

SELECCIÓN DE MATERIALES DE ELEVADA RESISTENCIA A CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS Y SULFIDACIÓN Y SU USO EN LA CONSTRUCCIÓN DE UNA NUEVA FRACCIONADORA PARA COQUE I EN RLC

Isidro Raúl Rolando Román, YPF S.A., isidro.roman@ypf.com Expositor

Emilio Maluff, Emilio Isaac Maluff, Consultor, emilio.maluff@set.ypf.com Expositor

SINOPSIS

La Fraccionadora de Coke I construida con AC (Acero Carbono) y cladding de 12%Cr en la zona de fondo entró en servicio en 1962 y hasta el 2004 las tasas de corrosión fueron ínfimas.-

A partir de ese año, se incrementaron las tasas de corrosión hasta llegar a $\approx 3,5$ mm/año a partir de en 2008, año en que se cambió la composición de la dieta de crudo procesado en la refinería teniendo la nueva dieta mayor contenido en NA (Ácidos Nafténicos) y en S (Azufre).- Debido a estas altas tasas de corrosión en 2012 se reemplazó la fraccionadora, que a la fecha ya tenía 50 años de servicio.-

Las temperaturas de servicio de la torre varían desde 130°C hasta 360°C y consecuentemente son posibles los MD (mecanismos de daño) que se discuten en el texto.-

En esta presentación se describen las consideraciones metalúrgicas para la selección del material y del proceso de fabricación para la nueva torre.-

La discusión de los MD posibles permite concluir que el mecanismo más importante y que debe evitarse para prevenir la ocurrencia de los otros es la corrosión por Pitting (Picado). Esto con la salvedad de que la corrosión por Crevice (Rendija), si bien necesita la existencia de una rendija física para iniciarse, se propaga luego por el mismo mecanismo que el Pitting (Picado).-

Se concluye que la característica principal de un material con elevada resistencia a los diversos MD es que su *microestructura sea 100% austenítica y de elevada resistencia al Pitting sin pérdida de ductilidad. Debe tenerse presente que tanto la envolvente como los internos de ñla Torre se construirán en el mismo material. Es decir que los MD considerados son todos aquellos que ocurren (acuosos y no acuosos) en el intervalo de temperaturas de aproximadamente 110°C a 360 °C.- de ductilidad.-*

Esta conclusión condujo a la selección de un acero Super-Austenítico Cr, Ni, Mo, N (tipo SA 240-UNS N 08367) cladeado por explosión sobre AC SA 517-515 Gr70.-

Se describe el proceso de fabricación (con énfasis en el TT (Tratamiento Térmico) para asegurar que el material seleccionado posea efectivamente las características deseadas.-

Hasta donde sabemos y también según la opinión de expertos corrosionistas, el material seleccionado no se había usado con anterioridad para esta, *si bien puede resultar insuficiente su resistencia a la corrosión en cabeza y las primeras virolas (J. Gutzeit-comunicación privada y Minutas NACE Refin-Cor 10.0.- aplicación.-*

La nueva torre entró en servicio en 2012.-

I. INTRODUCCIÓN

Dentro de las unidades de procesos de la Refinería de YPF SA cita en Luján de cuyo , Mendoza, Argentina , —a raíz de aumentos en las tasas de corrosión observados en equipos y cañerías de una unidad de proceso en particular (cracking térmico) que se denomina Coque I se

Comentario [p1]: Se repite a partir de

Comentario [p2]: El picado es una morfología de ataque corrosivo que puede estar asociado a distintos mecanismos. En el caso de picado electroquímico (es decir en medio acuoso) se asocia a un mecanismo de acidificación localizada, pero otras morfologías de picado se vinculan a mecanismos de corrosión asistida por el flujo ó de corrosión erosión acuosa ó anhídrica como son los casos de corrosión nafténica

Comentario [p3]: Esta afirmación es válida para el picado electroquímico y la corrosión en rendijas (crevice corrosion) que ocurren en medio acuoso. La acidificación localizada es el mecanismo actuante en ambos fenómenos y es imposible su ocurrencia en un medio anhidro como es el crudo entre 230 °C y 400°C

Comentario [p4]: Esta afirmación es errónea. Aceros dúplex son más resistentes que otros 100% austeníticos a la corrosión bajo tensiones, al picado y corrosión en rendijas

Con formato: Fuente: Sin Cursiva

Comentario [p5]: Del comentario anterior (p4) se desprende (premisas erróneas no pueden conducir a conclusiones correctas) que la selección no está adecuadamente fundamentada

Comentario [p6]: Porque está sobreespecificado para ese uso

dispararon planes especiales de control preventivos que permitieron detectar a tiempo que la fraccionadora principal de este proceso denominada 201-E no llegaría con el espesor mínimo en paredes del recipiente requerido por cálculo a la próxima parada programada de mantenimiento prevista para 2012.

Por tal razón se tomaron medidas preventivas y correctivas para tener bajo control el fenómeno mientras se estudiaba a fondo cual era la metalurgia adecuada para este nuevo escenario de tasas de corrosión y calidades del crudo procesado.

El proceso de selección culminó con la definición de la metalurgia a utilizar en construcción de una nueva fraccionadora 201-E que se construyó en 2011 y se puso en operación en la parada de planta programada ocurrida en 2012.

Sobre calidades de crudo procesado y su proyecciones tanto como el tipo de alimentación que recibe la fraccionadora 201-E se ampliará en detalle más adelante pero vale mencionar ahora que a partir de 2008 el contenido de ácido nafténico en crudo procesar paso de TAN 0,6/1,1 mg/g a TAN 1,1/1,4.

A continuación se reseñan 4 eventos productos de altas velocidades de corrosión previos a detectar la pérdida de espesor en la fraccionadora 201-E que estaban relacionados y nos llevaron a disparar el plan de control de la misma con ultrasonido desde el exterior y en durante la operación.

1-Cámaras de Coque I 203D, 205D y 206D:

En el año 2009 se realizó inspección interior de las mismas, observándose varios tipos de daños en su envoltente: Material de construcción es de acero C-0.5Mo, A 204 Gr B.

La experiencia en Luján de Cuyo es que estos recipientes –reactores de cracking térmico sufren corrosión por Sulfidación (ver API 571-Section 4.4.2) Sulfidación y además están sujetas a severo ciclado térmico y de tensión (Ver figuras 1 y 2).

La corrosión por H₂S puede causar disminución general de espesor, ataque localizado o erosión-corrosión. Estos mecanismos pueden eventualmente ser asistidos por los ciclados mencionados. (Estos fenómenos coinciden con la bibliografía de corrosión y por la experiencia de esta Refinería)

Se registraron velocidades de corrosión de 1 mm x año.

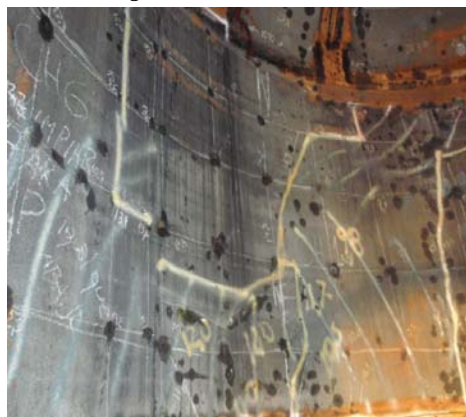


Figura 1. Envoltente de Cámara 206D.

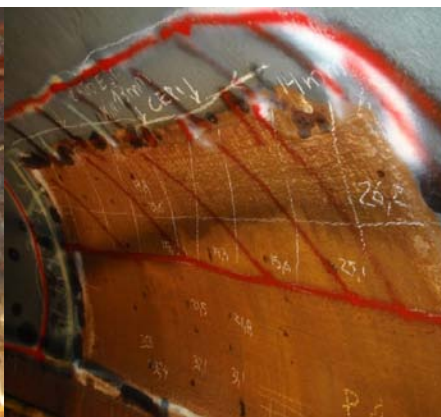


Figura 2. Casquete de Cámara 206D

Comentario [p7]: Esta corrosión está causada por compuestos hidrocarbonados reactivos del azufre (mercaptanos, disulfuros, etc) a las temperaturas de trabajo no solo por H₂S que a las temperaturas de operación puede ser un producto de su descomposición térmica

2-Falla en línea de Carga alternativa de Asfalto a 201E:

En Enero del año 2010 se produjo una pérdida de contención en tramo de la cañería de carga superior a la Fraccionadora la misma es de 6" y SCH 40 (7,1 mm de espesor.), material ASTM A 53 Gr B.

La pieza entró en servicio en 1998 y la velocidad de corrosión – larga – fue determinada en 0,6 mm/año.

El tramo afectado no se usaba en forma continua permaneciendo la mayoría del tiempo sin circulación pero afectado por vapores provenientes de la misma fraccionadora 201-E que condensaban sobre la superficie interior de la línea.–E

La causa de falla fue corrosión por sulfidación-probablemente asistida por corrosión por nafténico como mecanismo secundario-causada por condensado de vapores provenientes del interior del recipiente (Ver Figura 3 y 4).



Figuras 3 y 4. Detalle de morfología de falla en línea de Carga.

3-Pérdida de espesor en circuito de Gas Oil Pesado de recirculación a Fraccionadora 201E:

La cañería en cuestión es de diámetro de 2" y SCH 80 (5,54 mm de espesor.), material ASTM A 53 Gr B.

En el año 2010 se detectó pérdida de espesor en el circuito de circulación de Gas Oil Pesado hacia la Fraccionadora en forma generalizada, pero en las zonas de mayor temperatura las velocidades de corrosión eran superiores, (250 °C aprox.). La velocidad de corrosión registrada fue de 0.9 mm/año y la velocidad de flujo aproximada de 30 m/s.- /año.

Comentario [p8]: Falta detallar la temperatura de operación y velocidad de flujo en operación estimada o medida

Comentario [p9]: Falta detallar velocidad de flujo en operación estimada o medida



Figura 5. Circuito de recirculación de Gas Óil Pesado a Torre 201E.

4-Circuito de salida de Gas Óil Pesado desde plato colector a reflujo superior:

A principio del año 2010 se detectó en este circuito altas tasas de corrosión que llevaron al reemplazo de un tramo de cañería de diámetro 8" SCH 40, ASTM A 106- Gr B producto Gas Óil Pesado a temperatura de aproximadamente 260°C y flujo de aproximadamente 30 m/s, causa raíz : **corrosión uniforme por sulfidación**. No se descarta como mecanismo auxiliar la contribución de corrosión por ácidos nafténicos en las zonas del caño donde pudo haber flujo turbulento previo a la rotura.

Comentario [p10]: Falta detallar la temperatura de operación y velocidad de flujo en operación estimada o medida



Figura 6. Vista general del tramo reemplazado



Figura 7. Se observa probable disolución química producida por ácidos nafténicos. 4X.

Debido a los distintos fenómenos detectados alrededor de la Fraccionadora y descritos anteriormente, se disparó un plan especial de controles externos en la envolvente de la misma con el método de ultrasonido (U.S) con corrección por temperatura, para poder determinar si dentro de la misma teníamos pérdida de espesor.

Hechos los primeros controles detectamos también allí altas tasas de corrosión.

Con esta información confirmada se aprovechó que se salió programadamente de servicio la fraccionadora 201-E (colocación de nueva conexión en envolvente sobre Plato N° 9) para realizar una Inspección Interior y controles de espesor con US en las zonas de AC (el resto posee Cladding) que incluye desde la Virola N° 10 hasta el Casquete superior.

El aumento más significativo de las tasas de corrosión se observa en la Virola 10 (plato 14) hasta el límite con Virola 9 , el espesor mínimo encontrado fue de 5 mm.

Esa zona es precisamente donde concluye el Clad AISI 405 y comienza el acero al carbono. Este fenómeno se repetía en la parte inferior de la Virola 11(es decir la parte próxima a la Virola 10). (Ver esquema).

Posteriormente se ingresó al fondo de la Fraccionadora y se realizó inspección Visual completa más líquidos penetrantes (LP), se detectaron picaduras tipo lake en el material de clad AISI 405.

Con los datos obtenidos de las inspecciones /controles mencionados se obtuvieron tasas de corrosión referidos a periodos de funcionamiento que a continuación se muestran.

TASAS DE CORROSIÓN MÁXIMAS OBSERVADAS TORRE ACTUAL

Periodos: 1962/2004; 2004/2007; 2007/2010; 2008/2010

Período	Tasa (mm/año)	Observaciones
1962 a 2004	Tasa ínfima	(espesor ; nominal 9. , inicial 10.6 mm)
05/2004 a 10/2007: (41 meses= 3,42 años)	2,2mm/3,42 años = 0,64	Máximo a Mínimo: 10,6 – 8,4 = 2,2mm
10/2007 a 03/2010: (29 meses= 2,4 años)	5,0mm/2,4 años = 2,08	Máximo a mínimo: 10,0 – 5,0 = 5,0 mm
11/2008 (ingreso crudos Petroandina) a 03/2010: (17 meses= 1,41 años)	5,0 mm/1,41 años = 3,55	Máximo a mínimo: 10,0 – 5,0 = 4,70 mm

Referencias:

Tasa estimada por API 581-08, Tabla 2.B.3.2: 11 mpy (0,28 mm/año)

(Obtenida por extrapolación gráfica de la curva Tasas de Corrosión Vs TAN (para S=1,5%

TAN 1,1mg/g T= 220/240°C)

Dado que la velocidad **informada por Ing. Carosio** es > 30m/s, este valor debe multiplicarse por **5**:
TASA ESTIMADA API 581 = 1,40 mm/año.

Finalmente en la gráfica de la **figura 8** se pueden observar las metalurgias de la antigua y de la nueva torre fraccionadora

Comentario [p11]: Detallar el valor de TAN usado

Comentario [p12]: ¿es esa la velocidad de flujo estimada ó medida en la torre?

Figura 8. Detalle materiales de la Fraccionadora antes y después



II. DESARROLLO

II.1) Ambiente de la Torre y Posibles MD

Conviene describir el ambiente de la fraccionadora para estimar a posteriori cuáles son los posibles MD por corrosión.-

La mayor parte de la carga de la fraccionadora es el residuo del fondo de la torre de vacío y slop.

Además de la información mencionada en la INTRODUCCIÓN sobre TAN (Total Acid Number) y S Contenido en % en peso de Azufre), se completa la descripción del ambiente de la fraccionadora con la siguiente información de Procesos:

Corrosión por S o H₂S (Azufre o Ácido ~~Sulfídico~~ Sulfhídrico) en caliente, a temperaturas mayores que $T \approx 220^\circ\text{C}$.-

Corrosión en cabeza por SH₂ húmedo

Corrosión-erosión por partículas presentes desde el diesel al fondo.

Cloruros en la cabeza < 15 ppm

Sulfuros en la cabeza de 3000 a 6000 ppm, no se miden otras especies de S.

NH₃ no hay datos, pero es de esperar una muy alta concentración (2000 a 6000 ppm).-

Es decir que son posibles los siguientes MD en la fraccionadora que se mencionan en la TABLA 1 ⁽¹⁾

TABLA 1. Posibles MD en la Fraccionadora ⁽¹⁾

Tipo de Daño	Tipo de Daño	ΔT (Rango de Temperatura $^\circ\text{C}$)
NAC-NAEC	NAC Pitting, muescas y ranuras inducidas por el flujo	170- 430
Sulfidation	Corrosión Uniforme	>220
H ₂ S húmedo	Pitting, Crevice	Acuosa
Cl-SCC (corrosión bajo tensión por Cl)	Fisuras	Acuosa
NH ₄ Cl		No ocurre corrosión general ni picado en Austeníticos con PREN > 40 ⁽²⁾
Fragilización 885°F (475°C)		Sólo en fases ferríticas
Puede asumirse (sujeto a discusión) que el principal MD a evitar es el pitting, porque es el origen de todos los otros mecanismos mencionados: Corrosión localizada, y corrosión <u>general</u> .-		

II.2 Sulfidación/Corrosión-Corrosión Erosión por ~~Acidos~~ Ácidos Nafténicos (S/NAC-NAEC)

De acuerdo con lo indicado en la SINOPSIS, la hipótesis de trabajo es seleccionar primero el material resistente a S/NAC-NAEC (Sulfidación/Corrosion-Erosión Corrosión por Ácidos Nafténicos) y a posteriori verificar que el material seleccionado es también resistente a los otros posibles MD.-

Se discuten Sulfidación y Corrosión por NA conjuntamente porque, como se describe a continuación, son mecanismos competitivos y complementarios.-

Si bien el mecanismo de S/NAC-NAEC y la función inhibidora de ~~SFeS~~ (Sulfuro de Hierro) es aproximadamente conocido en AC y en ABA (Aceros de Baja Aleación) ⁽³⁾, estos materiales no son apropiados para los crudos que actualmente se procesan en la Fraccionadora.-

EL conocimiento de los mecanismos no está disponible, al menos en la bibliografía pública consultada, para materiales derivados de AISI tipo serie 300.- Una prueba de ello es que aún no existe ⁽⁴⁾ un modelo que incorpore todas las variables del proceso y pueda predecir tasas de corrosión en función de aquellas, si bien hay, por ejemplo, trabajos que describen la fenomenología de la corrosión S/NAC en AISI 316L, 317L y 444 a 350°C en los se forma una capa principalmente de Sulfuro de Hierro y de Sulfato de Niquel. Esta capa puede caracterizarse como estable y protectora tal como lo demuestra el trabajo experimental de laboratorio y planta del año 2013 ⁽⁵⁾

A nivel MD, existe una dispersión de criterios sobre los mecanismos en aceros inoxidable tipo AISI serie 300 y en aleaciones derivadas de estas por agregado de Cr, Mo, Ni y N ^(3,6)

Sin embargo, a modo de hipótesis para seleccionar los materiales, se establece lo siguiente:

Aceros Carbono (AC) y Aceros de Baja Aleación (ABA).

En ausencia de S, se describe el proceso de NAC ⁽⁷⁾ como
 $2n\text{RCOOH} + 2\text{M} \rightarrow 2\text{M(RCOO)}_n + n\text{H}_2$ [1]

R denota el radical nafténico, M el metal susceptible de corrosión y 2M(RCOO)_n el producto de corrosión, un Naftenato usualmente soluble en la corriente.

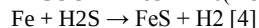
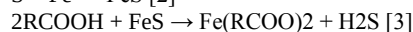
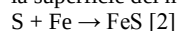
Los NA están compuestos por una diversidad de ácidos orgánicos de distintos pesos moleculares (entre 200 y 300 en promedio), estructura de anillo, y de puntos de ebullición entre aproximadamente 160°C y 430°C.-

Resulta muy importante tener en cuenta que las unidades de medida de contenidos en S y en: Na en un crudo o corriente derivada se miden por:

S: % en peso de Azufre, *sin discriminar especiación de los compuestos de S presentes*
 NA: Se determina por titulación con Hidróxido de Potasio y se expresa por el número TAN (Total Acid Number) = mg KOH/g de la corriente. *Tampoco acá se discrimina cuáles son las especies de NA presente y sus respectivas masas moleculares.-*

Dado que la corrosividad de S, de NA y de S/NA depende fuertemente de la especiación de compuestos de S y de NA y de las masas moleculares de cada uno de esos compuestos, la exactitud de tasas determinadas en distintas especificaciones standard como por ejemplo API 571 y API 581 es relativa y su mayor utilidad es estimar intervalos de controles de inspección.-

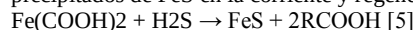
Con presencia de S, pueden ocurrir, complementariamente, las siguientes reacciones sobre la superficie del metal:



El FeS producido en las reacciones [2] o [4] tiende a formar una película protectora sobre la superficie del metal que inhibe en cierta medida el NAC.-

Sin embargo, la reacción [3] produce la transformación de la capa protectora de FeS en Fe(RCOO)_2 soluble y H_2S activo, lo que no solamente aumenta la tendencia al ataque por corrosión, sino que también regenera la fuente de S.-

Simultáneamente, por la reacción [5] siguiente, pueden producirse precipitados de FeS en la corriente y regenerar los NA:



El desarrollo e interacción de las reacciones [1] a [5] causan que Sulfidación o NAC ocurran continuamente sobre la superficie del metal. También debe considerarse que el flujo de la corriente (dependiendo de su velocidad), puede introducir una tensión de corte de la película protectora respecto de la superficie del metal e incrementar la fragmentación y arrastre de la

Comentario [p14]: Esta afirmación no es compartida ni por los autores del trabajo de la referencia (6). Tampoco la avalan los resultados obtenidos por YTEC con el proyecto de Jet Impingement. No hay formación de film FeS sobre aceros con %Cr > 12%

misma. Este es el fenómeno de (NAEC), que acelera el proceso de corrosión descrito como S/NAC-NAEC.-

A estas consideraciones se suma la característica única de NAC/NAEC de que sus productos de corrosión son solubles en la corriente y por tanto es difícil de distinguir NAC/NAEC de Sulfidación, excepto por la morfología del picado (ver **Figuras 9 y 10**) o bien (cuando se dispone de la información necesaria) por medio del NACI “naphthenic acid corrosion index” propuesto por H.Lee Craig Jr-#603-Corrosion 96: NACI = cociente de corrosión rate in mils-year/depósito de la película adherente en mg-cm^2 ; NACI <10 indica corrosión mayormente por sulfidación y valores mayores indican NAC creciente.-

Puede entonces dividirse el proceso de NAC-NAEC en AC y ABA en cuatro partes:

- 1) Transporte de la molécula de NA hacia la superficie del metal por difusión a través de la capa protectora de FeS. Este proceso puede ocurrir por una reacción química de la molécula de NA con la capa protectora (a bajas velocidades) o bien por fragmentación de la capa protectora a elevadas velocidades ⁽⁸⁾
- 2) Absorción de la molécula en puntos activos de la superficie.
- 4) Fragmentación y arrastre o disolución de los productos de corrosión en la corriente.-

Cada una de estas partes del proceso puede tener influencia en la velocidad de corrosión, es decir en las tasas de corrosión. Por ejemplo, a mayor temperatura, mayor velocidad de difusión de las moléculas a través de la capa protectora, mayor velocidad de desorción o disolución de los productos de corrosión, mayor facilidad de reacción en los puntos activos de la superficie debido a la característica endotérmica de NAC ⁽⁹⁾.

Aceros inoxidables y aleaciones Derivadas de AISI Tipo 18-8

Si bien NAC-NAEC han afectado a los procesos de refinación por más de 80 años, aún hoy son fenómenos de corrosión no muy bien entendidos y lejos de estar resueltos en forma satisfactoria.-

La mayor atención que este problema está teniendo actualmente obedece al rápido avance de la explotación y refinado de crudos de mayor acidez y de menores costos.-

Las posibles medidas implementadas para paliar el problema son diversas: Blending, inyección de inhibidores, deacidificación, etc.

Algunos de estos métodos no son suficientemente efectivos, ya sea por problemas de costos o efectos laterales negativos como pueden errores humanos, la corrosión o el envenenamiento de catalizadores en FCC producidos por inyección de soda cáustica, el control de la velocidad de la corriente, especialmente para reducir NAEC, cambiando el diámetro de las cañerías, radio de codos, etc., que resultaría de muy elevado costo porque implica el cambio de la estructura de diversos componentes.-etc.-

Por ello el método más confiable, al seleccionar material para un nuevo equipo, es el upgrade de metalurgia hacia aleaciones derivadas de AISI Tipo 18-8 pero con mayores contenidos en Mo, Cr, Ni y N (denominadas Super Austeníticos, tipo Fe-20%Cr-20%Ni-6%Mo-0,2%N).-

La Figura 11es ~~una muestra de cómo han evolucionado las~~indicativa de la tendencia evolutiva –a partir de AISI 304-de la composición química de las familias de aceros inoxidables resistentes a diversos mecanismos de daño tanto acuosos como de elevada temperatura, tal como se indica en la misma figura para cada familia(ASM-Metals Handbook Desk Edcition Online-Wrought Stainless Steels: Selectiun and Application) familias de inoxidables a partir del tipo AISI 304 hacia (entre otras) los superausteníticos de elevada resistencia a la corrosión.-

~~En estas aleaciones, el proceso de corrosión es distinto al descrito para AC y ABA. Fundamentalmente porque ahora muy probablemente no actúa la capa protectora de FeS o lo hace en muy pequeña escala y si actúa una película protectora de sulfato de níquel~~ ⁽⁵⁾

Comentario [p16]: Se entiende que los autores quisieron decir sulfuro de níquel. No obstante en la referencia (6) se señala que en los austeníticos la capa protectora es la de óxido de cromo con resistencia incrementada por contenidos crecientes de Mo. Y esto es lo sostenido en la bibliografía intencional

El transporte de las moléculas de AN, ($2n\text{RCOOH}$), hacia la superficie del metal sólo puede ocurrir a través de una doble película pasivadora ^(8,10,11,12) en la que es importante la presencia de Mo, Cr, Ni y N.

El Mo tiene dos efectos fundamentales para aumentar la resistencia mecánica, lo que aumenta la resistencia al picado y a la iniciación y propagación de fisuras:

1.- Es mutuamente soluble con Cr y con Ni pero su tamaño atómico es $\approx 10\%$ mayor que el de Cr y Ni, es decir que produce aumento de resistencia mecánica por efecto de solución sólida.-

2.- Mo y Ni, principalmente debido a la presencia de N, forman debajo de la película pasivadora de Cr_2O_3 típica de los inoxidables austeníticos, una segunda película que contiene compuestos intermetálicos Ni_4Mo ordenados a la temperatura de 870°C y de elevada dureza [En una aleación NiMo desordenada la celda unitaria es FCC. El compuesto intermetálico ordenado Ni_4Mo tiene una celda con una ligera distorsión tetragonal. El volumen de la celda ordenada es 2,5 veces el de la celda FCC. J. Chem. Phys. 12, 315 (1944)]

Esta película ha sido observada por Análisis Electroquímico y por Espectroscopía de Fotoelectrones por Rayos X ^(8,10,11,12) .-

Sobre esta superficie de doble película pasivadora, las moléculas de AN se disocian en RCOO^- y H^+ . Los ligando RCOO^- ofrecen dos electrones no apareados que pueden formar complejos con los iones metálicos de la superficie del metal (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Mo^{3+}) porque esto baja la energía del metal.-

Entre estos posibles complejos, se ha calculado ⁽¹³⁾ que los complejos $\text{Fe}(\text{RCOO})_2$ son los que producen la mayor disminución de energía frente a las otras alternativas, es decir que son los de mayor afinidad y en consecuencia los que más probablemente se forman.-

Resulta razonable asumir la hipótesis de que para que las moléculas de AN pueden formar los compuestos de mayor afinidad $\text{Fe}(\text{RCOO})_2$ deben “picar” la superficie del acero superaustenítico.-

De las consideraciones anteriores, surge que la metalurgia que se adopte es conveniente que satisfaga los siguientes requisitos:

1.- Elevado contenido en Cr y Mo, para resistencia a S/NAC-NAEC en corrientes de elevado TAN con presencia de diversas especies de S y de NA.-

2.- Elevada resistencia mecánica pero baja fragilidad, para aumentar su resistencia a daños localizados.-

3.- Elevado contenido en Ni y presencia de N para estabilizar la fase austenítica y aumentar la resistencia a erosión-corrosión. Esta consideración es referida en la bibliografía como “aumentar la estabilidad de la capa pasivadora (es decir de la doble película de Cr_2O_3 + la película rica en compuestos intermetálicos ordenados Ni_4Mo).-

Estas demandas no son novedosas y por eso distintas refinerías han recurrido al upgrade de la metalurgia de las torres fraccionadoras y de otros equipos susceptibles de corrosión en ambientes de Sulfidación/NAC/NAEC hacia materiales con resistencia a los daños mencionados muy superiores que la de los Acero Carbono y los aceros con 12%Cr. Por ello, se han usado aceros AISI tipos 316L y 317L.

Sin embargo, estos aceros también son atacados en situaciones de elevada corrosividad por S/NAC-NAEC ⁽¹⁴⁾ .-

Aún sin entrar en el detalle de cuáles son los mecanismos de daño, recogiendo experiencia de campo, la bibliografía ⁽⁸⁾ correlaciona las propiedades requeridas para resistencia en el ambiente de la Torre a Daños Localizados (pitting, crevice, SCC), S/NAC-NAEC con el PREN (Pitting Resistance Equivalent Number).-

Si bien el PREN en su origen es un índice para estimar resistencia al pitting por cloruros en medios acuosos, puede considerarse un indicador general de resistencia a daños localizados como pitting, crevice y SCC (debido a que un picado es un microconcentrador de tensiones y puede ser el

Comentario [p17]: Lo sostenido en la ref (6) y el trabajo citado en ella de Wu y col. en Wear (2004) muestra experimentalmente que el solo agregado de Mo en más del 6% en condiciones de NAEC a inoxidables austeníticos 18-8 lleva las velocidades de corrosión a valores ínfimos

Comentario [p18]: Esta afirmación es incorrecta el PREN no se refiere a la susceptibilidad a la corrosión bajo tensiones (SCC)

| inicio de una fisura por SCC).- Esto es así porque a mayor PREN mayor microdureza y mayor estabilidad de la doble película pasivadora por efecto de la solución sólida de Mo y de la presencia de los compuestos intermetálicos ordenados Ni₄Mo en presencia de N.-

Si bien hay en uso diversas expresiones para calcular el PREN, la más apropiada acá se considera la siguiente:

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3,3\% \text{Mo} + 11\% \text{N}$$

La suma de %Cr+%Mo, se correlaciona con la resistencia a Sulfidación/NAC/NAEC en ambientes no acuosos con contenidos de S y NA a elevada temperatura⁽¹⁵⁾

La presencia del contenido en N en esta expresión que es aplicable a los superausteníticos, toma en cuenta el efecto de N en la estabilización de la Austenita y en la asistencia para la formación de los compuestos intermetálicos ordenados Ni₄Mo.-

Resumiendo:

Pitting Resistance Equivalent Number

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3.3\% \text{Mo} + 11\% \text{N}$$

Cr + Mo, se correlaciona con la resistencia a Sulfidación/NAC/NAEC en ambientes no acuosos con contenidos de S y NA a elevada temperatura

(Mo + Ni) en presencia de N ($\geq 0,2\%$) → eleva resistencia rotura segunda película pasivadora Ni₄Mo (intermetálico ordenado)

(¿POR QUÉ NO SE INCLUYE NI EN EL PREN?)

Mo en (Ni+Cr+Fe) → Endurecimiento por Solución Sólida

A mayor % (Cr+Ni+Mo) → menor %Fe

Ni y N → estabilizan austenita

MAYOR PREN → MAYOR RESISTENCIA A:

I] CORROSIÓN y CORROSIÓN-EROSIÓN POR S y NAFTÉNICOS

II] OTROS DAÑOS LOCALIZADOS

Comentario [p19]: Es evidencia experimental desde hace 20 años que el Ni no influye en el PREN. Por el contrario en soluciones acuosas está demostrado que el incremento de Ni en ss austeníticos aumenta la tendencia a la corrosión en rendijas, lo que ha sido explicado por los autores del modelo de acidificación localizada (Galvele y col.)

¿Cuál es la cantidad mínima de Mo necesaria para que su efecto reduzca a valores ínfimos S/ NAC-NAEC y daños localizados?

La bibliografía ⁽¹⁴⁾ indica que AISI 317 (3,5%Mo) e incluso (si bien en raros casos) materiales con hasta 6%Mo han mostrado sensibilidad a NAC y NAEC.-

En general a mayor contenido en Mo → mayor resistencia a la corrosión. Sin embargo, dado que Mo (de estructura cúbica centrada en el cuerpo) es formador de Ferrita, esto fija su límite máximo de aproximadamente 6/8 % para mantener la estructura ,es decir que debe mantenerse la estructura 100% austenítica en el material seleccionado.-

Se concluye que un material como AISI 317L cuyo contenido en Mo es 3,5% y contenido en N inferior a 0,1%, no ofrece la resistencia a S/NAC/NAEC/ en condiciones de extrema agresividad.-

Debe tenerse presente que a futuro muy probablemente deberán refinarse crudos más ácidos que los actuales.-

Asimismo debe tenerse presente la incertidumbre respecto de la influencia de los contenidos de S y NA, en cuanto a las posibles especies presentes en cada tipo de crudo.-

Teniendo en cuenta estas consideraciones, es aconsejable optar por una aleación con 6%Mo como contenido mínimo deseable.-

Se concluye que un material como AISI 317L cuyo contenido en Mo es 3,5% y contenido en N inferior a 0,1%, no ofrece la resistencia a S/NAC/NAEC/ en condiciones de extrema agresividad.-

De las diversas aleaciones que pueden cumplir con las exigencias señaladas, se han tomado en consideración las que se describen en la TABLA 2, en la que también se incluyen AISI 316, 316N, 317 y 317N con fines comparativos. En la TABLA 3 se indican las Propiedades Mecánicas de esas aleaciones.-

También se muestran en esta TABLA 2 los contenidos en Fe, teniendo en cuenta que a menor contenido en Fe menor cantidad de puntos activos para formación de naftenatos de Fe

TABLA 2. Comp. Quím, PREN, Cr+Mo y contenido en Fe para algunas aleaciones.-

ALEACIÓN (contenido Fe Wt%)	STANDARD	COMP. QUÍMICA (w%) [A]				PREN ^(para x=11) (Cr + Mo)
		Cr	Ni	Mo	N	
316L (66)	SA 240, S31603	17	12	2,5	0,1max	26,35 max (17,5)
316LN (66)	SA 240, S31653	17	12	2,5	0,13	26,68 (19,5)
317L (62)	SA 240, S31703	19	13	3,5	0,1max	31,65 max (22,5)
317LN (62)	SA 240, S31753	19	13	3,5	.16	32,31 (22,5)
317LMN (59)	SA 240, S31726	19	15,5	4,5	0,15	35,50 (23,5)
254 SMO (54)	SA 240, S31254	20	18	6,2	0,2	42,66
INCOLOY Alloy 25-6MO (44)	SA 240, N08926	20	25	6,5	0,20	43,65 (26,5)
AL-6XN (44)	SA 240, N08367	21	24,5	6,5	0,21	44,76 (27,5)
INCOLOY Alloy 27-7MO (38)	SA 240,S31277	22	27	7.25	0,35	49,77 (29,25)

Comentario [p20]: El que haya un 100% de austenita no es una precondición para aplicación del PREN

[A] – Sólo se indican (además del contenido en Ni) el contenido en elementos que intervienen en el cálculo del PREN. Donde el standard establece un rango se ha tomado el valor medio.

TABLA 3. Propiedades Mecánicas De las Aleaciones de TABLA 5

ALEAC.	STAND.	Tensión Última(ksi)	Tensión Fluen.(ksi)	Elong. En 2" (%)	Dur. Máx. (HB/RB)	Obs.
316L	SA 240, S31603	70	25	40	217/95	
316LN	SA 240, S31653	75	30	40	217/95	
317L	SA 240, S31703	75	30	40	217/95	
317LN	SA 240, S31753	80	35	40	217/95	
317LMN	SA 240, S31726	80	35	40	223/96	
254 SMO	SA 240, S31254	100	45	35	223/96	
INCOLOY Alloy 25-6MO	SA 240, N08926	94	43	35	229/	
AL-6XN	SA 240, N08367	100	45	30 mínimo	241/100	
INCOLOY Alloy 27-7MO	SA240, S31277	112	52	40	270/	

Es pertinente preguntarse, ¿por qué no se incluye un acero inoxidable Duplex (DSS) en la TABLA 2?.

La respuesta es la siguiente (ver TABLA 4): Si bien algunos autores ⁽¹⁷⁾ consideran que un DSS es deseable por su mayor dureza (12% superior) a la de la aleación super austenítica tipo UNS N08367 con 6%Mo, en realidad esta última es mucho más resistente a S/NAC-NAEC por las siguientes razones:

1)La resistencia a S/NAC-NAEC depende de la resistencia al pitting y otros daños localizados, ya que mientras menor sea esta mayor la facilidad de la reacción por la cual los ligandos RCOO⁻ forman naftenatos de Fe.-

El inoxidable duplex de tercera generación de mayor PREN es S32760 (PREN = 40) mientras que la aleación con 6%Mo SA S08367 tiene PREN = 45.-

2) A mayor cantidad de sitios activos en la superficie del metal, mayor facilidad para formación de naftenatos de Fe, es decir menor resistencia a NAC-NAEC. El Duplex, al ser bifásico (Ferrita + Austenita), ofrece muchos más sitios activos. Estos son debidos a la gran area superficial de separación de fases, estos sitios son de mayor energía interna y por tanto son sitios de corrosión preferencial.-

3) La partición de Mo no es la misma en las dos fases.

3)La resistencia al Pitting de la fase austenítica es de por si superior a la de la ferrítica ⁽¹⁷⁾.-

TABLA 4 Comparación de SA 240-S32760 con SA 240-N08367

ALEACIÓN	PREN	%Mo	DUREZA
DUPLEX (DSS) SA 240-S32760	40 Calculado con la expresión de página 5	3-4	270

Comentario [p21]: No se trata de una reacción de complejación como se insinúa con el término ligando sino de una reacción redox.

Comentario [p22]: No hay demostración empírica que demuestre esta teoría. La comparación del PREN para soluciones acuosas desmiente esta especulación. Una aleación ferrítica como la S44735 tiene PREN 42 (66% de Fe) casi el mismo que una austenítica S31254(45% Fe)

Comentario [p23]: Esta afirmación basada en el trabajo (17) es rebatida en el comentario anterior p22

SUPER AUSTENITICO (SA) SA 240-N08367	45 Calculado con la expresión de página 5.	6-7	241
---	---	-----	-----

III. CONCLUSIONES

AISI 316L, 316LN, 317L y 317LN ofrecen limitada resistencia en condiciones extrema agresividad. Hay muchas referencias sobre fallas de estos materiales en la bibliografía y la solución de estas fallas por upgrade a 6%Mo.-

Es deseable un material prácticamente inmune a todos los mecanismos de daño mencionados: S/NAC-NAEC, Pitting, Crevice, SCC, Corrosión por H₂/H₂S a elevada temperatura, Corrosión por H₂S en vía húmeda.-

Un material inmune a estos daños, asegura menor costo de inspección-mantenimiento, evita lucro cesante.

Ofrece ventajas competitivas en cuanto a la calidad de crudos a refinar.-

Se recomienda la Construcción de una nueva Torre, cuya envolvente sea de Acero Carbono con cladding de 3 a 4 mm de espesor de material con contenido de 6,5%Mo tipo ASME SA 240-N08367 o similar con PREN $\geq 45,5$.-

Se recomienda igualmente que todos los internos sean contruidos en material tipo 6%Mo.-

Las propiedades de un inoxidable superaustenítico están fuertemente ligadas a que el material sea 100 austenítico y homogéneo, lo que se logra imponiendo que el tratamiento final del mismo en su proceso de fabricación sea un TT de solución seguido de enfriamiento de templado.-

Esta condición solo se logra (dada la elevada temperatura exigida por el TT de solución) con un proceso de cladeado "frío", lo que se obtiene por explosión.-

Figuras

Comentario [p24]: Para consultar con Nashmias y Schiaffino



Figura 9 Morfología de picado tipo "lake" (lago) en clad de 12%Cr de virola 4 de la Torre 201 E. Comparar con Fig.10



Figura 10 Morfología de picado tipo "lake" (lago) en una muestra procesada en laboratorio con una corriente con contenido en NA pero sin Sulfidico.

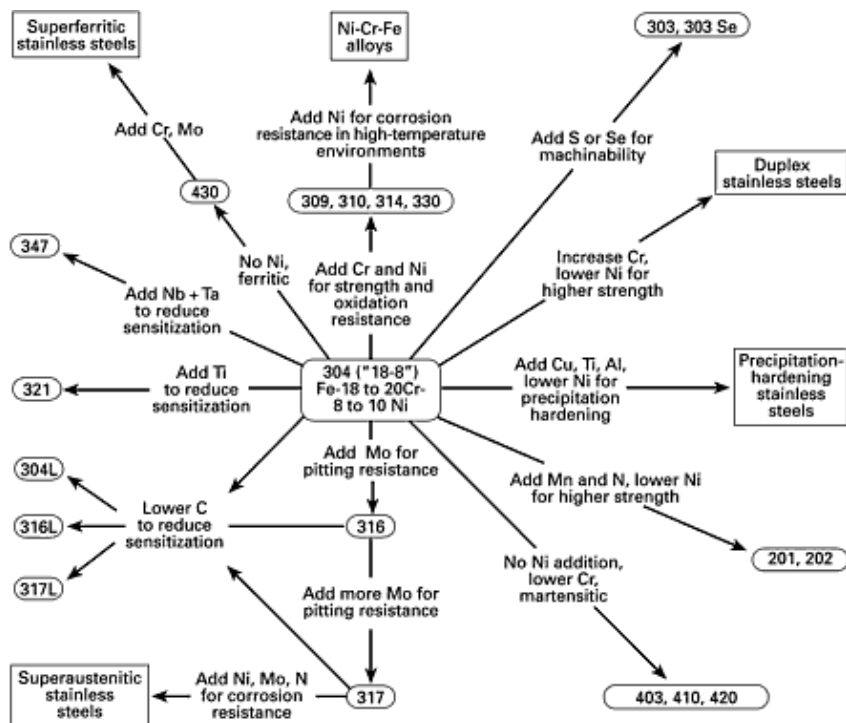


Figura 11. Evolución en el tiempo de la familia de aceros inoxidable a partir del popular “18-8” (AISI 304) hacia (entre otros) los superausteníticos de muy elevada resistencia a la corrosión.-

BIBLIOGRAFÍA

- (1) **Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry**
API RECOMMENDED PRACTICE 571 SECOND EDITION, APRIL 2011
- (2) Kazuhiro Toba, Corrosion of Carbon Steel and Alloys in Ammonium Chloride Salt, NACE Product Number 51314-4007-SG-2014. En Superausteníticos con PREN $\geq$ 40 no se observan ni corrosión general ni Pitting por sales de NH₄Cl.
- (3) R.D Kane and M.S.Cayard, A comprehensive Study on Naphthenic Acid Corrosion, NACE int., Paper No 02555,2002.
- (4) Haul, Predicting Sulfidic and Naphthenic Acid Corrosion, Corrosion-Vol.65, No 12.
- (5) G.I.Duarte y otros, Sulfidation and Naphthenic Acid Corrosion of UNS S31603, UNS S31703 and UNS S44400 Series Stainless Steel in Crude Processing, Paper 2517-NACE Corr. 2013.
- (6) The Effect of Molybdenum on Stainless Steels and Naphthenic Acid Corrosion Resistance- Glen Gallo & Jim Edmondson-Shell- Paper No 08555-Corrosion-2008.
- (7) X. Q. Wu y otros, Study on high-temperature naphthenic acid corrosion and erosion-corrosion of aluminized carbon steel, Journal of Materials Science, 39(2004) 975-985.-
- (8) ASM Metals Handbook Online, Vol. 13C
- (9) J. Gutzeit, Mater. Perform. 16 -1977

- (10) G.P. Halada, D. Kim, R.C. Clayton, Influence of Nitrogen on Electrochemical Passivation of High-Nickel Stainless Steel and Thin Molybdenum-Nickel Films, January 2010, Department of Material Science and Engineering, State University of New York at Stony Brook, Stony Brook, NY, 11794-2275.
- (11) R.W. Cahn (ed.). "The Coming of Materials Science", Pergamon Materials Series, Ed. Pergamon, Amsterdam (2001).
- (12) Structural stability of Ni-Mo compounds from first-principles calculations, Y. Wang et al, Dep. of Materials Science, Penn State University, September 2010.-
- (13) Resistance of Mo-bearing stainless steels and Mo-bearing stainless-steel coating to naphthenic acid corrosion and erosion-corrosion, X. Q. Wu, H. M. Jing, Y. G. Zheng, Z. M. Yao and W. Ke, State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, South Campus, Chinese Academy of Sciences, 62 Wencui Road, Shenyang 110016, 2004
- (14) Cathleen Shargay and David Cobb, Practical Aspects of Avoiding Naphthenic Acid Corrosion, Fluor Daniel, Inc., Irvine, CA, USA.-
- (15) "Corrosion of Wrought Stainless Steels" in Corrosion: Materials, Volume 13B of ASM Handbooks Online, 2005.-
- ~~(16) The Effect of Molybdenum on Stainless Steels and Naphthenic Acid Corrosion Resistance- Glen Gallo & Jim Edmondson Shell Paper No 08555 Corrosion 2009~~
- (17) Hua Tan y otros, Effect of annealing temperature on the pitting corrosion resistance of super duplex stainless steel UNS S32750, Materials Characterization, Vol 60, Issues 9, September 2009, pages 1049-1054.-

Comentario [p25]: Faltan datos de la referencia, publicación, año, páginas

Comentario [p26]: Está repetida con la (6)

Breve CV

Ing. Raúl Román

Ingeniero en Petroquímica y mineralurgia, Facultad de Ciencias aplicadas a la industria de la Universidad Nacional de Cuyo, Mendoza, Argentina. Especialista en Refinación de petróleo, IAP, UBA, Buenos Aires, Argentina. Post grado "especialización en ensayos no destructivos" Instituto Sabato "Univ. San Martín".

Gerente de Inspección de la Dirección de Ingeniería y Mantenimiento de la Refinería Lujan de Cuyo; Mendoza.

Desde 1985 a la fecha desempeño diferentes cargos en la refinería Lujan de Cuyo entre ellos:

Puesta en marcha obras de aumento de conversión; Responsable de operación unidades de cracking térmico e hidrotatamiento de diesel oil.

Responsable del Dpto Organización y Desarrollo de la Gerencia de Recursos humanos.

Emilio Maluff

Títulos y lugar de estudio: Ph.D. Materials Science, The University of Sussex, England

Licenciado en Ciencias Físicas, Universidad Nacional de Cuyo, Argentina

Diferentes empresas en las que hizo su carrera: Universidad Nacional de Cuyo- Universidad Nacional de San Luis- Emilio Isaac Maluff Consultor

Cargo actual en la empresa en que está: YPF S.A., D.Tca Laboratorio Metalografía, Gcia
Inspección CILC