

Evaluación del efecto del contenido de azufre en la velocidad de corrosión del acero grado A335-P9 en un crudo pesado

Evaluation of the effect of the sulfur content in the corrosion velocity of A335-P9 grade steel in a heavy crude

Avaliação do efeito do conteúdo de enxofre na velocidade de corrosão do Aço grau A335-P9 num óleo cru pesado

Javier Sanabria Cala¹; Dionisio Laverde Cataño^{1*}; Custodio Vásquez Quintero¹; Carlos Blanco Pinzón²; Haydée Quiroga².

¹Grupo de investigaciones en corrosión, Escuela de Ingeniería química, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

²Instituto Colombiano del Petróleo, Piedecuesta, Colombia.

*dlaverde@uis.edu.co

Fecha Recepción: 01 de octubre de 2013

Fecha Aceptación: 07 de marzo de 2014

Resumen

En la presente investigación, se determinó el efecto del azufre del crudo en la velocidad de corrosión del acero grado ASTM A335-P9, en un ambiente que simula el procesamiento de un crudo pesado, aplicando las técnicas electroquímicas como: La espectroscopía de impedancia electroquímica, la extrapolación Tafel, así como también la técnica gravimétrica. Los tiempos de exposición utilizados en gravimetría fueron 3, 6, 9, 10, 15 y 20 horas a unas temperaturas de 200, 230, 260, 280, 300 y 320°C. Las temperaturas utilizadas para la realización de las medidas electroquímicas fueron 25, 200, 230, 240, 250 y 270°C. En todos los casos, los ensayos se realizaron con un único porcentaje en peso de azufre (1,55%p) y una única velocidad de agitación (15rpm). Se determinó la morfología en la superficie del acero grado ASTM A335-P9 bajo las condiciones antes descritas, por medio de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. Los resultados de las curvas de impedancia así como la de la extrapolación de Tafel mostraron una reducción de la velocidad de corrosión del acero grado ASTM A335-P9 aumentando la temperatura del sistema.

Palabras clave: *crudos pesados, azufre, espectroscopía de impedancia electroquímica, diagramas de Nyquist, extrapolación Tafel y método gravimétrico.*

Abstract

The effect of sulfur in the formation of a iron sulfide (FeS) layer and its influence on the corrosion rate of grade ASTM A335-P9 steel was investigated, in an environment that simulates the processing conditions of heavy oils. Different electrochemical techniques including: electrochemical impedance spectroscopy and Tafel extrapolation as well as gravimetry were used. The exposure times used in gravimetry were 3, 6, 9, 10, 15 and 20 hours at temperatures of 200, 230, 260, 280, 300 and 320°C. The temperatures used for electrochemical techniques were 25, 200, 230, 240, 250 and 270°C. The sulfur content in the heavy oil and the stirring speed were kept constant at 1.55wt% and 15rpm respectively. The morphology of the surface damage was studied using X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The results of impedance curves and potentiodynamic curves confirmed a reduction in the corrosion rate of ASTM A335-P9 steel with the temperature probably due to the formation of a layer of iron sulfide.

Keywords: *heavy crudes, sulfur, electrochemical impedance spectroscopy, Nyquist diagrams, Tafel extrapolation, and gravimetric method.*

Resumo

O presente trabalho, foi determinado o efeito de enxofre em óleo cru pesado na velocidade de corrosão do Astm Grau A335 P9 Aço, num ambiente que simula o processamento de um cru pesado, por aplicação de técnicas eletroquímicas: tais como espectroscopia de impedância eletroquímica, a extrapolação de Tafel, também como o método gravimétrico. Os tempos de exposição utilizados em gravimetria foram 3, 6, 9, 10, 15 e 20 horas a umas temperaturas de 200, 230, 260, 280, 300 e 320°C. As temperaturas utilizadas para levar a cabo medidas eletroquímicas foram 25, 200, 230, 240, 250 e 270°C. E há muitos casos em que, os ensaios foram realizados com um único porcentagem em peso de enxofre (1,55%p) e uma única velocidade de agitação (15rpm). A morfologia foi determinada na superfície da Aço Astm Grau A335-P9 de acordo com as condições descritas acima, por meio de difracção de raios - X e a microscopia electrónica de varrimento. Os resultados das curvas de impedância, assim como a extrapolação de Tafel mostraram uma redução da velocidade de corrosão do aço Astm Grau A335-P9, ao aumentar a temperatura do sistema.

Palavras-chave: *cru pesado, enxofre, espectroscopia de impedância eletroquímica, diagramas de Nyquist, extrapolação de Tafel e método gravimétrico.*

Introducción

El azufre es uno de los elementos más importantes que provoca problemas en la refinería por causa de la corrosión. Se produce en el crudo a diversas concentraciones y forma una variedad de compuestos químicos como el sulfuro de hidrógeno [1]. Los compuestos de azufre típicamente encontrados en un crudo son mercaptanos, ácido sulfhídrico (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 [2]. Los compuestos de azufre se pueden descomponer térmicamente y formar H_2S y mercaptanos durante el procesamiento en la unidad de crudos. La sulfidación a alta temperatura se refiere al proceso de corrosión por azufre con degradación de los materiales por acción del sulfuro de hidrogeno principalmente a temperaturas superiores a 232°C, siendo un daño mucho más destructivo que la oxidación normal [3]. La temperatura, el número ácido total (TAN), la estructura molecular y las condiciones locales de flujo son factores importantes que afectan a la corrosión por ácido nafténico y por sulfidación. A bajo TAN, el régimen estará dominado por la sulfuración, el cambio de TAN no afecta a la corrosividad por ácido nafténico, debido a que el proceso de corrosión se controla por la capa protectora de sulfuro de hierro [4,5]. El producto de corrosión que se obtiene en los sistemas con presencia de H_2S es el sulfuro de hierro (FeS), éste durante su formación tiende a ubicarse preferencialmente en las regiones perlíticas y la corrosión o máximo deterioro se presenta en la zona ferrítica [6]. A

altas temperaturas se espera un incremento de la velocidad de corrosión por aceleración de las reacciones anódicas y catódicas, sin embargo, las velocidades de precipitación se incrementan y en consecuencia, las películas protectoras se forman con mayor facilidad disminuyendo la velocidad de corrosión [7]. Cuando el producto de reducción es H_2S , la producción de la capa de FeS podría jugar un papel protector y así evitar la corrosión por ácido nafténico [8]. Las técnicas electroquímicas se han aplicado muy poco en la evaluación de la velocidad de corrosión a temperaturas de procesamiento de crudos pesados [9,10].

Metodología

El montaje experimental donde se llevaron a cabo las mediciones electroquímicas y gravimétricas, consistió en un sistema diseñado y fabricado en vidrio, observar Figura 1, el cual simula las condiciones de procesamiento de un crudo pesado. Éste cuenta con una celda electroquímica, manta de calentamiento, reactor con una capacidad de 2,5L con agitación mecánica, recipiente lavador de gases de 250mL y un condensador en espiral. Se suministró un flujo constante de nitrógeno analítico para evitar una ignición durante en el desarrollo de los ensayos experimentales.

Los cupones gravimétricos y probetas para los ensayos electroquímicos fueron elaborados por maquinado de un tubo de acero grado ASTM A335-P9. Los cupones tienen forma rectangular con dimensiones; 25mm de largo, 5mm de alto y 5mm de ancho, los cuales fueron caracterizados basado en la norma ASTM E-415 [11]. La superficie

de los cupones fue preparada metalográficamente mediante el uso de papel de lija de carburo de silicio, tratamiento iniciado con lija No 120 hasta paño de 0,05µm, basado en la norma ASTM G31-72 [12], se realizó limpieza con acetona en baño ultrasónico. El diseño de experimentos utilizados para la aplicación de la técnica gravimétrica como se muestra en la Tabla 1.

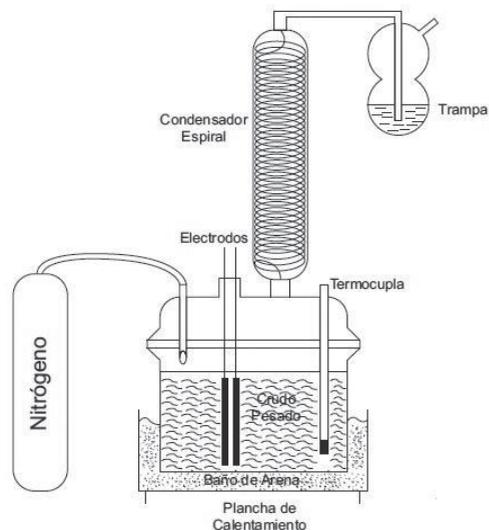


Figura 1. Montaje experimental en vidrio.

Tabla 1. Diseño de experimentos pruebas gravimétricas.

Material	Variables			Velocidad de agitación
	Temperatura [°C]	Tiempo [h]	%p de azufre	
Acero grado ASTM A335- P9	200	3	1,55	15 [rpm]
	230			
	260			
	200	6		
	230			
	260			
	200	9		
	230			
	260			
	280	10		
	300			
	320			
	280	15		
	300			
	320			
280	20			
300				
320				

El electrodo de trabajo y contraelectrodo para los ensayos electroquímicos, contaban con dimensiones: 5mm de largo x 5mm de ancho x 5mm de alto y un área de exposición al electrolito de 0,5cm². En los ensayos electroquímicos se utilizó además como electrodo de referencia, un electrodo Ag/AgCl en solución saturada de KCl, apropiado para medidas a altas temperaturas. La celda electroquímica se conectó a un potenciostato GAMRY 3000 conectado a una computadora con software basado en la normas ASTM G3-89, C-876-91 y G5-44. Los espectros de impedancia electroquímica fueron tomados en un rango de frecuencia entre 100000 y 0,01Hz, empleando una amplitud de la señal senusoidal de 10mV. Las probetas fueron sumergidas en 1000mL de crudo pesado como se muestra en la Figura 1, considerando como variables: la temperatura y el tiempo.

El estudio del efecto del contenido de azufre en la velocidad de corrosión del acero grado ASTM A335-P9 en un crudo pesado, se efectuó mediante la técnica de gravimetría y las técnicas electroquímicas de: espectroscopia de impedancia electroquímica (Electrochemical impedance spectroscopy - EIS) y la extrapolación Tafel. Los cupones gravimétricos se caracterizaron una vez terminado la exposición al crudo pesado, utilizando difracción de rayos X y mediante fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (Energy-dispersive X-ray spectroscopy - EDS) en combinación con microscopía electrónica de barrido (Scanning electron microscopy - SEM), con el fin de obtener las fases presentes y la morfología de la capa de productos de corrosión formada en la superficie del acero grado ASTM A335-P9.

Resultados y Análisis

La técnica de gravimetría se utilizó con el fin de determinar la influencia de la temperatura en la velocidad de corrosión del acero grado ASTM A335-P9. La velocidad de corrosión se halló utilizando la norma ASTM G31-72 [12]. Los resultados gravimétricos de los cupones del acero grado ASTM A335-P9, a las condiciones experimentales descritas en la Tabla 1, se observa en la Figura 2. Se observa que la pérdida de masa del acero grado ASTM A335-P9, al ser expuesto a un crudo pesado conteniendo 1,55% de peso en azufre aumenta al aumentar la temperatura hasta 260°C, y el tiempo de exposición hasta 9 horas. El aumento en la pérdida de masa del material, podría

ser atribuido a una sinergia en el sistema entre los ácidos nafténicos y los compuestos de azufre tales como: polisulfuros, mercaptanos, sulfuros y disulfuros, que reaccionan con la superficie del metal para formar: sulfuros metálicos, complejos orgánicos, y H₂S [13]. En la Figura 2 se detalla un cambio en el comportamiento de la velocidad de corrosión del acero grado ASTM A335-P9. La temperatura a la cual se produce cambio es 280°C con un tiempo de residencia de 10 horas, lo cual hace pensar que existe la probabilidad de que una capa de FeS a partir de las especies presentes en el electrolito haya sido formada en la superficie del acero grado ASTM A335-P9. Dicha capa podría tener un carácter protector. A estas condiciones donde la velocidad de corrosión en el acero grado ASTM A335-P9 disminuye, fueron aplicadas las técnicas electroquímicas de: espectroscopía de impedancia electroquímica y extrapolación Tafel, con el fin de analizar la posible formación de una capa de FeS en la superficie del acero.

Los resultados obtenidos aplicando la técnica gravimétrica fueron analizados por un software estadístico. Además se pudo obtener un modelo de regresión lineal múltiple para describir la relación entre la velocidad de corrosión y las dos variables independientes tiempo y temperatura. La Ecuación 1 describe el modelo ajustado.

$$\Delta \text{ masa} = -0,0837333 + 0,000265833 * \text{Temperatura} + 0,00067 * \text{Tiempo} \quad (1)$$

El valor R² indica que el modelo ajustado explica el 94,2% de la variabilidad en la velocidad de corrosión del acero grado ASTM A335-P9. El R² ajustado, es el más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, y tiene un valor de 92,2%.

Previo a la evaluación electroquímica en el sistema, se realizaron pruebas de potencial de circuito abierto (Open circuit potencial - OCP), para poder determinar la tendencia anódica o catódica del sistema, de esta manera se facilita el alcance de un estado estable. Los resultados de potencial de circuito abierto indican que en el sistema el potencial del acero se desplaza hacia potenciales más catódicos entre 25 y 250°C y se estabiliza entre 250 y 270°C. El control catódico puede atribuirse a la baja velocidad de reacción catódica, la cual puede deberse al ambiente reductor del sistema. 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, como se indica en la Figura 3.

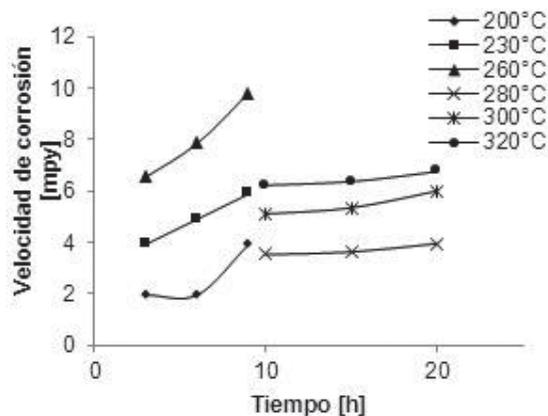


Figura 2. Resultados Técnica Gravimétrica.

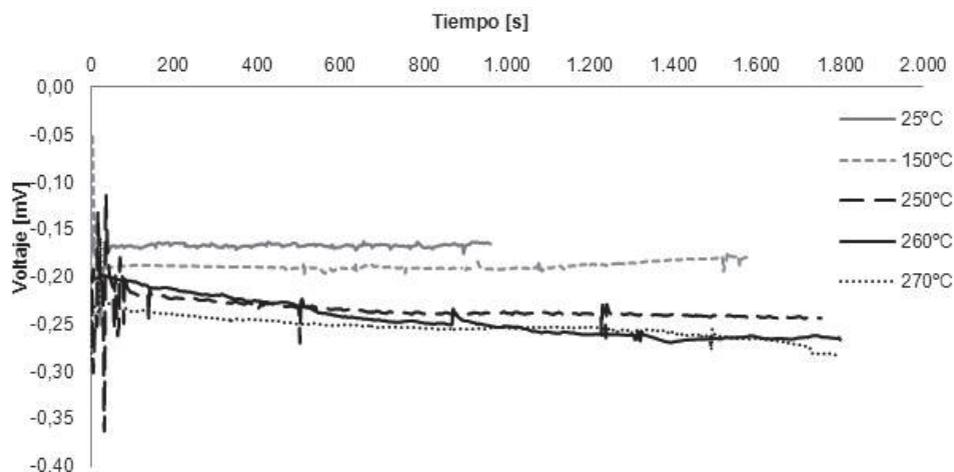


Figura 3. Resultados de Potencial de circuito abierto (OCP).

Los diagramas de Nyquist en la Figura 4, permite analizar el efecto de la temperatura en la velocidad de corrosión del acero. El domo del diagrama de Nyquist disminuye lo que indica que la velocidad de corrosión aumenta entre el rango de temperatura comprendido entre 25 y 230°C, en donde un proceso de transferencia de carga en el acero grado ASTM A335-P9 es característico. La Figura 5, muestra los diagramas de Nyquist, entre las temperaturas de 240 y 250°C. Los domos en este caso aumentan, lo cual indica que existe una disminución en la velocidad de corrosión del acero grado ASTM A335-P9, debido posiblemente a la formación de una capa de FeS protectora. Dicho efecto es aún más claro a temperaturas de 260 y 270°C. A dichas temperaturas procesos de difusión controlan los procesos de corrosión.

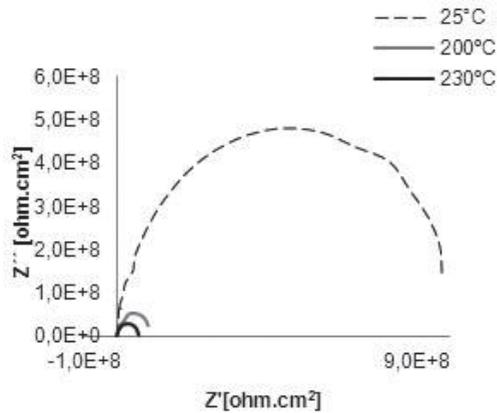


Figura 4. Diagramas de Nyquist, temperaturas 25, 200 y 230°C.

En la Figura 6, se muestran las curvas de Tafel a temperaturas entre 25 y 230°C. Mientras

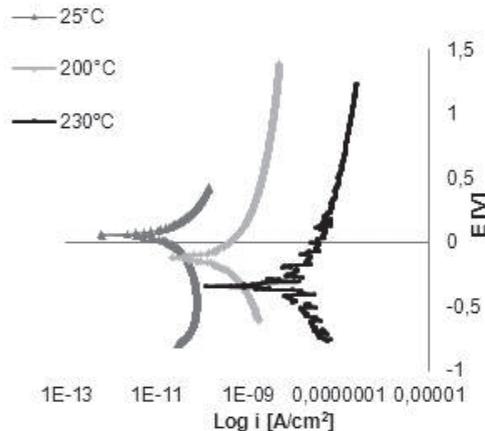


Figura 6. Curvas de Tafel, temperaturas de 25 a 230°C.

el potencial de corrosión pasa a valores más negativos al aumentar la temperatura la densidad de corriente de corrosión aumenta. Este comportamiento indica un aumento en la velocidad de corrosión en el acero grado ASTM A335-P9. Posiblemente, los productos de corrosión formados se hacen inestables conllevando a una disolución de los mismos.

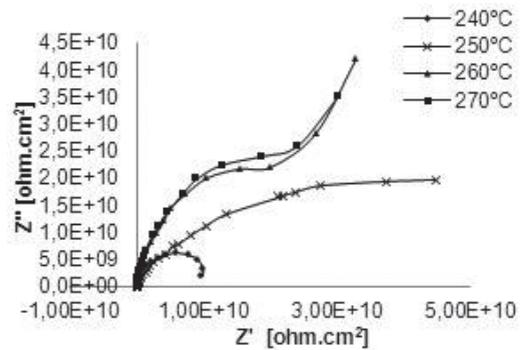


Figura 5. Diagramas de Nyquist, temperaturas 240 a 270°C.

En la Figura 7, las curvas de Tafel muestran que a una temperatura de 250°C se da un aumento en el potencial y la densidad de corriente de corrosión disminuye, lo cual puede atribuirse a la posible formación de una capa de sulfuro de hierro en la superficie del material. A 260 y 270°C se observó que el potencial de corrosión nuevamente se desplaza a la zona de potenciales activos y la densidad de corriente de corrosión aumenta lo cual indica que la probable capa de FeS formada en la superficie no es estable y carece de carácter protector.

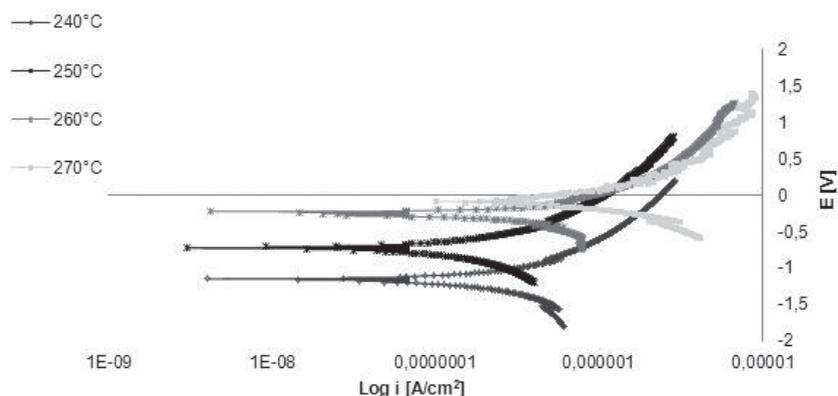


Figura 7. Curvas de Tafel, temperaturas de 240 a 270°C.

El resultado obtenido utilizando la técnica de microscopía electrónica de barrido, como se muestra en la Tabla 2, indica un aumento en la cantidad de azufre en la superficie del acero grado ASTM A335-P9, a unas condiciones en el sistema de 250°C y un tiempo de exposición de 20h, a 2,52%, respectivamente.

Tabla 2. Resultados técnica microscopía electrónica de barrido.

Elemento	%p
C	1,39
O	4,90
Si	0,58
S	2,52
Cr	10,32
Fe	80,30

Los resultados obtenidos del difractograma relacionados en la Figura 8, detallan únicamente la matriz del acero grado ASTM A335-P9. Debido a la presencia de una capa no homogénea, únicamente es posible detectar por la técnica de haz rasante la fase cristalina Fe-Cr que corresponde al acero.

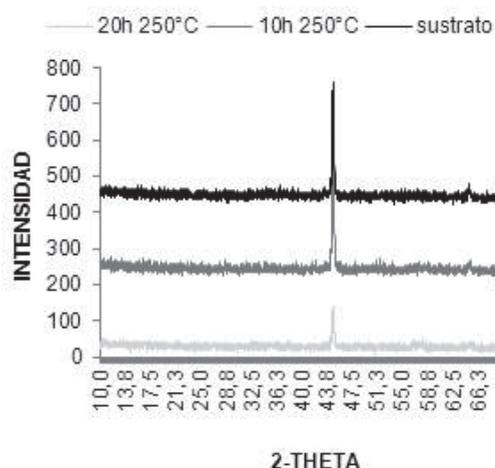


Figura 8. DRX acero grado ASTM A335-P9 muestra #1 a 250°C 20 horas, muestra #2 a 250°C y 10 horas. Fuente: Laboratorio de Difracción de Rayos-X, Universidad industrial de Santander, Guatiguará.

En la Figura 9, se detalla la formación de una capa no homogénea en la superficie del acero grado ASTM A335-P9, en las condiciones donde se disminuyó la velocidad de corrosión en el sistema.

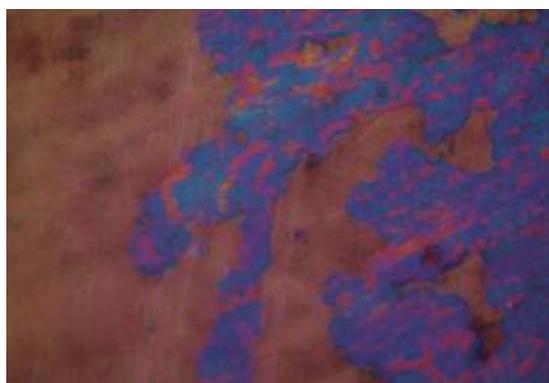


Figura 9. Micrografía acero grado ASTM A335-P9 a 250°C y 20 horas. Fuente: Laboratorio de Metalografía, Universidad Industrial de Santander, Guatiguará.

Conclusiones

Se diseñó y construyó una celda electroquímica, adecuada para el estudio de los fenómenos corrosivos en materiales metálicos expuestos a crudos a altas temperaturas mediante la aplicación de técnicas electroquímicas como: la espectroscopia de impedancia electroquímica y la extrapolación de Tafel.

Los ensayos gravimétricos desarrollados en el sistema simulando temperaturas inherentes al procesamiento de un crudo pesado entre 260 y 320°C, entre un rango de 10 hasta 20 horas de exposición, permitieron determinar que la velocidad de corrosión del acero grado ASTM A335-P9 aumenta al aumentar el tiempo de exposición y la temperatura entre 200 y 260°C.

Los resultados obtenidos aplicando las técnicas de impedancia de espectroscopia electroquímica y extrapolación de Tafel por otra parte permitieron determinar que a una temperatura de 250°C la velocidad de corrosión del acero grado ASTM A335-P9 disminuye posiblemente por la formación de una capa no homogénea en la superficie del acero.

Referencias bibliográficas

- [1] Hucińska J. Influence of sulphur on high temperature degradation of steel structures in the refinery industry. *Advances in materials science*. 2006;6(1):16-9.
- [2] González Duran LA, Evaluación del efecto Corrosivo de crudos pesados sobre los aceros 5Cr-1/2Mo, AISI 316Ti Y Monel 400, utilizados en unidades de destilación. Bucaramanga, Colombia: Universidad Industrial de Santander; 2007.
- [3] Serna Gil JA. Oxidación, carburación y sulfidación de aleaciones ferríticas Fe-9Cr-1Mo modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550 y 750°C. Bucaramanga, Colombia: Universidad industrial de Santander; 2003.
- [4] Vijaya, Kanukuntla, Dingrong QU, Srdjan Nestic. *Experimental study of concurrent naphthenic acid and sulfidation corrosion*. Athens, Ohio: Institute for Corrosion and Multiphase Technology Ohio University; 2009.
- [5] Velázquez Montiel E. Evaluación de la corrosión en altas temperaturas de aleaciones Ni-Cr-Al y Ni-Si en ambiente de carbonatos fundidos. Veracruz, Mexico: Universidad Veracruzana; 2012.
- [6] Pradilla Pineda JE. Evaluación de la corrosión interna generada por el sistema H₂S – CO₂ – H₂O en gasoductos. Bucaramanga, Colombia: Universidad Industrial de Santander; 2012.
- [7] Díaz Salamanca SA. Evaluación de la corrosión por una salmuera con CO₂ Y H₂S en un acero al carbono API 5L grado X65, por medio del electrodo de cilindro rotatorio. Bucaramanga, Colombia: Universidad industrial de Santander; 2009.
- [8] Yepez O. Influence of different sulfur compounds on corrosion due to naphthenic acid. *Fuel*. 2005;84:97-104.
- [9] Perini N, Prado A, Castro E, Freitas M. Electrochemical impedance spectroscopy for in situ petroleum analysis and water-in-oil emulsion characterization. *Applied Surface Science*. 2012;91(2012):224–8.
- [10] Freitas S, Malacarne M, Romão W, Dalmaschio G, Castro E. Analysis of the heavy oil distillation cuts corrosion by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry, electrochemical impedance spectroscopy, and scanning electron microscopy. *Applied Surface Science*. 2012;104(2013):656–63.
- [11] ASTM Standard E-415, American Society for Testing and Materials, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, Pennsylvania, USA. Disponible en: <http://www.astm.org/index.shtml>, PDF. Acceso el 10 de enero 2013.
- [12] ASTM Standard G31-72 “Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals” American Society for Testing and Materials, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, Pennsylvania, USA. Disponible en: <http://www.astm.org/index.shtml>, PDF. Acceso el 20 de enero 2013.
- [13] Kanukuntla V. Formation of sulfide scales and their role in naphthenic acid corrosion of steels. Athens, Ohio: faculty of the Russ College of Engineering and Technology of Ohio University; 2008.