

**EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DEL AZUFRE EN LA VELOCIDAD DE
CORROSIÓN DE UN ACERO ASTM A335-P9, EN AMBIENTES QUE SIMULEN
EL PROCESAMIENTO DE UN CRUDO PESADO POR MEDIO DEL MÉTODO
GRAVIMÉTRICO.**

**FABIO ALEXANDER RODRÍGUEZ VILLAMIZAR
DIEGO FERNANDO SANMIGUEL ARENAS**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2013

**EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DEL AZUFRE EN LA VELOCIDAD DE
CORROSIÓN DE UN ACERO ASTM A335-P9, EN AMBIENTES QUE SIMULEN
EL PROCESAMIENTO DE UN CRUDO PESADO POR MEDIO DEL MÉTODO
GRAVIMÉTRICO.**

**FABIO ALEXANDER RODRÍGUEZ VILLAMIZAR
DIEGO FERNANDO SANMIGUEL ARENAS**

**Trabajo de grado, presentada como requisito para optar al título de
Ingeniero Metalúrgico**

Director:

M.sc. CUSTODIO VÁSQUEZ QUINTERO

Codirector:

Ing. JAVIER ALBERTO SANABRIA CALA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2013

DEDICATORIA

A mi papá por su apoyo y comprensión en los momentos difíciles, a mi mamá por su motivación. A mi nona por su gran apoyo desinteresado y sus oraciones para poder lograr culminar esta etapa tan difícil. A mis hermanos Sergio y Adriana, y a mi tía y prima por su gran ayuda.

Fabio Alexander Rodríguez Villamizar

A mi madre por brindarme el apoyo necesario para lograr terminar con mis estudios universitarios. A mi padre por darme grandes consejo. A mis hermanos Camilo y Mónica por el gran apoyo que me brindaron, y a mi novia Nohora por sus oraciones y compañía en momentos difíciles.

Diego Fernando Sanmiguel Arenas

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus más sinceros agradecimientos a:

Al profesor Custodio Vásquez Quintero, director del proyecto de grado, por su más sincera colaboración y apoyo, durante el desarrollo del proyecto de grado. A nuestro codirector Javier Alberto Sanabria por su orientación y colaboración. Al grupo de Investigación en Corrosión de la Universidad Industrial de Santander UIS, por facilitar sus instalaciones y equipos para desarrollar el presente proyecto de grado.

Al ingeniero Carlos Mejía, por su colaboración, aporte de ideas y conocimientos que fueron de gran ayuda para el desarrollo de nuestro proyecto de grado. Al técnico Ambrosio carrillo por su desinteresada colaboración y asesorías para alcanzar los objetivos propuestos en este proyecto de grado.

Al químico José Luis Pinto, por la colaboración prestada dentro de las instalaciones del laboratorio de Difracción de Rayos X y al físico Carlos Alberto Chacón Ávila del laboratorio de Microscopía Electrónica, quien junto con José Luis nos brindó su colaboración para el desarrollo de nuestro proyecto de grado. A los técnicos Domingo Carreño y Fermín, que nos dedicaron tiempo y nos brindaron ayuda para lograr culminar con este proyecto de grado.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	18
1. OBJETIVOS	20
1.1 OBJETIVO GENERAL	20
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	21
2.1 GENERALIDADES SOBRE CRUDOS	21
2.1.1 Crudos de oportunidad	21
2.2 ACEROS FERRÍTICOS	21
2.2.1 Microestructura y propiedades de los aceros ferríticos	22
2.3 COMPUESTOS DE AZUFRE	22
2.3.1 Corrosión por ácido sulfhídrico	23
2.3.2 Efectos de la sulfidación	23
2.3.3 Mecanismo de corrosión por sulfidación	24
2.3.4 Áreas afectadas por corrosión de ácido sulfhídrico	24
2.4 DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN.	25
2.5 MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS	26
2.5.1 Potencial de circuito abierto (OCP).	26
3. ESTADO DEL ARTE	28
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	33
4.1 RECOPIACIÓN Y SELECCIÓN DE LAS FUENTES BIBLIOGRÁFICAS	34
4.1.1 Propiedades fisicoquímicas del crudo pesado utilizado	34

4.2 MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS	34
4.3 CARACTERIZACIÓN DEL ACERO UTILIZADO EN EL PROYECTO	35
4.4 DEFINICIÓN DE VARIABLES	35
4.5 ADECUACIÓN DE EQUIPOS	36
4.6 MAQUINADO DE CUPONES GRAVIMÉTRICOS Y PROBETAS ELECTROQUÍMICAS	37
4.7 MONTAJE DEL SISTEMA	38
4.8 DISEÑO DE EXPERIMENTOS	39
4.9 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL GENERAL	40
4.9.2 Técnicas y pruebas empleadas en el proyecto	43
4.9.2.1 Mediciones de gravimetría o pérdida de masa y determinación de la velocidad de corrosión.	43
4.9.2.2 Determinación de la velocidad de corrosión localizada	44
4.9.3 Mediciones electroquímicas	45
4.9.4 Caracterización del acero por microscopía óptica, DRX y SEM-EDS	45
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS	46
5.1 CARACTERIZACIÓN DEL ACERO ASTM A335-P9	46
5.1.1 Espectrometría de emisión óptica	46
5.2 VELOCIDAD DE CORROSIÓN	48
5.2.1 Análisis y resultados de la técnica de gravimetría o pérdida de masa	49
5.2.2 Análisis y resultados de la velocidad de corrosión	50
5.2.3 Comportamiento del acero ASTM A335-P9 expuesto en crudo pesado a las condiciones de operación	52
5.2.4 Análisis y resultados de la velocidad de corrosión por picado	53
5.2.4.1 Profundidad máxima de picado	53
5.2.4.2 Área del picado	55
5.2.4.3 Rugosidad de la superficie del acero ASTM A335-P9	55
5.3 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN.	56

5.4 ANÁLISIS DE VARIABLES DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS	60
5.5 CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE LOS CUPONES DE ACERO ASTM A335-P9	64
5.5.1 Análisis metalográfico del acero ASTM A335-P9 después de inmersión en crudo pesado	64
5.6 ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN EN LA SUPERFICIE DEL ACERO ASTM A335-P9	66
5.6.1 Difracción de rayos x (DRX).	66
5.6.1.1 Preparación y montaje del acero ASTM A335-P9, para análisis superficial por DRX	67
5.6.1.2 Resultados del DRX	67
5.6.1.3 Análisis cualitativo	70
5.6.2 Análisis y resultados de microscopia electrónica de barrido (SEM-EDS).	71
5.7 PRUEBA ELECTROQUÍMICA DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO	74
6. CONCLUSIONES	77
7. RECOMENDACIONES	79
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80
BIBLIOGRAFÍA	86
ANEXOS	92

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema del mecanismo de corrosión por sulfidación.	24
Figura 2. Esquema general de probables mecanismos de daño en unidades de destilación de crudo.	25
Figura 3. Diagrama de flujo de la metodología aplicada en el proyecto.	33
Figura 4. Dimensiones y forma de los cupones empleados para las pruebas gravimétricas o pérdida de masa.	37
Figura 5. Dimensiones y forma de las probetas empleadas para pruebas electroquímicas.	38
Figura 6. Montaje del sistema en vidrio.	39
Figura 7. Montaje de los electrodos en la celda electroquímica.	41
Figura 8. Montaje del sistema en vidrio para pruebas electroquímicas.	42
Figura 9. Montaje de la limpieza por decapado químico	43
Figura 10. Microestructura de un acero ASTM A335-P9: (a) 5X, (b) 10X, (c) 20X y (d) 50X.	47
Figura 11. Velocidad de corrosión vs tiempo de exposición a 200°C, 230°C, y 260°C del acero ASTM A335-P9 después de inmersión en crudo pesado.	52
Figura 12. Esquema del procedimiento y resultado de la profundidad del picado.	54
Figura 13. Micrografía del área de picado a 980x.	55
Figura 14. Cálculo de la energía de activación para 230°C.	57
Figura 15. Cálculo de la energía de activación para 260°C.	58
Figura 16. Diagrama de Pareto de los efectos estimados.	61
Figura 17. Modelo ajustado	63

Figura 18. Micrográficas del acero ASTM A335-P9, después de inmersión en crudo pesado por un periodo de 9 horas a una temperatura de 260°C: (a) 10X, (b) 20X, (c) 40X y (d) 50X	65
Figura 19. Corte transversal de la capa formada sobre el acero ASTM A335 P9 a una temperatura de 260°C y un tiempo de exposición de 9 horas a 50x	66
Figura 20. Resultados de la composición de la superficie de tres muestras de aceros ASTM A335-P9:(a) sin exposición en crudo pesado, (b) expuesta en crudo pesado a temperatura 230°C durante 6 horas, (c) expuesta en crudo pesado a temperatura 260°C durante 9 horas.	68
Figura 21. Superposición de los perfiles de difracción de las tres muestras de acero ASTM A335-P9.	70
Figura 22. Difractograma muestra No 2 de los productos de corrosión a 260°C durante 9 horas comparado con:(a) difractograma de azufre y (b) difractograma de Fe-Cr	71
Figura 23. Análisis cualitativo de la superficie del acero en su estado inicial.	72
Figura 24. Análisis cualitativo de la superficie del acero a 230°C durante 6 horas.	73
Figura 25. Análisis cualitativo de la superficie del acero a 260°C durante 9 horas.	73
Figura 26. Resultados preliminares de OCP para 100°C y 150°C.	74
Figura 27. Resultados finales OCP para 25°C, 150°C, 200°C, 230°C y 240°C de un acero ASTM A 335-P9.	75

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición química del acero ASTM A335-P9.	22
Tabla 2. Control del proceso según energía de activación.	25
Tabla 3. Composición del crudo pesado.	34
Tabla 4. Determinación de variables.	36
Tabla 5. Número de experimentos y variables utilizadas.	40
Tabla 6. Resultados de la prueba de espectrometría de emisión óptica.	46
Tabla 7. Resultados de la técnica gravimétrica o pérdida de masa.	49
Tabla 8. Resultados de velocidades de corrosión, después de inmersión del acero ASTM A335-P9 en crudo pesado.	51
Tabla 9. Resultados de la energía de activación para 230°C: (a) mpy vs temperatura y (b) Ln (mpy) vs 1/T.	57
Tabla 10. Resultados de la energía de activación a 260°C: (a) mpy vs temperatura y (b) Ln (mpy) vs 1/T.	58
Tabla 11. Efectos estimados de velocidad de corrosión (mpy)	60
Tabla 12. Resultados estadísticos del análisis de varianza.	62

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. CONDICIONES OPERACIONALES PARA LA REALIZACIÓN DE PRUEBAS DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO CON EL POTENCIOSTATO GAMRY.	92
ANEXO B. VALORES DE K PARA LAS DIFERENTES UNIDADES DE VELOCIDAD DE CORROSIÓN.	93
ANEXO C. VELOCIDAD DE CORROSIÓN SEGÚN EL CRITERIO DE NACE RP 775.	94
ANEXO D. RUGOSIDAD DE LA SUPERFICIE DEL ACERO ASTM A335-P9: (a) R1, (b) R2, (c) R3, (d) R4 y (e) R5.	95

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DEL AZUFRE EN LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN DE UN ACERO ASTM A335-P9, EN AMBIENTES QUE SIMULEN EL PROCESAMIENTO DE UN CRUDO PESADO POR MEDIO DEL MÉTODO GRAVIMÉTRICO*

AUTORES: SANMIGUEL ARENAS Diego Fernando
RODRÍGUEZ VILLAMIZAR Fabio Alexander**

PALABRAS CLAVES: Pérdida de masa, corrosión, ácidos nafténicos, ácido sulfhídrico, acero ASTM A335-P9, crudos pesados.

DESCRIPCIÓN

Los crudos pesados contienen agentes corrosivos como son los ácidos nafténicos, compuestos de azufre como los mercaptanos, el H₂S, y otros elementos igualmente corrosivos cada uno de ellos afectan drásticamente los materiales utilizados en refinerías colombianas. Actualmente las grandes industrias petroleras han tratado de darle una solución a este problema, colocando en marcha diversos métodos para evitar la corrosión. En el presente trabajo básicamente se evaluó la influencia del azufre en la velocidad de corrosión de un acero ASTM A335-P9 a diferentes temperaturas y tiempos, manteniendo constante la velocidad de agitación y el %w/w de azufre. Las pruebas se desarrollaron en un reactor en vidrio que simula ambientes que procesan crudos pesados. Las pruebas se realizaron bajo un diseño de experimentos, empleando cupones gravimétricos y probetas electroquímicas. La influencia del azufre en el acero ASTM A335-P9, fue evaluada mediante la técnica gravimétrica o pérdida de masa. Las pruebas se basaron en la inmersión de cupones gravimétricos y probetas electroquímicas en crudo pesado durante tiempos de 3, 6 y 9 horas a temperaturas de 200, 230 y 260°C. La caracterización se realizó por técnicas de microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS) y difracción de rayos x (DRX). En los resultados obtenidos por este proyecto, se detalló el comportamiento que presentó el azufre en la corrosión y la probable formación de una capa protectora en la superficie del acero ASTM A335-P9. El sistema empleado para este proyecto de grado, presentó un ambiente de corrosión por sulfidación, debido a que dicho sistema fue netamente reductor a temperaturas de 200, 230 y 260°C, causando la interacción del azufre con la superficie del acero.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Físico-químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: M.Sc. VÁSQUEZ QUINTERO Custodio. Codirector: Ing. SANABRIA CALA Javier Alberto.

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF THE INFLUENCE OF SULFUR IN THE CORROSION RATE OF A STEEL ASTM A335-P9, IN ENVIRONMENTS THAT SIMULATE THE A HEAVY OIL PROCESSING THROUGH GRAVIMETRIC TECHNIQUE^{*}

AUTHORS: SANMIGUEL ARENAS Diego Fernando
RODRÍGUEZ VILLAMIZAR Fabio Alexander ^{**}

KEY WORDS: mass loss, corrosion, naphthenic acids, hydrogen sulfide, steel ASTM A335-P9, heavy crudes.

DESCRIPTION

Heavy crudes contain corrosive agents such as naphthenic acids, sulfur compounds such as mercaptans, H₂S, and other equally corrosive each drastically affect materials used in Colombian refineries. Currently the major oil industries have tried to give a solution to this problem, carry on methods to prevent corrosion. In this work basically was evaluated the influence of sulfur in the corrosion rate of a steel ASTM A335-P9 at different temperatures and times, keeping constant the speed of agitation and the %w/w of sulfur. The tests took place in a glass reactor which simulates heavy crude processing environments. The tests were performed under a design of experiments, using gravimetric coupons and electrochemical specimens. The influence of the sulfur in the steel ASTM A335-P9, was evaluated by the gravimetric technique or mass loss. The tests were based on the immersion of gravimetric coupons and electrochemical specimens in heavy crude during times of 3, 6 and 9 hours at temperatures of 200, 230 and 260°C. The characterization was performed by optical microscopy (MO), scanning electron microscopy (SEM-EDS) and x-ray diffraction (XRD) techniques. The results obtained in this research, was evaluated the behavior to present the sulfur in the corrosion and probable formation of a protective layer on the steel surface ASTM A335-P9. The system used for this project grade, presented an environment of sulfidation corrosion, because the system was clearly reduction at temperatures of 200, 230 and 260°C, causing the interaction of the sulfur with the steel surface.

^{*} Degree project

^{**} Faculty of Physicochemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Director: M.Sc. QUINTERO VÁSQUEZ Custodio. Codirector: Ing. SANABRIA CALA Javier Alberto.

INTRODUCCIÓN

Los crudos pesados son la fuente de hidrocarburos que están llamados a jugar el papel más importante en el suministro mundial de petróleo, a medida que las reservas de crudo liviano se van extinguiendo [1]. Este tipo de crudos poseen un elevado contenido de ácidos nafténicos, alto contenido de azufre, nitrógeno, vanadio, níquel, molibdeno, metales pesados, ácidos orgánicos, entre otros, que a altas temperaturas y altas velocidades de flujo pueden resultar corrosivos, ocasionando daños en los equipos utilizados en la refinación de crudos pesados [2,3]. Los problemas que ocurren en la explotación y procesamiento de crudos pesados son básicamente dos en particular: un problema que se presenta es debido a la movilidad, presentan una viscosidad mayor a 100 Cp a 30°C, y el otro problema está relacionado con los altos contenidos de azufre (>1%) y de ácidos nafténicos que generan corrosión en los materiales [4].

El azufre es uno de los contaminantes corrosivos más comunes. Este generalmente se presenta como impureza en los crudos y en combustibles, con un contenido entre 1% y 3% [5]. El efecto de la sulfidación es muy severo para los aceros en general, causando una degradación del material por acción del H₂S [5]. En suficientes cantidades (mayores al 2%) los compuestos de azufre son corrosivos en los aceros al carbono y en los aceros de baja aleación. La corrosión se presenta a temperaturas desde 230°C (450°F) hasta 455°C (850°F) y a veces a temperaturas mayores [1]. En este trabajo de grado se evaluó la influencia del azufre en la velocidad de corrosión del acero ASTM A335-P9, en ambientes que simulan el procesamiento de crudos pesados, el cual se desarrolló dentro del proyecto de investigación titulado "modelado de los mecanismos de daño que se presentan durante el procesamiento de crudos de oportunidad", financiado por

Colciencias, Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC) y el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP).

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar la influencia del azufre en la velocidad de corrosión de un acero ASTM A335-P9, en ambientes que simulen el procesamiento de un crudo pesado, empleando el método gravimétrico.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar la velocidad de corrosión de un acero ASTM A335-P9, en ambientes que simulen el procesamiento de un crudo pesado, por medio del método gravimétrico o pérdida de masa.
- Identificar la morfología y el tipo de compuestos de corrosión que se forman en un acero ASTM A335-P9, por medio de microscopía óptica (MO), difracción de rayos x (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS).
- Evaluar el comportamiento del potencial de circuito abierto de un acero ASTM A335-P9, en ambientes que simulen el procesamiento de un crudo pesado.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 GENERALIDADES SOBRE CRUDOS

Las reservas de crudo pesado se encuentran tanto en yacimientos convencionales, similares a los de crudo liviano, como en arenas bituminosas [1]. La diversidad de las mezclas de hidrocarburos y la variación en la combinación determinan la apariencia, consistencia y tipo de crudo [5]. El tipo de mezcla está principalmente determinada por la naturaleza geológica de la formación, la cual determina: el origen de la materia orgánica y las condiciones de presión, temperatura y tiempo de formación [5]. La concentración de los agentes corrosivos en los crudos varía, dependiendo del tipo de yacimiento, pero en promedio se considera que contiene entre 83% y 86% de carbono y entre 11% y 13% de hidrógeno [3,6].

2.1.1 Crudos de oportunidad. Este tipo de crudos poseen un elevado contenido de ácidos nafténicos, tienen altas viscosidades y son catalogados como crudos pesados. Todo esto hace que sean considerados como crudos de baja calidad [2].

2.2 ACEROS FERRÍTICOS

En las industrias de refinación y petroquímica, se utilizan frecuentemente aceros ferríticos para servicio a temperaturas entre 400°C y 700°C debido a sus excelentes propiedades mecánicas y alta resistencia a la corrosión en ambientes agresivos [5].

2.2.1 Microestructura y propiedades de los aceros ferríticos. Los aceros ferríticos contienen menos del 0.25% en peso de C y la microestructura consiste en ferrita y perlita (constituida por la mezcla de dos fases, ferrita y cementita Fe_3C en forma de láminas), son relativamente blandos y poco resistentes pero con extraordinaria ductilidad y tenacidad, de fácil mecanizado, resistentes a la fragilización, resistentes a la fatiga térmica, soldables y de bajo costo. Pueden aumentar su resistencia mecánica por tratamientos térmicos y mantienen las propiedades de fácil mecanizado [8,9], en la tabla 1 se muestra la composición química de un acero ASTM A335-P9.

Tabla 1. Composición química del acero ASTM A335-P9.

ELEMENTO	ASTM A335-P9
%C	0.15max
%Mn	0.30-0.60
%P	0.025
%S	0.025
%Si	0.025-1.00
%Cr	8.00-10.00
%Mo	0.90-1.10

Fuente: Standard specification for seamless ferritic alloy-steel pipe for high temperature service. ASTM Specification A 335/A 335M-95 [7].

2.3 COMPUESTOS DE AZUFRE

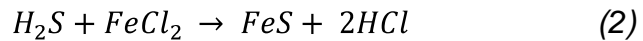
Los compuestos de azufre típicamente encontrados en un crudo son mercaptanos, H_2S , azufre elemental, entre otros. Los crudos pueden tener contenidos de azufre total que varían en el rango de 0% al 6% en peso. Los compuestos de azufre se pueden descomponer térmicamente y formar H_2S y mercaptanos durante el procesamiento en la unidad de crudos [1]. La mayor parte del azufre se encuentra bajo forma de sulfuro de hidrógeno; el cual puede separarse del hidrocarburo [4].

2.3.1 Corrosión por ácido sulfhídrico. El ácido sulfhídrico proviene de dos fuentes que son: H₂S disuelto en el crudo H₂S formado por descomposición térmica de algunos compuestos presentes en el crudo como mercaptanos (alquisulfuros de la forma R-SH), sulfuros R₁-S-R₂ y sulfuros cíclicos. La corrosión por H₂S, ocurre cuando se disuelve en agua la cual ocurre en la cima de las unidades de destilación de crudo. Las diferentes reacciones presentes por H₂S en el proceso son [1]:

Reacción con el metal:



Reacción con productos de corrosión:

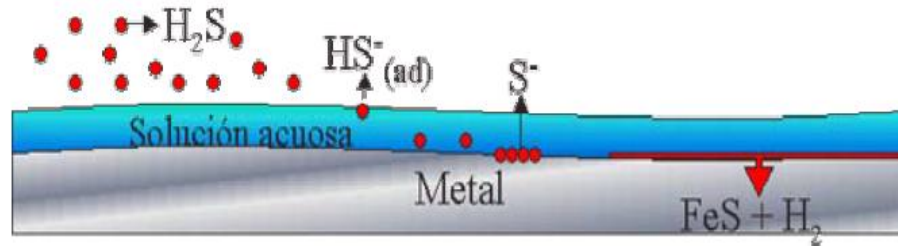


Si la cantidad de H₂S es alta, y la de los ácidos nafténicos es baja, se presentará un tipo de comportamiento que dependerá de los productos de corrosión formado por el H₂S. Si se forma una capa protectora, los ácidos nafténicos actuarán de forma perjudicial, acelerando la velocidad de corrosión, ya que eliminan estas capas, haciendo así más acelerado el ataque por ácido sulfhídrico y si no forman capas se presentará corrosión por ácido sulfhídrico y ácidos nafténicos. Ahora si la concentración es alta para ambos, el H₂S inhibirá la corrosión por ácidos nafténicos si se forma la capa. Si el crudo tiene un 1% de H₂S, se logrará un efecto inhibitor sobre los ácidos nafténicos [10].

2.3.2 Efectos de la sulfidación. Los problemas específicos de la sulfidación en la industria de refinación, están relacionados con la corrosión por ambientes agresivos como H₂S y H₂S/H₂. La mayor severidad de daño por sulfidación se explica porque las capas formadas tienen mayor número de defectos (no estequiométricos) y hay mayor relación de volumen (más exfoliación de la capa). Se forman compuestos con menores puntos de fusión (eutécticos) y se presenta cinética lineal y paralineal (mayor velocidad de corrosión) [5].

2.3.3 Mecanismo de corrosión por sulfidación. El mecanismo de corrosión por disociación del H_2S en la superficie metálica, se presenta cuando ocurre la reacción del H_2S con el Fe para formar FeS , después de haber perdido el metal la capa protectora [1], este mecanismo se muestra en la figura 1.

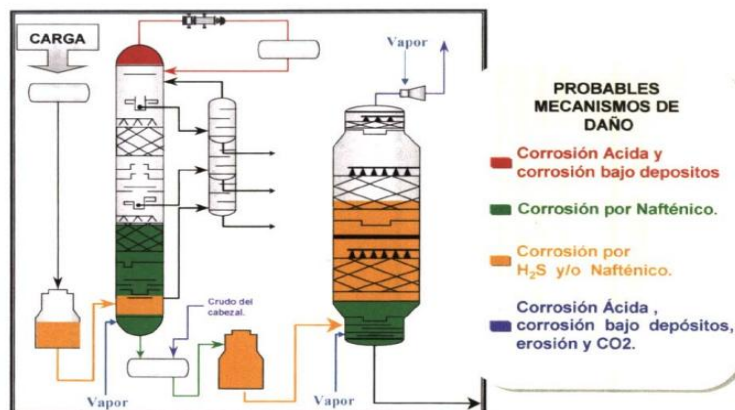
Figura 1. Esquema del mecanismo de corrosión por sulfidación.



Fuente: ADRIANA FORERO BALLESTEROS. Evaluación hidrodinámica del comportamiento de inhibidores genéricos para sistemas multifásicos salmuera- $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ -hidrocarburo mediante aplicación de técnicas electroquímicas [11].

2.3.4 Áreas afectadas por corrosión de ácido sulfhídrico. Los equipos sometidos a turbulencias son propensos a sufrir este ataque. Por consiguiente, aparece con más severidad en las bombas centrífugas, entradas y líneas de transferencia de hornos, torres de destilación, hornos de proceso y donde la velocidad del fluido es alta tales como: tuberías, válvulas, compuertas, intercambiadores de calor, secciones de alimentación, reflujo en las columnas [2,6]. Los daños presentes en una unidad de destilación de crudo se muestran en la figura 2.

Figura 2. Esquema general de probables mecanismos de daño en unidades de destilación de crudo.



Fuente: ING. RAÚL ALFREDO GONZÁLEZ DURAN. Evaluación del efecto corrosivo de crudos pesados sobre los aceros 5Cr-1/2Mo, AISI 316Ti y Monel 400, utilizados en unidades de destilación [1].

2.4 DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN.

La temperatura juega un papel importante sobre la velocidad de reacción en un proceso de corrosión, el valor de la energía de activación del material en el medio de estudio da información sobre cómo es el control del proceso [12]. En la tabla 2 se muestra según la energía de activación los diferentes tipos de control que se pueden presentar.

Tabla 2. Control del proceso según energía de activación.

ENERGÍA DE ACTIVACIÓN [Kcal/mol]	TIPO DE CONTROL
1 – 5	TRANSFERENCIA DE MASA
5 – 10	MIXTO
> 10	REACCIÓN QUÍMICA

Fuente: JAVIER ALEJANDRO DURÁN SÁNCHEZ, CESAR AUGUSTO SARMIENTO LÓPEZ. Evaluación de la corrosión de un acero ASTM A335-P92 en sales fundidas por medio del método gravimétrico [12].

El valor de la energía de activación se puede calcular de acuerdo a la ecuación de Arrhenius [12]:

$$K = Ae^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (3)$$

Esta ecuación presenta la forma de una línea recta con pendiente negativa. El término cinético K representará la velocidad de corrosión (Pérdida de masa) y ahora la ecuación se puede expresar de la siguiente forma:

$$\ln k = -\frac{Ea}{R} * \frac{1}{T} + \ln A \quad (4)$$

Al graficar Ln Vc (velocidad de corrosión) contra 1/T, la pendiente de la recta está definida como, -Ea/R, donde Ea es la energía de activación del sistema y R es la constante universal de los gases que corresponde a 1.987 [cal/mol K].

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

2.5 MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS

Las técnicas electroquímicas se pueden utilizar para monitorear los procesos de corrosión a alta temperatura. Estas técnicas se dividen en técnicas de corriente directa y técnicas de corriente alterna, las cuales suministran información necesaria para entender con mayor precisión el fenómeno de corrosión [13].

2.5.1 Potencial de circuito abierto (OCP). Se define como potencial de circuito abierto aquel potencial que alcanza con el tiempo un material frente a la acción de un electrolito, los valores de Eoc cambian con el tiempo cuando un material se expone a la acción de un electrolito. Dicho electrolito interacciona con los

elementos del material y lo transforma [14]. La transformación que tiene lugar puede ser de tipo protectora (como, por ejemplo, la formación de una capa de pasivación), con lo que el valor de E aumenta con el tiempo, si tiene lugar un proceso de degradación del material como, la formación de una capa de óxido porosa, el valor de E disminuye con el tiempo. La medida del potencial de circuito abierto es uno de los principales parámetros de corrosión y permite conocer el potencial en estado estacionario de la muestra bajo circuito abierto. A través del valor del potencial se conoce la capacidad protectora del recubrimiento sobre el sustrato. La estabilidad de los metales en el ambiente corrosivo depende de sus propiedades termodinámicas y cinéticas de las reacciones químicas o electroquímicas que ocurren en su superficie en contacto con el agente corrosivo [14,15,16].

3. ESTADO DEL ARTE

A mediados de los 1990s, se ha estudiado por separado la corrosión a alta temperatura, causada por compuestos de azufre y/o ácidos nafténicos. La sulfidación a alta temperatura normalmente acompaña a la corrosión por ácidos nafténicos en aplicaciones de refinería. La corrosión a alta temperatura debido a los compuestos de azufre se observan generalmente en unidades de proceso a temperaturas superiores a 260°C [24]. 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 fue llamado "película pseudo-pasiva" ya que se supone que protege los metales del ataque por ácidos nafténicos en cierta medida. Se encontró que, al menos, tres tipos de corrosión interaccionan y podría tener lugar [24]:

1. Corrosión por ácidos nafténicos con una película muy fina formada.
2. Corrosión acelerada por sulfuración debido ataque de ácidos nafténicos.
3. NAC inhibida parcialmente por sulfuración.

Según Craig H.L. En 1995, explicó que bajo condiciones de flujo graves películas protectoras de sulfuro de hierro se pueden retirar físicamente por las tensiones de corte que resulta en la exposición de la superficie del metal a nuevos ataques de ácidos nafténicos. Elevadas velocidades de corrosión causadas por las altas velocidades de flujo y turbulencias fueron identificadas en entradas de tubos de calderas, y curvas de transferencia de línea. Craig mostró que el sulfuro de hidrógeno posee un muy fuerte efecto inhibitor de la corrosión por ácidos nafténicos en 260°C [25]. El azufre aparece en muchas formas, tales como polisulfuros, mercaptanos, sulfuros alifáticos, disulfuros y tiofenos; estos

compuestos de azufre reaccionan con la superficie del metal para formar sulfuros metálicos, complejos orgánicos, y H_2S [26].

Both Craig`s y Slavcheva et al. En 1998, en experimentos a altas temperaturas revelaron que el valor TAN del ácido disminuye exponencialmente, aunque la velocidad de corrosión es inicialmente alta [28]. Por otro lado el efecto combinado de los ácidos nafténicos y altas velocidades de flujo puede conducir a daños de escamas de sulfuro de hierro, lo que aumenta la velocidad de corrosión debido a que la superficie del acero queda expuesta a un ataque directo del ácido nafténico [25].

En 1999, Slavcheva, E.; shone, B.; and Turnbull, explicaron que cuando el nivel total de azufre en el crudo es menor o igual a 1%, el crudo es llamado dulce y cuando es mayor que 1% se llama ácido y **Tebbal,S.**; explicó que el contenido de azufre en el crudo puede ser determinado por el método ASTM D4294 y se ha encontrado que es un método impreciso, ya que puede estar influenciado por la presencia de haluros y metales pesados [26].

Kane y Cayard. En el 2002, demostraron que la corrosión por azufre y ácido nafténico es continua. Con la variación continua de azufre el contenido de ácido nafténico presenta diferente corrosividad. El H_2S podría inhibir la corrosión por ácidos nafténicos sólo cuando el contenido de H_2S esté en el rango apropiado. Sin embargo, cuando el contenido de H_2S supera un cierto valor, las escamas protectoras de sulfuro de hierro son erosionadas por la alta velocidad del líquido que causa la erosión-corrosión y la corrosión por ácido nafténico acelerada [27].

Hucińska J.A mediados de 2003, para comprender mejor el mecanismo de sulfuración, consideraron los procesos parciales dentro de los aceros bajo la influencia del azufre y el hidrógeno. Algunos exámenes metalográficos de tubos de horno de refinería después de servicio prolongado en unidades de la refinería se

llevaron a cabo para revelar los mecanismos de la degradación de microestructura de acero [28].

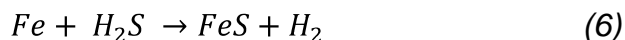
X. Q. U.; H. M. Jing.; Y. G. Zheng.; Z. M. Yao.; W.Ke. En el 2004, realizaron experimentos usando "una instalación de chorro de choque" para investigar la resistencia a la erosión-corrosión de aceros suaves en ácidos nafténicos y en los aceros inoxidable. Este equipo se hizo funcionar a altas temperaturas y rápidas condiciones de flujo. Una mayor resistencia a la corrosión se observó en aceros inoxidable que contenían molibdeno. El aumento de la erosión-corrosión por ácidos nafténicos con las temperaturas y la velocidad del flujo "mejoró la transferencia de masa y reacciones de corrosión acelerada en la superficie, así como la rápida separación de productos de corrosión de la superficie del metal." Hay que hacer notar que el método de chorro de choque no tuvo éxito en reproducir las condiciones reales de refinería [26].

O. Yépez. En el 2005, a través de experimentos de polvo de hierro, encontró que FeS no puede formarse hasta que el contenido de H₂S exceda un valor seguro. Sin embargo el H₂S puede reaccionar primero con el hierro para formar naftanato de hierro por lo que se destruye el equilibrio químico entre el ácido nafténico y el metal, acelerando la corrosión por ácidos nafténicos. **Cooper**, sugiere que los sulfuros son más reactivos por la descomposición del H₂S por encima de 288°C [27].

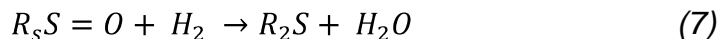
A mediados de 2006, Zheng y colaboradores en el Instituto de Investigación del metal de la Academia Sínica, realizaron investigaciones de la corrosión por ácidos nafténicos y por azufre. Ellos sólo estudiaron el comportamiento sinérgico de la corrosión por ácidos nafténicos en medios corrosivos con un contenido de azufre del 1% y un valor de ácido nafténicos diferente a una temperatura de 270°C [27].

Vijaya. Kanukuntla, Dingrong Qu, Sedjan Nesic. En el 2009, realizaron estudios donde la concentración de compuestos de azufre se cambió en un rango bastante limitado, de 0,15% a 0,38%. Velocidades de corrosión por sulfidación fueron comparables en dos concentraciones (tanto para aceros suaves y aceros 5Cr) [29]. Se encontró que en el crudo el azufre total con un 0,38%, siempre es más protector contra el ataque por ácidos nafténicos que cuando se compara con un azufre total de que contiene 0,15% [29].

Paulo P. Alvisi, Vanessa F.C. Lins. A mediados de 2011, han demostrado que en una refinería, una fracción de hidrocarburos siempre contiene en algún nivel compuestos de azufre con diferentes afinidades químicas a Fe. Por ejemplo, el ácido sulfhídrico (H₂S) puede producir películas superficiales de FeS [30]:



La película de FeS protege el acero de la corrosión por ácidos nafténicos. El mismo mecanismo se produce con mercaptanos (R-SH). Sin embargo, la película no se formará por la interacción de compuestos como el tiofeno (C₄H₄S). Se puede producir una situación peligrosa si los compuestos de azufre son capaces de producir agua a medida que se produce en la ecuación (7):



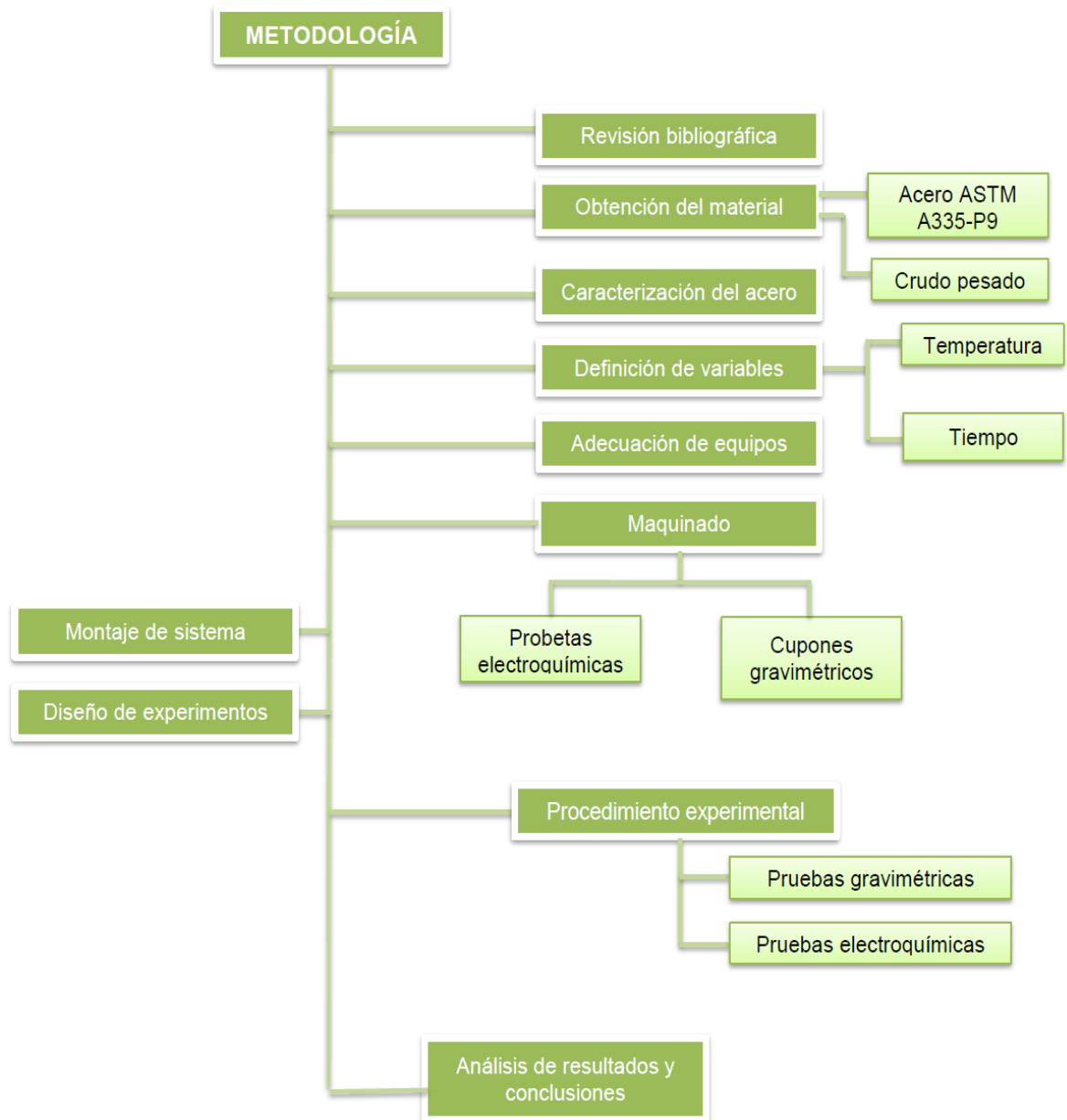
El hidrógeno se produce por la reacción de corrosión y los compuestos de azufre producidos son sulfóxidos (R₂S = O).

Heather D. Dettman, Nana Li, Dhanuka Wickramasinghe, Zhengrong Xu, Xi Ning Chen and Glen. R. D. Elliott. En el 2012, realizaron investigaciones en laboratorios y sugieren que el mecanismo de corrosión por sulfuros parece tener más influencia de lo que había sido reconocido con anterioridad. Se entiende en

general que la estabilidad térmica de los compuestos de azufre varía significativamente y que el porcentaje de azufre total no indica la reactividad de los compuestos de sulfuro si no la capacidad de formar H_2S [31,32].

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Figura 3. Diagrama de flujo de la metodología aplicada en el proyecto.



Fuente: autores

4.1 RECOPIACIÓN Y SELECCIÓN DE LAS FUENTES BIBLIOGRÁFICAS

Para lograr la realización de este proyecto de grado, se consultó y estudió diferentes recursos bibliográficos que abarcaron sobre el tema a tratar, como fueron: artículos en revistas especializadas, tesis de grado relacionadas con la corrosión en refinerías por crudos pesados, base de datos, internet, libros relacionados con la electroquímica, entre otros.

4.1.1 Propiedades fisicoquímicas del crudo pesado utilizado. El crudo pesado que se empleó para este proyecto de grado tiene las propiedades descritas en la tabla 3.

Tabla 3. Composición del crudo pesado.

Gravedad API ASTM 5002	12,2
S [% peso] D4294	1,53
TAN D664	6,656
Densidad (15 °C) [gr/ml] ASTM D287-82	0,9848

Fuente: Instituto colombiano del petróleo (ICP).

4.2 MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS

Para la realización de los ensayos fue necesario contar con lo siguiente: Un tramo de tubería fabricada con la aleación ASTM A335-P9, calibrador digital, balanza analítica, pinzas, vidrio reloj, vaso de precipitado de 50 ml, manta de calentamiento, termocupla, equipo de baño ultrasónico, agua destilada, recipientes para almacenamiento de residuo, acetona, diclorometano, cámara extractora, picnómetro de vidrio tipo Le chatelier, un tanque cilíndrico de nitrógeno e igualmente se utilizó algunos equipos de análisis como fueron un espectrómetro

de emisión óptica, microscopio metalográfico, microscopio electrónico de barrido y difractor de rayos x.

4.3 CARACTERIZACIÓN DEL ACERO UTILIZADO EN EL PROYECTO

El primer lugar se llevó a cabo la caracterización del acero, el cual se cortó de una sección de tubo de refinería, esto con el fin de verificar que el acero utilizado correspondía a un acero ASTM A335-P9. La caracterización se realizó por espectrometría de emisión óptica, para determinar su composición química.

Para obtener mejores resultados se procedió a caracterizar la superficie del acero bajo la norma ASTM E407-07 [17], efectuando un corte transversal y otra longitudinal para posteriormente realizar la preparación de las probetas de la siguiente manera: se sometieron a desbaste y pulida, siguiendo el procedimiento en la norma ASTM E7-01 [18], luego se empleó lijas No 120, 180, 240, 320, 400 y 600 hasta llegar a paños grueso y fino con pulimento abrasivo de alúmina de 0.05 μm , una vez realizado el debido desbaste y pulido, se lavaron con agua destilada y se secaron al aire libre. Como último paso se expusieron las probetas a un ataque químico (2% Nital-98% alcohol), con el fin de observar las fase presentes por medio de un microscopio óptico Olympus GX71.

4.4 DEFINICIÓN DE VARIABLES

Se determinó las variables críticas del proceso de corrosión causado por la influencia del azufre. Las variables que se consideraron en este proyecto de grado se relacionan en la tabla 4.

Tabla 4. Determinación de variables.

VARIABLES	NIVEL
Temperatura [°C]	variable
Tiempo de exposición [h]	variable
Velocidad de agitación [rpm]	constante
% de azufre [%w/w]	constante

Fuente: autores

Para evaluar la influencia de cada variable independiente a medida que fue ocurriendo el proceso de degradación sobre la variable dependiente, velocidad de corrosión, se empleó un diseño estadístico experimental, el método empleado fue un diseño factorial de tres niveles, empleando la ecuación $2^n=N$ y un punto en el centro, donde n es el número de variables y N la cantidad de ensayos a realizar.

4.5 ADECUACIÓN DE EQUIPOS

Se determinó las condiciones óptimas de trabajo de los equipos realizando una calibración con el fin de asegurar el buen funcionamiento de los mismos. En esta etapa se adecuó un reactor en vidrio, equipo necesario para la destilación del crudo seleccionado y evolución de compuestos de azufre, el cual a su vez reproduce las condiciones similares del procesamiento de crudos pesados. Este equipo fue necesario para evaluar la velocidad de corrosión del acero ASTM A335-P9 influenciada por el azufre.

4.6 MAQUINADO DE CUPONES GRAVIMÉTRICOS Y PROBETAS ELECTROQUÍMICAS

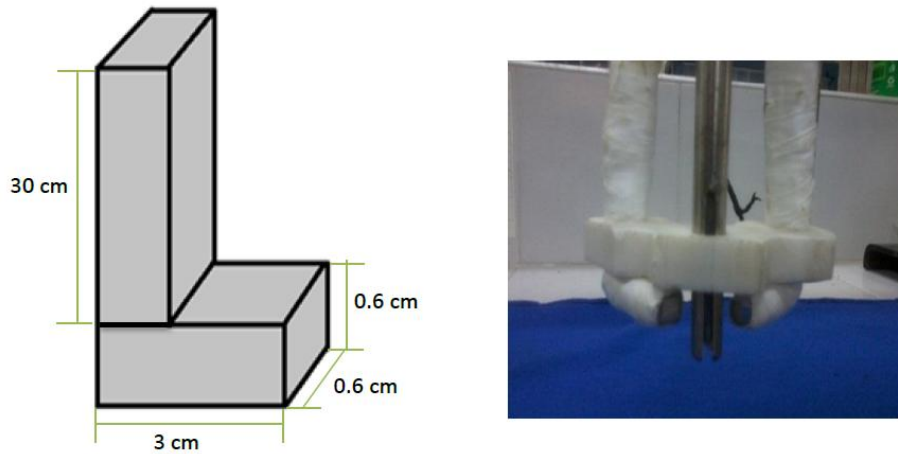
Una vez verificado el tipo de acero, se diseñó cupones gravimétricos de acero ASTM A335-P9 con dimensiones de 1,5 cm de largo x 1,3 cm de ancho x 0,6 cm de espesor, con un orificio de 0,125 pulgadas de diámetro y a 0,3 mm del borde superior, el cupón gravimétrico con sus dimensiones se relaciona en la figura 4. Las probetas electroquímicas se diseñaron con dimensiones de 30 cm de largo x 3 cm de profundidad x 0,6 de ancho x 0,6 de espesor, relacionada en la figura 5. Las probetas electroquímicas se utilizaron como electrodo de trabajo y contraelectrodo, y fueron fabricados con varillas de acero ASTM A335-P9 y fijados por medio de un tornillo a una pequeña probeta del mismo acero como se muestra en la figura 5. Para la elaboración de los cupones y probetas inicialmente se cortó el tramo del tubo de acero con un disco de carburo de silicio debidamente refrigerado, seguidamente se les realizó una forja para obtenerlo en forma de varilla y luego un normalizado a 1100°C durante 2 horas, para un alivio de tensiones producidas durante el maquinado.

Figura 4. Dimensiones y forma de los cupones empleados para las pruebas gravimétricas o pérdida de masa.



Fuente: autores

Figura 5. Dimensiones y forma de las probetas empleadas para pruebas electroquímicas.

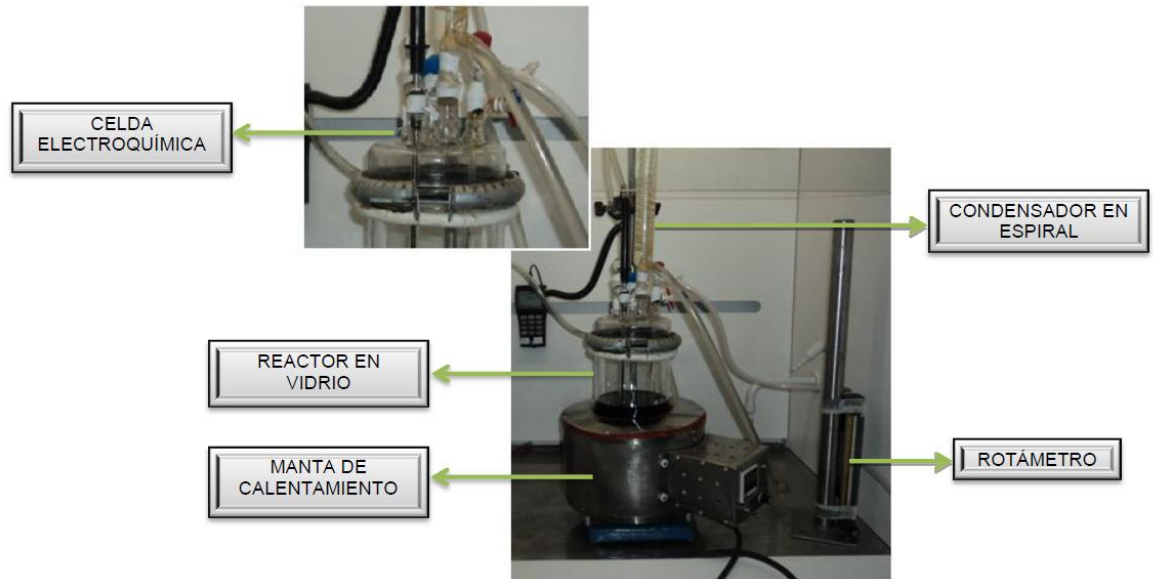


Fuente: autores

4.7 MONTAJE DEL SISTEMA

Para los ensayos gravimétricos y electroquímicos se empleó el montaje en vidrio mostrado en la figura 6. Este fue realizado en ambientes corrosivos similares a los del procesamiento de crudos pesados en plantas de refinación. La descripción del montaje utilizado para las pruebas fue el siguiente: se dispuso de un reactor en vidrio con capacidad de almacenamiento de 2.5 litros, acompañado de una manta de calentamiento con una temperatura máxima de operación de 500°C. Asimismo se utilizó para el montaje un condensador en espiral con el fin de asegurar las condiciones de ambientes corrosivos permitiendo que el crudo pesado condensara y a su vez permaneciera el sistema refrigerado, además se empleó un pirómetro para conocer la lectura de la temperatura en cada prueba. Como último paso para evitar una acumulación de gases en el sistema y una posible ignición se suministró un flujo de nitrógeno analítico por medio de un rotámetro, para así lograr poner en funcionamiento el sistema.

Figura 6. Montaje del sistema en vidrio.



Fuente: Javier Sanabria y autores

4.8 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

De esta forma se planteó, un diseño factorial de experimentos de 2^2 , con 2 repeticiones aleatorias, y se realizó una repetición por cada tiempo empleado, para un total de 7 pruebas. Se logró evaluar la influencia del azufre en la velocidad de corrosión de un acero ASTM A335-P9 en un sistema que simula el procesamiento de un crudo pesado. A partir de las pruebas preliminares y con el objetivo de realizar un correcto diseño de experimentos, se delimitó el estudio de las variables que producen el mayor efecto sobre el acero estudiado. Los experimentos que se realizaron se establecieron en función de las variables ya mencionadas y se relacionan en la tabla 5 de la siguiente manera:

Tabla 5. Número de experimentos y variables utilizadas.

MATERIAL	VARIABLES			
ACERO ASTM A335-P9	Temperatura [°C]	Tiempo [h]	% w/w de Azufre	Velocidad de Agitación [rpm]
	200	3	1.55	15
	230			
	260			
	200	9		
	230			
260				

Fuente: Autores

4.9 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL GENERAL

Para desarrollar los experimentos, inicialmente se evaluó que las condiciones fueran las establecidas. Se procedió a verter 1100 ml de crudo pesado en el reactor en vidrio, seguido de un debido sellado hermético del reactor para evitar fugas de gases y unas adecuadas conexiones en el sistema como son las mangueras siliconadas, el condensador en espiral, entre otros. Para la realización de las pruebas se expuso el crudo pesado a unas temperaturas ya establecidas por medio de la manta de calentamiento durante periodos de tiempo. Por último se suministró un flujo de nitrógeno al sistema y se requirió de vigilancia durante las pruebas, con el fin de evitar posibles problemas de ignición.

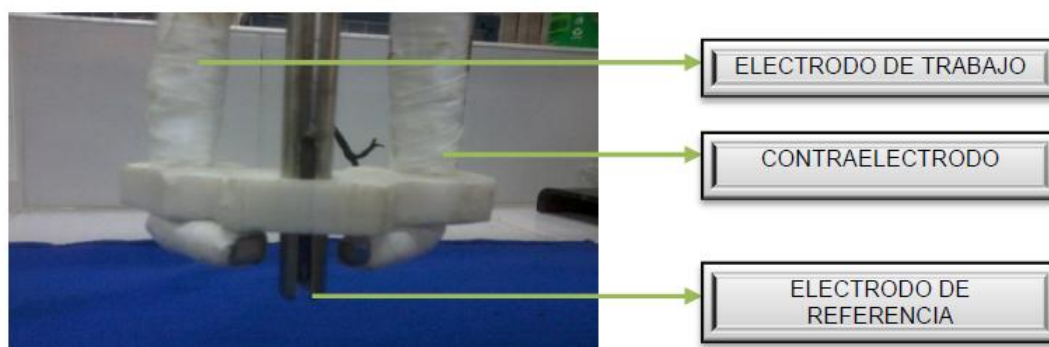
La experimentación se dividió en dos partes:

1. Pruebas gravimétricas o pérdida de masa: Se realizó el montaje del cupón simultáneamente con el montaje del sistema. Antes de llevarse a cabo el experimento se situó en cada prueba un cupón gravimétrico en un alambre

inoxidable, con el fin de sostenerlo y permitir una debida inmersión en crudo pesado.

2. Pruebas electroquímicas: La segunda parte del experimento constó de una celda electroquímica, relacionada en la figura 8, la cual está equipada con tres electrodos. Uno de ellos utilizado como electrodo de trabajo, otro como contraelectrodo, y un tercer electrodo como referencia, este último es un electrodo especial de Ag/AgCl para altas presiones y temperaturas (temperatura máxima de operación de 300°C). El montaje de los electrodos se muestra en la figura 7.

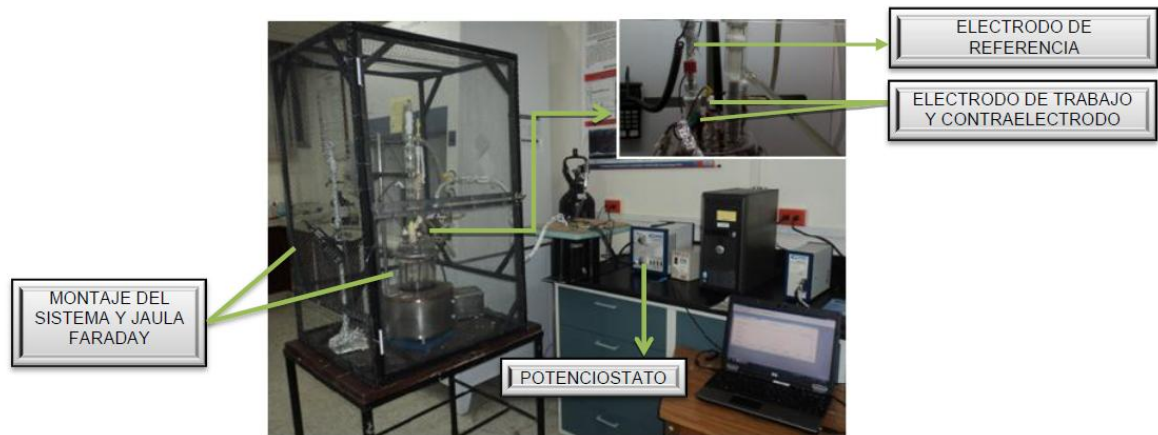
Figura 7. Montaje de los electrodos en la celda electroquímica.



Fuente: autores

Todas las pruebas electroquímicas, se llevaron a cabo utilizando un potenciostato/galvanostato/ZRA y una jaula de Faraday, los cuales se muestran en la figura 8. En las pruebas de potencial de circuito abierto (OCP), se ajustó un periodo de estabilización de una hora, el cual es el que indica la norma y es el suficiente para alcanzar un valor estable en el potencial de circuito abierto.

Figura 8. Montaje del sistema en vidrio para pruebas electroquímicas.



Fuente: Javier Sanabria y autores

La calibración del potencióstato, se realizó bajo la norma ASTM-G5 [19], y los valores reportados estuvieron dentro del rango permitido. Se programó las condiciones de operación del potencióstato GAMRY, las cuales se muestran en el anexo A.

4.9.1 Limpieza de los cupones gravimétricos después del ensayo. Para la limpieza de los cupones se siguió la norma ASTM G1-90 [20], que indica el procedimiento para la eliminación de productos de corrosión. Los depósitos adheridos a los cupones se retiraron manualmente con cepillo de cerdas suaves hasta donde fue posible, el resto de los productos de corrosión fueron eliminados por decajado químico en una solución de HCl inhibido, mostrado en la figura 9. Fue muy importante realizar esta limpieza porque se evitó presencia de productos contaminantes que afectaran en gran medida los datos obtenidos de la velocidad de corrosión.

Figura 9. Montaje de la limpieza por decapado químico



Fuente: Laboratorio Grupo de Investigaciones en Corrosión GIC. Parque Tecnológico Guatiguará UIS.

4.9.2 Técnicas y pruebas empleadas en el proyecto. Inicialmente se realizaron pruebas preliminares para ajustar el sistema. Las pruebas llevadas a cabo fueron: mediciones de gravimetría o pérdida de masa, velocidades de corrosión, velocidad de corrosión localizada y mediciones electroquímicas de potencial de circuito abierto e igualmente se realizaron técnicas de caracterización como fueron: microscopía óptica, espectrometría de emisión óptica, difracción de rayos (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS).

4.9.2.1 Mediciones de gravimetría o pérdida de masa y determinación de la velocidad de corrosión. Se registraron las dimensiones de cada cupón con el calibrador digital marca Fowler, para obtener el área inicial. Luego se pesaron en una balanza analítica marca METTLER AE 240 con una precisión de cuatro dígitos, registrando el peso antes de las pruebas. Antes de situar los cupones en el alambre, fueron sometidos a un lavado con agua destilada y se limpiaron con acetona en un baño ultrasónico durante un tiempo de 15 minutos, luego se secaron en el horno durante 5 minutos a 100°C. Posteriormente los cupones gravimétricos se expusieron a crudo pesado, como se indica en la norma ASTM G31-72 [21]. Una vez terminada cada prueba se sometieron nuevamente a limpieza con acetona para ser pesados en una balanza analítica debidamente

calibrada. Por último se realizó mediciones de pérdida de masa por unidad de área y se determinaron las velocidades de corrosión en los cupones gravimétricos, siguiendo el procedimiento indicado de la norma mencionada anteriormente.

Para el cálculo de la velocidad de corrosión se empleó la siguiente ecuación.

$$TC \text{ mpy} = k * w / A * T * D \quad (8)$$

Dónde:

K: $3.45 \cdot 10^6$ (según la norma G31-72)

T: Tiempo de exposición [horas]

A: Área de cupón [cm^2]

W: Pérdida de masa [g]

D: Densidad en CP [g/cm^3]

4.9.2.2 Determinación de la velocidad de corrosión localizada. Los cupones gravimétricos presentaron corrosión localizada, la profundidad máxima de picado fue medida en un microscopio digital HIROX KH-7700 de la universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Metalúrgica, Laboratorio de Materiales (GIMAT). La velocidad de corrosión localizada se determinó por la siguiente ecuación:

$$TC \frac{\text{mm}}{\text{año}} = \frac{Pp * k}{T} \quad (9)$$

Dónde:

Pp= profundidad máxima de picado [mm]

K= (8760)

T= Tiempo de exposición [horas]

4.9.3 Mediciones electroquímicas. Se le realizó las mediciones electroquímicas a la superficie del acero ASTM A335-P9, mediante la técnica de medición de potencial de circuito abierto, y se logró determinar la reacción presente en equilibrio y la estabilidad del sistema en general.

4.9.4 Caracterización del acero por microscopía óptica, DRX y SEM-EDS. Se complementó haciendo pruebas con el microscopio electrónico de barrido (SEM-EDS), y se determinó la morfología y composición química del acero. Mediante el microscopio óptico se observó la formación de posibles productos de corrosión en la superficie del metal, y por último se realizó pruebas de DRX, con haz rasante para determinar los posibles compuestos formados.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

5.1 CARACTERIZACIÓN DEL ACERO ASTM A335-P9

Inicialmente se realizó la prueba de espectrometría de emisión óptica, con el fin de identificar el acero utilizado. En la tabla 6, se observa que la composición química corresponde a la de un acero ASTM A335-P9.

5.1.1 Espectrometría de emisión óptica. Los resultados obtenidos por esta técnica, mostrados en la tabla 6, demuestran que los elementos químicos se encuentran dentro del rango estipulado según la norma ASTM A335 para este tipo de acero ferrítico.

Tabla 6. Resultados de la prueba de espectrometría de emisión óptica.

%C	0,127	0,127	0,129	0,125	0,127
%Si	0,62	0,598	0,566	0,565	0,587
%Mn	0,377	0,379	0,375	0,376	0,377
%P	<0,0050	<0,0050	<0,0050	<0,0050	<0,0050
%S	<0,150	<0,150	<0,150	<0,150	<0,150
%Cr	8.94	8.928	8.823	8.86	8.888
%Mo	0.961	0.95	0.927	0.943	0.945
%Ni	0.123	0.119	0.112	0.11	0.116
%Cu	0.04	0.035	0.032	0.03	0.034
%Al	0.014	0.0073	<0.0050	<0.0050	0.0078

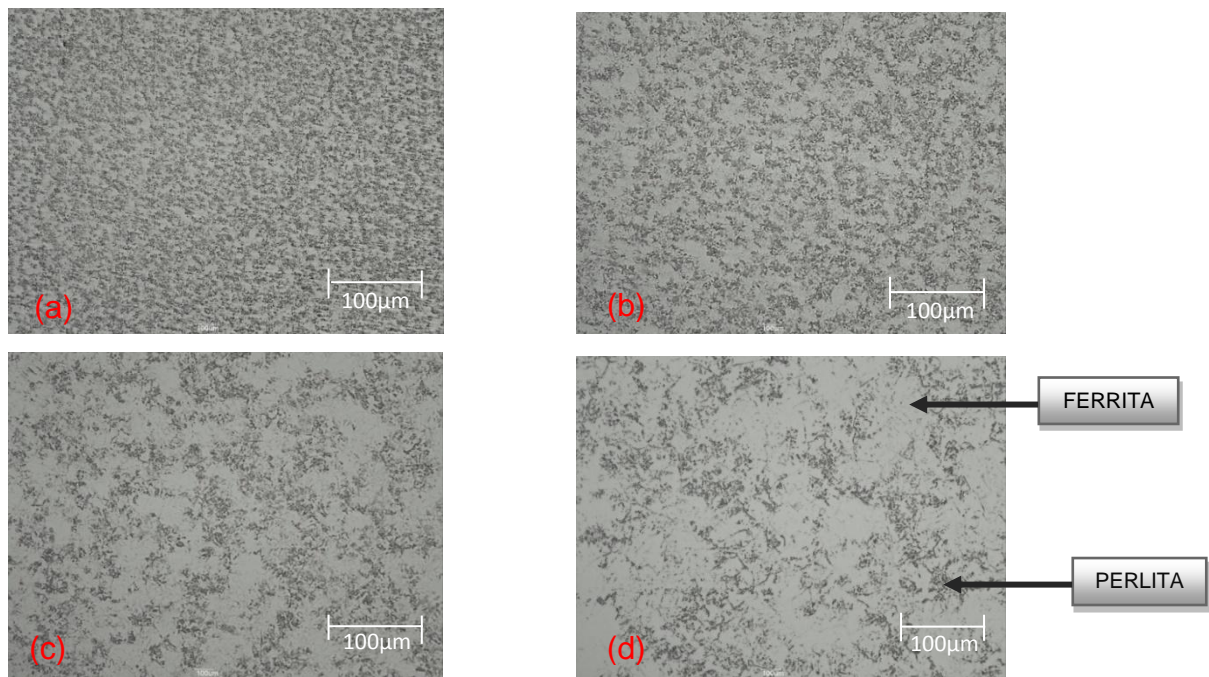
Fuente: Espectrómetro de emisión óptica marca Barker.Laboratorio de materiales uis-Guatiguara

Para evaluar los elementos más importantes en este tipo de acero, estos aceros conocidos como ASTM A335-P9 presentan un porcentaje de carbono de 0.125%,

logrando determinar experimentalmente un rango entre 0.125% a 0.129%. De igual manera el porcentaje de Cr para estos aceros es de 9, siendo muy similar a los resultados obtenidos, observando una variación de 8.94% a 8.88% y por último la cantidad de Mo es de aproximadamente 1, obteniendo por esta técnica un porcentaje que varía de 0.927% a 0.96%. Los resultados demuestran que la composición obtenida en el acero utilizado corresponde a la composición de un acero Fe-9Cr-1Mo, conocido como acero ASTM A335-P9 [7].

5.1.2 Análisis metalográfico. El análisis metalográfico se le realizó a la superficie de la muestra de acero. En la figura 10, se muestra la microestructura de la muestra de acero ASTM A335-P9, tomada en un microscopio óptico y se observa las fases perlita y ferrita, en donde la ferrita esta en mayor cantidad. Este tipo de microestructura pertenece a la de un acero ferrítico ASTM A335-P9.

Figura 10. Microestructura de un acero ASTM A335-P9: (a) 5X, (b) 10X, (c) 20X y (d) 50X.



Fuente: Microscopio óptico OLYMPUS GX71

Observando la figura 10.d se logra identificar que el acero en su estado inicial presenta una matriz ferrítica de color blanco y se encuentra en mayor proporción comparada con las colonias de perlita de color negro. Esta distribución de fases en estos tipos de acero les da ciertas propiedades mecánicas a altas temperaturas siendo muy útil en la fabricación de tubos en refinerías de procesamiento de crudos pesados y en equipos utilizados en estas refinerías como son los intercambiadores de calor. En este proyecto de grado se trabajó con este tipo de acero debido a que es muy usado en las refinerías colombianas por su propiedad mecánica de ser resistentes a la corrosión a altas temperaturas.

5.2 VELOCIDAD DE CORROSIÓN

Para determinar la velocidad de corrosión del acero ASTM A335-P9, se empleó el procedimiento planteado en la norma ASTM G1-90 [20]. Como primer paso se calculó la pérdida de masa de cada uno de los cupones después de realizada las pruebas, utilizando la ecuación (10):

$$\Delta w = \Delta masa = masa\ final - masa\ inicial \quad (10)$$

Para determinar la velocidad de corrosión, se utilizó la ecuación (11) una vez ya calculado el delta de masa.

$$TC\ mpy = k * w / A * T * D \quad (11)$$

Dónde:

K: $3.45 \cdot 10^6$ (según norma G31-72)

T: Tiempo de exposición [horas]

A: Área de cupón [cm^2]

W: Pérdida de masa [g]

D: Densidad en CP [g/cm³]

5.2.1 Análisis y resultados de la técnica de gravimetría o pérdida de masa. Se calculó los cambios de masa producidos en los cupones gravimétricos por medio de la técnica de gravimetría o pérdida de masa. Inicialmente se pesó en la balanza analítica realizando un promedio de tres pesadas, tomando mediciones de peso con una precisión de cuatro dígitos, posteriormente se empleó el calibrador digital para determinar el área inicial del cupón. Una vez realizada las pruebas, los cupones gravimétricos se sometieron a limpieza en un baño ultrasónico para retirar los residuos de crudo y luego se realizó su debido decapado químico con una solución de HCl inhibido durante un minuto para retirar los productos de corrosión presentes en la superficie del acero, esto con el fin de obtener resultados más certeros de la pérdida de masa. Los valores que se obtuvo de pérdida de masa se muestran en la tabla 7, para lograr un mayor estudio de la influencia del azufre en la corrosión de un acero ASTM A335-P9, se realizó tres pruebas en el centro a una temperatura de 230°C y un tiempo de 6 horas y en todas las pruebas se mantuvo constantes las variables %w/w de azufre en 1.55 y velocidad de agitación en 15 RPM.

Tabla 7. Resultados de la técnica gravimétrica o pérdida de masa.

TIEMPO DE EXPOSICIÓN N [horas]	CUPÓN GRAVIMÉTRICO	TEMPERATURA		
		200°C	230°C	260°C
		Δw [g]	Δw [g]	Δw [g]
3	1, 2, 3	0.0001	0.0001	0.0002
6	4, 5, 6	0.0004	0.0005	0.0006
9	7, 8, 9	0.0010	0.0012	0.0015

Fuente: autores

Se puede observar en la tabla 7, que los cupones expuestos a mayor tiempo y temperatura presentaron una mayor pérdida de masa, generando la mayor corrosión; y los cupones que fueron afectados en menor escala por pérdida de masa son los que se sometieron a un periodo de tiempo de 3 horas y una temperatura de 200°C. Por lo tanto se demuestra que el acero ASTM A335-P9, al ser expuesto a crudo pesado e ir aumentando las temperaturas y tiempos a valores cada vez mayores, se produce un aumento en la pérdida de masa generando un deterioro acelerado del material, ocasionado por un mayor transporte de masa, el cual es atribuido a un aumento en el movimiento de iones presentes en el crudo, causando una mayor interacción del azufre con el hierro.

5.2.2 Análisis y resultados de la velocidad de corrosión. Para determinar la velocidad de corrosión de todas las pruebas de inmersión realizadas se empleó la ecuación (11), con una densidad del acero de 7.82 g/cm^3 . Las áreas de los cupones fueron calculadas por medio del calibrador digital. La densidad del acero se calculó siguiendo el procedimiento de la norma ASTM C128-01 [22] y empleando un picnómetro de vidrio tipo Le chatelier. El valor de la constante K se obtuvo del anexo B, utilizando para esta medida de velocidad de corrosión unidades de mpy.

Los resultados de las velocidades de corrosión con sus dos repeticiones en el centro (puntos cero) y las tres adicionales pruebas realizadas (230°C a 3, 6 y 9 horas) se muestran en la tabla 8. Los datos obtenidos indican que el acero ASTM A335-P9, presenta las mayores velocidades de corrosión al exponerse a tiempos mayores y que a un tiempo de 9 horas y temperatura de 260°C, el material tiene el mayor daño debido a que la velocidad de corrosión es la más alta. Además se muestra que a menores tiempos y temperaturas para este caso un tiempo de 3 horas y temperatura de 200°C, el material presenta menos corrosión, debido a que el coeficiente de difusión de las especies del electrolito (crudo pesado) es mucho menor, y por lo tanto las velocidades de las reacciones anódicas y catódicas son

menores. Estas mediciones son fundamentadas por la literatura, que explica que a temperaturas por encima de 232°C se empieza a afectar el material por presencia de compuestos de azufre, azufre elemental, sales inorgánicas y ácidos nafténicos, y por consiguiente al ser expuestos a mayores tiempos el efecto corrosivo será mucho mayor [6].

Tabla 8. Resultados de velocidades de corrosión, después de inmersión del acero ASTM A335-P9 en crudo pesado.

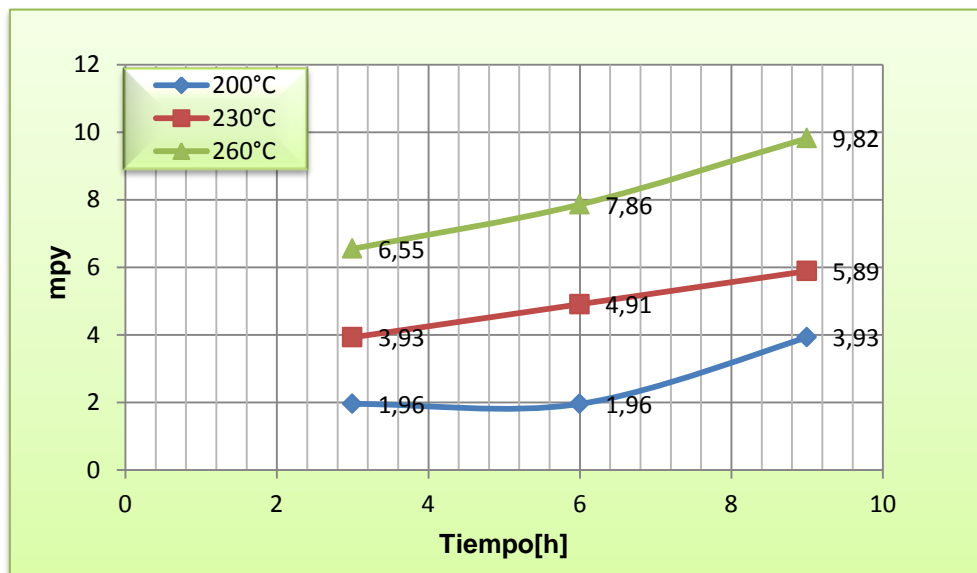
TIEMPO [horas]	TEMPERATURA [°C]	VELOCIDAD DE CORROSIÓN [mpy]
3	200	1.96
	230	1.96
	260	3.93
6	200	3.93
	230	4.91
	260	5.89
9	200	6.55
	230	7.86
	260	8.72
	260	9.82
0	0	4.91
	0	5.02

Fuente: autores

La figura 11, muestra el comportamiento de las velocidades de corrosión del acero ASTM A335-P9, expuesto a las condiciones de operación. En las curvas de velocidad de corrosión se observa claramente que aumenta la velocidad de corrosión, evidenciando un comportamiento constante hasta un tiempo de exposición de 6 horas, ocasionado por la evolución de los compuestos de azufre y la acomodación de ácidos nafténicos. Para luego presentar un comportamiento lineal a las 9 horas de exposición a 200°C, además se observa un comportamiento totalmente lineal a 230°C y paralineal (lineal y parabólico) a 260°C indicando la

formación de una posible capa y crecimiento de la misma, igualmente estos resultados demuestran que la velocidad de corrosión es directamente proporcional al tiempo de exposición y el aumento progresivo mostrado en la curvas principalmente en la de 230 y 260°C, indican que se presentó un fenómeno de corrosión acelerada.

Figura 11. Velocidad de corrosión vs tiempo de exposición a 200°C, 230°C, y 260°C del acero ASTM A335-P9 después de inmersión en crudo pesado.



Fuente: autores

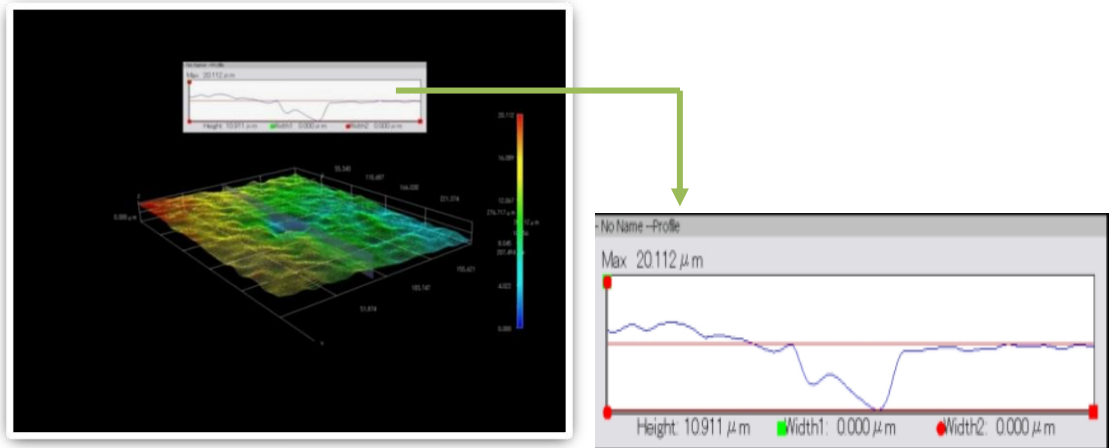
5.2.3 Comportamiento del acero ASTM A335-P9 expuesto en crudo pesado a las condiciones de operación. Evaluando la velocidad de corrosión según el criterio de NACE RP775, relacionado en el anexo C. El acero ASTM A335-P9, presenta una velocidad de corrosión leve al ser expuesto a una temperatura de 200°C por un periodo de tiempo de 3 y 9 horas e igualmente se observa que la velocidad de corrosión en el acero a una exposición de temperatura de 230°C por un periodo de tiempo de 3 y 6 horas no fue muy drástica, quiere decir que el material no tiene cambios significativos de deterioro debido a que su velocidad de corrosión es casi constante, presentando corrosión muy leve. El acero ASTM

A335-P9, empezó a presentar cambios drásticos al ser expuesto a tiempos de 6 y 9 horas, en este periodo de tiempo y a temperatura de 230°C la velocidad de corrosión aumentó considerablemente al punto de ser moderada. La mayor velocidad de corrosión se presentó a una temperatura de 260°C por periodos de tiempo de 3 y 9 horas, durante toda esta prueba la velocidad de corrosión fue moderada.

5.2.4 Análisis y resultados de la velocidad de corrosión por picado. Los cupones gravimétricos presentaron corrosión localizada, en forma de picado. La profundidad máxima, rugosidad y área de picado fue medida por un microscopio digital HIROX KH-7700.

5.2.4.1 Profundidad máxima de picado. El resultado de la profundidad máxima de picado inicialmente se determinó por inspección visual en el microscopio hasta poder observar posible picado a un aumento de 980x, luego de tener ubicado una zona de poros en la superficie del acero, se procedió hacer un mapeo transversal para escoger el poro con la mayor altura de profundidad, seguido de un barrido cofocal en el picado para calcular la profundidad. A las condiciones de 40 horas de exposición y a una temperatura de 270°C el resultado obtenido de la profundidad del poro en forma de picado fue de 10.911µm. El esquema del procedimiento y resultado de la profundidad del picado se muestra en la figura 12.

Figura 12. Esquema del procedimiento y resultado de la profundidad del picado.



Fuente: Laboratorio de biomateriales. Escuela de Ingeniería Metalúrgica UIS.

La velocidad de corrosión localizada se determinó por la ecuación (12):

$$TC \frac{mm}{año} = \frac{Pp * k}{T} \quad (12)$$

Dónde:

Pp: profundidad máxima de picado [mm]

K: (8760)

T: Tiempo de exposición [horas]

Teniendo como resultado la profundidad de picado que fue de 10.911μm, y el tiempo de exposición del cupón que fue de 40 horas, se procedió a calcular la velocidad de corrosión por picado tomando en cuenta una contante K.

Valores:

Pp: 10.911[μm] ≈ 0.010911 [mm]

K: 8760

T: 40 [h]

Utilizando la ecuación (12), se calculó la velocidad de corrosión por picado de la siguiente manera:

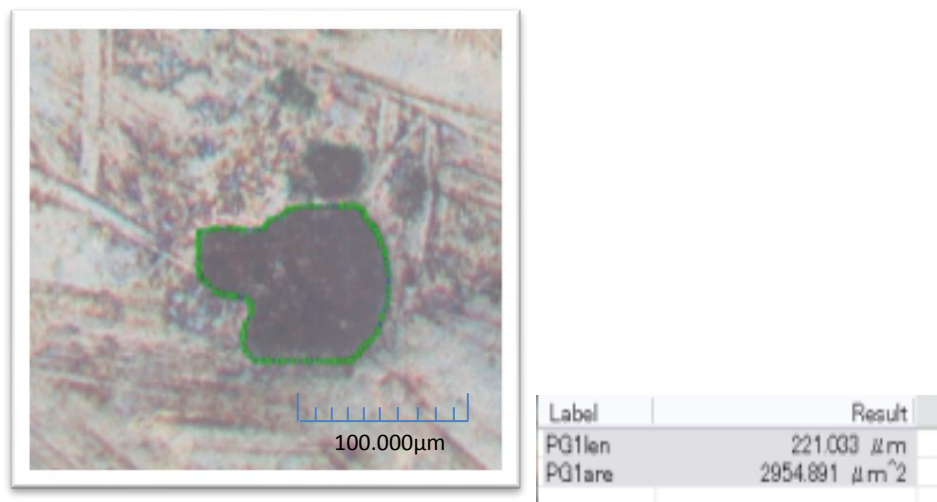
$$TC \frac{mm}{año} = \frac{0.010911 \cdot 8760}{40} \quad (13)$$

$$TC \frac{mm}{año} = 2.389509 \quad (14)$$

Observando los resultados, se presentó una corrosión por picado en el acero ASTM A335-P9 de aproximadamente 2.39 mm por año. Esto demuestra que en procesos de refinación de hornos al vacío, este tipo de corrosión localizada va estar presente a estas condiciones de operación.

5.2.4.2 Área del picado. Se evidenció un área del picado de $2954.891 \mu m^2$, la cual se muestra en la figura 13.

Figura 13. Micrografía del área de picado a 980x.



Fuente: Laboratorio de materiales (GIMAT). Escuela de Ingeniería Metalúrgica UIS.

5.2.4.3 Rugosidad de la superficie del acero ASTM A335-P9. Se determinó la rugosidad de la superficie del acero ASTM A335-P9, después de ser inmerso en

crudo pesado y se obtuvo los valores de rugosidad relacionados en el anexo D. Se procedió a determinar un promedio de las cinco rugosidades obtenidas en la superficie del acero ASTM A335-P9.

$$prom R = \frac{[R1 + R2 + R3 + R4 + (R5)]}{5} \quad (15)$$

$$prom R = \frac{(6.918 + 5.766 + 5.980 + 7.368 + (6.213))}{5} \quad (16)$$

$$prom R = 6.449 \mu m \quad (17)$$

La rugosidad de la superficie del acero ASTM A335-P9, después estar expuesto al crudo pesado fue de $\approx 6.449 \mu m$, lo que demuestra que el acero presentó corrosión debido a que en la superficie hay presencia de porosidades lo que hace susceptible al acero a una corrosión por sulfidación, y se demostró que existen productos de corrosión del orden de micrómetros en la superficie del acero.

5.3 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN.

La influencia de la temperatura en la velocidad de corrosión es determinada por la energía de activación del sistema, la cual se evaluó de acuerdo con la ecuación de Arrhenius. Los resultados de la energía de activación, se muestran en las siguientes tablas y figuras.

Tabla 9. Resultados de la energía de activación para 230°C: (a) mpy vs temperatura y (b) Ln (mpy) vs 1/T.

MPY	TEMPERATURA [K]
3.93	473
4.91	503
5.89	533

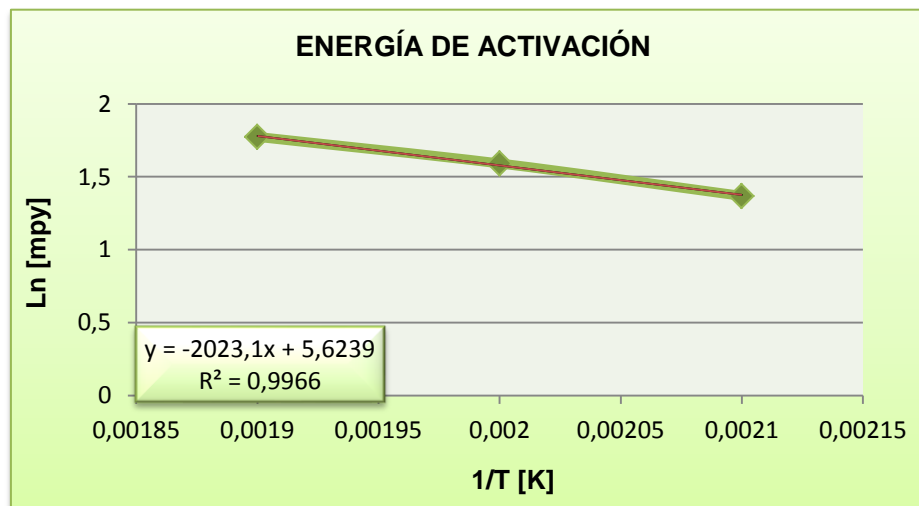
(a)

Ln(MPY)	1/T [K]
1.36863943	0.0021
1.59127394	0.0020
1.773256	0.0019

(b)

Fuente: autores

Figura 14. Cálculo de la energía de activación para 230°C.



Fuente: Autores

De la gráfica se obtuvo la pendiente, cuyo valor fue:

$$m = - 2023.1$$

Entonces: $m = -E_a/R$, donde $R = 1.987$ [cal/mol K]. Despejando, se obtuvo que la energía de activación del sistema es:

$$Ea = 2023.1 * 1.987 \frac{cal}{mol \cdot K} \quad (18)$$

$$Ea = 4019.89 \frac{cal}{mol \cdot K} \quad (19)$$

$$Ea = 4.01989 \frac{K \cdot cal}{mol \cdot K} \quad (20)$$

Tabla 10. Resultados de la energía de activación a 260°C: (a) mpy vs temperatura y (b) Ln (mpy) vs 1/T.

MPY	TEMPERATURA [K]
6.55	473
7.86	503
9.82	533

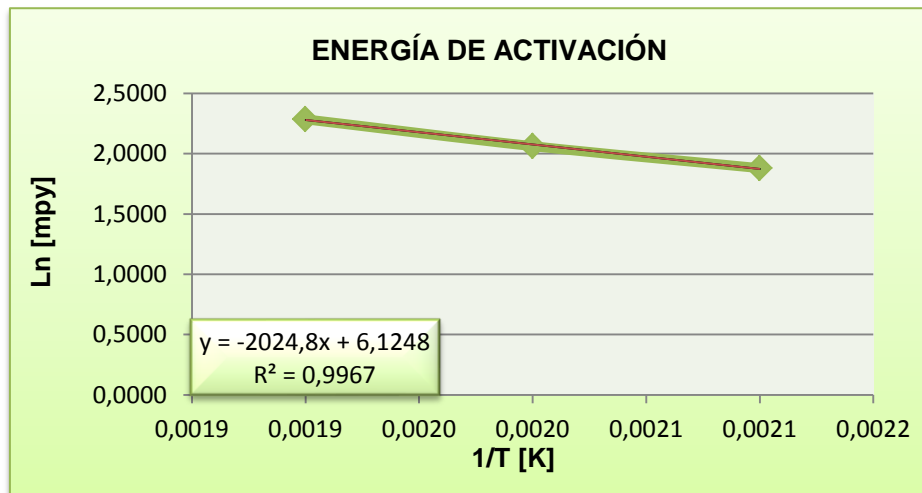
(a)

Ln(MPY)	1/T [K]
1.8795	0.0021
2.0618	0.0020
2.2844	0.0019

(b)

Fuente: autores

Figura 15. Cálculo de la energía de activación para 260°C.



Fuente: Autores

De la gráfica se obtuvo la pendiente, cuyo valor fue:

$$m = - 2024.8$$

Entonces: $m = -Ea/R$, donde $R = 1.987$ [cal/mol K]

Despejando, se obtuvo que la energía de activación del sistema es:

$$Ea = 2024.8 * 1.987 \frac{cal}{mol*K} \quad (21)$$

$$Ea = 4023 \frac{cal}{mol*K} \quad (22)$$

$$Ea = 4.023 \frac{K*cal}{mol*K} \quad (23)$$

La energía de activación es baja, lo que indica que la disolución del metal es controlada por una etapa de transferencia de masa, por lo tanto habrá una menor polarización de las áreas anódicas. En la determinación de la constante de velocidad se presentó una energía de activación del sistema de 4.01989 [K*cal/mol*K] y 4.023 [K*cal/mol*K] para las temperaturas de 230 y 260°C. A estas temperaturas, la reacción de corrosión está controlada por la transferencia de masa y es debido a la reacción del hierro con el azufre. Se observa que la temperatura más influyente es la de 260°C, a un tiempo de exposición de 9 horas, debido a que su energía de activación es la más alta, generando un mayor predominio de transferencia de masa comparado con la temperatura de 230°C.

5.4 ANÁLISIS DE VARIABLES DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Variable dependiente: Velocidad de corrosión [mpy]

Variables independientes:

Tiempo [horas]

Temperatura [celsius]

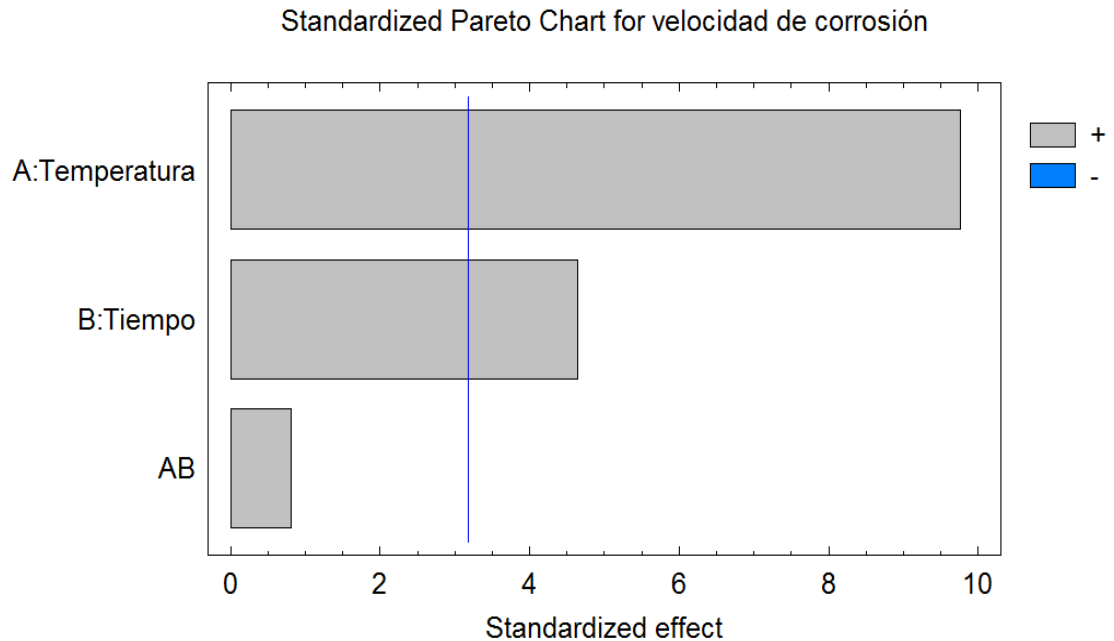
Tabla 11. Efectos estimados de velocidad de corrosión (mpy)

Efecto	Estimación	Error Estándar	V.I.F
promedio	5.28674	0.214689	
A:Temperatura	5.00522	0.513205	1.0559
B:Tiempo	2.38522	0.513205	1.0559
AB	0.415217	0.513205	1.0559

Fuente: autores

La tabla 11, muestra cada uno de los efectos estimados, las interacciones y el error estándar de cada uno de los efectos. Se observa que el mayor factor de inflación de varianza (VIF) es igual a 1,0559. Para un diseño perfectamente ortogonal, todos los factores serán igual a 1 y los factores de 10 o más suelen interpretarse como una indicación de grave confusión entre los efectos. Las estimaciones en orden decreciente de importancia lo proporcionó el diagrama de Pareto, el cual se muestra en figura 16.

Figura 16. Diagrama de Pareto de los efectos estimados.



Fuente: autores

El análisis de Pareto, se realizó en un conjunto de datos tabulados, en este se pretende destacar los valores de datos que se producen con más frecuencia y se construye el diagrama de barras. El diagrama de Pareto permite comparar por medio de una gráfica los efectos y al mismo tiempo excluye los efectos significativos de los no significativos. Se observa en la figura 16 que el efecto más influyente es la temperatura en la velocidad de corrosión y la variable tiempo es estadísticamente menos significativa comparada con el tiempo. Además se observa que no se presenta interacción entre las dos variables debido a que la barra AB no se extiende más allá de la línea azul.

Tabla 12. Resultados estadísticos del análisis de varianza.

Fuente	Suma de cuadrados	Df	Cuadrado medio	Proporción-F	Valor-P
A: Temperatura	28.01	1	28.81	95.12	0.0023
B:Tiempo	6.54265	1	6.54265	21.60	0.0188
AB	0.198266	1	0.198266	0.65	0.4777
Total error	0.908659	3	0.302886		
Total (corr)	44.8786	6			

Fuente: autores

Dónde:

- R-cuadrado: 97.9753%
- R-cuadrado (ajustado por D.F.): 95.9506%
- Error estándar estimado: 0.550351
- Error medio absoluto: 0.318012

Según la tabla 12, el análisis de variables mostró efectos estadísticamente significativos, por comparación del cuadrado medio de los efectos contra un estimado del error experimental. Los datos indicaron que dos efectos temperatura y tiempo fueron significativos debido a que el valor-p fue menor a 0.05 produciendo un nivel de confianza del 95%. Los resultados mostrados son los de un modelo de regresión lineal múltiple que describe la relación entre la velocidad de corrosión y dos variables independientes. La ecuación del modelo ajustado es:

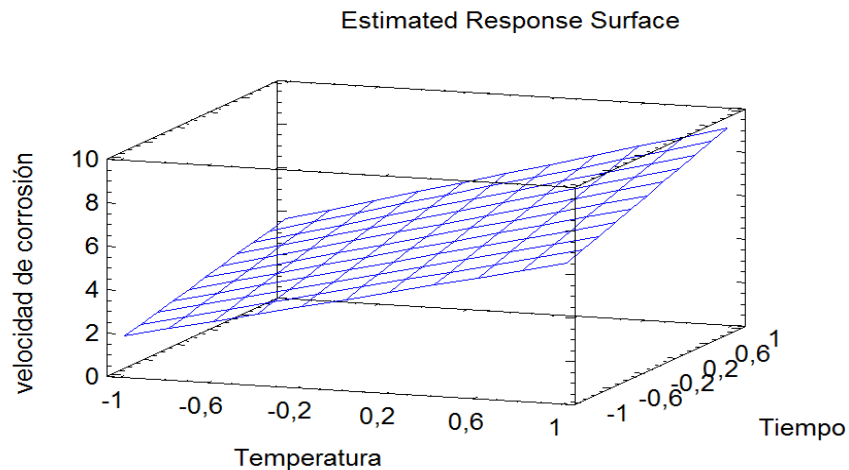
$$\text{Velocidad de corrosión} = 5.28674 + 2.50261 * \text{Temperatura} + 1.19261 * \text{Tiempo} + 0.207609 * \text{Temperatura} * \text{tiempo} \quad (24)$$

El valor R cuadrado indica que el modelo ajustado explica el 97.9753% de la variabilidad en la velocidad de corrosión. El R cuadrado ajustado, el cual es más

adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 95.9506%. El error estándar estimado muestra la desviación estándar de los productos residuales que es 0.550351. Este valor se puede utilizar para construir los límites de predicción para las nuevas observaciones. El error absoluto medio (MAE) es de 0.318012 que es el valor promedio de los residuos.

Para determinar si el modelo se puede simplificar, se dio cuenta de que el valor-p más alto en las variables independientes es 0.0188, que pertenece al tiempo. Dado que el valor-P es menor a 0.05, ese término es estadísticamente significativo al nivel de confianza de 95%. Por consiguiente, no se debe considerar la eliminación de ninguna variable del modelo. El modelo ajustado de la variable dependiente se muestra en la figura 17.

Figura 17. Modelo ajustado



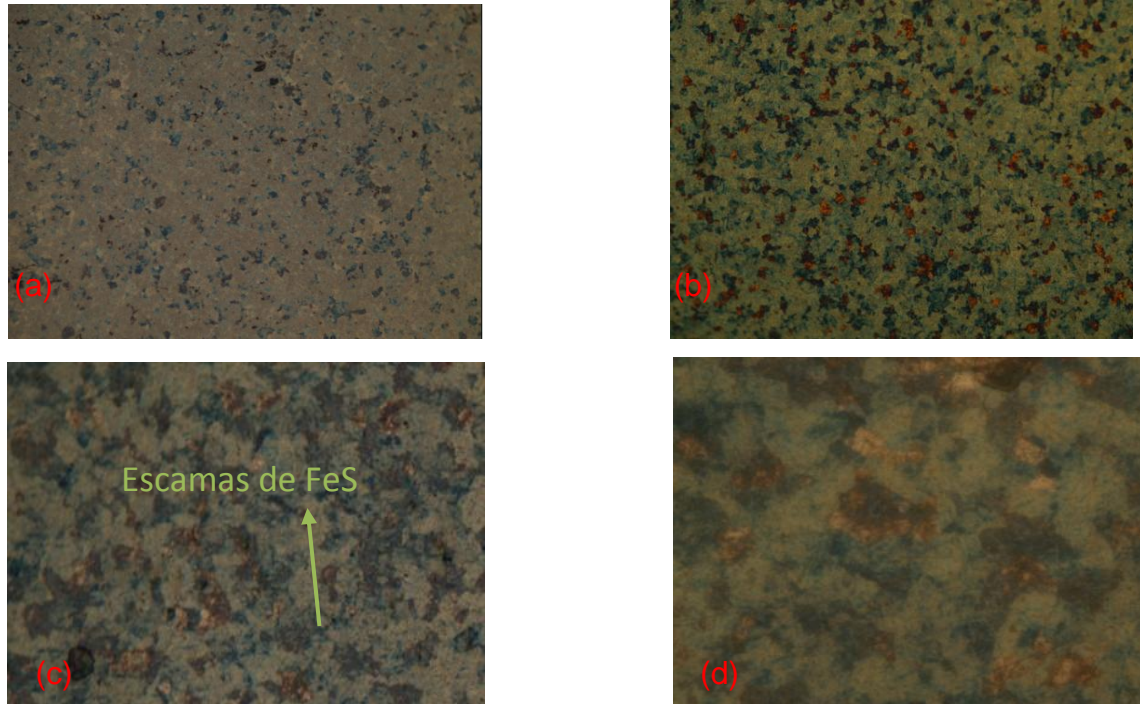
Fuente: autores

5.5 CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE LOS CUPONES DE ACERO ASTM A335-P9

Se caracterizó la superficie de los cupones ASTM A335-P9, con el fin de observar y evaluar los cambios en su microestructura ocasionados por efecto de la temperatura y tiempo de exposición al estar expuesto a crudo pesado. En las micrografías obtenidas se puede observar una superficie con productos de corrosión.

5.5.1 Análisis metalográfico del acero ASTM A335-P9 después de inmersión en crudo pesado. El análisis de la superficie del acero ASTM A335-P9 se realizó una vez extraídos los cupones gravimétricos y limpiados con acetona en un baño ultrasónico. En la figura 18, se muestra las micrografías de un cupón cortado longitudinalmente, en donde se logra observar claramente la formación de escamas de FeS de color oscuro, generadas por la corrosión de ácido sulfhídrico, la formación de estas escamas fueron posibles debido a que en los análisis cualitativos EDS se evidenció un aumento significativo del azufre.

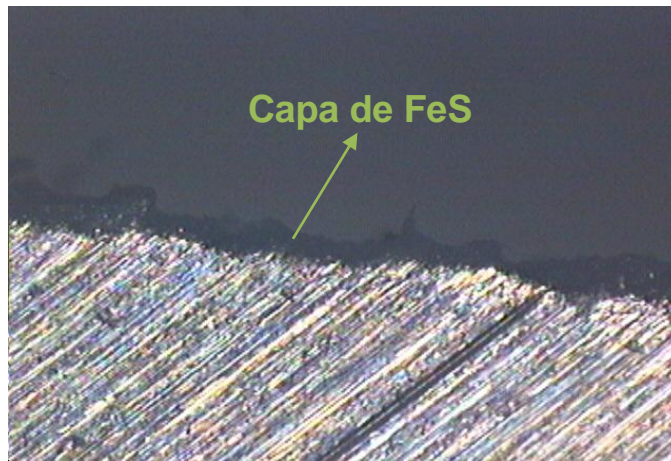
Figura 18. Micrografías del acero ASTM A335-P9, después de inmersión en crudo pesado por un periodo de 9 horas a una temperatura de 260°C: (a) 10X, (b) 20X, (c) 40X y (d) 50X



Fuente: Microscopio Óptico OLYMPUS GX71.

En las micrografías anteriores, se puede apreciar cambios en la superficie del acero ASTM A335-P9, observando una coloración oscura y una formación de productos de corrosión en la superficie del acero correspondientes a escamas de sulfuro de hierro. Como los tiempos de inmersión fueron demasiado cortos no se logró formar una capa totalmente homogénea y que actuara como una capa protectora para el acero. La formación de la capa no uniforme de FeS se muestra en la figura 19, la cual corresponde al corte transversal del cupón.

Figura 19. Corte transversal de la capa formada sobre el acero ASTM A335-P9 a una temperatura de 260°C y un tiempo de exposición de 9 horas a 50x



Fuente: Microscopio Óptico OLYMPUS GX71.

5.6 ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN EN LA SUPERFICIE DEL ACERO ASTM A335-P9

Por medio de técnicas como difracción de rayos x y microscopía electrónica de barrido se logró conocer los cambios morfológicos y de composición que presentó el acero al ser expuesto a crudo pesado.

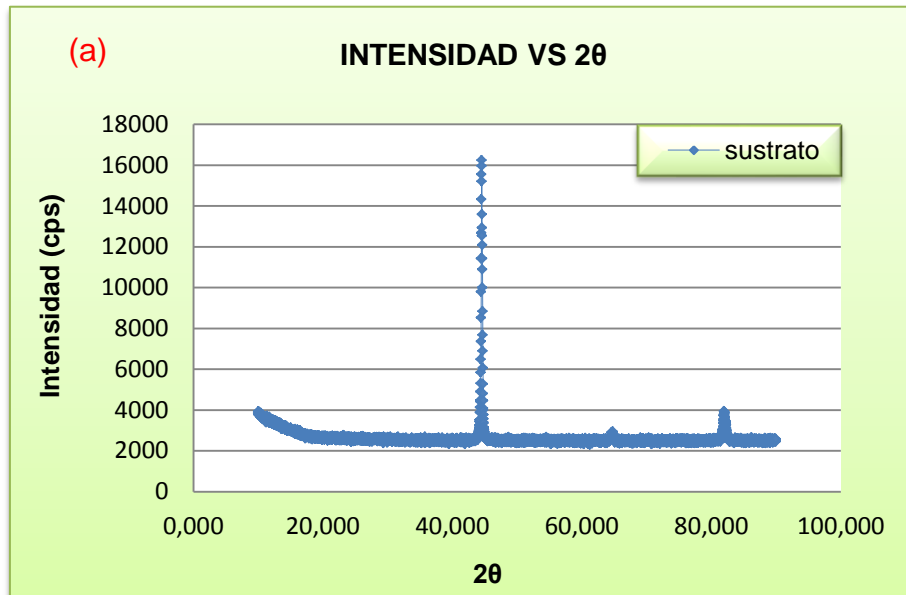
5.6.1 Difracción de rayos x (DRX). Se le realizó un análisis a la composición de la superficie del acero ASTM A335-P9, después de ser expuesto a crudo pesado bajo las condiciones establecidas de operación. Se utilizó un detector de rayos x, que dio a conocer resultados en forma de intensidad de energía en función del ángulo de difracción 2θ . Esta técnica consiste en analizar productos de corrosión del tamaño de micrómetros, presentes en la superficie de un material. En general determina la composición de cada una de las partículas adherentes en la superficie.

5.6.1.1 Preparación y montaje del acero ASTM A335-P9, para análisis superficial por DRX. La preparación de la muestra de acero para la toma del DRX se realizó con la muestra entera y montada en un portamuestra de polimetilmetracrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal. La técnica DRX se empleó bajo las siguientes condiciones:

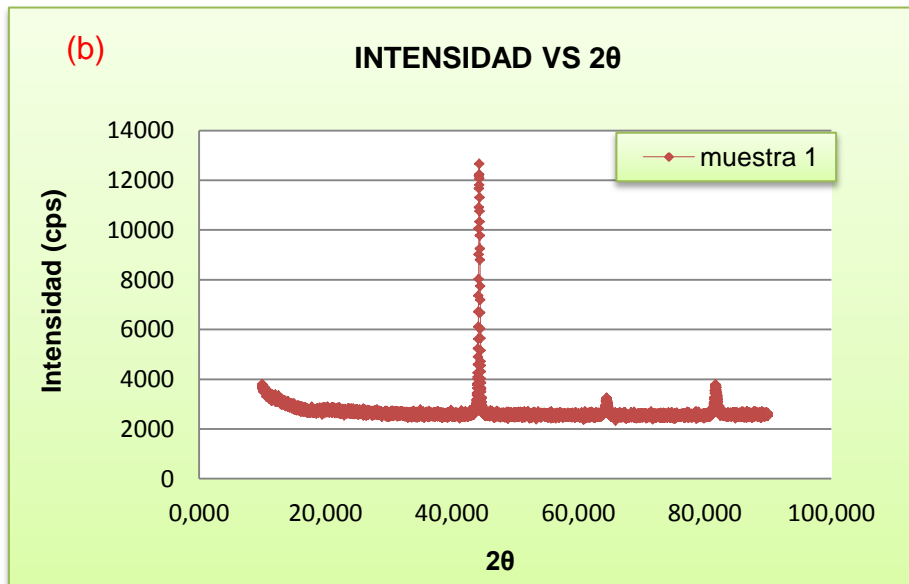
- Voltaje 40 (kV)
- Corriente 30 (mA)
- Rendija de divergencia 0.6 mm
- Rendijas soller primario 2.5°
- Muestreo 0.01526° 2theta
- Rango de medición 10-90° 2theta
- Radiación CuK α 1
- Filtro Níquel
- Detector Lineal LynxEye
- Tipo de barrido a pasos
- Tiempo de muestreo 0.4 segundos
- Difractómetro BRUKER modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci

5.6.1.2 Resultados del DRX. Mediante esta técnica se determinó la composición de la superficie de tres muestras de acero ASTM A335-P9. Se observa en los difractogramas de las figuras 20.b y 20.c, los cuales corresponden a las temperatura de 230°C y 260°C, que el nivel de intensidad de radiación fue disminuyendo, debido a que a estas temperaturas hay una formación y crecimiento de la capa de FeS, por lo tanto el número de planos paralelos detectados en el ángulo 2θ ($\approx 40,000$) fue menor por el crecimiento de la capa, fenómeno que es atribuido al movimiento de aniones desde la capa de azufre. En la figura 20, se muestra la composición de la superficie del acero a diferentes condiciones de temperatura.

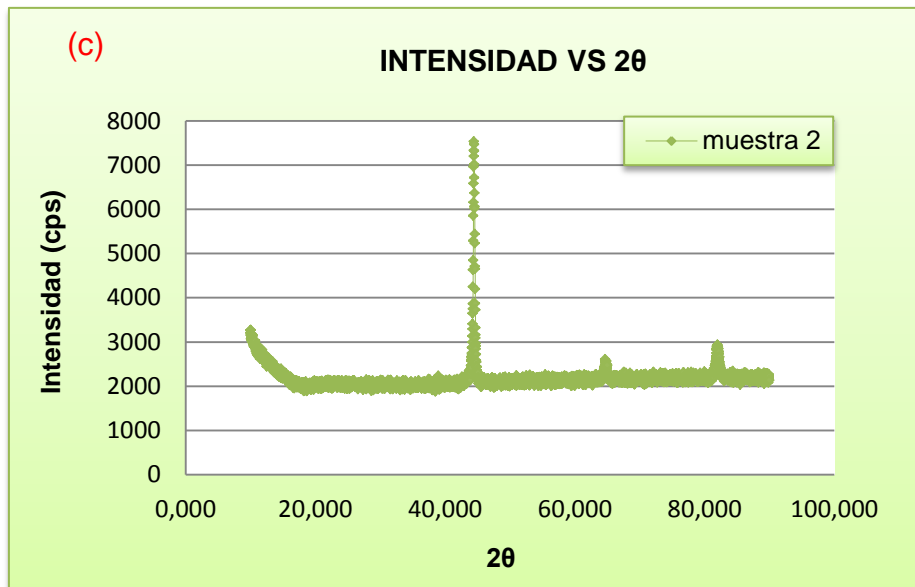
Figura 20. Resultados de la composición de la superficie de tres muestras de aceros ASTM A335-P9:(a) sin exposición en crudo pesado, (b) expuesta en crudo pesado a temperatura 230°C durante 6 horas, (c) expuesta en crudo pesado a temperatura 260°C durante 9 horas.



Fuente: autores



Fuente: autores

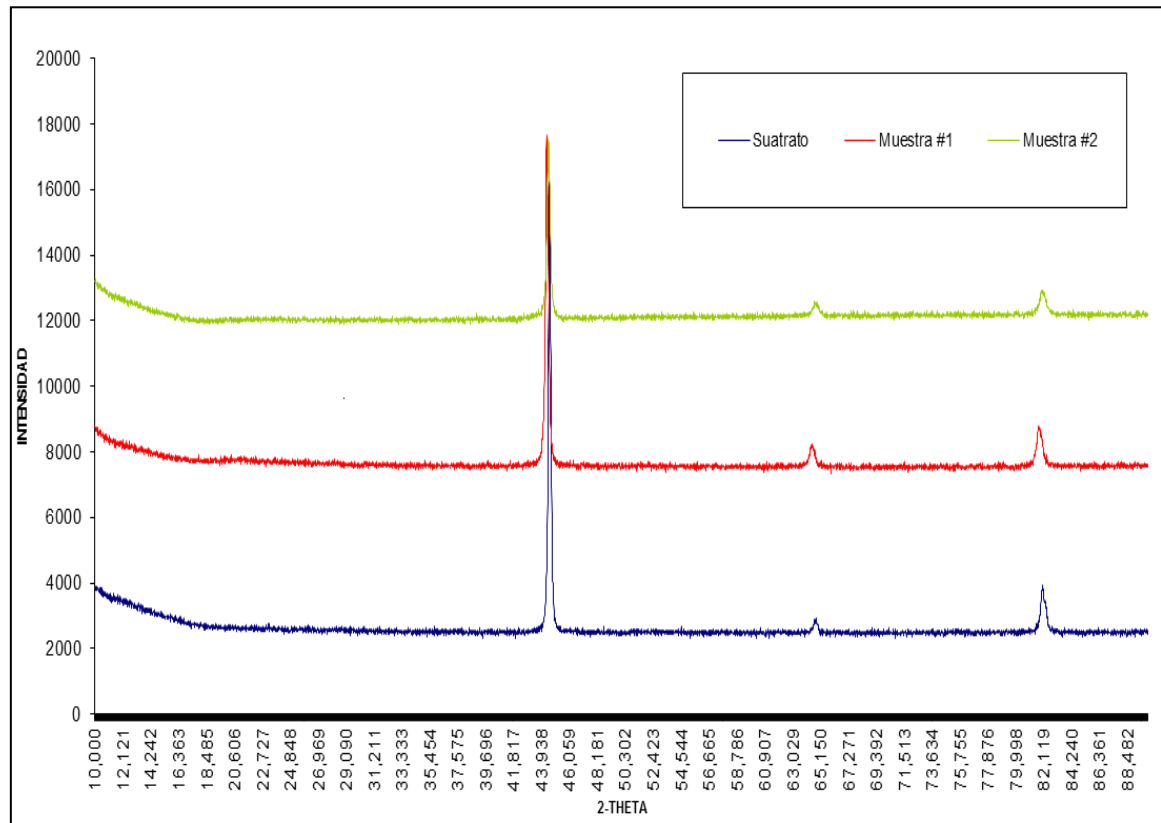


Fuente: autores

En la figura 21, se muestra la superposición de los perfiles de difracción de rayos x, en donde se compara los difractogramas para el sustrato y dos muestra expuestas a temperaturas de 230 y 260°C con sus respectivos tiempos. Los resultados mostraron un análisis indirecto que reveló únicamente la matriz del acero, debido a que la capa no uniforme de FeS es muy pequeña, detectando por haz rasante solamente la fase cristalina Fe-Cr correspondiente al acero en general. Además el equipo utilizado detecta formación de capas de compuestos hasta cierto límite de tamaño, al ser empleado para detectar capas por debajo de este límite, el rayo de energía penetrara más allá de las capas siendo imposible de analizar los compuestos producidos.

Otra posible razón del porque no fue posible detectar compuestos de FeS es debido a que las escamas de FeS presentaron una estructura amorfa dificultando el análisis por DRX. Según la teoría las estructuras amorfas no son posibles identificarlas por la técnica de difracción de rayos x, debido a que el rayo de energía no se refracta en este tipo de estructuras [24].

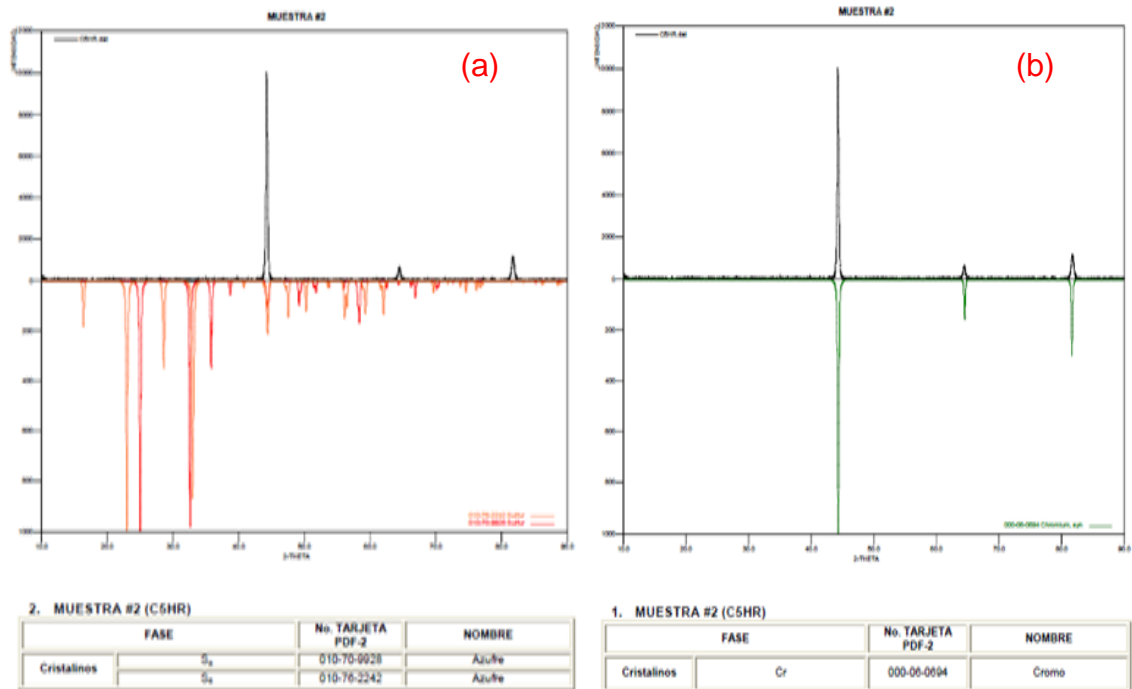
Figura 21. Superposición de los perfiles de difracción de las tres muestras de acero ASTM A335-P9.



Fuente: Difractómetro BRUKER modelo D8 ADVANCE.

5.6.1.3 Análisis cualitativo. Para demostrar lo enunciado anteriormente, se realizó un análisis cualitativo de los compuestos presentes en el acero ASTM A335-P9. Se comparó el perfil de la muestra de acero ASTM A335-P9, expuesto en crudo pesado a temperatura 260°C durante 9 horas con los perfiles azufre y con el perfil de la fase cristalina Fe-Cr, encontrados en la base de datos del Laboratorio de Difracción de Rayos X, Parque Tecnológico Guatiguara.

Figura 22. Difractograma muestra No 2 de los productos de corrosión a 260°C durante 9 horas comparado con:(a) difractograma de azufre y (b) difractograma de Fe-Cr



Fuente: Difractómetro BRUKER modelo D8 ADVANCE.

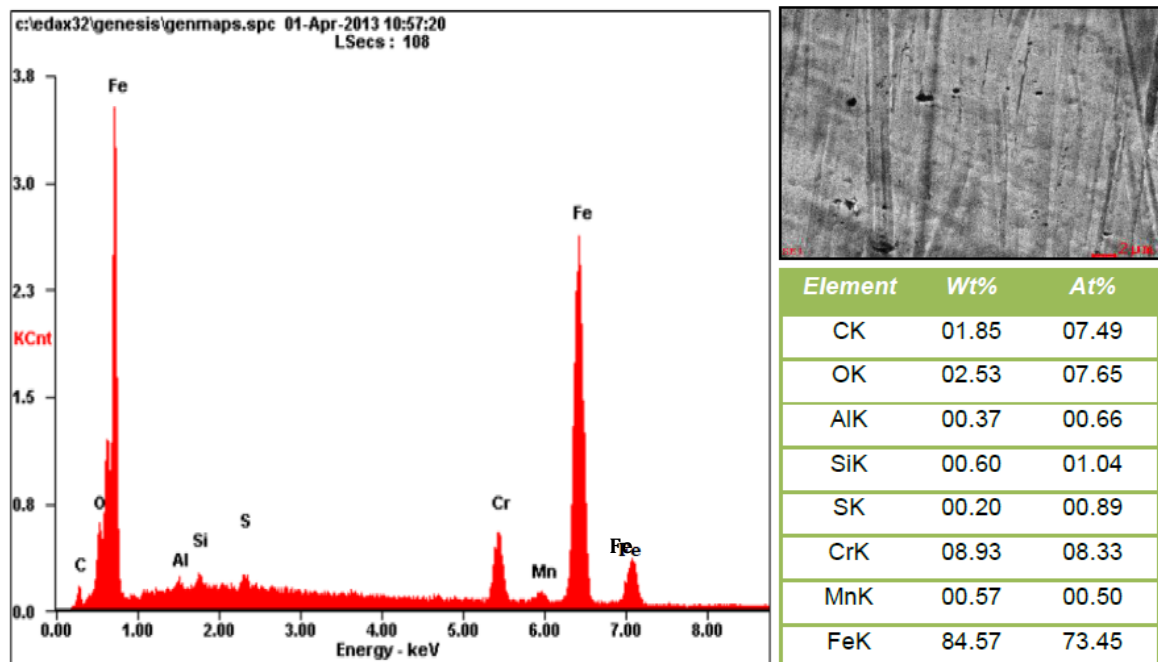
En la figura 22.a, se comparó el perfil de la muestra expuesta al crudo pesado a temperatura 260°C durante 9 horas con el perfil de dos fases cristalinas de azufre. Se puede observar que los picos no coinciden, demostrando que no fue posible su detección por esta técnica. En la figura 22.b, se observa que el perfil de la fase cristalina Fe-Cr al ser comparada con el perfil de la muestra expuesta a las mismas condiciones de temperatura y tiempo coinciden los picos, demostrando que por DRX solo fue posible detectar la fase Fe-Cr en el acero.

5.6.2 Análisis y resultados de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS).

El análisis de EDS, se le realizó a los cupones gravimétricos expuestos a temperaturas de 230°C durante 6 horas y 260°C durante 9 horas. Se escogió estas dos condiciones de operación basándose en los resultados obtenidos de

velocidades de corrosión, con el fin de encontrar mayores cambios en la morfología y composición del acero. Los cupones gravimétricos se montaron en un portamuestra en su estado de ensayo. La figura 23, muestra el espectro de los elementos presentes en la superficie del material que son propios del acero ASTM A335-P9.

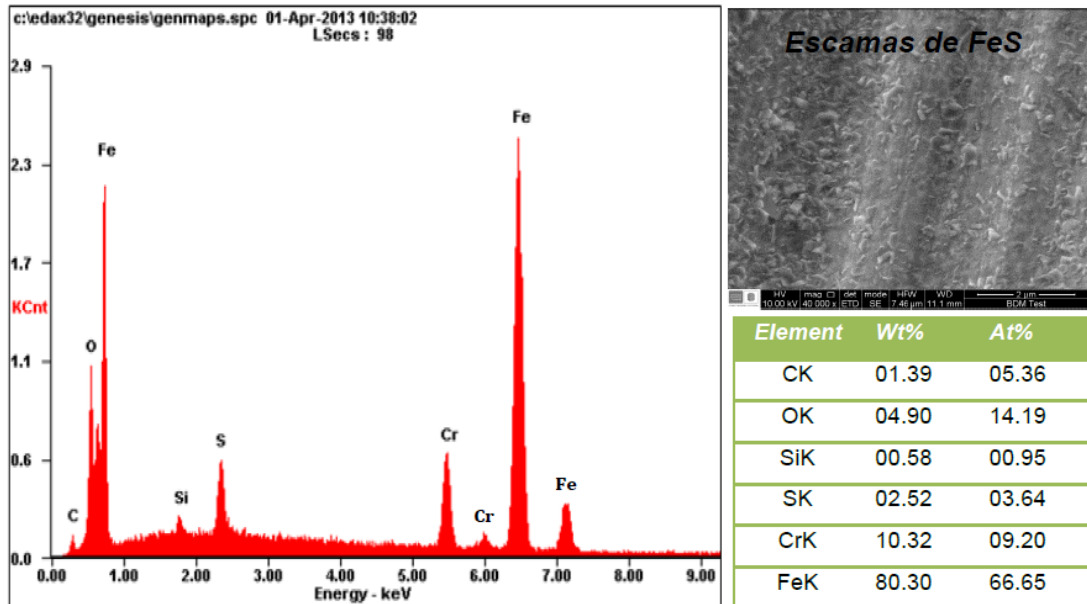
Figura 23. Análisis cualitativo de la superficie del acero en su estado inicial.



Fuente: Microscopio electrónico de barrido QUANTA FEG 650

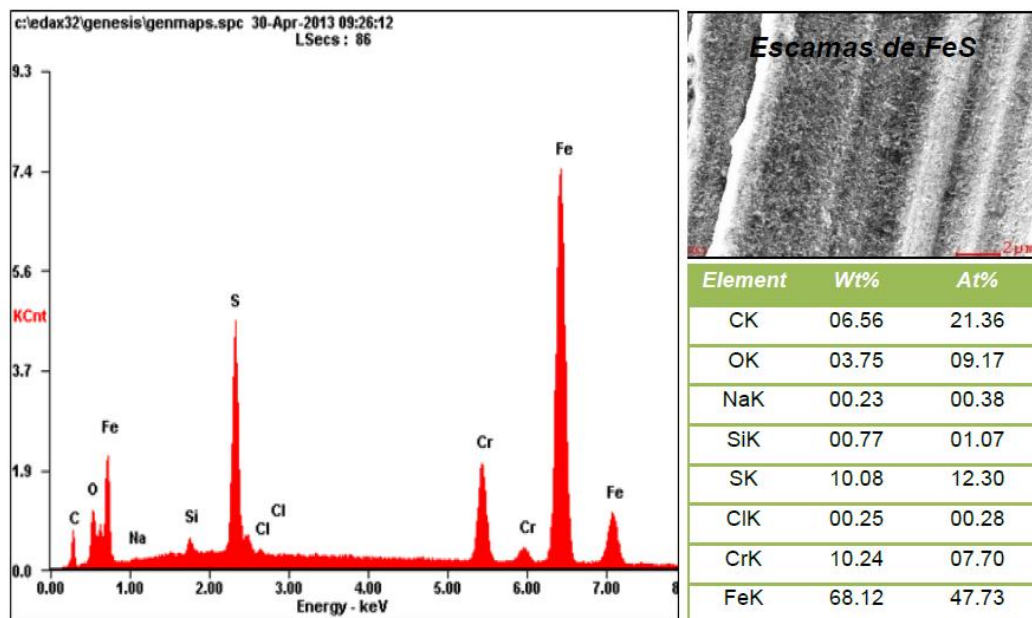
Se observa en la tabla anterior, que el porcentaje de azufre es $\approx 0.20\%$, por consiguiente se obtuvo resultados similares a los obtenidos por espectrometría de emisión óptica. En la figura 24, se muestra el espectro de los elementos del acero después de ser inmerso en crudo pesado a 230°C durante 6 horas. Se determinó que el azufre fue el principal responsable de la corrosión debido a que aumentó considerablemente.

Figura 24. Análisis cualitativo de la superficie del acero a 230°C durante 6 horas.



Fuente: Microscopio electrónico de barrido QUANTA FEG 650.

Figura 25. Análisis cualitativo de la superficie del acero a 260°C durante 9 horas.



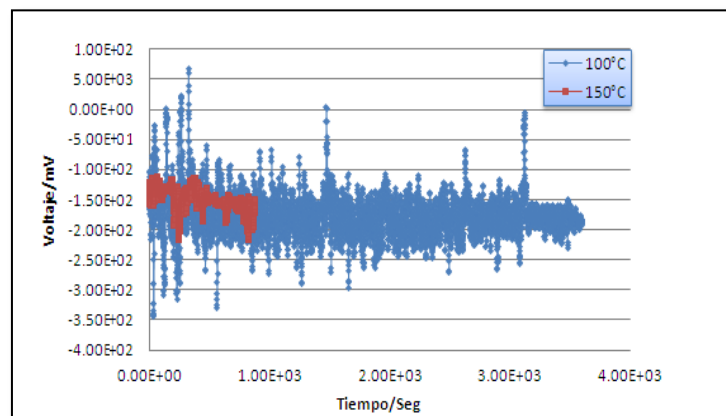
Fuente: Microscopio electrónico de barrido QUANTA FEG 650.

Observando la figura 25, correspondiente al análisis cualitativo EDS para la muestra a temperatura de 260°C y tiempo de 9 horas, se demostró que a medida que aumenta la temperatura y el tiempo la influencia del azufre en la corrosión fue mayor y al ser evidente tal aumento, se produjo la formación de una capa no homogénea de FeS en forma de escamas.

5.7 PRUEBA ELECTROQUÍMICA DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO

La medida del potencial de circuito abierto es uno de los principales parámetros de corrosión y permite conocer el potencial en estado estacionario de la muestra metálica bajo circuito abierto. A través del valor del potencial se conoce la capacidad protectora de las capas formadas sobre el acero ASTM A335-P9. El ensayo de potencial de circuito abierto estudió el comportamiento a través del tiempo, del potencial del metal utilizado como electrodo de trabajo con respecto a un electrodo de referencia Ag/AgCl dentro del crudo pesado. Esta prueba realizada fue de gran importancia debido a que se logró estabilizar el potencial y por consiguiente determinar la estabilidad del sistema. Inicialmente se realizó pruebas preliminares como se muestra en la figura 26.

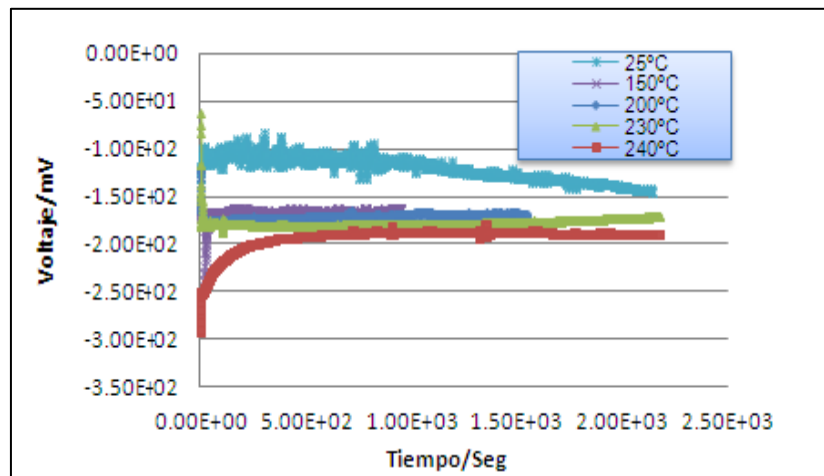
Figura 26. Resultados preliminares de OCP para 100°C y 150°C.



Fuente: autores

En la figura 27, se observa que el potencial de circuito abierto en el sistema, tiende a un comportamiento más estable con el paso del tiempo, debido a que es controlada por el transporte de masa, y depende en gran medida de las propiedades termodinámicas y cinéticas de las reacciones electroquímicas que ocurren en su superficie metal/solución en contacto con el crudo. Los resultados finales del OCP, una vez ya estabilizados se muestran en la figura. 27.

Figura 27. Resultados finales OCP para 25°C, 150°C, 200°C, 230°C y 240°C de un acero ASTM A 335-P9.



Fuente: autores

A través del valor del potencial se conoce la capacidad protectora de la capa de FeS sobre el acero ASTM A335-P9. En la figura 27, se muestra que en todos los casos se presentó una evolución del potencial de circuito abierto hacia valores más negativos indicando un control catódico en el proceso de disolución metálica. El control catódico puede atribuirse a la baja velocidad de reacción catódica, la cual puede deberse al ambiente reductor del sistema, siendo este dependiente del transporte de masa.

La estabilidad del potencial de circuito abierto en el acero ASTM A335-P9, se alcanzó una vez que las especies formadas alcanzaran un determinado grado de

uniformidad en la superficie. El aumento de los valores del potencial de circuito abierto hacia valores más negativos posiblemente se debió a una despolarización catódica del metal o a un incremento de la polarización anódica por la formación de productos de corrosión resistivos sobre la superficie. Debido a que todos los experimentos se realizaron en condiciones desaireadas, la reacción de reducción de oxígeno se encuentra gravemente limitada por el transporte de dicha especie hasta la superficie del acero ASTM A335-P9.

La evolución del potencial de circuito abierto, presentó una curva típica mostrando una caída acelerada en el período inicial para luego disminuir su pendiente hasta estabilizarse. Cuando todas las reacciones involucran especies disueltas en el crudo pesado, el potencial estará determinado por el transporte de dichas especies hasta la interface metal/disolución. Esta situación se presenta frecuentemente en reacciones catódicas ligadas a procesos corrosivos. Las reacciones involucradas en el sistema fueron:

En el área anódica se presentó la siguiente reacción:



En el área catódica, se presentó diferentes reacciones:



6. CONCLUSIONES

- A una temperatura de 260°C y a un tiempo de exposición de 9 horas, se presentó la mayor velocidad de corrosión, siendo evidente que a temperaturas y tiempos altos, se generó una difusión del hierro mayor en el crudo, logrando un aumento en las reacciones anódicas y catódicas.
- En el sistema utilizado predominó la corrosión por sulfidación debido a que se presentó un ambiente netamente reductor a temperaturas de 200, 230 y 260°C, disminuyendo así el ataque por ácidos nafténicos, el cual es más crítico en un rango de temperatura de 260°C a 280°C. Además los tiempos de exposición de 3, 6 y 9 horas, fueron cortos por lo que no se llevó a cabo otros tipos de mecanismos de reacción.
- En las medidas de potencial de circuito abierto a 200, 230 y 240°C, se observó una tendencia del potencial de corrosión hacia valores más negativos, indicando un control catódico en el proceso de disolución metálica. El control catódico puede atribuirse a la baja velocidad de reacción catódica, generando un aumento de la polarización anódica en el sistema.
- Se evidenció la presencia de picado en el acero ASTM A 335 P9, en un tiempo de exposición de 40 horas y a una temperatura de 270°C, lo cual se debe a que en la superficie del acero se generó una adherencia que tiende a provocar un fenómeno de corrosión localizada.
- Se encontró que para las temperaturas de 230 y 260°C, la capa formada de FeS no fue uniforme, por lo tanto la capacidad de protección de esta sobre el sustrato fue baja. Se evidencia que para las temperaturas y tiempos

trabajados, utilizando crudo pesado, el mecanismo predominante va ser el de la corrosión por sulfidación.

7. RECOMENDACIONES

- Se recomienda investigar y analizar el comportamiento del azufre en crudo pesado a temperaturas mayores a 260°C, para optimizar el proceso de uso del modelo y las variables utilizadas, logrando un estudio más amplio del comportamiento del azufre en la velocidad de corrosión.
- Se recomienda corroborar los datos obtenidos en este proyecto de grado con los datos obtenidos en campo para comprobar que estos resultados son verídicos y corresponden a lo que sucede en una refinería de crudo pesado.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] ING. RAÚL ALFREDO GONZÁLEZ DURAN. Evaluación del efecto corrosivo de crudos pesados sobre los aceros 5Cr-1/2Mo, AISI 316Ti y Monel 400, utilizados en unidades de destilación. Trabajo de investigación, para optar al título de Magister en Ingenierías. Universidad industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Bucaramanga, 2007.

[2] JOSÉ JAVIER MELÉNDEZ PÉREZ. Remoción de ácidos nafténicos en crudos pesados por extracción líquida con 2-metilimidazol en etanol. Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de ingeniero químico. Universidad Industrial de Santander, Facultad de ciencias, Escuela de Química. Bucaramanga, Noviembre 2010.

[3] MARIAN JULIETH HERNÁNDEZ LÓPEZ, ELÍAS MAURICIO GÓMEZ SÁNCHEZ. Reducción de la corrosividad de un crudo pesado colombiano de alta acidez mediante la esterificación de los ácidos nafténicos. Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de ingeniero químico. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química. Bucaramanga, Agosto 2010.

[4] CARLOS AUGUSTO MEJÍA MIRANDA. 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. Trabajo de grado para optar al título de Magister en Ingeniería de Materiales. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Bucaramanga noviembre 2009.

[5] JOSÉ ANÍBAL SERNA GIL. 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 Físicoquímicas, Escuela de Ingenierías Químicas. Tesis de doctorado. Bucaramanga, Octubre de 2003.

[6] RAÚL ALFREDO GONZÁLEZ DURAN, DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS, JOSÉ ANIBAL SERNA GIL. Determination of the corrosivity of heavy crude to high temperature on ferritic steel under conditions of agitation. Universidad Tecnológica de Pereira. ISSN 0122-1701. Scientia et Technica Año XIII, No 36, Septiembre 2007.

[7] Standard specification for seamless ferritic alloy-steel pipe for high temperature service. ASTM Specification A 335/A 335M-95.

[8] ING. B. ALEJANDRA SANTANA RIVAS. Degradación microestructural y mecánica de un acero para tubería de calderas e intercambiadores de calor con exposición a ciclos térmicos. México, D.F. Enero 2011.

[9] JESSICA MARLENA RODRÍGUEZ PEREZ, EDUARDO SANTOS SÁNCHEZ. Evaluación de la corrosión a temperatura alta de un acero ASTM A335-P92 en contacto con una mezcla de sales de K_2SO_4 -NaCl. Proyecto de grado para optar el título de ingeniero metalúrgico(a). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico-químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Bucaramanga, Noviembre 2010.

[10] CARLOS ANDRÉS PABÓN MENDOZA. Determinación de la corrosividad por ácido nafténico en un acero ASTM A-106 grado B, en condiciones fluidinámicas, mediante gravimetría. Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero

Metalúrgico. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Físico-Químicas. Escuela de Ingenierías Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Bucaramanga, 2008.

[11] ADRIANA FORERO BALLESTEROS. Evaluación hidrodinámica del comportamiento de inhibidores genéricos para sistemas multifásicos salmuera- $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ -hidrocarburo mediante aplicación de técnicas electroquímicas. Trabajo de investigación para optar al título de Msc. Ingeniero de Materiales. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Físico-Químicas. Postgrado en Ingeniería de Materiales. Bucaramanga, 2004.

[12] JAVIER ALEJANDRO DURÁN SÁNCHEZ, CESAR AUGUSTO SARMIENTO LÓPEZ. Evaluación de la corrosión de un acero ASTM A335-P92 en sales fundidas por medio del método gravimétrico. Proyecto de grado para optar al título de Ingeniero Metalúrgico. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico-químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Bucaramanga Septiembre, 2009.

[13] CARLOS ALBERTO NIÑO JAIMES, WILLIAM DIAZ OLARTE. Evaluación de la corrosión en caliente por métodos electroquímicos de un acero AISI 304H en presencia del óxido de níquel como inhibidor. Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar el título de Ingeniero Metalúrgico. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Bucaramanga noviembre 2005.

[14] J.M. GUILERMANY, M. TORREL, S. DOSTA Y J.R. MIGUEL. Caracterización de las propiedades de resistencia a la oxidación y desgaste de recubrimientos de proyección térmica de alta velocidad para la protección de incineradoras de residuos sólidos urbanos. Revista de metalurgia, Trabajo recibido el día 20 de julio de 2007 y aceptado en su forma final el día 28 de marzo de 2008.

[15] FRANK WALSH. Un primer curso de ingeniería electroquímica. Enero 2000.

[16] BORE JEGDIT, DRAGUTIN M. DRAQIT, JOVAN P. POPIT, Open circuit potentials of metallic chromium and austenitic 304 stainless steel in aqueous sulphuric acid solution and the influence of chloride ions on them, Received 9 February 2007; accepted 31 January 2008 Available online 16 February 2008.

[17] ASTM E407-07 (Reapproved 2011). "Standard Practice for Microetching Metals and Alloys".

[18] ASTM E7-01 (Reapproved 2010). "Standard practice for preparation of metallographic specimens".

[19] ASTM G5-94 (Reapproved 2004). "Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements".

[20] ASTM G1-90 (Reapproved 1999). "Standard practice for preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens".

[21] ASTM G31-72 (Reapproved 2004). "Standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals".

[22] ASTM C128-01. "Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), and Absorption of Fine Aggregate".

[23] JAN ENDER PRADILLA PINEDA. 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. Pp 19.

[24] 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.

[25] 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.

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

[27] 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) 664– 670. pp.1.

[28] 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.

[29] 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.

[30] PAULO P. ALVISI, VANESSA F.C. 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: www.elsevier.com/locate/engfailanal. pp. 1404.

[31] HEATHER D. DETTMAN, NANA LI, DHANUKA WICKRAMASINGHE, ZHENGRONG XU, XI NING CHEN, AND GLEN R. D. ELLIOTT. The influence of naphthenic Acid and Sulfur compound structure on global crude corrosivity under vacuum distillation conditions. Department of chemical & Materials Engineering, University of Alberta. (2012), pp. 2.

[32] OMAR YÉPEZ. 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.

BIBLIOGRAFÍA

ASTM E407-07 (Reapproved 2011). "Standard Practice for Microetching Metals and Alloys".

ASTM E7-01 (Reapproved 2010). "Standard practice for preparation of metallographic specimens".

ASTM G5-94 (Reapproved 2004). "Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements".

ASTM G1-90 (Reapproved 1999). "Standard practice for preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens".

ASTM G31-72 (Reapproved 2004). "Standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals".

ASTM C128-01. "Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), and Absorption of Fine Aggregate".

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) 664– 670. pp.1.

DETTMAN Heather D, NANA Li, DHANUKA Wickramasinghe, ZHENGRONG Xu, XI NING CHEN, AND GLEN R. D. ELLIOTT. The influence of naphthenic Acid and

Sulfur compound structure on global crude corrosivity under vacuum distillation conditions. Department of chemical & Materials Engineering, University of Alberta. (2012), pp. 2.

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.

DURÁN SÁNCHEZ Javier Alejandro, SARMIENTO LÓPEZ Cesar Augusto. Evaluación de la corrosión de un acero ASTM A335-P92 en sales fundidas por medio del método gravimétrico. Proyecto de grado para optar al título de Ingeniero Metalúrgico. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico-químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Bucaramanga Septiembre, 2009.

FORERO BALLESTEROS Adriana. Evaluación hidrodinámica del comportamiento de inhibidores genéricos para sistemas multifásicos salmuera-CO₂/H₂O-hidrocarburo mediante aplicación de técnicas electroquímicas. Trabajo de investigación para optar al título de Msc. Ingeniero de Materiales. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Físico-Químicas. Postgrado en Ingeniería de Materiales. Bucaramanga, 2004.

GONZÁLEZ DURAN Raúl Alfredo. Evaluación del efecto corrosivo de crudos pesados sobre los aceros 5Cr-1/2Mo, AISI 316Ti y Monel 400, utilizados en unidades de destilación. Trabajo de investigación, para optar al título de Magister

en Ingenierías. Universidad industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Bucaramanga, 2007.

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.

GONZÁLEZ DURAN Raúl Alfredo, PEÑA BALLESTEROS Darío Yesid, SERNA GIL José Anibal. Determination of the corrosivity of heavy crude to high temperature on ferritic steel under conditions of agitation. Universidad Tecnológica de Pereira. ISSN 0122-1701. Scientia et Technica Año XIII, No 36, Septiembre 2007.

GUILERMANY J.M., TORREL M., DOSTA S. Y. MIGUEL J.R. Caracterización de las propiedades de resistencia a la oxidación y desgaste de recubrimientos de proyección térmica de alta velocidad para la protección de incineradoras de residuos sólidos urbanos. Revista de metalurgia, Trabajo recibido el día 20 de julio de 2007 y aceptado en su forma final el día 28 de marzo de 2008.

HERNÁNDEZ LÓPEZ Marian Julieth, GÓMEZ SÁNCHEZ Elías Mauricio. Reducción de la corrosividad de un crudo pesado colombiano de alta acidez mediante la esterificación de los ácidos nafténicos. Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de ingeniero químico. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química. Bucaramanga, Agosto 2010.

HUCIŃSKA Joanna. 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.

JEGDIT Bore. DRAQIT Dragutin M, POPIT Jovan P., Open circuit potentials of metallic chromium and austenitic 304 stainless steel in aqueous sulphuric acid solution and the influence of chloride ions on them, Received 9 February 2007; accepted 31 January 2008 Available online 16 February 2008.

MEJÍA MIRANDA Carlos Augusto. 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. Trabajo de grado para optar al título de Magister en Ingeniería de Materiales. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Bucaramanga noviembre 2009.

MELÉNDEZ PÉREZ José Javier. Remoción de ácidos nafténicos en crudos pesados por extracción líquida con 2-metilimidazol en etanol. Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de ingeniero químico. Universidad Industrial de Santander, Facultad de ciencias, Escuela de Química. Bucaramanga, Noviembre 2010.

NIÑO JAIMES Carlos Alberto, DIAZ OLARTE William. Evaluación de la corrosión en caliente por métodos electroquímicos de un acero AISI 304H en presencia del óxido de níquel como inhibidor. Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar el título de Ingeniero Metalúrgico. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Bucaramanga noviembre 2005.

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: www.elsevier.com/locate/engfailanal. pp. 1404.

PABÓN MENDOZA Carlos Andrés. Determinación de la corrosividad por ácido nafténico en un acero ASTM A-106 grado B, en condiciones fluidinámicas, mediante gravimetría. Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Metalúrgico. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Físico-Químicas. Escuela de Ingenierías Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Bucaramanga, 2008.

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 Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Bucaramanga. Enero 2012. Pp 19.

RODRÍGUEZ PÉREZ Jessica Marlina, SANTOS SÁNCHEZ Eduardo. Evaluación de la corrosión a temperatura alta de un acero ASTM A335-P92 en contacto con una mezcla de sales de K_2SO_4-NaCl . Proyecto de grado para optar el título de ingeniero metalúrgico(a). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico-químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Bucaramanga, Noviembre 2010.

SANTANA RIVAS B. Alejandra. Degradación microestructural y mecánica de un acero para tubería de calderas e intercambiadores de calor con exposición a ciclos térmicos. México, D.F. Enero 2011.

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.

Standard specification for seamless ferritic alloy-steel pipe for high temperature service. ASTM Specification A 335/A 335M-95.

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

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.

WALSH Frank. Un primer curso de ingeniería electroquímica. Enero 2000.

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.

ANEXOS

ANEXO A. CONDICIONES OPERACIONALES PARA LA REALIZACIÓN DE PRUEBAS DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO CON EL POTENCIOSTATO GAMRY.

TIEMPO DE ENSAYO	1 hora
FRECUENCIA INICIAL	10000 Hertz
FRECUENCIA FINAL	0.1 Hertz
APLICACIÓN DE VOLTAJE	0.0 V

Fuente: autores

ANEXO B. VALORES DE K PARA LAS DIFERENTES UNIDADES DE VELOCIDAD DE CORROSIÓN.

UNIDADES DE 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 ($\mu\text{m}/\text{y}$)	8.76×10^7
Picometros por segundo (pm/s)	2.78×10^6

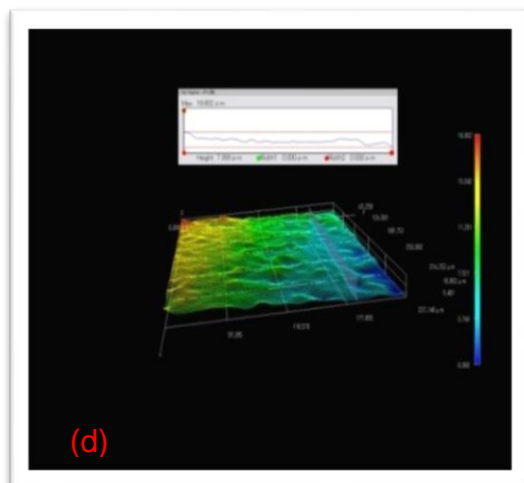
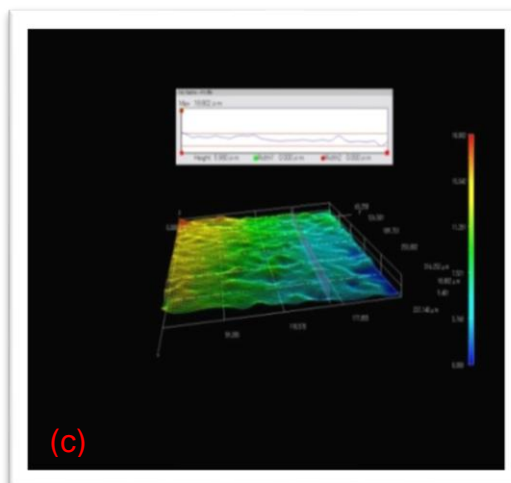
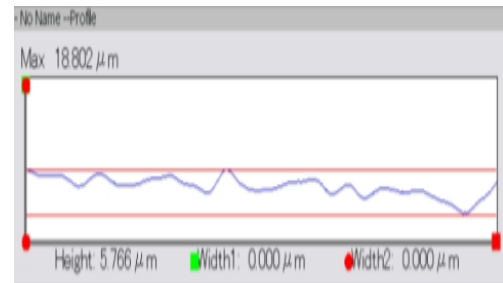
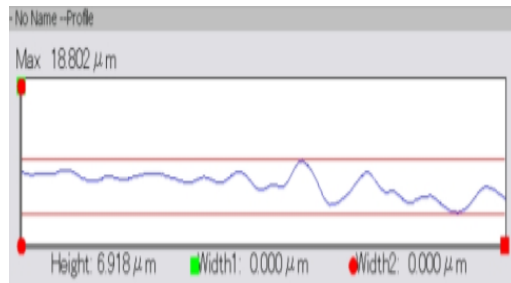
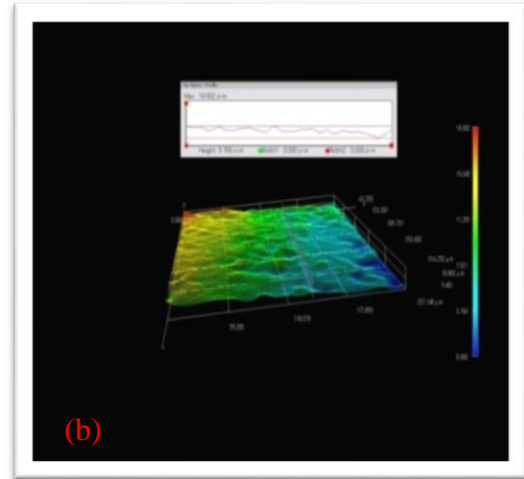
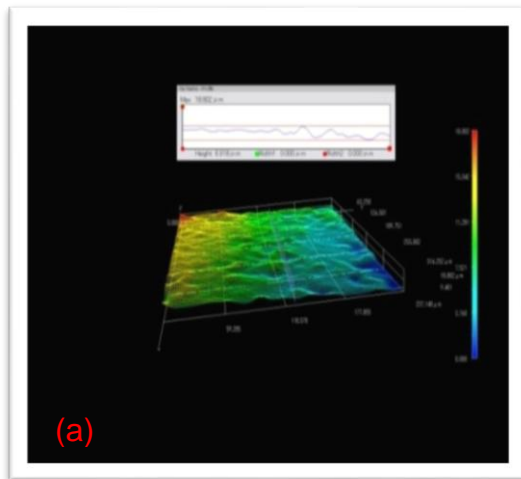
Fuente: CARLOS ANDRÉS PABÓN MENDOZA. Determinación de la corrosividad por ácido nafténico en un acero ASTM A-106 grado B, en condiciones fluidinámicas, mediante gravimetría [10].

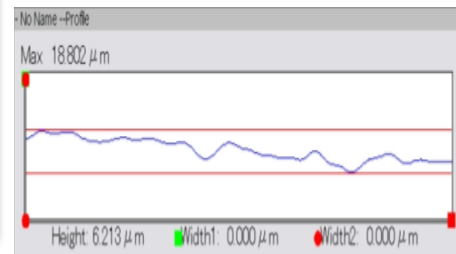
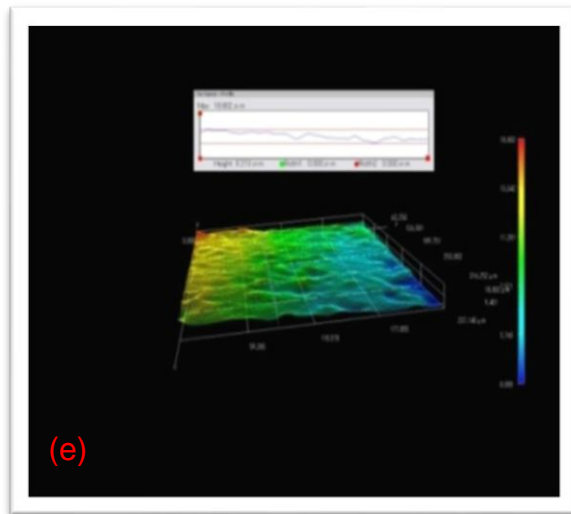
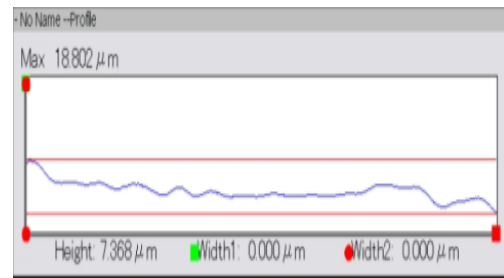
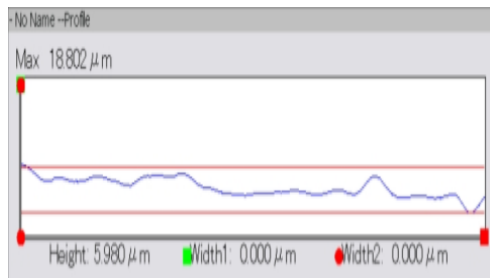
**ANEXO C. VELOCIDAD DE CORROSIÓN SEGÚN EL CRITERIO DE NACE RP
775.**

BAJO	0-1.0 mpy
LEVE	1.0-4.9 mpy
MODERADA	5.0-10 mpy
SEVERA	10<mpy

Fuente: ING. RAÚL ALFREDO GONZÁLEZ DURAN. Evaluación del efecto corrosivo de crudos pesados sobre los aceros 5Cr-1/2Mo, AISI 316Ti y Monel 400, utilizados en unidades de destilación [1].

ANEXO D. RUGOSIDAD DE LA SUPERFICIE DEL ACERO ASTM A335-P9: (a) R1, (b) R2, (c) R3, (d) R4 y (e) R5.





Fuente: Laboratorio de materiales (GIMAT). Escuela de Ingeniería Metalúrgica UIS.