DETERMINACIÓN DE LA CORROSIVIDAD POR ÁCIDO NAFTÉNICO EN UN ACERO ASTM A-106 GRADO B, BAJO CONDICIONES DE FLUIDO DINÁMICO.

Carlos Pabón [1,2], Darío Peña [1,2], Carlos Mejía [1,2], Haydee Quiroga[2 3]*

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (2): 677-681

DETERMINACIÓN DE LA CORROSIVIDAD POR ÁCIDO NAFTÉNICO EN UN ACERO ASTM A-106 GRADO B, BAJO CONDICIONES DE FLUIDO DINÁMICO.

Carlos Pabón [1,2], Darío Peña [1,2], Carlos Mejía [1,2], Haydee Quiroga[2 3]*

1: Grupo de Investigaciones en Corrosión, Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia.
2: Semillero de Investigación en Corrosión por Crudos Pesados. Instituto Colombiano del petróleo – Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia.
3: Instituto Colombiano del petróleo. Bucaramanga, Colombia.

** E-mail: carlospabon84@hotmail.com*

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008
Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

La corrosividad del ácido nafténico en el acero ASTM A-106 grado B se estudia dentro de un rango de temperatura entre 180 y 280 ºC. También se analiza el efecto que tienen en la corrosividad del acero, la concentración de los ácidos en la mezcla. Los resultados obtenidos muestran que el mejor tiempo de inmersión es de 48 horas cuando se evalúa la velocidad de corrosión con la técnica de pérdida de peso en ambientes con ácidos nafténicos en un autoclave con agitación. Bajo las condiciones experimentales trabajadas, la velocidad de agitación no presenta una influencia significativa en la velocidad de corrosión por ácido nafténico. El acero ASTM A-106 grado B presenta un comportamiento deficiente frente a la corrosión nafténica cuando la temperatura supera los 215 ºC, si el TAN es igual o superior a 5 mg KOH/g. La velocidad de corrosión en medios con un TAN de 10 mg KOH/g es mayor, pero no en un grado muy significativo compara con un TAN de 5 mg KOH/g.

Palabras Claves: *Corrosión, Ácido nafténico, Pérdida de peso, Acero ASTM A-106 grado B.*

Abstract

The naphthenic corrosion in ASTM A-106 Grade B steel is studied within a temperature range between 180 and 280°C. It is also analyzed the effect of the corrosivity on the steel of the acid concentration in the mixture. The results show that for the evaluation of corrosion rate by the weight loss technique in environments with naphthenic acids in an autoclave with agitation, an immersion time of 48 hours is the best. Under the experimental conditions worked, the agitation speed doesn't present a significant influence on the corrosivity by naphthenic acids. The ASTM A-106 grade B steel presents a poor performance in environments with naphthenic acids when the temperature exceeds 200°C, if the TAN is equal or higher than 5 mg KOH/g. The corrosion rate with a TAN of 10 mg KOH/g is higher, but not in a very significant amount compare by using a TAN of 5 mg KOH/g.

Keywords*: Corrosion, Naphthenic acids, Weight loss, ASTM A-106 grade B steel.*

1. INTRODUCCIÓN

Los ácidos nafténicos son de origen orgánico y de tipo carboxílico. Estos ácidos están presentes en los crudos y han sido usados ampliamente como materia prima de varios productos; sin embargo, al momento de procesar crudos con altas concentraciones de estos, se convierten en un problema debido a la alta corrosividad que presentan a temperaturas elevadas. La corrosión por ácido nafténico ha sido un fenómeno muy estudiado en los últimos 15 años, debido a la creciente necesidad de procesar crudos de alto TAN (*total acid number*).

En la corrosión del acero debida a ácido nafténico se da la siguiente reacción:

$$Fe+2RCOOH = Fe(RCOO)_2+H_2 \qquad (1)$$

Los productos de la reacción (1) son altamente solubles, por ello la corrosión nafténica, no deja ninguna capa de productos de corrosión sobre la superficie metálica, produciendo así un daño acelerado del metal.

El estudio de la corrosión por ácidos nafténicos se dificulta por la interacción de una gran cantidad de variables. Las variables más influyentes sobre la velocidad de corrosión nafténica, son: Composición del ácido, TAN, temperatura, metalurgia, velocidad de fluido y presencia y concentración de otros agentes corrosivos [1].

Además de estos factores, para las pruebas a nivel de laboratorio es necesario tener en cuenta una variable adicional, el tiempo de inmersión de las probetas en la mezcla. La velocidad de corrosión nafténica presenta un rápido incremento en las primeras horas del ensayo, y posteriormente presenta una disminución hasta que alcanza un comportamiento más o menos estable. El tiempo optimo para las pruebas en las cuales solo se usa ácido nafténico como agente corrosivo varía entre 1 y 4 días de inmersión [3,6].

La temperatura es uno de los factores más estudiado entre las variables que afectan el proceso de corrosión nafténica [2], esto se debe al hecho que en refinería se maneja un rango bastante amplio de temperaturas durante todo el proceso y a que esta variable influye en una gran cantidad de propiedades de la corrosión nafténica.

Por debajo de 200ºC la cinética de la reacción de corrosión es muy baja, lo que hace que el potencial corrosivo de los ácidos nafténicos esté por encima de esta temperatura. La velocidad de corrosión aumenta considerablemente en el rango de temperatura entre 260 y 280ºC, otro aumento pero de menor grado se da a aproximadamente 350ºC. Finalmente la descomposición de los ácidos se da a temperaturas entre 400 y 485ºC [2,3].

La concentración de ácidos nafténicos en el crudo, es un factor que influye directa y proporcionalmente en la velocidad de corrosión. Debido a esto en la industria del petróleo se ha usado el TAN, como factor para determinar la corrosividad de los crudos. Por lo común se dice que a mayor TAN mayor corrosividad, y que a un TAN menor de 0.5 mg KOH/g no se presentara una corrosión nafténica significativa, pero esto depende en gran medida de las otras variables en el proceso de corrosión nafténica [4].

El acero al carbono ha sido ampliamente estudiado, debido a su bajo costo y a que se encuentra presente en la mayoría de los procesos de refinería. Este tipo de acero no es apropiado para servicio a altas temperaturas (>250 ºC) en presencia de un ambiente que contenga altas concentraciones de ácidos nafténicos, ya que su resistencia al ataque por este tipo de ácidos es muy baja.

La velocidad del fluido es un factor de gran importancia en la corrosión nafténica, a medida que esta variable aumenta, de igual manera la velocidad de corrosión aumenta, esta relación se da cuando otros agentes corrosivos presentes en el crudo han formado alguna capa protectora sobre la superficie metálica, y la corrosión nafténica se da en forma de picado.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Material metálico

Las probetas de acero ASTM A-106 grado B se obtuvieron con unas medidas de 3 pulgadas de largo, 1/2 pulgadas de ancho, 1/16 de pulgada de espesor y con 2 orificios de 5/16 de pulgada de diámetro. La composición química del material se determinó utilizando un espectrómetro de fluorescencia de Rayos X de energía dispersa Shimadzu EDX 00 HS. Los resultados obtenidos se dan en la tabla 1.

Tabla 1. Composición elemental del acero ASTM A-106 grado B.

Elemento	*Porcentaje*
Fe	98.096
C	0.295
Mn	0.792
Si	0.511
Al	0.152
Cr	0.134
P	0.012
S	0.008

Posteriormente se sometieron las probetas a un lijado, desengrasado y finalmente un lavado ultrasónico con acetona. Se pesó cada probeta justo antes de realizar las pruebas.

2.2 Caracterización del agente corrosivo

Para determinar la corrosividad del ácido nafténico se uso como agente corrosivo una mezcla de aceite mineral y ácido nafténico comercial "*Fluka*". Con el fin de simular ambientes altamente corrosivos en la industria de la refinación de crudos pesados se eligieron 2 concentraciones a trabajar, 5 y 10 mg KOH/g. Se adicionaron 26 y 54 ml de ácido

nafténico comercial respectivamente, para alcanzar las concentraciones deseadas.

Se determinó el peso molecular promedio de los ácidos nafténicos mediante la técnica de Osmometría de presión de vapor marca Knaver 7000, y arrojo un dato de 362.87 g/mol.

Las mezclas se prepararon justo antes de cada ensayo.

2.3 Experimentación preliminar

La experimentación preliminar se realizó con el fin de determinar la velocidad de agitación y el tiempo de inmersión adecuado para las pruebas de determinación de velocidad de corrosión en autoclave, teniendo como electrolito una mezcla de aceite mineral y ácido nafténico y usando la técnica gravimétrica de pérdida de peso.

Inicialmente se realizaron pruebas a condiciones similares (TAN = 10 mg KOH/g; Temperatura = 250ºC; 48 horas de inmersión), variando únicamente la velocidad de agitación dentro de un rango en el que el régimen del fluido fuera de tipo laminar.

Posteriormente se realizaron pruebas para determinar el tiempo de inmersión de los ensayos, en las cuales todas las variables se dejaron constantes, con excepción del tiempo, el cual tomo valores de 24, 36, 48 y 72 horas.

2.4 Pruebas de determinación de la velocidad de corrosión.

Las pruebas de inmersión de las probetas metálicas se realizaron en un autoclave con agitación, en serie con un controlador WATLOW serie 982.

Para estas pruebas se mantuvo constante la agitación y el tiempo de inmersión fue el mismo para cada caso. Se realizaron ensayos a valores de temperatura de 185, 215, 250 y 280ºC, para valores de TAN de 5 y 10 mg KOH/g.

Una vez terminado el tiempo de inmersión se realizó la extracción de las probetas, seguido de un lavado ultrasónico con acetona y se procedió a pesar las probetas para hacer el cálculo de pérdida de masa y de velocidad de corrosión [5]. Posteriormente se procedió a realizar el respectivo análisis superficial mediante un estereoscopio, para confirmar la apariencia superficial de la probeta y el tipo de corrosión presentado.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Velocidad de agitación

Los resultados de las pruebas en las cuales se determinó la velocidad de agitación del sistema, de presentan en la tabla 2. Con estos resultados se pudo confirmar que la velocidad de agitación no influye de una manera significativa en la velocidad de corrosión nafténica, mientras se este usando como agente corrosivo solo ácido nafténico en mezcla con aceite mineral, ya que los datos obtenidos no difieren en más de un 6% entre ellos.

Se escogió una velocidad de agitación de 600 rpm para los ensayos.

Tabla 2. Variación de la velocidad de corrosión con la velocidad de agitación del sistema.

Velocidad de agitación (rpm)	*Velocidad de corrosión (mm/y)*
600	0.9876
800	0.9387

3.2 Tiempo de inmersión

La tabla número 3 muestra los resultados de las pruebas en las cuales se determinó el tiempo de inmersión óptimo para los ensayos.

Tabla 3. Datos de velocidad de corrosión según el tiempo de inmersión de las probetas.

Tiempo (h)	*Velocidad de corrosión (mm/y)*
24	1,5173
36	1,0163
48	0,9876
72	1,0640

Como puede observarse en la figura 1, después de 36 horas de inmersión, la velocidad de corrosión tiende a adquirir estabilidad, debido a esto se puede tomar un tiempo de inmersión óptimo de 48 horas. El comportamiento de la velocidad de corrosión con el tiempo de inmersión sigue el comportamiento reportado en la literatura, presentando un incremento en las primeras horas y alcanzando una estabilidad después de un determinado tiempo [3,6].

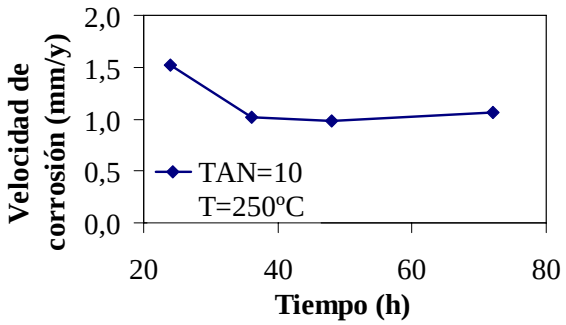


Figura 1. Dependencia de la velocidad de corrosión con el tiempo.

3.3 Variación de la velocidad de corrosión con la temperatura y el TAN

Las tablas 4 y 5 muestran los resultados de velocidad de corrosión variando la temperatura del sistema, manejando un TAN de 5 y 10 mgKOH/g respectivamente.

Tabla 4. Variación de la velocidad de corrosión con la temperatura para un TAN de 10.

Temperatura (ºC)	*Velocidad de corrosión (mm/y)*
185	0,0155
215	0,4163
250	0,9733
280	1,4719

Tabla 5. Variación de la velocidad de corrosión con la temperatura para un TAN de 5.

Temperatura (ºC)	*Velocidad de corrosión (mm/y)*
185	0,0095
215	0,2266
250	0,7061
280	1,0842

Con estos datos se puede afirmar que para temperaturas de 185ºC o inferiores la velocidad de corrosión nafténica no es lo suficientemente alta como para considerar que el acero al carbono trabajado, sea susceptible bajo estas condiciones, esto se debe a que solo los ácidos nafténicos de peso molecular muy bajo han alcanzado la energía necesaria para iniciar el proceso de corrosión. Por otra parte, si la temperatura es de 215ºC o superior la velocidad de corrosión nafténica es muy alta, tanto para el sistema con un TAN de 10 mgKOH/g como para el sistema de 5 mgKOH/g.

El comportamiento de la velocidad de corrosión con la temperatura para los 2 sistemas, presentó una tendencia casi lineal, esto se puede observar en la figura 2. Este comportamiento concuerda con el reportado para temperaturas inferiores a los 300ºC por varios autores [3,4].

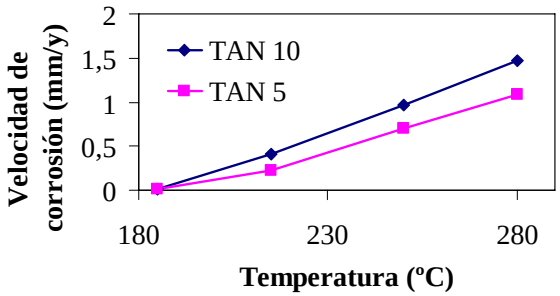


Figura 2. Dependencia de la velocidad de corrosión con la temperatura a los diferentes TAN.

En la figura 2 se puede observar el comportamiento de la velocidad de corrosión con el TAN. Aunque se presenta una mayor velocidad de corrosión con un TAN de 10 mg KOH/g, de los resultados obtenidos se puede deducir que la proporcionalidad que se da entre dicha velocidad y el TAN no es lineal.

Se ha demostrado que por encima de los 200ºC la velocidad de corrosión nafténica tiende a triplicarse por cada aumento en la temperatura de 55ºC [6], este comportamiento se ve reflejado en los datos obtenidos por encima de 215ºC, donde se puede observar que por un aumento en la temperatura de 65ºC la velocidad de corrosión se aumenta en más de 3 veces para el sistema con un TAN de 10 mg KOH/g y en más de 4 para el sistema de TAN 5 mg KOH/g.

3.4 Análisis superficial

El análisis de la apariencia superficial se realizó con un estereoscopio a 25 aumentos. Con este se pudo confirmar que la corrosión nafténica pura presenta un tipo de corrosión uniforme generalizada, esto se da en la corrosión nafténica solo cuando no hay formación de ninguna capa de pasivación por parte de otro agente corrosivo.

No fue apreciable ningún cambio en la morfología de la superficie metálica, solamente un cambio leve en la coloración y el obligatorio cambio uniforme en las dimensiones de la probeta.

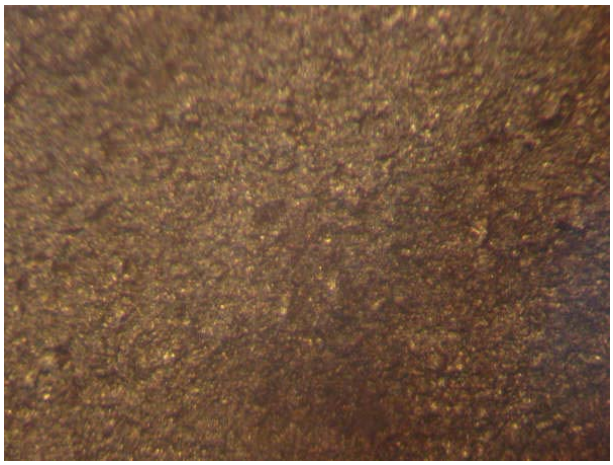


Figura 3. Apariencia superficial a 25 aumentos del acero ASTM A-106 grado B después de 48 horas de exposición, a 250ºC, 600rpm y con un TAN de 10 mg KOH/g.

4. CONCLUSIONES

La velocidad de agitación no es una variable de gran influencia en el proceso de corrosión nafténica, mientras no haya formación de capa de productos de corrosión sobre la superficie metálica.

Se puede considerar que el tiempo de inmersión óptimo para ensayos a nivel de laboratorio con ácidos nafténicos en mezcla con aceite mineral, en un autoclave con agitación y usando la técnica de pérdida de peso, es de 48 horas; sin embargo para otras condiciones es necesario realizar experimentación preliminar, para definir si este tiempo es suficiente para alcanzar la zona de estabilidad.

La variable de mayor influencia en la velocidad de corrosión dentro de los parámetros analizados en la experimentación, es la temperatura, y en un rango entre 215 y 280ºC se pudo observar una relación lineal entre este parámetro y la velocidad de corrosión nafténica.

A temperaturas iguales o inferiores a 185ºC la cinética de la corrosión por ácidos nafténicos es muy baja, por lo tanto se puede descartar este agente corrosivo como un problema en los equipos de acero al carbono que trabajan por debajo de esta temperatura.

La corrosión nafténica pura presenta un ataque de tipo uniforme generalizado. No obstante esto solo se cumple bajo condiciones ideales, ya que esto puede cambiar al presentase un fluido turbulento, y si en el fluido hay presencia de otros agentes corrosivos que formen capas de productos de corrosión estables.

El TAN es una variable de gran importancia en la velocidad de corrosión nafténica, sin embargo a valores superiores a 5 mg KOH/g la influencia que ejerce esta variable tiende a ser menos significativa.

A una temperatura superior o igual a 200ºC se puede considerar que hay susceptibilidad a la corrosión nafténica por parte de los aceros al carbono, por lo tanto los equipos de este material, en plantas de refinación de crudos pesados con alto TAN, que trabajen por encima de dicha temperatura requieren un análisis previo, para determinar cuál es la velocidad de corrosión, y así poder estimar su tiempo de vida útil.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a ECOPETROL S.A., por su soporte financiero al proyecto, por medio del acuerdo 006 de 2006 entre el Instituto Colombiano del Petróleo y la Universidad Industrial de Santander.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Laredo G, López C, Álvarez R, Cano J, Fuel 2004; **83**: 1689-1695.

[2] Babaian-Kibala E, Nugent M, Corrosion 1999; **378**: 1-34.

[3] Qu D, Zheng Y, Jing H, Yao Z, Ke W, Corrosion Science 2006; **48**: 1960-1985.

[4] Bernardez R. *Comportamento de aços inoxidáiveis comerciais e inconel na resistência à corrosão naftênicade petróleos nacionais: uma análise fenomenológica*, Tesis Ph.D. Rio de Janeiro (Brazil): Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

[5] ASTM G 31-72 (2004) *Standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals.* West Conshohocken (USA): ASTM International, 2004.

[6] Turnbull A, Slavcheva E, Shone B, Corrosion 1998; **54** (11): 922-930.

[7] Yépez O, Fuel 2007; **86**: 1162-1168.

[8] Kane R, Cayard M, Corrosion 2002; **2555**: 1-16.

[9] Babaian-Kibala E, Oil and Gas Journal 1994; **92** (9): 31-35.

[10] Lee H, Corrosion 1996; **603**: 603-615.