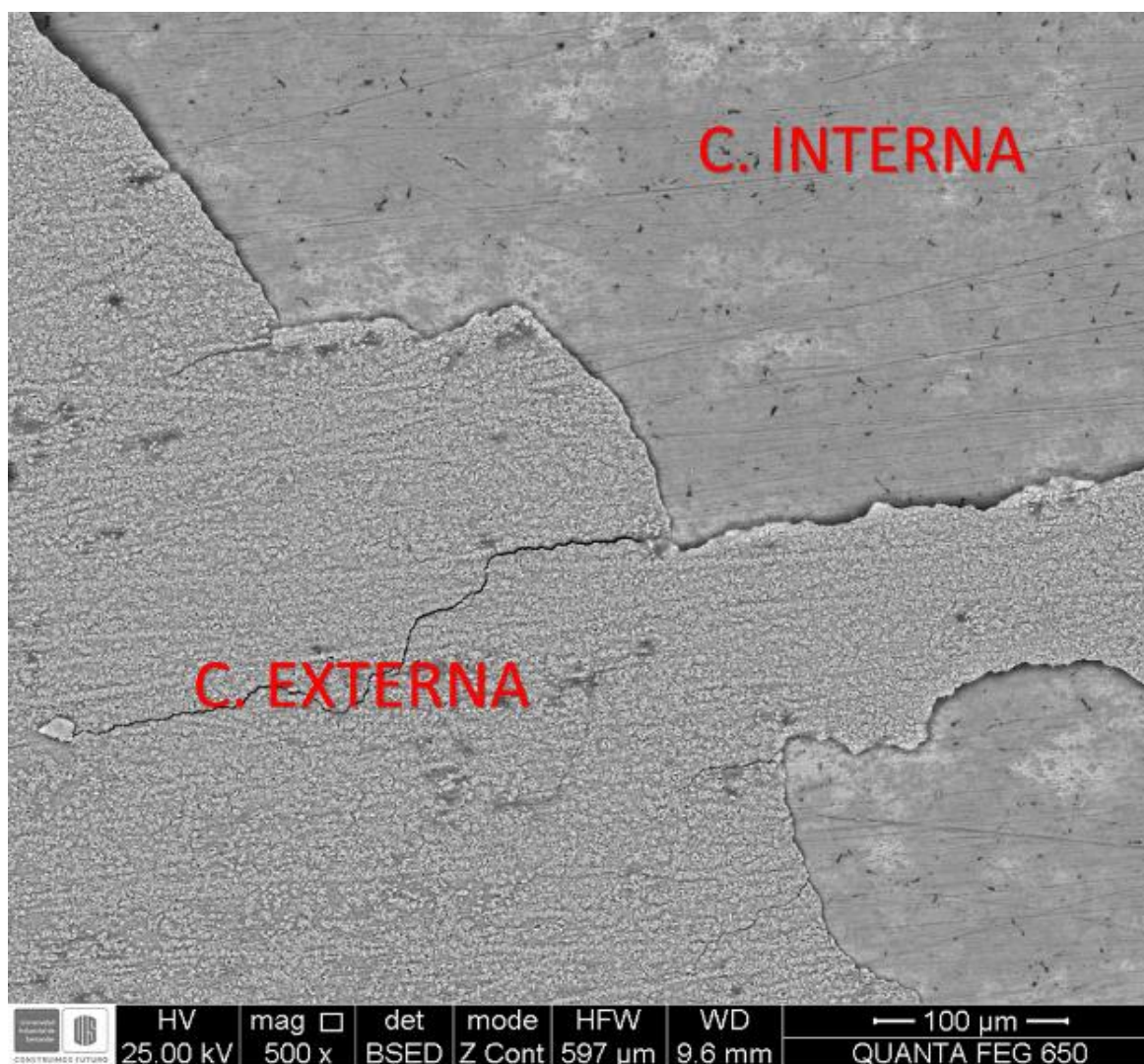


Figura 8. SEM-EDS de la superficie del acero AISI/SAE-1045 (250°C – 30h). Fuente: Laboratorio microscopia, Parque Tecnológico Guatiguará – UIS.

Tabla 5

Datos SEM-EDS de la superficie del acero AISI/SAE-1045 (250°C – 30h).

CAPA EXTERNA		CAPA INTERNA	
	%W		%W
C	1.22	C	2.03
O	1.50	O	11.75
S	35.40	S	08.17
Fe	61.87	Fe	75.38

Fuente: Laboratorio microscopia, Parque Tecnológico Guatiguará – UIS.

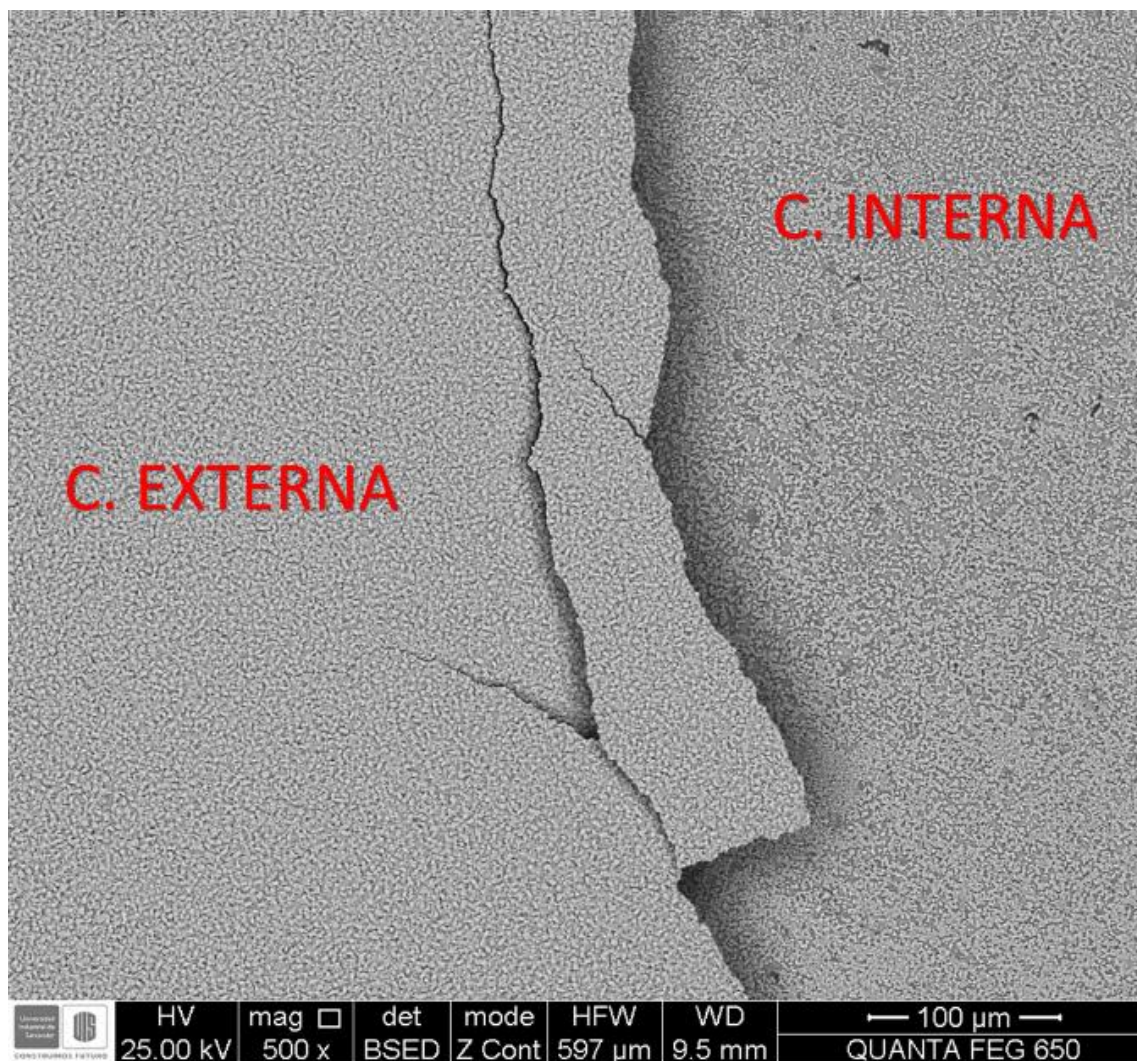


Figura 9. SEM-EDS de la superficie del acero AISI/SAE-1020 (300°C – 30h). Fuente: Laboratorio microscopia, Parque Tecnológico Guatiguará – UIS.

Tabla 6

Datos SEM-EDS de la superficie del acero AISI/SAE-1020 (300°C – 30h).

CAPA EXTERNA		CAPA INTERNA	
	%W		%W
C	4.25	C	09.28
O	01.56	O	01.78
S	33.84	S	26.34
Fe	60.30	Fe	61.85

Fuente: Laboratorio microscopia, Parque Tecnológico Guatiguará – UIS.

Con las imágenes obtenidas, mediante el programa “IMAGE J” se procedió a realizar un análisis del tamaño de los cristales de las capas formadas por el producto de corrosión en la superficie de los cupones, evidenciándose en la Figura 10, estos cristales no tienen una forma definida, con excepción de algunos cristales en formación de la capa interna que presentaron forma hexagonal cuya cantidad no es representativa como se aprecia en la Figura 11.

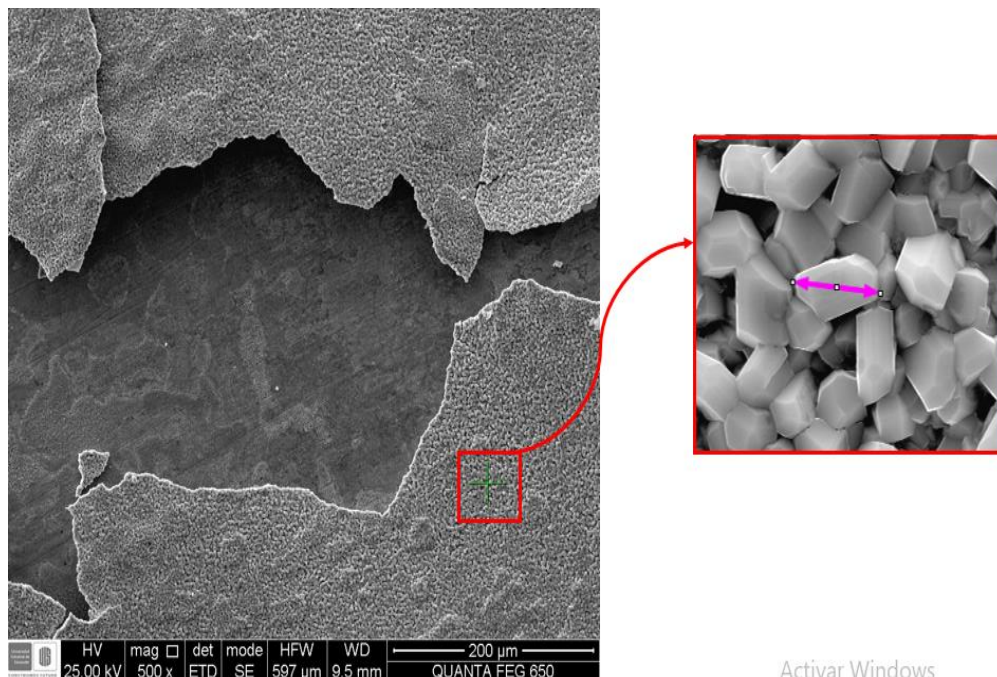


Figura 10. Medición de los productos de corrosión de la capa externa del acero AISI/SAE-1045 (300C-30h). Fuente: Laboratorio microscopia, Parque Tecnológico Guatiguará – UIS.

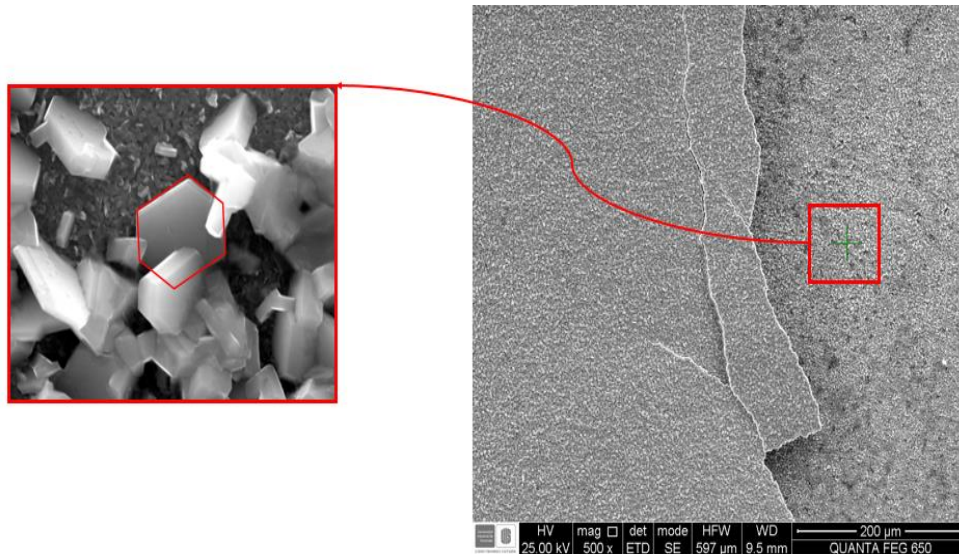


Figura 11. Medición de los productos de corrosión de la capa interna del acero AISI/SAE-1020 (300°C- 30h). Fuente: Laboratorio microscopia, Parque Tecnológico Guatiguará –UIS.

Mediante el programa se obtuvo la medida de 60 cristales tanto para la capa externa como para la interna, en ambos casos se tomó la misma cantidad para realizar la comparación significativa y más precisa de los tamaños de los cristales encontrados en las capas. Estas medidas se organizaron estadísticamente en rangos mediante la regla de Sturges, y se realizó una tabla de frecuencias para obtener el rango de medidas que es más probable encontrar en los productos de corrosión por sulfidación en los aceros AISI/SAE-1020 y AISI/SAE-1045.

Estas longitudes de los cristales de productos de corrosión se encuentran en la Tabla 7, donde se observa un mayor tamaño de los cristales en los aceros expuestos a una temperatura de 300 °C, en comparación a los cristales de los aceros expuestos a 250 °C, lo que genera mayor susceptibilidad de la capa a fracturarse, lo cual se corrobora en la Figura 7 y 8, también se observa un aumento de longitud entre los productos de corrosión de la capa interna a la externa, este

aumento debido a una mayor presencia de azufre lo cual genera productos de corrosión más grandes, adicionalmente se puede ver los histogramas completos para los cupones en el Anexo F.

Tabla 7.

Tamaño cristales de los productos de corrosión.

ACERO	TEMPERATURA °C	LONGITUD C. EXTERNA (μm)	LONGITUD C. INTERNA (μm)
1045	250	1,666 - 2,168	0,126 – 0,179
1045	300	3,534 - 4,082	1,089 – 1,644
1020	300	3,370 - 3,756	1,447 – 1,636

Fuente: Autores

Difracción De Rayos X. El registro de datos de difracción de Rayos X con incidencia rasante se realizó en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 DISCOVER con Geometría DaVinci bajo las condiciones relacionadas en el Anexo G. Los resultados de DRX se interpretaron con ayuda del software DIFFRAC.EVA, en este se identificaron las fases mayoritarias presentes en la superficie de los aceros expuestos a la sulfidación.

En la Figura 12 se aprecia que a la temperatura de 250 °C se generó una fase de magnetita y otra de sulfuro de hierro en los cupones de acero AISI/SAE-1020 y AISI/SAE-1045 expuestos durante 30 h, lo cual difiere a 300°C que se formó troilita y magnetita sobre los mismos aceros y en el mismo tiempo de exposición como se muestra en la Figura 13.

Al incrementar la temperatura existe una mayor descomposición de DMDS y por lo tanto un aumento de la presión parcial de H₂S para los cupones expuestos a 300 °C; y como se muestra en la composición porcentual de la capa protectora estos cupones tienen una mayor concentración de azufre generando que las fases cristalinas detectadas sean diferentes y más ricas en azufre, siendo más conveniente la aparición de la fase cristalina troilita (FeS) que permite la formación de una capa más homogénea al tener una estructura hexagonal compacta, que de acuerdo con los

resultados de XRD actúa como una barrera aislando el acero y disminuyendo la velocidad de corrosión por sulfidación (Zhang, et al., 2017)

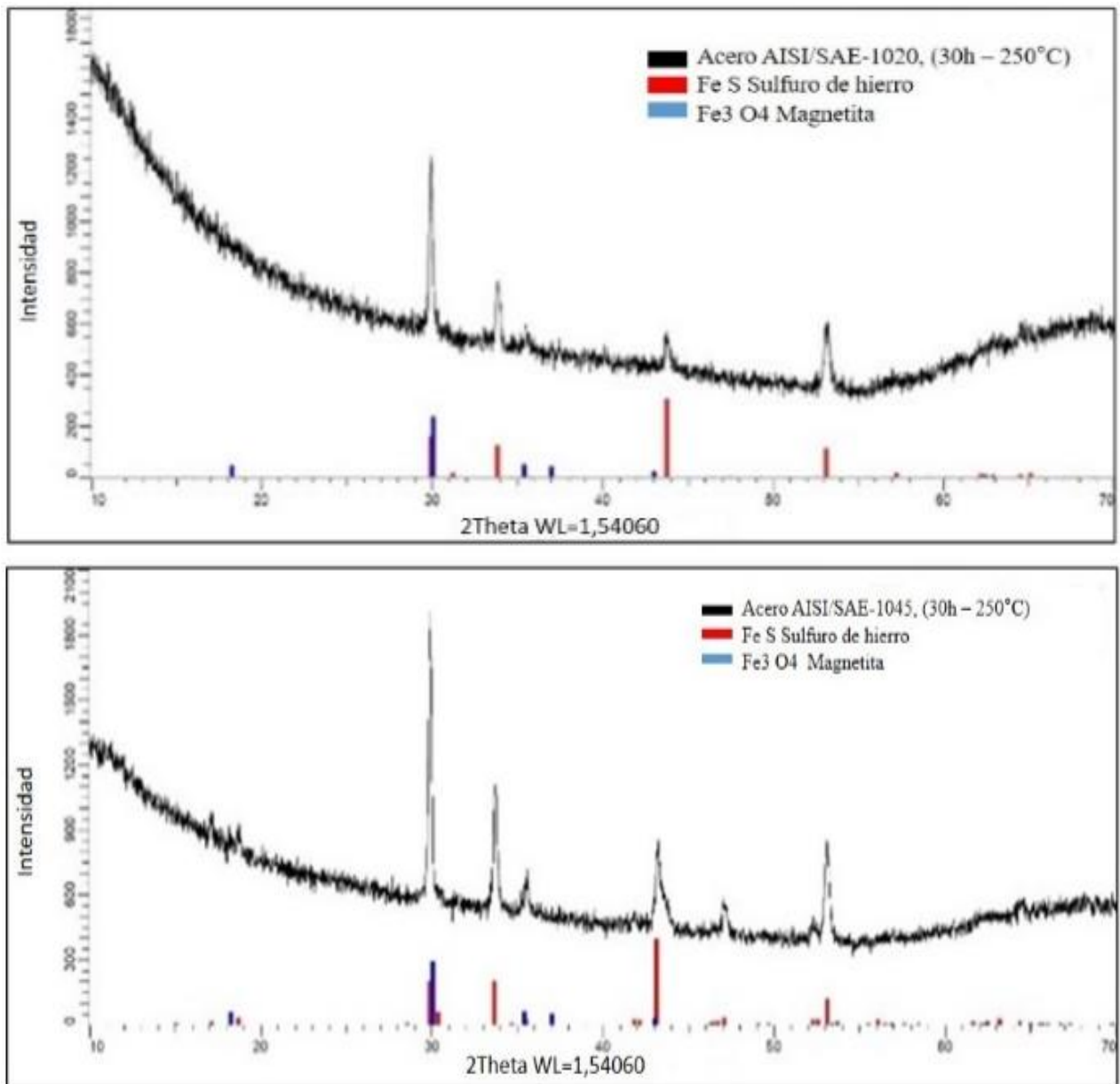


Figura 12. DRX de los aceros AISI/SAE-1045 y AISI/SAE-1020 expuestos a temperatura de 250°C.

Fuente: Laboratorio microscopia, Parque Tecnológico Guatiguará – UIS.

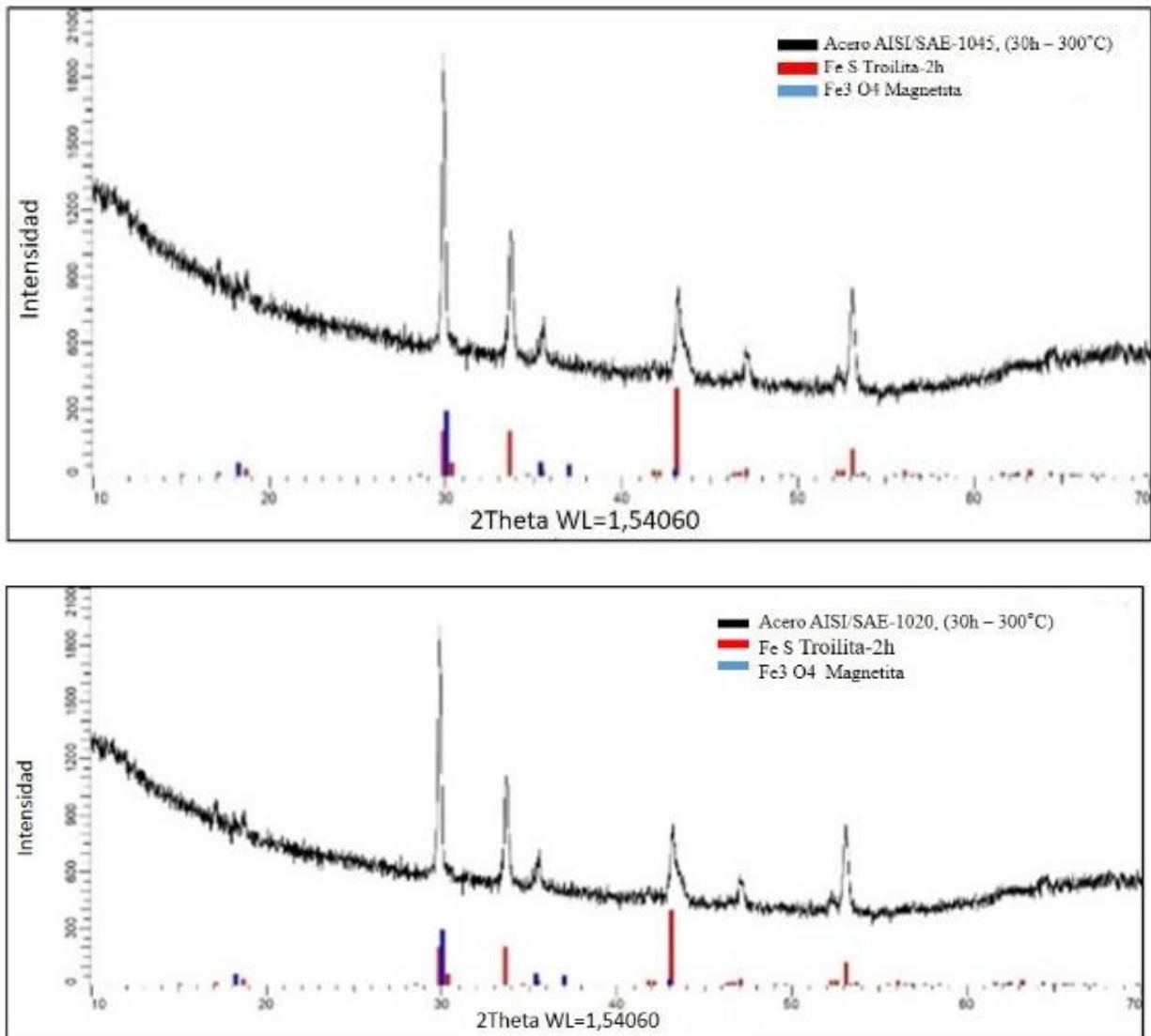


Figura 13. DRX de los aceros AISI/SAE-1045 y AISI/SAE-1020 expuestos a temperatura de 300°C.

Fuente: Laboratorio microscopia, Parque Tecnológico Guatiguará – UIS.

5.2. Análisis estadístico de las variables del diseño de experimentos gravimétricos.

Los datos de ganancia de masa de los aceros AISI/SAE-1020 y AISI/SAE-1045, relacionados en el Anexo D, se analizaron usando un software estadístico de versión libre para poder establecer una correlación entre los datos de la temperatura y el tiempo de exposición con la ganancia de masa de los materiales. La variable dependiente del sistema es la ganancia de masa y las variables independientes son la temperatura y tiempo de exposición.

En las Figuras 14 y 15 se muestra el diagrama de Pareto para el acero AISI/SAE 1020 y AISI/SAE 1045 respectivamente, el cual permite comparar la influencia de las variables independientes sobre la dependiente. De acuerdo a los resultados obtenidos en ambos casos se ve que el efecto más influyente es la temperatura mientras que el tiempo de exposición tiene estadísticamente menos relevancia sobre la ganancia de masa de los materiales.

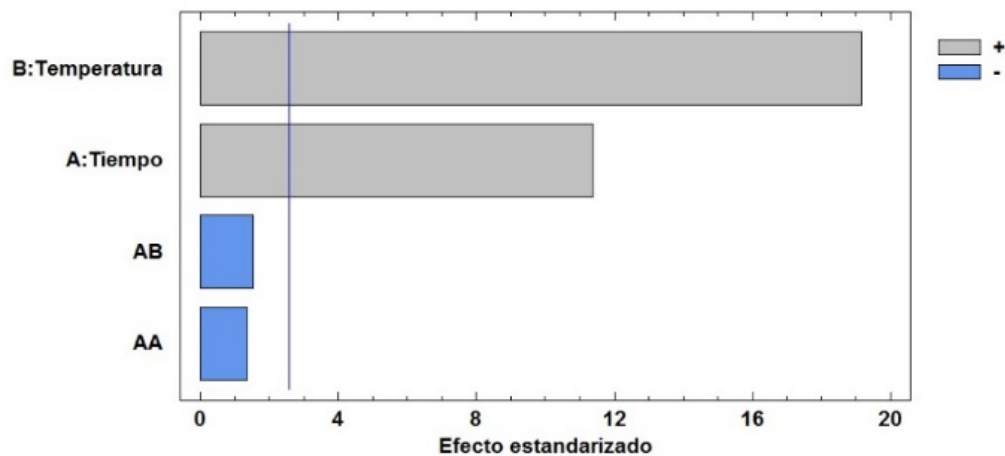


Figura 14. Diagrama de Pareto estandarizado para la ganancia de masa del acero AISI/SAE-1020.

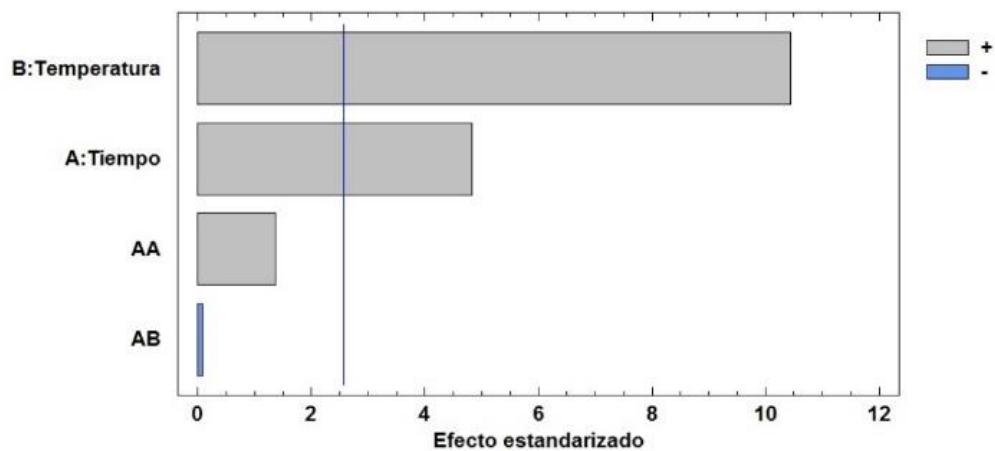


Figura 15. Diagrama de Pareto estandarizado para la ganancia de masa del acero AISI/SAE-1045.

Los resultados obtenidos por el diagrama de Pareto se corroboran con el análisis de varianza ANOVA en donde los efectos que tengan un valor –P menor al 0.05 son los más significativos en la ganancia de masa, este análisis se encuentra relacionado en el Anexo H.

Las ecuaciones (7) y (8) describen el modelo ajustado de la ganancia de masa, por medio de regresión múltiple, para las condiciones trabajadas experimentalmente, donde las variables se especifican en sus unidades originales: t (h) y T (°C), la ecuación (7) representa el modelo ajustado para el acero AISI/SAE 1020 y la ecuación (8) para el acero AISI/SAE 1045.

$$GM = -0,038155 + 0,000670476 * t + 0,0001454 * T - 0,00000367063 * t^2 - 0,00000116667 * t * T \quad (7)$$

$$GM = -0,028065 - 0,0000416667 * t + 0,0001162 * T + 0,00000625 * t^2 - 1E^{-7} * t * T \quad (8)$$

Dónde:

T= Temperatura

t = tiempo

En las ecuaciones no se observa la misma tendencia en los signos que se anteponen al factor cuadrático lo que representa una tendencia al alza para el modelo del acero AISI/SAE-1045 a medida que aumenta el tiempo de exposición dado que el signo positivo dibuja una función cóncava hacia arriba; esto nos indica que la formación de productos de corrosión es más lenta y llegado a las 36 horas se produce fractura acelerando la formación de más producto de corrosión

que induce a tener un modelo creciente pero que no se mantendrá en el tiempo, por lo cual no es conveniente extrapolar el modelo para tiempos superiores a los analizados en este estudio.

En la Figura 16 y Figura 17 se observa la comparación de los datos obtenidos experimentalmente y los arrojados por el modelo ajustado de ganancia de masa para los aceros AISI/SAE-1020 y AISI/SAE-1045 respectivamente. En dicha comparación se ve que ocurre el mismo fenómeno, la ganancia de masa aumenta conforme avanza el tiempo de exposición y aumenta la temperatura debido a la interacción de azufre con la superficie del metal y de ello se visualiza que los errores relativos son muy bajos, lo cual confirma que los modelos ajustados desarrollados son eficaces tanto para el acero AISI/SAE-1020 como para el AISI/SAE-1045.

Dichos modelos serían de gran utilidad en la industria petroquímica pues permiten predecir la ganancia de masa a diferentes condiciones de operación de tiempo y temperatura analizados en esta investigación, lo cual ayudaría a tomar medidas de prevención sobre el daño de equipos expuestos a excesivos ambientes de corrosión.

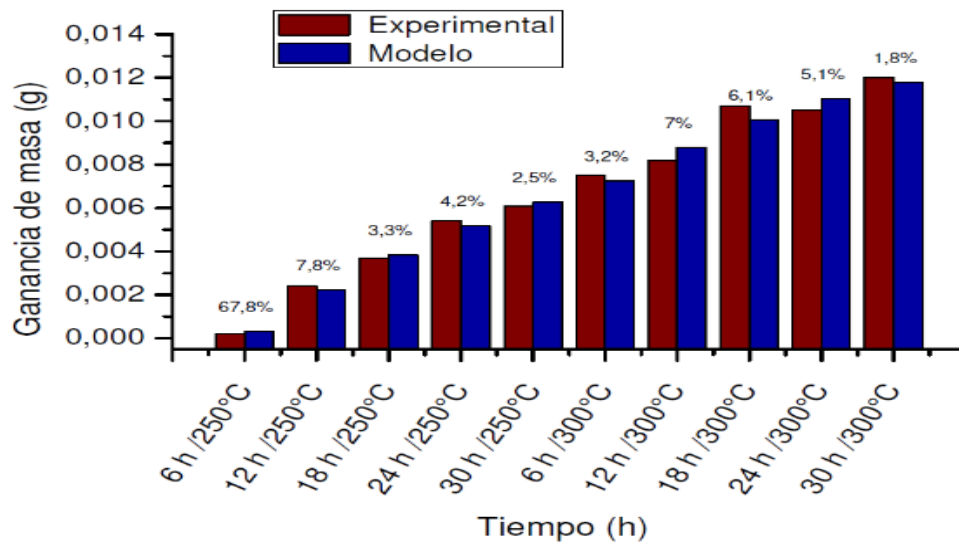


Figura 16. Comparación de datos experimentales y modelo ajustado de la ganancia de masa del acero AISI/SAE-1020.

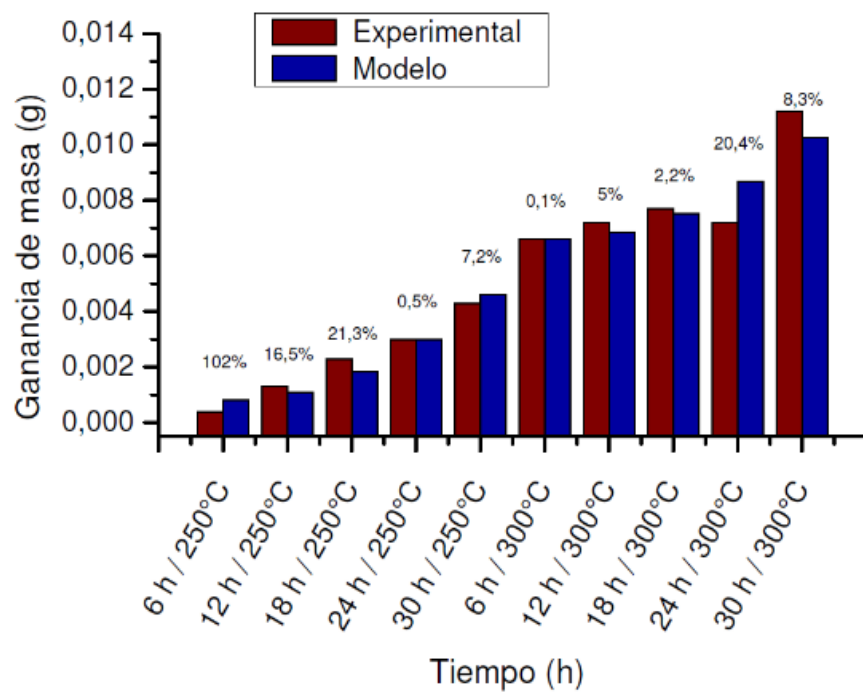


Figura 17. Comparación de datos experimentales y modelo ajustado de la ganancia de masa del acero AISI/SAE-1045.

6. Conclusiones

El aumento de la temperatura acelera la descomposición del Dimetil Disulfuro (DMDS) y aumenta la concentración de H_2S producido, el cual reacciona con el acero para formar sulfuro de hierro (FeS) que se adhiere a la superficie del material y aumenta la masa de los aceros.

La ganancia de masa de los aceros AISI/SAE-1020 y AISI/SAE/1045 aumenta a medida que transcurre el tiempo de exposición debido a la difusión de iones de azufre para formar una capa de productos de corrosión.

El acero AISI/SAE-1020 es el más afectado por la corrosión sulfídica pues independientemente de la temperatura y tiempo de exposición tiene una velocidad de corrosión mayor que el AISI/SAE-1045.

La caracterización morfológica de los productos de corrosión formados en la superficie de los aceros identificó la presencia de dos capas, donde la capa externa tiene mayor contenido de azufre que la capa interna y por lo tanto presenta mayor longitud de los granos de sulfuro de hierro formando una capa de mayor espesor que disminuye el índice de corrosión.

El análisis estadístico permitió generar modelos ajustados para los aceros en estudio los cuales podrían ser de gran utilidad en la industria petroquímica para predecir la ganancia de masa a diferentes condiciones de operación de tiempo y temperatura analizadas es esta investigación y así tomar medidas de prevención sobre el daño de equipos expuestos a ambientes corrosivos.

7. Recomendaciones

Realizar el mismo estudio planteado en una autoclave cinético para evaluar el efecto de la velocidad de flujo sobre el fenómeno de corrosión por sulfatación de los aceros analizados.

Evaluar el fenómeno de corrosión por sulfidación en un acero AISI/SAE-1045 a mayores tiempos de exposición a los analizados en este trabajo.

Valorar la opción de un estudio de la relación costo-tiempo para adecuar con acero AISI/SAE-1045 los equipos expuestos a ambientes muy corrosivos en refinería.

Evaluar la acción de un crudo simulado con otros compuestos azufrados y contenido de azufre total diferente a 1% en peso sobre el acero AISI/SAE-1045.

Tener en cuenta la presencia de otros compuestos corrosivos en la formulación del crudo simulado que actúa sobre el acero AISI/SAE-1045.

Referencias Bibliográficas

- API. (2008). *RP 939-C Guidelines for avoiding sulfidation (sulfidic) corrosion failures in oil refineries*. API subcommittee on corrosion & materials. New Orleans: versión 5.0.
- ASTM International. (2003). *ASTM Handbook, corrosion: Fundamentals, testing, and protection*, . (13).
- Barrera, S., & Ortiz, Y. (2018). *Determinación de la velocidad de corrosión por sulfidación del acero AISI 1020 en función del tiempo y la estructura molecular de compuestos de azufre. [Trabajo de grado]*. Bucaramanga: Universidad Industrial De Santander.
- Barrientos, M., & Sajonero, I. (2018). *Evaluación del efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión por sulfidación del acero AISI-316 expuesto a un crudo sintético. [Trabajo de grado]*. Bucaramanga: Universidad Industrial De Santander.
- Cárdenas, C. G. (2015). *Análisis del número ácido que presentan crudos de diferente gravedad API y sus fracciones típicas, (Tesis de pregrado)*. México: Instituto Politécnico Nacional.
- Conde, G., Sanabria, J., Ortiz, Y., Barrera, S., Laverde, D., Peña, D., & Merchan, D. (2018). Study of AISI/SAE-1020 steel corrosion by sulfidation from synthetic sulfur compounds of different molecular structures. *Chemical Engineering Transactions* , (70): 2119-2123.
- Coope, A. R., & Bryce, W. A. (1954). The thermal decomposition of dimethyl disulfide. *Can. J. Chem*, (32): 768–779.
- Dapeng, L., Yingkun , L., Lei , Z., Minxu, L., & Jiejun , W. (2014). *Effect of H₂S Content on Corrosion Behavior and Hydrogen Permeation of Pipeline Steel*. San Antonio: NACE Internacional.
- Groysman, A. (2014). Corrosion problems and solutions in oil, gas, refining and petrochemical industry. *Koroze a ochrana materiálu*, 61(3) 100-117.
- Hucinska, J. (2006). Influence of sulphur on high temperature degradation of Steel structures in the refinery industry. En *Advances in Materials Science*. Poland: Gdansk.

- ICCT. (2011). *Introducción a la refinación del petróleo y producción de gasolina y diésel con contenido ultra bajo de azufre*. . Maryland: Bethesda.
- Morales, S. R., & Castro, E. G. (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*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.
- NACE. (2004). *Overview of sulfidation (sulfidic) corrosion in petroleum refining hydroprocessing units. Task group 176 of prediction tools for sulfidic corrosion*. Houston, TX: NACE International.
- Nasirpour, F., Mostafaei, A., Fathyunes, L., & Jafari, R. (2014). 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. *Engineering Failure Analysis*, (40):75-88.
- Peñuela, J. H. (2017). Crudos pesados: la realidad del sector hidrocarburos de Colombia. *Revista Virtual Pro*, (184); 1-3. Obtenido de <https://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:SQuw2pLwxhQJ:https://www.revistavirtualpro.com/editoriales/20170501-ed.pdf+&cd=1&hl=es&ct=clnk&gl=co>.
- Prada, A., & Barrera, G. (2016). *Evaluación de la velocidad de corrosión por sulfidación del acero AISI 317 expuesto a condiciones de una línea de transferencia en el procesamiento de un crudo pesado [Trabajo de grado]*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.
- Randy, C. J. (2004). Assessing Corrosion in Oil Refining and Petrochemical Processing. *Material research*, 7(1): 163-173.
- Rebak, R. (2011). Sulfidic corrosion in refineries – a review. *Corros Review*, 29(1): 123 – 133.
- Serna, J. (2003). *Oxidación, carburación y sulfidación de aleaciones ferríticas Fe-9Cr-1Mo modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550 y 750°C [Tesis de Doctorado]*. Bucaramanga: Universidad Industrial De Santander.
- Sharifi, S., Liang, A., Cooke, D., & Chapman, D. (2017). *High-Temperature Sulfidic Corrosion of Carbon Steel in Model Oil/Sulfur Compound Blends*. New Orleans: NACE International.

- Turnbull, A., Slavcheva, E., & Shone, B. (1998). Factors Controlling Naphthenic Acid Corrosion. *CORROSION ENGINEERING*, 54(11):922-930.
- Wen Fei, L. (2012). Corrosion behavior of 110S tube steel in environments of high H₂S and CO₂ content. *Journal of iron steel research international*, 59-64.
- Zhang, L., Hui-xin , L., Feng-xian , S., Feng-xian , S., Li-hua, H., & Min-xu, L. (2017). Environmental boundary and formation mechanism of different types of H₂S corrosion products on pipeline steel. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 24(4): 401–409.
- Zheng, Y. G. (2006). High temperature naphthenic acid corrosion and sulphidic corrosion of Q235 and 5CrO.5Mo steels in synthetic refining media. *Corrosion Science*, 48.

Apéndices

Apéndice A. Valores de la constante k.

Unidades de tasa de corrosión	Constante k
Mili pulgadas por año (mpy)	$3.45 \cdot 10^6$
Pulgadas por año (ipy)	$3.45 \cdot 10^3$
Pulgadas por mes (ipm)	$2.87 \cdot 10^2$
Milímetros por año (mm/y)	$8.76 \cdot 10^4$
Micrómetros por año (um/y)	$8.76 \cdot 10^7$
Picómetros por segundo (pm/s)	$2.78 \cdot 10^6$
Gramos por metro cuadrado por hora ($\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$)	$1.00 \cdot 10^4 \cdot \rho\rho$
Miligramos por decímetro cuadrado por día (mdd)	$2.40 \cdot 10^6 \cdot \rho\rho$

Fuente: Norma ASTM G1-03.

Apéndice B. Cálculo de volumen para el crudo simulado.

Parámetros:

- Densidad Dimetil disulfuro (DMDS): $\rho_{DMDS} = 1,060 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
- Densidad Aceite mineral libre de contaminantes: $\rho_{Am} = 0,832 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
- Volumen aceite mineral libre de contaminantes: $V_{Am} = 1 \text{ L}$

Realizando el cálculo para el Dimetil Disulfuro (DMDS) la ecuación para la fracción en

Peso (w) es:

$$w = \frac{masa_{DMDS}}{masa_{DMDS} + masa_{Aceite mineral}}$$

Cada una de las masas se expresa como el producto entre la densidad y el volumen:

$$w = \frac{(\rho_{DMDS} * V_{DMDS})}{(\rho_{DMDS} * V_{DMDS}) + (\rho_{Am} * V_{Am})}$$

Realizando el despeje correspondiente:

$$w * (\rho_{DMDS} * V_{DMDS}) + w * (\rho_{Am} * V_{Am}) = (\rho_{DMDS} * V_{DMDS})$$

$$(\rho_{Am} * V_{Am}) * w = \rho_{DMDS} * V_{DMDS} * (1 - w)$$

$$V_{DMDS} = \frac{w}{1 - w} * \frac{\rho_{Am}}{\rho_{DMDS}} * V_{Am}$$

De esta forma se obtiene la ecuación para calcular el volumen de Dimetil Disulfuro (DMDS) empleado en la preparación del crudo simulado.

$$V_{DMDS} = \frac{0,01}{1 - 0,01} * \frac{0,832 \frac{g}{cm^3}}{1,060 \frac{g}{cm^3}} * 1 L = 8,0 mL$$

Apéndice C. Composición química elemental de los aceros AISI/SAE-1020 y AISI/SAE-1045.

AISI/SAE-1020			
C	0.174	Mg	0.0060
Si	0.036	N	<0.020
Mn	0.817	Nb	<0.0010
P	0.013	Pb	<0.010
S	<0.150	Sb	0.012
Cr	0.019	Sn	<0.0050
Mo	<0.010	Ta	<0.030
Ni	0.014	Ti	<0.0010
Cu	0.034	V	<0.0050
Al	0.0050	W	<0.010
As	0.0057	Zn	0.0027
B	<0.0010	Zr	<0.0020
Bi	<0.010	Se	<0.0050
Ca	0.0	Fe	98.61
Co	<0.0050		

AISI/SAE-1045			
C	0.462	Mg	0.0049
Si	0.025	N	<0.020
Mn	0.794	Nb	<0.0010
P	0.016	Pb	<0.010
S	<0.150	Sb	0.009
Cr	0.018	Sn	<0.0050
Mo	<0.010	Ta	<0.030
Ni	0.012	Ti	<0.0010
Cu	0.027	V	<0.0050
Al	<0.0050	W	<0.010
As	0.0033	Zn	0.0025
B	<0.0010	Zr	<0.0020
Bi	<0.010	Se	<0.0050
Ca	0.0	Fe	98.28
Co	<0.0050		

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

Apéndice D. Ganancia de masa.

	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (h)	MASA INICIAL (g)	MASA FINAL (g)	GANANCIA DE MASA (g)
AISI/SAE-1020	250	6	3,6563	3,6565	0,0002
	250	12	3,4516	3,4540	0,0024
	250	18	3,4204	3,4241	0,0037
	250	24	3,5060	3,5114	0,0054
	250	30	3,5470	3,5531	0,0061
	300	6	3,5658	3,5733	0,0075
	300	12	3,4632	3,4714	0,0082
	300	18	3,5596	3,5703	0,0107
	300	24	3,5226	3,5331	0,0105
	300	30	3,3804	3,3924	0,0120

	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (h)	MASA INICIAL (g)	MASA FINAL (g)	GANANCIA DE MASA (g)
ASI/SAE-1045	250	6	3,2732	3,2736	0,0004
	250	12	3,0825	3,0838	0,0013
	250	18	3,1027	3,1050	0,0023
	250	24	3,1858	3,1888	0,0030
	250	30	2,9342	2,9385	0,0043
	300	6	3,0680	3,0746	0,0066
	300	12	3,0705	3,0777	0,0072
	300	18	3,1541	3,1618	0,0077
	300	24	3,0886	3,0958	0,0072
	300	30	3,1586	3,1698	0,0112

Apéndice E. Velocidad de corrosión.

Densidad = 7.86 g/cm³

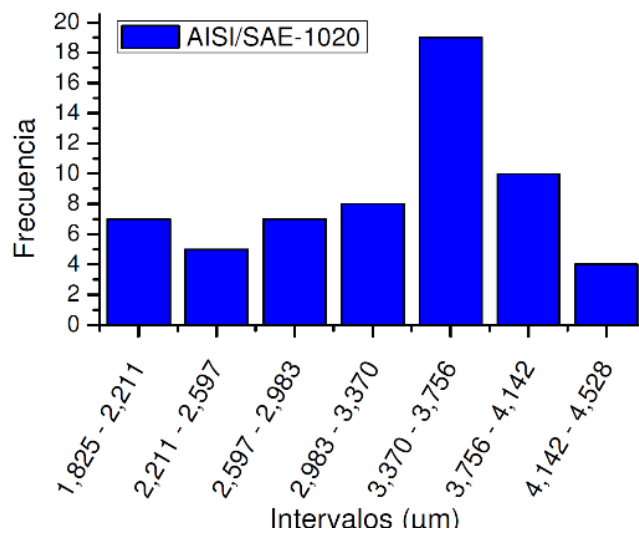
ACERO AISI/SAE-1020				
CUPÓN	TEMPERATURA	TIEMPO	GANANCIA	VEL. DE
N	A (°C)	(h)	A DE MASA	CORROSIÓN
1	250	6	0,0002	2,503686515
3	250	12	0,0024	14,76143594
5	250	18	0,0037	15,25664831
7	250	24	0,0054	16,69984477
9	250	30	0,0061	15,03729678
11	300	6	0,0075	91,8051205
13	300	12	0,0082	50,96971532
15	300	18	0,0107	43,65843508
17	300	24	0,0105	32,74210448
19	300	30	0,012	29,68861292

ACERO AISI/SAE-1045				
CUPÓ N	TEMPERATUR A (°C)	TIEMPO (h)	GANANCIA DE MASA	VEL. DE CORROSIÓN
2	250	6	0,0004	5,332207171
4	250	12	0,0013	8,515865644
6	250	18	0,0023	10,29510368
8	250	24	0,003	9,970272981
10	250	30	0,0043	11,82406518
12	300	6	0,0066	86,90457315
14	300	12	0,0072	47,74798365
16	300	18	0,0077	33,67379038
18	300	24	0,0072	23,99493227
20	300	30	0,0112	29,70985649

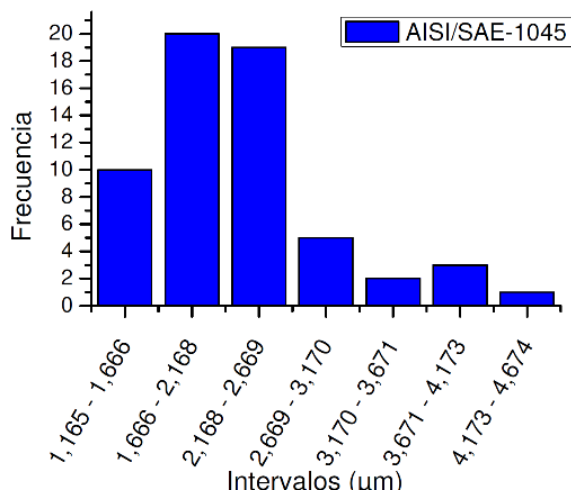
Apéndice F. Histogramas de frecuencia.

Histograma de frecuencias de tamaños de los productos de corrosión de los diferentes aceros examinados mediante SEM-EDS.

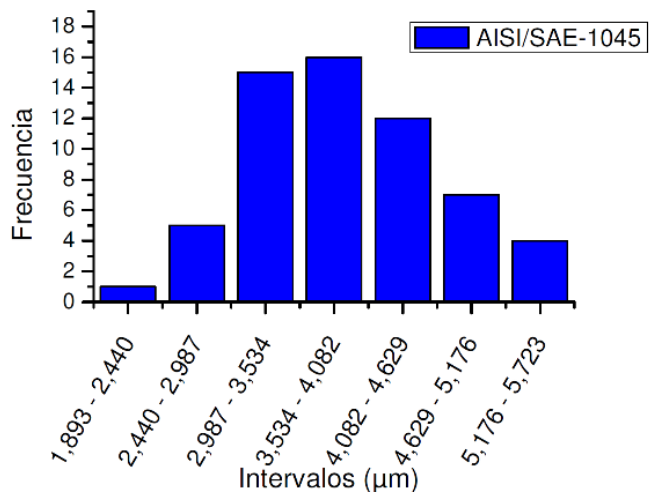
- Histograma de frecuencia a temperatura de 300°C capa externa.



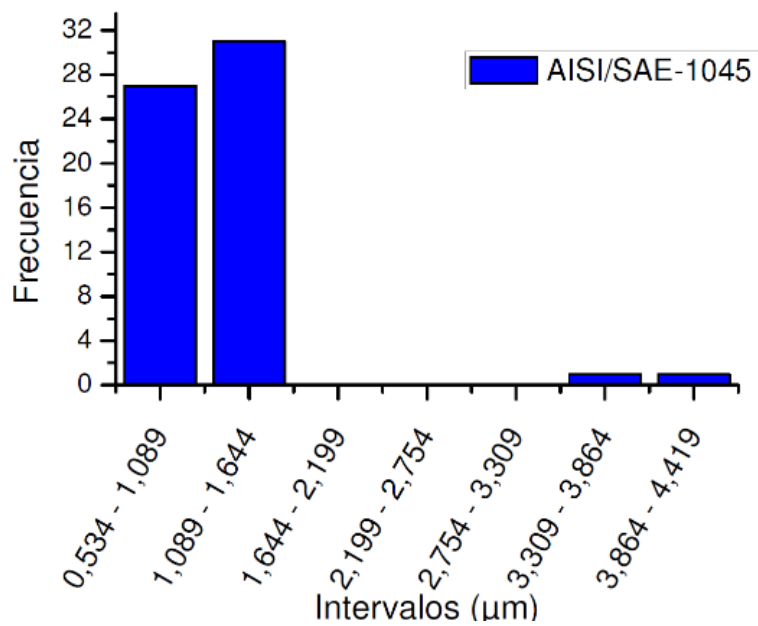
- Histograma de frecuencia a temperatura de 250°C capa externa.



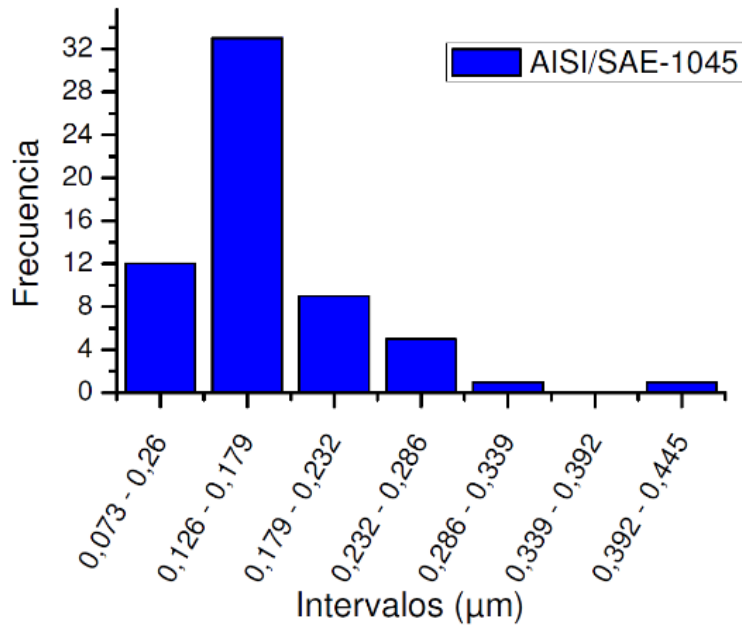
- Histograma de frecuencia a temperatura de 300°C capa externa.



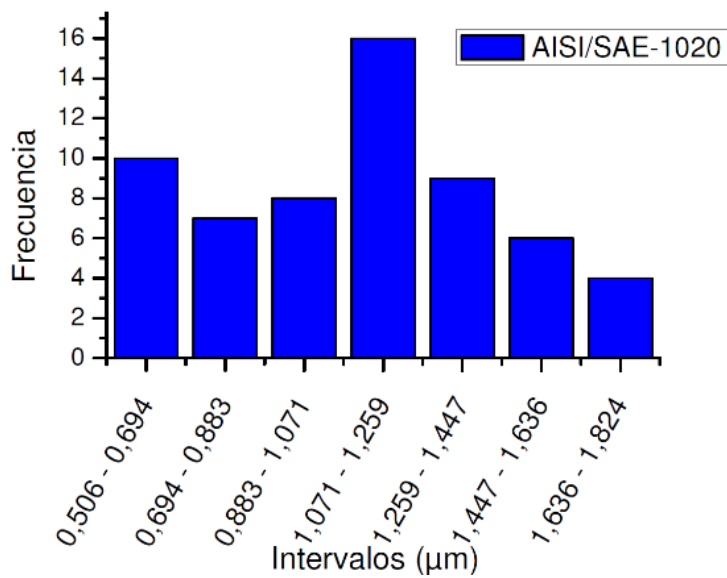
- Histograma de frecuencia a temperatura de 300°C capa interna.



- Histograma de frecuencia a temperatura de 250°C capa interna.



- Histograma de frecuencia a temperatura de 300°C capa interna.



Apéndice G. Condiciones de registro.

	LABORATORIO DE RAYOS X		Código: F-T-D-04
	UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER		Version: 02
	INFORME DE RESULTADOS		

Fecha: (aaaa-mm-dd)	2018-09-20	INFORME N°	INF-18204
---------------------	------------	------------	-----------

DATOS DEL CLIENTE			
Empresa	UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER		
Nombre	Javier Enrique Gómez Ramírez		
Dirección	Cra 27 con Novena Ciudadela Universitaria	NIT o C.C	890.201.213-4
Ciudad	Bucaramanga-Colombia	Orden de Compra	Apoyo a la docencia e investigación
e-mail	javier.gomez8@corrap.uis.edu.co	Teléfono	3163737562

METODOLOGÍA DE TRABAJO			
Preparación de las Muestras	Las muestras fueron montadas y ajustadas directamente sobre la plataforma de la cuna Euleriana del equipo D8 DISCOVER.		
Condiciones de Registro	El registro de datos difracción de rayos-X con incidencia rasante se realizó en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 DISCOVER con Geometría DeVinci bajo las siguientes condiciones:		
	Voltaje (kV)	40	
	Corriente (mA)	40	
	Rendija de Divergencia (mm)	0.6	
	Rendijas Soller Primario (°)	2.5	
	Rendijas Soller Secundario (°)	0.2	
	Tamaño de Paso (° 2Theta)	0.02	
	Tiempo por paso (s)	3.6	
	Rango de registro (° 2 Theta)	10 a 70	
	Radiación	CuKα1	
	Filtro	Si	
	Uso de Anti-dispersor de Aire	No	
	Detector	Centellas (DD)	
	Tipo de barrido	Continuo	
	Tiempo de medición (h)	3	
Ángulo de incidencia (° Theta)	1.5		
Observaciones	Ninguna		
Ensayo	DRX-05	Registro de datos en el rango de 10° (2θ) a 70° (2θ). tiempo por paso 3.6 s. paso 0.02° (2θ) (Tiempo de duración de la medida aproximadamente de 3 horas)	
Observaciones	• Registro de datos de 4 muestras metálicas por difracción de rayos-X con incidencia rasante.		
Tratamiento de las muestras	Ninguno		

Apéndice H. Análisis de varianza ANOVA.

● Análisis de varianza ANOVA (AISI/SAE-1020).

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón -F	Valor-P
A:Tiempo	3,40605E-05	1	3,40605E-05	129,21	0,0001
B:Temperatura	0,000096721	1	0,000096721	366,9	0
AA	4,89E-07	1	4,89E-07	1,85	0,2314
AB	6,13E-07	1	6,13E-07	2,32	0,1879
Error total	1,31807E-06	5	2,64E-07		
Total (corr.)	0,000133201	9			

● Análisis de varianza ANOVA (AISI/SAE-1045).

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón -F	Valor-P
A:Tiempo	1,74845E-05	1	1,74845E-05	23,29	0,0048
B:Temperatura	0,000081796	1	0,000081796	108,96	0,0001
AA	1,4175E-06	1	1,4175E-06	1,89	0,2278
AB	4,50E-09	1	4,50E-09	0,01	0,9413
Error total	3,7535E-06	5	7,51E-07		
Total (corr.)	0,000104456	9			