

**DETERMINACION DE LA REDUCCIÓN DE DUREZA DEL COQUE Y DEL
EFECTO CORROSIVO DEL PROCESO DE LAVADO QUIMICO DE LOS
COMPUESTOS DE CALCIO FORMADOS EN LA RUPTURA TÉRMICA DE
FONDOS DEMEX**

**Trabajo de grado elaborado dentro del Convenio de Cooperación
Tecnológica N° 006 de 2006**

**ANGÉLICA YANNETH AMAYA GUTIÉRREZ
LEONARDO CÁRDENAS CAMACHO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES
BUCARAMANGA
2007**

**DETERMINACION DE LA REDUCCIÓN DE DUREZA DEL COQUE Y DEL
EFECTO CORROSIVO DEL PROCESO DE LAVADO QUIMICO DE LOS
COMPUESTOS DE CALCIO FORMADOS EN LA RUPTURA TÉRMICA DE
FONDOS DEMEX**

**ANGÉLICA YANNETH AMAYA GUTIÉRREZ
LEONARDO CÁRDENAS CAMACHO**

**Proyecto de grado presentado como requisito para optar al título de:
Ingeniero Metalúrgico**

**Director – UIS
DARÍO YESIS PEÑA BALLESTEROS
Ing. Metalúrgico Ph.D**

**Co directores – ICP
JOSÉ ANIBAL SERNA GIL
Ing. Metalúrgico Ph.D
† LUIS GERMAN GARZÓN MARENCO (Q.E.P.D.)
Ing Químico M.Sc.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES
BUCARAMANGA
2007**

EN MEMORIA A LUIS GERMAN

Por la dedicación, apoyo y entusiasmo que siempre nos brindaste

DEDICATORIA

*A mis padres: Wilson y Antonia, a mis hermanos David y Yudy;
Por brindarme su apoyo, amor incondicional, acompañándome en
cada etapa de mi vida, en las alegrías y tristezas, sin dejarme
desfallecer para alcanzar mis metas.*

ANGY

*A mis padres Pedro y Myriam, por su esfuerzo y apoyo
incondicional.*

*A mis hermanos Javier, Lílana, Diego y Minerva por sus voces de
aliento.*

*A mis sobrinos Diega, Vakdier, Valeria, Aaron, Alejandro y Sofía,
por sus cálidas sonrisas.*

A Martha Lílana por caminar a mi lado con su amor sincero.

*A mis amigos Jairo, Kelly, Carolin y Lílana Torres por vivir con
entusiasmo todos mis triunfos.*

LEONARDO

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus más sinceros agradecimientos a:

A **DIOS**, por darnos la vida y permitirnos recorrer este hermoso camino al lado de nuestras familias, profesores, amigos y compañeros.

A la **Universidad Industrial de Santander** y al cuerpo docente de la **Escuela de Ingeniería Metalúrgica** por los aportes recibidos a lo largo de nuestra formación académica y profesional.

Al **semillero**, por darnos la oportunidad de realizar este trabajo de investigación.

Al **Instituto Colombiano del Petróleo (ICP)**, por facilitarnos recursos e instalaciones para el desarrollo de esta Investigación.

Al **Grupo de Investigación en Corrosión** por su apoyo técnico y científico.

Al profesor **Darío Yesid Peña Ballesteros** por su amistad, colaboración y orientación para el desarrollo de esta investigación.

Al **Ing. Anibal Serna Gil** por su amistad, dedicación, importantes aportes e incondicional colaboración.

Al **Ing. Custodio Vásquez Quintero** por su apoyo y colaboración oportuna en la realización de esta investigación.

Al **equipo del Laboratorio de Resistencia de Materiales y personal de planta Piloto** del Instituto Colombiano del Petróleo, por su gran colaboración incondicional, y por la participación en el avance y culminación de este trabajo.

A los ingenieros **Martín Lizcano y Hugo Estupiñán** por su dedicación y aportes en la corrección y calificación de este trabajo.

En general a todas las personas que de una u otra forma contribuyeron para que se alcanzara satisfactoriamente este logro en nuestras vidas, aportando un poquito para nuestro crecimiento personal y profesional.

A todos mil gracias

TABLA DE CONTENIDO

	pág
INTRODUCCIÓN	1
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
JUSTIFICACIÓN	5
1 OBJETIVO	6
1.1 OBJETIVO GENERAL	6
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	6
2 MARCO TEÓRICO	7
2.1 GENERALIDADES DE LOS CRUDOS	7
2.2 CRUDOS PESADOS	8
2.3 PROCESOS NO CATALÍTICOS DE MEJORAMIENTO DE CRUDOS Y SUS FRACCIONES PESADAS	9
2.4 VISCORREDUCCIÓN O CONVERSIÓN TÉRMICA (VISBREAKING)	9
2.4.1 Conversión térmica en tubos de horno (Coils).	11
2.4.2 Conversión térmica en Soaker o cámara de reacción.	12
2.5 FUNDAMENTOS DE LA RUPTURA TÉRMICA	13
2.6 FORMACIÓN DE COQUE	13
2.6.1 Factores que influyen en la formación de coque.	14
2.7 ACEROS Cr – Mo EN TUBERÍAS Y HORNO DE PROCESO	17
2.7.1 Acero 9Cr-1Mo-Nb-V. (ASTM A335 - Gr P91)	18

2.8 CAUSAS DE DETERIORO Y PRINCIPALES PROBLEMAS POR DEPÓSITOS INTERNOS DE COQUE EN TUBERÍAS Y HORNOS DE PROCESO	18
2.8.1 Depósitos internos de coque.	18
2.9 SOLUBILIDAD DE SALES DE COMPUESTOS INORGÁNICOS	20
2.10 PRINCIPALES COMPUESTOS DE CALCIO	21
2.10.1 Solubilidad de los compuestos de calcio.	21
2.11 DUREZA ROCKWELL Y ROCKWELL SUPERFICIAL ASTM E 18-05	23
2.11.1 Ensayo Rockwell Superficial.	24
2.12 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	25
2.12.1 Resistencia a la polarización	26
2.12.2 Extrapolación de Tafel	28
2.13 ESTADO DEL ARTE SOBRE DECOQUIZADO	30
2.13.1 Decoquizado Térmico con vapor y aire (<i>steam – air decoking</i>)	31
2.13.2 Decoquizado con limpieza química	33
2.13.3 Decoquizado mecánico con herramientas	34
2.13.4 Decoquizado con marranos (<i>pigs</i>)	34
2.13.5 Cuadro comparativo de los métodos de decoquizado	37
3 METODOLOGÍA	38
3.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	38
3.2 PROCESO DE LAVADO QUÍMICO	39
3.2.1 Selección de variables para lavado químico.	39
3.2.1.1 Determinación del ácido y la temperatura.	39
3.2.1.1.1 Solubilidad del carbonato de calcio puro.	39
3.2.1.1.2 Obtención y preparación de muestras de coque + acero.	40
3.2.1.1.2.1 Dureza Rockwell superficial escala 15X (<i>HR15X</i>).	43
3.2.1.1.2.2 Lavado químico.	45
3.2.1.2 Selección de ácido y temperatura para lavado químico.	46

3.2.2	Determinación de concentración ácido.	47
3.2.2.1	Análisis químico del acero por espectrofotometría.	47
3.2.2.2	Prueba electroquímica: resistencia a la polarización	47
3.2.3	Tiempo de lavado	49
3.3	MEJORAMIENTO DEL PROCESO DE LAVADO QUÍMICO	50
3.4	METODOLOGÍA OPERATIVA A ESCALA DE LABORATORIO	52
3.5	METODOLOGÍA DE OPERACIÓN EN PLANTA	53
3.6	ANÁLISIS DE RESULTADOS	53
3.7	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	53
4	ANÁLISIS DE RESULTADOS	54
4.1	DETERMINACIÓN DE ÁCIDO Y TEMPERATURA	54
4.1.1	Solubilidad del carbonato de calcio puro.	54
4.1.2	Dureza Rockwell superficial.	56
4.1.2.1	Lavado químico.	58
4.1.2.2	Análisis y determinación de la escala a trabajar para establecer la reducción de dureza del coque.	61
4.1.3	Selección del ácido y la temperatura para lavado químico.	61
4.2	DETERMINACIÓN DE CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO	63
4.2.1	Análisis químico del acero por espectrofotometría	63
4.2.2	Prueba electroquímica: resistencia a la polarización	64
4.3	TIEMPO DE LAVADO	66
4.4	MEJORAMIENTO DEL PROCESO DE LAVADO QUÍMICO	72
4.4.1	Análisis SEM del depósito de coque	76
4.4.2	Análisis metalográfico	81
4.5	METODOLOGÍA OPERATIVA A ESCALA DE LABORATORIO	83
4.6	METODOLOGÍA DE OPERACIÓN SUGERIDA	86
5	CONCLUSIONES	87

RECOMENDACIONES	89
BIBLIOGRAFÍA	90
ANEXOS	94

LISTA DE TABLAS

	pág
Tabla 1. Clasificación de los crudos según grado API.	7
Tabla 2. Designación de aceros ferríticos cromo molibdeno según normas ASTM A-213 Y ASTM A-335.	17
Tabla 3. Composición (%) Química Acero ASTM A 335 Gr P91.	18
Tabla 4 . Constantes de producto de solubilidad para compuestos de Calcio.	22
Tabla 5 . Escalas de Dureza Rockwell Superficial.	24
Tabla 6. Comparación de los métodos de decoquizado.	37
Tabla 7. Compuestos de Calcio en el coque, obtenidos por DRX.	40
Tabla 8. Diseño de experimentos de solubilidad del carbonato de calcio puro.	40
Tabla 9. Diseño de experimentos de lavado químico.	46
Tabla 10. Diseño de experimentos y resultados de solubilidad del carbonato de calcio.	55
Tabla 11. Diseño de experimentos de lavado químico y datos iniciales de dureza superficial.	57

Tabla 12. Diseño de experimentos de lavado químico y datos finales de dureza superficial.	59
Tabla 13. Análisis químico por espectrofotometría del Acero ASTM A 335 Grado P91.	63
Tabla 14. Velocidad de corrosión (mpy) para diferentes concentraciones de ácido.	65
Tabla 15. Comparación de las velocidades de corrosión a mm/8horas de lavado.	65
Tabla 16. Lavado químico con Ácido Cítrico 10% p/v.	66
Tabla 17. Lavado químico con Ácido Cítrico 15% p/v.	67
Tabla 18. Lavado químico con Ácido Cítrico 20% p/v.	68
Tabla 19. Lavado químico 4 Horas.	69
Tabla 20. Lavado químico 6 Horas.	70
Tabla 21. Lavado químico 8 Horas.	71
Tabla 22. Datos de dureza superficial inicial escala HR15X.	73
Tabla 23. Datos de dureza superficial final escala HR15X.	74
Tabla 24. Datos de dureza superficial final escala HR15X.	75

Tabla 25. Análisis SEM – EDX probeta blanco.	78
Tabla 26. Análisis SEM – EDX probeta después de lavado químico.	78
Tabla 27. Datos dureza Rockwell superficial inicial HR15X.	83
Tabla 28. Adición de solución acida nueva y reducción de espesor del depósito de coque.	84

LISTA DE FIGURAS

	pág
Figura 1. Unidad viscorreductora: con tubos de horno (coils).	11
Figura 2. Unidad viscorreductora: modernización con soaker.	12
Figura 3. Diagrama potencial – densidad de corriente para determinar resistencia a la polarización.	27
Figura 4. Curvas de Tafel Anódica y Catódica.	29
Figura 5. Corte transversal de los hornos H -2801 A/B, de la Viscorreductora II – GCB.	30
Figura 6. Marrano para limpieza en tubos de hornos.	35
Figura 7. Accesorios instalados para limpieza de tubos con cabezales tipo tapón.	35
Figura 8. Tipos de espárragos adaptables a los marranos para diferentes grados de limpieza.	35
Figura 9. Diagrama de flujo de la metodología utilizada.	38
Figura 10. Micrografía SEM – EDX probeta blanco	77

Figura 11. Micrografía SEM – EDX probeta después de lavado químico. 79

Figura 12. Estructura probeta blanco interfaz acero/coque atacado con Villela 10X. 81

Figura 13. Estructura probeta después de lavado químico interfaz acero/coque atacado con Villela 10X. 82

LISTA DE FOTOGRAFÍAS

	pág.
Fotografía 1. Tubo del horno H-2801 de la Unidad Visorreductora II de la GCB con depósitos internos de coque.	41
Fotografía 2. Vista transversal de un trozo de depósito de coque	41
Fotografía 3. Secciones de disco, acero/coque.	42
Fotografía 4. Montaje en acrílico de autofraguado.	42
Fotografía 5. Probetas después fraguado.	43
Fotografía 6. Probeta en acrílico pulida.	43
Fotografía 7. Dimensiones de la probeta.	43
Fotografía 8. Durómetro GNEHM 160RODI, Escala Rockwell.	44
Fotografía 9. Identador bola de acero de $\frac{1}{4}$ " Escala Rockwell 15X (HR15X).	45
Fotografía 10. Montaje para el lavado químico (plancha de calentamiento con 5 puntos de agitación).	45
Fotografía 11. Espectrómetro de emisión óptica, Spectrovac 1000 DVR.	47
Fotografía 12. Equipo Autolab (Potenciostato/Galvanostato).	48

Fotografía 13. Montaje para la prueba electroquímica.	48
Fotografía 14. Montaje para la prueba electroquímica en la celda balón.	48
Fotografía 15. Dimensiones del electrodo de acero ferrítico ASTM A335 Gr P91.	49
Fotografía 16. Montaje para el lavado químico a 8 horas.	50
Fotografía 17. Lavado con agua para retirar residuos de ácido.	51
Fotografía 18. Probetas de coque + acero antes y después de lavado químico.	51
Fotografía 19. Toma de dureza en las tres zonas de la superficie del coque.	73
Fotografía 20. Dimensiones de la probeta antes y después de lavado químico.	74
Fotografía 21. Probetas cortadas por mitad, para tomas de dureza transversal.	75
Fotografía 22. Probetas cortadas después de lavado químico.	76
Fotografía 23. Probetas después de lavado químico con cambio de solución.	85

LISTA DE GRÁFICAS

	pág
Gráfica 1. Gráfico de Pareto estandarizado para la solubilidad.	56
Gráfica 2. Gráfico de Efectos principales para la solubilidad.	56
Gráfica 3. Gráfico de Pareto para porcentaje de reducción de dureza.	60
Gráfica 4. Gráfico de Efectos principales para porcentaje reducción de dureza.	60
Gráfica 5. Gráfico de velocidad de corrosión (mpy) vs. Concentración de ácido cítrico.	64
Gráfica 6. Tiempo de lavado vs. % Reducción de Dureza. (Ácido Cítrico 10%p/v).	67
Gráfica 7. Tiempo de lavado vs. % Reducción de Dureza. (Ácido Cítrico 15%p/v).	68
Gráfica 8. Tiempo de lavado vs. % Reducción de Dureza. (Ácido Cítrico 20%p/v).	69
Gráfica 9. Concentración % p/v vs. % Reducción de Dureza. (4 horas de lavado).	70

Gráfica 10. Concentración % p/v vs. % Reducción de Dureza. (6 horas de lavado).	71
Gráfica 11. Concentración % p/v vs. % Reducción de Dureza. (8 horas de lavado).	71
Gráfica 12. Espectro SEM – EDX probeta blanco.	77
Gráfica 13. Espectro SEM – EDX Probeta después de lavado químico.	78
Gráfica 14. Porcentaje en peso de los elementos identificados en las muestras. (blanco y después de lavado químico).	80
Gráfica 15. Porcentaje atómico de los elementos identificados en las muestras. (blanco y después de lavado químico).	80

RESUMEN

TÍTULO: DETERMINACIÓN DE LA REDUCCIÓN DUREZA DEL COQUE Y DEL EFECTO CORROSIVO DEL PROCESO DE LAVADO QUÍMICO DE LOS COMPUESTOS DE CALCIO FORMADOS EN LA RUPTURA TÉRMICA DE FONDOS DEMEX*

AUTORES: ANGÉLICA YANNETH AMAYA GUTIÉRREZ, LEONARDO CÁRDENAS CAMACHO**

PALABRAS CLAVES: Fondos Demex, Viscorreducción, Acero ASTM A335 – Grado P91, Coque, Lavado químico, Compuestos de Calcio, Dureza.

DESCRIPCIÓN:

La acumulación de depósitos de coque en los tubos del horno H 2801 A/B de la Viscorreductora II en la G.C.B de ECOPETROL S.A., es el principal problema operativo que se presenta en el proceso de viscorreducción. Estos depósitos poseen una mayor dureza debido a la presencia de compuestos de calcio en el coque, aumentando el tiempo de limpieza en la parada del horno.

En este trabajo se planteó una solución a escala de laboratorio y una posible metodología de operación en planta, mediante el cual los depósitos de coque se remueven con limpieza química teniendo en cuenta las variables operacionales (ácido, concentración, temperatura y tiempo de lavado), disminuyendo su dureza y logrando los mínimos efectos corrosivos. Con un análisis estadístico de los resultados se determinaron las siguientes condiciones favorables para el lavado químico en el laboratorio: ácido cítrico en un rango de concentración del 15 – 20% p/v, tiempo de lavado de 8 horas con adición de solución ácida nueva en intervalos de 2 – 4 – 6 horas y agitación de 700 r.p.m, reduciendo la dureza del coque en más del 50% y logrando velocidades de corrosión bajas.

Este trabajo es el punto de partida para la implementación del proceso de decoquizado y lavado químico de la Viscorreductora II en la planta de balance de la GCB de ECOPETROL S.A.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica, Director (UIS): PhD. Darío Yesid Peña Ballesteros, Codirectores (ECOPETROL – ICP): PhD. José Aníbal Serna Gil y

† M.Sc Luis German Garzón Marengo (Q.E.P.D.)

ABSTRACT

TITLE: DETERMINATION OF THE HARDNESS REDUCTION OF THE COKE AND THE CORROSIVE EFFECT OF THE PROCESS OF CHEMICAL WASHING OF THE COMPOUNDS OF CALCIUM FORMED IN THE THERMAL BREAK OF DEMEX FUNDS*

AUTHORS: AMAYA GUTIÉRREZ, Angelica Yanneth. CÁRDENAS CAMACHO Leonardo**

KEY WORDS: Demex Funds, Visbreaking process, Steel ASTM A335 Grade P91, Coke, chemical wash, compounds of calcium, hardness.

DESCRIPTION:

The accumulation of deposits of coke in the pipes of the oven H 2801 A/B of the Viscorredutora II in ECOPETROL G.C.B S.A., it is the principal operative problem that one presents in the visbreaking process. These deposits posse a major hardness due to the presence of compounds of calcium in the coke, which increase the time of cleanliness in the stop of the oven.

In this work, a methodology in the laboratory was carried out, and a possible protocol of operation in Viscorredutora II was recommend, by means of which, the deposits of coke are removed by chemical cleanliness bearing in mind the operational variables (acid, concentration, temperature and time of wash). This process decrease the hardness and minimize the corrosive effects. With an statistical analysis of the results, the favorable conditions indicated that, the chemical wash in the laboratory,; can use, citric acid in a range of concentration of 15 - 20 % p/v, washing time of 8 hours with addition of a new acid solution in intervals of 2 - 4 - 6 hours, and agitation of 700 r.p.m.. This reduced the hardness of the coke in more than 50 % and decreased the corrosion rate at values low.

This work is the starting point for the implementation of the decoking process and chemical wash of the Viscorredutora II in ECOPETROL GCB S.A.

* Project of Degree

** Faculty of Physique Chemical Engineerings. School of Metallurgical Engineering. Director: PhD. Darío Yesid Peña Ballesteros (UIS), Co - directors (ECOPETROL – ICP): PhD. José Aníbal Serna Gil and † M.Sc Luis German Garzón Marengo (Q.E.P.D.)

INTRODUCCIÓN

Dentro de los procesos de conversión no catalítica que se llevan a cabo en las refinerías de petróleo, la viscorreducción permanece como un proceso significativo y relativamente económico que mejora los fondos de barril o residuos del crudo y produce una mayor cantidad de productos valiosos. Se realiza para optimizar el rompimiento de cadenas largas y ramificadas de las moléculas de hidrocarburos pesados, en moléculas más cortas con menor viscosidad y punto de fluidez, sin afectar la estabilidad térmica del combustible.¹

Por tal razón es necesario que la integridad de los equipos de las unidades Viscorreductoras se conserven en el mejor estado para las exigencias de dicho proceso, pero es aquí donde se presenta uno de los problemas mas comunes en los equipos que transportan y refinan crudo, la acumulación de capas de coque en las paredes internas de los tubos en hornos y torres, originando reducción en la eficiencia de los procesos, mantenimiento continuo de plantas y cambios de secciones o partes en las unidades de proceso.

En la actualidad el método de limpieza más aceptado para estos equipos es el decoquizado con aire y vapor; teniendo en cuenta la dificultad de la limpieza se emplean otras técnicas como decoquizado con lavado químico, decoquizado mecánico con herramientas (chapola), decoquizado con marranos (pigs), con diversos resultados, incluso efectos adversos. Actualmente se utiliza la limpieza mecánica con chorro de agua a presión (hidrojet).

¹ SERNA, A. y AFANADOR, W. Hornos de viscorreducción H – 2801 A/B Fase 0 Fundamentación ICP – ECOPETROL. Piedecuesta. Abril 2002. p. 134 – 154.

Por lo tanto es importante realizar un estudio práctico enfocado directamente a la remoción de los depósitos de coque en los tubos de la Viscorreductora II de la GCB de Ecopetrol S.A., tomando como base condiciones operacionales de la planta, normas de seguridad industrial y aspectos de integridad estructural.

En este trabajo se planteó una solución a escala de laboratorio mediante el cual los depósitos de coque se remueven con limpieza química teniendo en cuenta las variables operacionales (ácido, concentración, temperatura y tiempo de lavado), y los mínimos efectos corrosivos sobre el acero ASTM A335 – Grado P91.

Lo anterior se realizó bajo el convenio de Cooperación Tecnológica No. 006 de 2006 “Investigación de los fenómenos de corrosión en la producción, transporte, almacenamiento y refinación de crudos pesados y su efecto en la integridad estructural de activos”, UIS – ICP.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La acumulación de depósitos de coque en los tubos de los hornos de la unidad Viscorreductora II, en la planta de balance de la GCB de ECOPETROL S.A., es el principal problema operativo que se presenta en el proceso de viscorreducción, debido a que estos depósitos oponen resistencia y actúan como una barrera a la transferencia de calor hacia el hidrocarburo que transportan, produciendo incrementos en la temperatura de piel del tubo lo cual favorece fenómenos de oxidación externa, degradación microestructural y carburación interna.

El aumento en la temperatura de pared de los tubos y la caída de presión generada por depósitos de coque son razones que definen la finalización de una corrida en el proceso de viscorreducción. Cuando el metal del tubo alcanza la temperatura máxima admisible, el coque debe ser removido o la temperatura de calentamiento en el horno debe ser disminuida. Esto reduce su capacidad y eficiencia con el mayor deterioro de los materiales y la prematura parada del horno para una operación de decoquizado.²

Las operaciones de decoquizado con vapor y aire a los tubos de los hornos hasta hace algún tiempo fue la solución más efectiva para la remoción de estos depósitos, pero el aumento de compuestos más pesados en la carga hizo que dichos depósitos fueran más duros debido a la presencia de compuestos de calcio (carbonatos y sulfatos), así como metales pesados (níquel y vanadio, etc.), con mayor adherencia, ocasionando que el coque no sea combustible, conllevando a diseñar y realizar procedimientos que incluían etapas como: el lavado químico y

² Ibid., p. 402

remoción mecánica, aumentando el tiempo de las decoquizadas y el personal de mantenimiento necesario, sin lograr mejoras significativas en el estado de los tubos, perjudicando los equipos de limpieza y obligando a realizar dichos procesos de decoquizado de forma incompleta en periodos más cortos.

JUSTIFICACIÓN

Combinando la serie de inconvenientes mencionados anteriormente, la continua presencia de los depósitos de coque y los procesos de limpieza extensos y poco efectivos; se plantea el presente proyecto, para generar una metodología con el fin de ahorrar tiempo y costos, contribuyendo al mejoramiento del proceso de eliminación del coque.

Esta investigación proporcionará una potencial solución a escala de laboratorio mediante el cual los depósitos de coque puedan ser removidos, disminuyendo su dureza con limpieza química, para facilitar su remoción mecánica y evitando la corrosión en el tubo donde se acumulan.

De esta forma el desarrollo del proyecto permitirá obtener un conocimiento más amplio del comportamiento del coque en la limpieza química de los hornos de la Viscorredutora II de la GCB de ECOPETROL S.A.; así mismo servirá de base para realizar avances en el área de innovación tecnológica aplicada a la industria del petróleo en nuestro país.

1 OBJETIVO

1.1 OBJETIVO GENERAL

Reducir la dureza del coque y determinar el efecto corrosivo sobre el acero ferrítico ASTM A335 – Grado P91 en el lavado químico de los compuestos de Calcio en el proceso de decoquizado

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar la solución química que solubilice los compuestos de calcio y permita reducir la dureza del coque formado en la ruptura térmica de fondos Demex (fondos de vacío que contienen los metales pesados).
- Definir la concentración de la solución química que produzca los mayores porcentajes de reducción de dureza del coque y los mínimos efectos sobre la corrosividad del acero ferrítico ASTM A335 – Grado P91 (metal base).
- Medir la dureza del coque producido en la ruptura térmica de fondos Demex según norma ASTM E18 – 05, antes y después de lavado químico.

2 MARCO TEÓRICO

2.1 GENERALIDADES DE LOS CRUDOS³

Los crudos están compuestos por cadenas de elementos como C, H, N, S y O cuyas cantidades cambian ligeramente, produciendo una variación en las propiedades fisicoquímicas, clasificándolos como: crudos parafínicos (más livianos) a crudos asfálténicos y bitúmenes (más pesados).

Existen métodos para clasificar un crudo, por el contenido de azufre, el grado API, el tipo de hidrocarburo, entre otros. El método más utilizado es el grado API (Tabla 1). Según esta clasificación entre mayor grado tenga un crudo (Ej. 40° API) su valor es superior porque contiene más fracciones livianas (gasolina) y menor cantidad de hidrocarburos pesados tales como residuos asfálténicos; sin embargo para la valoración y comercialización es necesario tener en cuenta el contenido de azufre, a mayor contenido de azufre, su precio es menor en el mercado.

Tabla 1. Clasificación de los crudos según grado API.

Aceite crudo	Densidad [Kg./m ³] x 10 ⁶	°API
Extrapesado	> 1.0	0 – 10
Pesado	1.0 – 0.93	10 – 20
Medio	0.93 – 0.87	20 – 30
Liviano	0.87 – 0.83	30 – 39
Superliviano	< 0.83	> 39

Fuente. *Estudio y Análisis en el Procesamiento a Nivel Piloto de Crudos Pesados por Conversión Térmica. L. Corredor y M.Valero.*

³ CORREDOR, L., y VALERO, M., Estudio y Análisis en el Procesamiento a Nivel Piloto de Crudos Pesados por Conversión Térmica. Tesis de Grado. Universidad Industrial de Santander. Departamento de Ingeniería Química. Bucaramanga. 2004. p. 5.

Generalmente los crudos están compuestos por tres tipos de hidrocarburos:⁴⁻⁵

- Alifáticos Saturados, Parafínicos o hidrocarburos de cadena abierta
- Hidrocarburos cíclicos, Naftenos (Nafténicos).
- Hidrocarburos Aromáticos
- Componentes menores

2.2 CRUDOS PESADOS

Se caracterizan por presentar una importante disminución de los hidrocarburos parafínicos, por ser pobres en fracciones livianas, muy ricos en asfáltenos y resinas con altos rendimientos de residuos, contaminantes como S, N, Ni, V, alta viscosidad y relación C/H elevada.

Los metales presentes en mayor proporción son el Ni y V, causando efectos nocivos en las etapas de refinación del petróleo, desactivando los catalizadores en los procesos de conversión, además son precursores de formación del coque y fuente de contaminación durante la quema de combustóleos debido a la formación de vanadatos.⁶⁻⁷

También se encuentran el Fe, Al, Mn, pero su remoción no es primordial, pues no afectan significativamente el proceso de refinación del crudo.⁸

⁴ Manual de Procesos Químicos en la Industria, 3d ed, vol 17, 1996. p 840 – 841.

⁵ ROJAS, E., y RUSSI, J., Estudio de la Adición de Corrientes Intermedias al Fondo de Vacío en el Proceso Demex. Tesis de Grado. Universidad Industrial de Santander. Departamento de Ingeniería Química. Bucaramanga. 2002. p. 5 -6.

⁶ LEON, V., Composición y Estructura de un Crudo Pesado. Codicic, Vol. 2, No 1, Diciembre 2000. p. 36 – 45.

⁷ LEON, V., Nuevos Enfoques sobre la Visión Molecular de un Crudo Pesado. Visión tecnológica, Vol. 5, No 2, 1998. p. 131 – 138.

⁸ GARZÓN, G., Determinación de la orientación del consumo de hidrógeno en la reacción de viscorreducción de fondos de vacío, asistida por generación de hidrógeno *in situ*. Tesis de Maestría. Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 2001.

2.3 PROCESOS NO CATALÍTICOS DE MEJORAMIENTO DE CRUDOS Y SUS FRACCIONES PESADAS ⁹

Debido a que los crudos pesados contienen altos contenidos de azufre, metales y bajo rendimiento de destilados, son indispensable los procesos que permitan modificar y aumentar estos rendimientos, conforme a las demandas del mercado y las exigencias ecológicas.

Es preciso mejorar los procesos de refinación de los crudos pesados para obtener cantidades mayores de destilados y disminución de residuos. A este tipo de procesos se les llama procesos del fondo de barril, siendo una operación específica de la mayoría de las refinerías.

Dentro de los procesos no catalíticos para la refinación de crudos o de sus fondos se mencionan los siguientes: Desasfaltado, Viscorreducción, Aquaconversión, etc.

Los procesos no catalíticos de cracking térmico, tales como coquización retardada, coquización en lecho fluidizado y viscorreducción, permiten obtener productos que poseen un mayor valor agregado que la carga original, porque se altera la estructura química de la carga mediante la ruptura de las moléculas a temperaturas elevadas.

2.4 VISCORREDUCCIÓN O CONVERSIÓN TÉRMICA (VISBREAKING)

Es un proceso de craqueo térmico suave que se lleva a cabo en fase líquida, empleado para reducir la viscosidad de las fracciones pesadas del petróleo. La

⁹ CARRILLO, J., Y PANTOJA, F., Estudio de optimización de procesamientos de fondos del barril estableciendo las condiciones ideales de operación para diferentes variables del proceso. ICP – ECOPETROL. Bucaramanga. Sic editorial Ltda., 1999. p. 63 – 66.

conversión térmica es empleada para reducir la viscosidad de fracciones pesadas y reducir el rendimiento de los fondos y facilitar su transporte.¹⁰

El proceso consiste en someter una carga compuesta por hidrocarburos pesados de cadena larga, a condiciones severas de temperatura y tiempo de residencia hasta provocar ruptura térmica de las moléculas, a partir de las cuales se generan productos livianos y gasóleos.

Las unidades de viscorreducción se componen de un horno de reacción y una torre de fraccionamiento, normalmente se alimentan con los residuos procedentes de las unidades de destilación atmosférica, de destilación al vacío o de las unidades de desasfaltado (fondos DEMEX), los cuales se caracterizan por ser fracciones de gran viscosidad, con alta relación C/H, y un elevado contenido de contaminantes metálicos y azufre.¹¹

Las variables principales de operación son: la temperatura de reacción, la presión de entrada y salida del fluido (carga) y el tiempo de residencia. De la severidad de las mismas depende la conversión obtenida, sin embargo la conversión esta limitada por la formación de depósitos de coque.

El proceso de viscorreducción puede llevarse a cabo, ya sea, calentando la alimentación a temperaturas elevadas en un horno, con tiempos de residencia muy bajos y enfriando la corriente de salida (conversión térmica en tubos de horno) o calentando la alimentación en el horno hasta una temperatura un poco más baja y permitiendo cierto tiempo de residencia en una cámara de reacción situada a la salida del horno, con el objetivo de finalizar el craqueo (conversión térmica en cámara o *soaker*).

¹⁰ DIVISIÓN DE PROCESOS Y PRODUCTOS NO CATALITICOS – PNC. Optimización operacional de la Planta Viscorreductora II – GCB. Bucaramanga, 2002.

¹¹ CHAPARRO, M., Avances tecnológicos en el mejoramiento de Crudos Pesados y de Residuos. Centro de investigación, promoción y desarrollo. ICP. 1991. p. 7 – 10.

2.4.1 Conversión térmica en tubos de horno (*Coils*).

En esta tecnología el craqueo térmico se realiza en un horno que le proporciona a la carga la energía necesaria para que se lleve a cabo el rompimiento molecular.

La geometría del horno y la capacidad de carga definen el tiempo de residencia necesario para obtener la conversión deseada, sin embargo para una temperatura mayor a 450°C (842°F) el tiempo de residencia en la zona de reacción es de aproximadamente un minuto y la densidad del flujo de calor promedio a través de las paredes de los tubos entre 25 y 30 KW/m³h.

La figura 1 muestra el proceso de conversión térmica en tubos de horno (*coils*).¹²

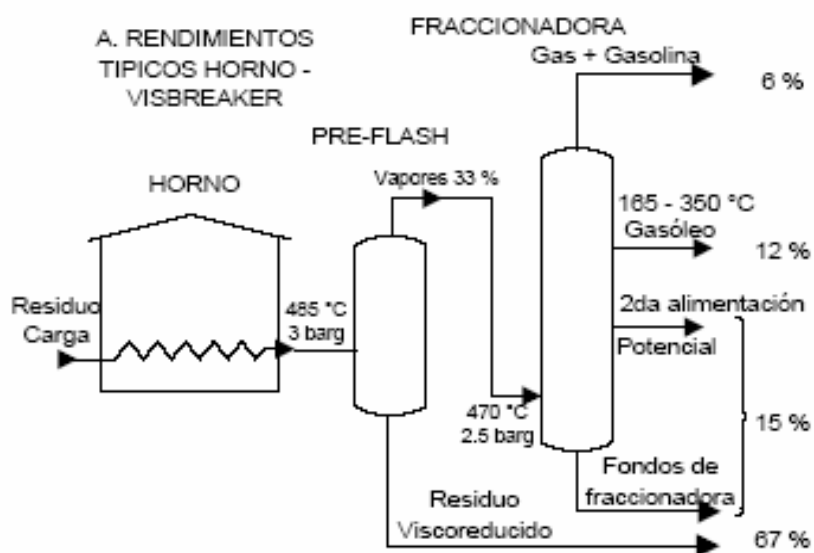


Figura 1. Unidad viscorreductora: con tubos de horno (*coils*).

Fuente. Seminario de AXENS. Unidad Viscoreductora: Modernización con Soaker.

¹² SEMINARIO DE AXENS. Unidad Viscoreductora: Modernización con Soaker. Memorias del Seminario. ECOPETROL. Refinería de Cartagena. Julio 2002.

2.4.2 Conversión térmica en *Soaker* o cámara de reacción.

En esta tecnología el craqueo térmico inicia en el horno a una temperatura de reacción de 30 a 40 °C, más baja que la temperatura empleada en la tecnología de tubos de horno y termina en una cámara de reacción, la cual está diseñada para incrementar el tiempo de contacto y reducir el retromezclado, disminuyendo así las reacciones de segundo orden. El tiempo de residencia en la cámara es de 10 a 20 minutos.

La figura 2 muestra el proceso de conversión térmica en *Soaker* o cámara de reacción¹³.

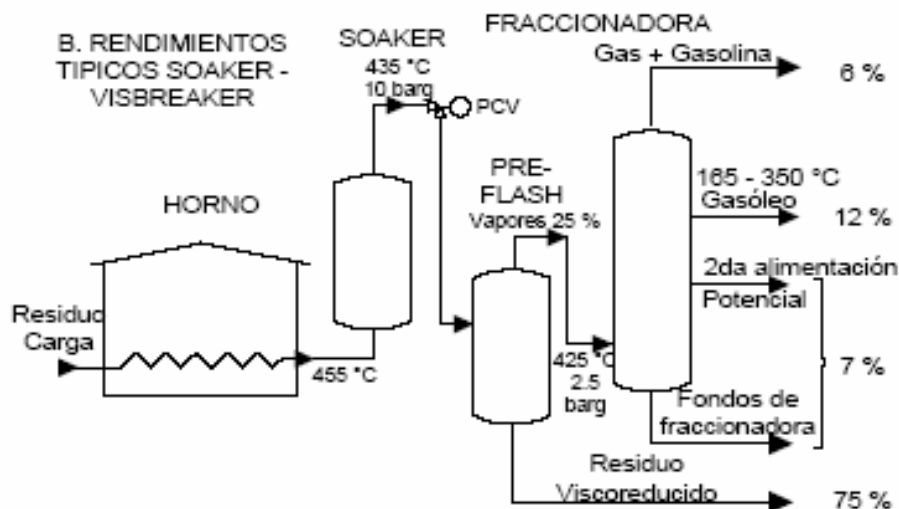


Figura 2. Unidad viscorreductora: modernización con soaker.

Fuente. Seminario de AXENS. Unidad Viscorreductora: Modernización con Soaker.

¹³ Ibid., p 19

2.5 FUNDAMENTOS DE LA RUPTURA TÉRMICA¹⁴

La ruptura térmica de hidrocarburos se define como la descomposición de moléculas grandes en más pequeñas a elevadas temperaturas. Al mismo tiempo ocurren reacciones de condensación y polimerización. El proceso es una desintegración espontánea no selectiva de hidrocarburos, que produce moléculas de diferentes pesos moleculares y diferentes puntos de ebullición. Además se presenta una redistribución del hidrógeno, obteniendo productos más livianos con mayor contenido de hidrógeno que el alimento y también productos más pesados con menor contenido de hidrógeno que el alimento.

El comportamiento del azufre, nitrógeno, oxígeno y de los metales depende de su posición en la molécula. El enlace heteroátomo – carbono es más débil que el enlace carbono – carbono, por lo tanto aplicando energía, se podría dar una ruptura entre ellos. De los metales se sabe que promueven la formación de depósitos de coque.

2.6 FORMACIÓN DE COQUE

En forma paralela a las reacciones de craqueo de los hidrocarburos pesados que se descomponen en fracciones más livianas, se presentan reacciones con formación de coque que dan origen a depósitos de este material, en la superficie interna de los tubos del horno¹⁵⁻¹⁶. Éste depósito provoca dos efectos indeseables:

¹⁴ SHELL GLOBAL SOLUTIONS. Thermal cracking processes. THERMAL CRACKING PROCESSES COURSE (1º 2002: Cartagena) Memories Shell Learning. 2002.

¹⁵ SCHABRON, J., Residual Coke Formation Predictability Maps. Fuel, Vol. 81, 2002. p. 2227 – 2240.

¹⁶ SCHABRON, J., PAULI, A., y ROVANI, J., Non – pyrolytic Heat Induced Deposition from Heavy Oils. Fuel, Vol. 80, 2001. p. 919 – 928.

- Reducción de la sección transversal de los tubos, con un incremento de la velocidad del fluido, reducción del tiempo de residencia y aumento de la caída de presión del horno. Para contrarrestar estos efectos es necesario aumentar gradualmente la presión de carga al horno y la temperatura de operación¹⁷.
- Generación de una resistencia térmica adicional, que provoca la necesidad de aumentar la temperatura de la superficie metálica de los tubos del serpentín, con el fin de mantener el flujo térmico para la absorción de calor requerido por el fluido, calor sensible para aumentar la temperatura, calor latente para la vaporización que se presenta y calor para las reacciones endotérmicas de craqueo.

2.6.1 Factores que influyen en la formación de coque.

El estudio de la química de la ruptura térmica, permite plantear diferentes factores que influyen en la formación de coque y tienen como punto de partida el carácter precursor de coque de los asfáltenos¹⁸. Se han planteado cinco factores:

1. **Craqueo de los asfáltenos.** Los asfáltenos son sometidos a diferentes reacciones de descomposición térmica. Es posible que los asfáltenos en su primera etapa de craqueo, temperaturas alrededor de los 427 °C (800 °F), presenten reacciones de alquilación, en los enlaces de átomo de carbono de un anillo con el átomo de carbono de una cadena alquílica o arílica. Lo anterior conduce a que los asfáltenos se separen de las resinas y aceites y es probable que esta desestabilización del sistema coloidal genere la formación de depósitos de asfáltenos.¹⁹⁻²⁰⁻²¹

¹⁷ CASTELLANOS, J., CANO, J., y BRIONES, V. Fundamentos del Proceso de IMP de Reducción de Viscosidad. Revista del Instituto Mexicano del Petróleo, Vol. 14, No 3, 1992. p. 68 – 83.

¹⁸ CARRILLO, J., y PANTOJA, F., Op. Cit., p.180.

¹⁹ Ibid., p. 181

En una segunda etapa del craqueo y a temperaturas superiores a 460 °C (860 °F), los radicales libres originados de naturaleza alquílica se unen con otros produciendo gases livianos y compuestos oleofínicos. Estos últimos pueden presentar reacciones de ciclización para convertirse en especies nafténicas, las cuales reaccionan con radicales arílicos para formar nuevas moléculas de asfáltenos. El asfálteno de alquilizado, se une a compuestos de su misma naturaleza a través de reacciones de ciclización. A temperaturas de 482 °C (900 °F), el craqueo se acentúa en las reacciones de deshidrogenación y condensación principalmente en los asfáltenos, conduciendo a la formación de coque.²²⁻²³⁻²⁴

2. Acción catalítica del níquel. El níquel está presente en los asfáltenos de la carga, formando complejos porfirínicos. Investigaciones en craqueo catalítico muestran que el níquel actúa como acelerador de reacciones de deshidrogenación, polimerización y condensación, además, absorbe radicales de hidrógeno libre por quimisorción. A las condiciones de severidad de la viscorreducción no se remueve, a diferencia del vanadio y azufre, lo cual favorece su acción catalítica en la conversión de asfáltenos a coque.²⁵⁻²⁶⁻²⁷

²⁰ JAIMES, E., y NUNCIRA, C., Evaluación Cuantitativa de Algunos Aditivos Anticoque en el Proceso de Viscorreducción de Fondos DEMEX. Tesis de Grado. Universidad Industrial de Santander. Departamento de Ingeniería Química. Bucaramanga, 1993. p. 22 .

²¹ ZHANG, C., LEE, C., and et al., "Thermal and Catalytic Conversion of Asphaltenes". Fuel, Vol. 80, 2001. p. 1131 – 1146.

²² JAIMES, E., y NUNCIRA, C., Op. Cit., p.23.

²³ YAN, T., Coke Formation in Visbreaking Process. Symposium on Advances in Residuos Upgrading. American Chemical Society. Abril, 1987. p. 490 – 491.

²⁴ WIEHE, I., "Kinetics, catalysis, and Reaction Engineering: A Phase – Separation Kinetic Model for Coke Formation". Ind. Eng. Chem., Vol 32, No 11, 1993. p. 2447 – 2454.

²⁵ McKETTA, John J and CUNNINGHAM, William A., Encyclopedia of Chemical processing and Design. Tomo 13. New York. Marcel Dekker Inc.

²⁶ YAN, T., Op. Cit., p.492.

²⁷ JONES, W.B. et al. Metallurgical Transactions A, Vol. 22A, Mayo. 1991. p. 1049-1058

3. **Composición química de la carga.** La carga a los procesos térmicos no debe contener residuos de carbón, ya que estas partículas al estar suspendidas en el fluido, pueden sedimentar o servir como medio de difusión de sustancias ensuciantes que se depositan en la superficie del tubo, por lo tanto, si se presentan, se deben mantener en suspensión modificando la polaridad o el pH del medio.²⁸
4. **Precipitación de compuestos orgánicos.** Como consecuencia de la vaporización progresiva del fluido dentro de los tubos, se produce inestabilidad de las micelas, ocasionando precipitación de los compuestos aromáticos polinucleares que se forman por craqueo térmico.²⁹
5. **Reacciones químicas entre varias especies.** Los residuos pesados pueden aglomerarse y crear materiales insolubles que se adhieren a la superficie del tubo, sedimentan en las zonas de baja velocidad, convirtiéndose en catalizadores que promueven reacciones químicas entre las sales formadas³⁰. Se debe tener en cuenta que los dos primeros factores involucran mecanismos primarios de formación de coque, mientras que los últimos se relacionan con el movimiento de las especies ensuciantes sobre la superficie de los tubos.

²⁸ McKETTA, Jhon J and CUNNINGHAM, William A., Op. Cit., p. 45

²⁹ Ibid., p. 46

³⁰ Ibid., p. 47

2.7 ACEROS Cr – Mo EN TUBERÍAS Y HORNOS DE PROCESO³¹

Los aceros ferríticos de baja aleación cromo – molibdeno son utilizados en diversas formas, por ejemplo en industrias de refinación y petroquímica, en plantas de generación de energía, en la industria nuclear y en general en equipos sometidos a presión y alta temperatura, por sus mejores propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión.

En la Tabla 2, se incluyen las principales designaciones de aceros Cr-Mo según normas ASTM. En el caso de hornos de proceso, los materiales para los serpentines de tubos se especifican según las normas ASTM A213³² y A335³³.

Tabla 2. Designación de aceros ferríticos cromo molibdeno según normas ASTM A213 Y ASTM A335.

Aleación	Lámina	Tubería (pipe)	Tubo (tube)	Fundido	Forjado
1¼Cr-½Mo	A-387 Gr. 11	A-335 Gr. P11	A-199 Gr. T11 A-213 Gr. T11	A-217 Gr. WC6	A-182 Gr.F11 A-336 Cl.F11
2¼Cr-1Mo	A-387 Gr. 22	A-335 Gr. P22	A-199 Gr. T22 A-213 Gr. T22	A-217 Gr. WC9	A-182 Gr.F22 A-336 Cl.F22
5Cr-½Mo	A-387 Gr. 5	A-335 Gr. P5	A-199 Gr. T5 A-213 Gr. T5	A-217 Gr. WC5	A-182 Gr.F5 A-336 Cl.F5
9Cr-1Mo	A-387 Gr. P9	A-335 Gr. P9	A-199 Gr. T9 A-213 Gr. T9	A-217 Gr. WC12	A-182 Gr.F9 A-336 Cl.F9
9Cr-1Mo modificado	A-387 Gr. P91	A-335 Gr. P91	A-213 Gr. T91 A-199 Gr. T91	A-217 Gr. WC12	A-182 Gr.F91 A-336 Cl.F91

Fuente. A. SERNA y W. AFANADOR. Hornos de viscorreducción H – 2801 A/B Fase 0 Fundamentación

³¹ SERNA, A. y AFANADOR, W. Op. Cit., p. 337 – 341

³² ASTM. Seamless Ferritic and Austenitic Alloy-Steel boiler, superheater, and heat-exchanger Tubes. Warrendale, PA: ASTM, 1999, 7 p. (ASTM A213).

³³ ASTM. Seamless Ferritic and Alloy-Steel Pipe for High – Temperature Service, West Conshohocken: ASTM, 2001, 8 p. (ASTM A335).

2.7.1 Acero 9Cr-1Mo-Nb-V. (ASTM A335 – Gr P91)

Para aumentar las propiedades mecánicas a alta temperatura, desde 1980 se vienen utilizando aceros 9Cr-1Mo modificados con Nb y V, con superiores propiedades comparados con los aceros inoxidable y otros aceros ferríticos, hasta temperaturas de 650°C (1200°F).

Tabla 3. Composición (%) Química Acero ASTM A 335 – Gr P91

Grado	UNS	C	Mn	P max	S max	Si
P91	K91560	0.08-0.12	0.30-0.60	0.020	0.010	0.20-0.50

Cr	Mo	V	N	Ni max	Al max	Cb
8.0-9.50	0.85-1.05	0.18-0.25	0.03-0.07	0.4	0.04	0.06-0.10

Fuente. A. SERNA y W. AFANADOR. Hornos de viscorreducción H – 2801 A/B Fase 0 Fundamentación

2.8 CAUSAS DE DETERIORO Y PRINCIPALES PROBLEMAS POR DEPÓSITOS INTERNOS DE COQUE EN TUBERÍAS Y HORNOS DE PROCESO ³⁴

2.8.1 Depósitos internos de coque.

La coquización, generalmente se define como la formación de un depósito de coque altamente carburante en tuberías de hornos de proceso en contacto con hidrocarburos a alta temperatura, el cual opone resistencia y actúa como una barrera a la transferencia de calor hacia un fluido, produciendo incrementos en la temperatura de piel, lo cual favorece fenómenos de oxidación externa,

³⁴ SERNA, A. y AFANADOR, W. Op. Cit., p. 136 – 139.

degradación microestructural y carburación interna del tubo por difusión del carbono.

Las principales causas y problemas por depósitos de coque en las tuberías son:

Oxidación externa: Ocasionada por la atmósfera del horno a la temperatura de servicio y por un control inadecuado del decoquizado térmico.

Carburación interna: Causada por ambientes con alta actividad de carbono y por operaciones de decoquizado térmico.

Arqueado o desviación: Originado por desigual temperatura de choque de llama en los tubos coquizados.

Ruptura: Producida por diversos factores, como llama directa y deposición de coque.

Temperatura de chimenea: Debido a que las capas de coque disminuyen la transferencia de calor del medio hacia la carga, lo cual incide en un aumento de la temperatura de los gases de chimenea.

Daño por limpieza mecánica: Se presenta en operaciones de decoquizado mediante métodos mecánicos, produciendo en la superficie interna, mayor rugosidad y rayado, afectando la integridad del tubo.

Daño por limpieza química: Debido a que la limpieza con sustancias químicas es riesgosa, ya que pueden afectar por corrosión en la superficie interna de los tubos, además del cuidado que se debe tener en su manipulación por parte de los operarios.

2.10 SOLUBILIDAD DE SALES DE COMPUESTOS INORGÁNICOS³⁵

Generalmente se define la solubilidad de un soluto en un disolvente como la cantidad máxima de soluto que podrá disolverse en una cantidad de disolvente a una determinada temperatura. Se puede expresar de diversas maneras: kilogramos de soluto por litro de disolvente (molalidad), moles de soluto por cada litro de disolución (molaridad), etc. Según la cantidad de soluto las disoluciones pueden ser saturadas, sobresaturadas e insaturadas, o también concentradas y diluidas.

A continuación se presentan algunas reglas de solubilidad:

- ✓ Las sales de amonio (NH_4^+) o metales alcalinos con la excepción del litio, son solubles en agua a temperatura ambiente.
- ✓ Los halogenuros, con la excepción del flúor, son en su mayoría solubles (con la excepción de los halogenuros de Ag^+ , Hg_2^{2+} y Pb^{2+}).
- ✓ Las sales del ácido nítrico (HNO_3), del ácido clórico (HClO_3) y del ácido perclórico (HClO_4), son solubles.
- ✓ Las sales del ácido carbónico (H_2CO_3), ácido fosfórico (H_3PO_4) y del ácido sulfhídrico (H_2S) son insolubles (con las excepciones de la regla 1).
- ✓ Los hidróxidos de los metales alcalinos son solubles, los demás son insolubles (con los hidróxidos de Ca y Ba como excepción).
- ✓ La mayoría de las sales del ácido sulfúrico (H_2SO_4) son solubles, a excepción de BaSO_4 , PbSO_4 y parcialmente Ag_2SO_4 y CaSO_4 .

³⁵ DOMIC, Esteban. Hidrometalurgia Fundamentos, Procesos y Aplicaciones. Santiago de Chile 2001; Capítulo 4.

2.10 PRINCIPALES COMPUESTOS DE CALCIO³⁶

✓ Óxido de Calcio (CaO)

- Sólido de elevada $T_{\text{fusión}}$.
- Emite luz blanca al someterlo a la acción de una llama.
- Obtención por calcinación del carbonato.
- Reacción con agua para dar hidróxido (cal apagada).

✓ Carbonato de Calcio (CaCO₃)

Principal componente de la piedra caliza, que se usa como material de construcción, en la industria metalúrgica como fundente, en la fabricación de vidrio y para obtener cal.

✓ Sulfato (CaSO₄)

La precipitación del sulfato de calcio en solución acuosa origina la sal dihidratada (yeso), de mayor interés que el compuesto anhidro.

2.10.1 Solubilidad de los compuestos de calcio.³⁷

Entre los factores que influyen en la solubilidad de los compuestos de calcio cabe destacar el tipo de sustancia, la temperatura, la presión, la constante dieléctrica del disolvente, así como la carga de los iones. Existen otros factores de tipo termodinámico como la energía libre de Gibbs, la entropía y la entalpía, entre otros.

Generalmente los compuestos de calcio son insolubles en agua a temperatura ambiente (0.0014g/100ml), pero se ha comprobado experimentalmente que al

³⁶ Ibid., cap. 5.

³⁷ Ibid., cap 5.

aumentar la temperatura aumenta la solubilidad (0.0018g/100ml); en la tabla 4 se muestran las constantes del producto de solubilidad para compuestos de calcio a temperatura ambiente.

Tabla 4 .Constantes de producto de solubilidad para compuestos de Calcio

COMPUESTO	FÓRMULA	K_{ps} (25 °C)
Carbonato de calcio (calcita)	CaCO_3	3.36×10^{-9}
Carbonato de calcio (aragonita)	CaCO_3	6.0×10^{-9}
Hidróxido de calcio	Ca(OH)_2	5.02×10^{-6}
Sulfato de calcio	CaSO_4	4.93×10^{-5}
Sulfato de calcio dihidratado	$\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$	3.14×10^{-5}
Sulfato de calcio hemihidratado	$\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$	3.1×10^{-7}
Sulfuro de calcio	CaSO_3	6.8×10^{-8}

Fuente. Esteban Domic. Hidrometalurgia Fundamentos, Procesos y Aplicaciones.

Existen otras formas de aumentar la solubilidad de los compuestos de calcio tales como:

- ✓ El efecto de ion común.
- ✓ El efecto salino.
- ✓ Formación de iones complejos.
- ✓ Reacciones redox.
- ✓ Reacciones ácido-base

2.11 DUREZA ROCKWELL Y ROCKWELL SUPERFICIAL ASTM E 18-05³⁸

La dureza Rockwell o ensayo de dureza Rockwell es un método para determinar la dureza, es decir, la resistencia de un material a ser penetrado. El ensayo de dureza Rockwell constituye el método más usado para medir la dureza debido a que es muy simple de llevar a cabo, este no requiere conocimientos especiales. Se pueden utilizar diferentes escalas que provienen de la utilización de distintas combinaciones de penetradores y cargas, lo cual permite ensayar prácticamente cualquier metal o aleación. Hay dos tipos de penetradores: unas bolas esféricas de acero endurecido (templado y pulido) de 1/16, 1/8, 1/4 y 1/2 pulg., y un penetrador cónico de diamante con un ángulo de 120° +/- 30' y vértice redondeado formando un casquete esférico de radio 0,20 mm (Brale), el cual se utiliza para los materiales más duros.

El ensayo consiste en disponer un material con una superficie plana en la base de la máquina del ensayo dureza. Se le aplica una precarga menor de 10 kg, básicamente para eliminar la deformación elástica y obtener un resultado más preciso. Luego se le aplica durante unos 15 segundos un esfuerzo que varía desde 60 a 150 kg a compresión. Se remueve la carga y mediante un durómetro Rockwell se obtiene el valor de la dureza directamente, el cual varía de forma proporcional con el tipo de material que se utilice. También se puede encontrar la profundidad de la penetración con los valores obtenidos del durómetro si se conoce el material.

Para no cometer errores, el espesor de la probeta del material en cuestión debe ser al menos diez veces la profundidad de la huella. También se asume decir que los valores por debajo de 20 y por encima de 100 normalmente son muy imprecisos y se debe hacer un cambio de escala.

³⁸ ASTM. Standard Test Methods for Rockwell Hardness and Rockwell Superficial Hardness of Metallic Materials. West Conshohocken: ASTM, 2005.1 – 14 p. (ASTM E 18 – 05)

El cambio de escala viene definido por tablas estándar, éstas proporcionan información sobre, la escala a utilizar para no dañar la máquina o el penetrador, el cual es costoso.

2.11.1 Ensayo Rockwell Superficial.³⁹

Es una variante del Ensayo Rockwell cuyo fin es únicamente analizar la superficie de los materiales. Por ejemplo, para analizar la superficie de un acero que ha sido tratado por carburación y medir así su dureza. Su técnica es básicamente reducir el esfuerzo aplicado para sólo penetrar en la superficie. Para este ensayo se utiliza una precarga menor de 3 kg, seguida de una carga mayor de 15, 30 o 45 kg. Estas escalas se identifican mediante un número (15, 30 o 45) y una letra (N, T, W o X) en función del penetrador (Tabla 5), también se usa para medir la dureza superficial de materiales más blandos como: plásticos y polímeros.

Tabla 5 .Escala de Dureza Rockwell Superficial

Carga Kgf (N)	ESCALAS				
	N Identador de Diamante	T Bola 1/16" (1.588 mm)	W Bola 1/8" (3.175 mm)	X bola 1/4" (6.350 mm)	Y Bola 1/2" (12.70 mm)
15 (147)	15N	15T	15W	15X	15Y
30 (294)	30N	30T	30W	30X	30Y
45 (441)	45N	45T	45W	45X	45Y

Fuente. Standard Test Methods for Rockwell Hardness and Rockwell Superficial Hardness of Metallic Materials. ASTM Designation E 18 – 05.

³⁹ Ibid., p. 10

2.12 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS⁴⁰

La mayoría de los procesos de corrosión son de naturaleza electroquímica, la cual se presenta a través de la formación y desplazamiento de partículas con carga eléctrica (iones metálicos). Esta propiedad permite estimar el grado y la velocidad de la corrosión, midiendo magnitudes eléctricas relacionadas con este fenómeno, usualmente la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), es directamente proporcional a la velocidad de corrosión, siendo este el fundamento de los métodos electroquímicos cuantitativos y cualitativos de estudio y control de la corrosión.

Las técnicas electroquímicas son ampliamente usadas para estudiar la corrosión debido a que esta ocurre en ambientes acuosos y procede por un mecanismo electroquímico. Las dos cantidades que se usan para caracterizar una reacción electroquímica son la densidad de corriente y el potencial de celda o semicelda.

En el procedimiento experimental de las técnicas electroquímicas se utiliza la celda de tres electrodos, conformada por el electrodo de prueba o espécimen, el electrodo de referencia, el electrodo auxiliar o inerte que generalmente es de platino o de grafito puro y un sistema de control en la variación del potencial o de la corriente (potenciostato / galvanostato).⁴¹

⁴⁰ ACERO, L. y CASTRILLÓN, G. Determinación de la Velocidad de Corrosión de un Acero AISI 1020 en Presencia de la Mezcla Ácida Salmuera /H₂S /CO₂ en un Sistema a Escala Piloto, Usando Técnicas Electroquímicas. Tesis de Grado. Universidad Industrial de Santander. Departamento de Ingeniería Química. Bucaramanga, 1993. p.24

⁴¹ ZAMBRANO, C. "Estudio de las Técnicas Electroquímicas para el Análisis de Corrosión y Organización de la Información para el Mantenimiento del Equipo Científico del PIC – ICP. Tesis de Grado. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Química. Bucaramanga, 1992. p.156

2.12.1 Resistencia a la polarización⁴²

La resistencia a la polarización se define como la resistencia de un espécimen a la oxidación durante la aplicación de un potencial externo. La velocidad de corrosión se puede calcular con esta técnica ya que esta directamente relacionada con la R_p (Resistencia a la polarización).

Experimentalmente se ha comprobado que para valores pequeños de potencial, próximos al potencial de corrosión (E_{corr}), existe un comportamiento lineal entre los valores de potencial aplicado (catódico/anódico) y la corriente. La técnica consiste en un barrido de potencial entre -25 mV y +25 mV con respecto al E_{corr} a una velocidad de 0.1 mV/s. La corriente resultante, producto de la variación del potencial, es linealmente graficada contra el potencial (*ver figura 3*).

La aplicación más útil de las mediciones de la R_p , es el cálculo de la velocidad de corrosión. La R_p se determina por el cálculo de la pendiente de la región lineal de la curva. Este valor de pendiente, junto con las pendientes de Tafel se utiliza para calcular la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), según la ecuación de Stern – Geary (ecuación 1):

$$i_{corr} = \frac{b_a b_c}{2.3 A R_p (b_a + b_c)} \left(\mu A / cm^2 \right) \quad (1)$$

Donde:

b_a : Constante de Tafel anódica, mV/década de corriente

b_c : Constante de Tafel catódica, mV/década de corriente

R_p : dE/di , Pendiente de la región lineal, $k\Omega$

A : Área del espécimen, cm^2

⁴² ACERO, L. y CASTRILLÓN, G. Op. Cit., p. 25

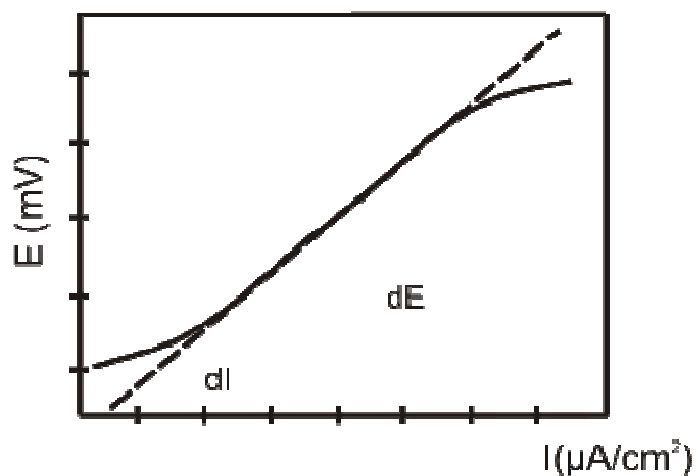


Figura 3. Diagrama potencial – densidad de corriente para determinar resistencia a la polarización.⁴³

Los valores de las pendientes de Tafel deben ser calculados, a menos que haya un previo conocimiento, y si los datos de polarización no son realmente lineales, el valor de la Rp se obtiene de la tangente de la curva, donde la corriente es cero.

Una vez determinado icorr se puede calcular la velocidad de corrosión expresada en mili pulgadas por año (mpy), según la expresión de Faraday (ecuación 2):

$$mpy = 0.13 \frac{i_{corr} P_e}{d} \quad (2)$$

Donde:

d : Densidad del espécimen, $\frac{g}{cm^3}$

i_{corr} : Densidad de corriente de corrosión $\frac{\mu A}{cm^2}$

P_e : Peso equivalente del espécimen, g

⁴³ Ibid., p 25

Existen varios factores que pueden causar errores en las mediciones de resistencia a la polarización: elección de la velocidad de barrido, resistencia del electrolito y falta de certeza en el parámetro B dado por la ecuación 3:

$$B = \frac{b_a b_c}{2.3 (b_a + b_c)} \text{ (mV)} \quad (3)$$

Existen casos en donde no se puede aplicar la técnica Rp particularmente por reacciones del medio, como la desorción y/o descomposición de inhibidores, que dificultan la lectura electroquímica, mostrando desviaciones en la linealidad.⁴⁴

2.12.2 Extrapolación de Tafel⁴⁵

Se puede generar una curva de Tafel realizando un barrido de potencial desde el E_{corr} hasta -250 mV respecto al E_{corr} (para una curva Tafel catódica) o haciendo un barrido desde el E_{corr} hasta +250 mV respecto al E_{corr} (para una curva Tafel anódica). Es posible obtener, también, ambas curvas Tafel en un solo barrido empezando desde -250 mV hasta +250 mV respecto al E_{corr} a una velocidad de barrido entre 0.1 mV/s y 0.5 mV/s, siendo recomendada una velocidad de 0.2 mV/s o menos para la mayoría de las mediciones. La curva resultante es una curva de potencial aplicado contra el logaritmo de la densidad de corriente (ver figura 4).

⁴⁴ ZAMBRANO, C. Op. Cit., p. 157

⁴⁵ ACERO, L. y CASTRILLÓN, G. Op. Cit., p. 26

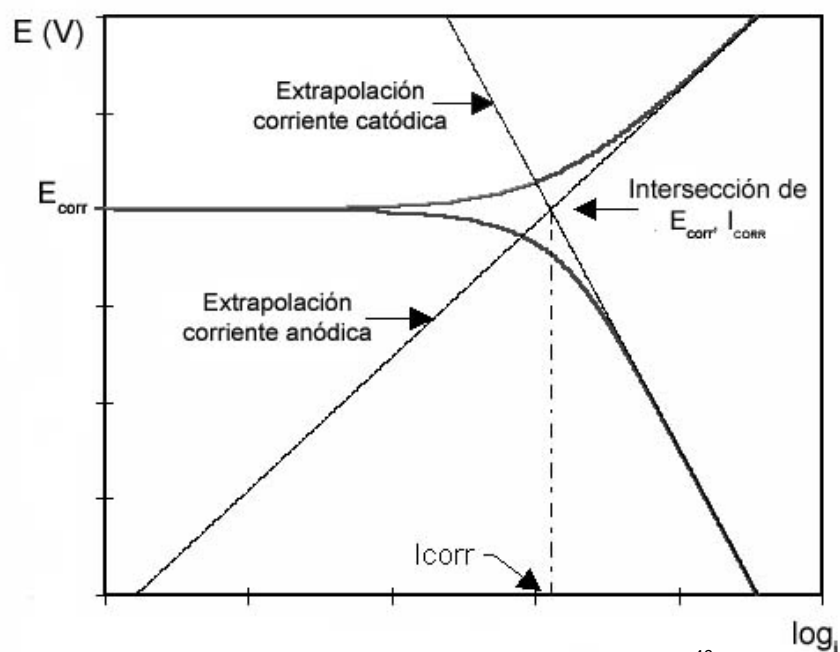


Figura 4. Curvas de Tafel Anódica y Catódica.⁴⁶

Las curvas de Tafel pueden proporcionar directamente el valor de i_{corr} ó las constantes de Tafel anódica y catódica (b_a y b_c), las cuales se pueden reemplazar en la ecuación de Faraday (ecuación 2) de la técnica de resistencia a la polarización y con el valor de R_p , permite calcular i_{corr} . Un camino para determinar la corriente de corrosión es suponiendo una línea recta a lo largo de la parte lineal de la curva anódica o catódica ó extrapolándola a través del E_{corr} . Bajo condiciones ideales, la curva Tafel será lineal sobre algún rango de potenciales. Para una curva Tafel anódica y Tafel catódica, la extrapolación de las dos líneas rectas interceptará el E_{corr} . Si no se presenta ésto, entonces la reacción catódica ó la anódica no es consistente con el modelo sobre el cual se basa la técnica, por consiguiente otro mecanismo más complejo es probable que esté afectando una de las reacciones. En este caso se toma la curva Tafel más lineal para determinar la corriente de corrosión.⁴⁷

⁴⁶ ACERO, L. y CASTRILLÓN, G. Op. Cit., p. 26

⁴⁷ ZAMBRANO, C. Op. Cit., p 158

2.13 ESTADO DEL ARTE SOBRE DECOQUIZADO⁴⁸

Los hornos son simples intercambiadores de calor, con dimensiones y estructura diferente a los convencionales *Heat Exchanger*. Existen numerosos tipos de hornos, según su estructura, la orientación de los tubos (serpentes) y accesorios para el mejoramiento de la transferencia de calor. Los hornos de la Viscorreductora II, los H 2801 A/B, son de tipo *Horno de cabina con tubos horizontales y pared refractaria central vertical libre*, ver figura 5

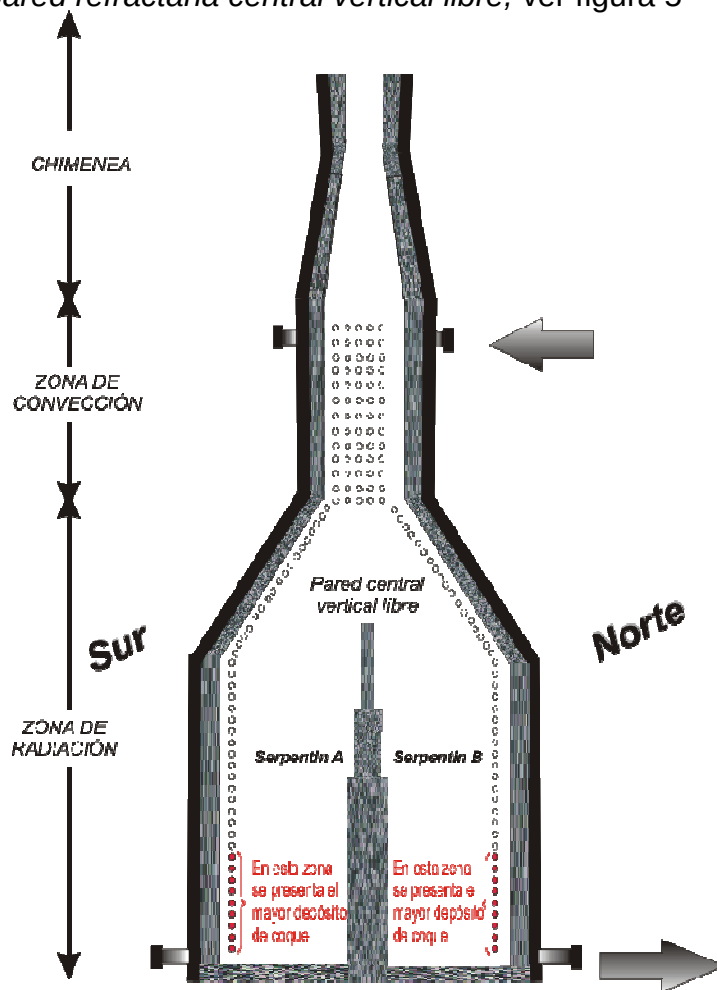


Figura 5. Corte transversal de los hornos H -2801 A/B, de la Viscorreductora II – GCB.

Fuente. A. SERNA y W. AFANADOR. Hornos de viscorreducción H – 2801 A/B Fase 0 Fundamentación.

⁴⁸ SERNA, A. y AFANADOR, W. Op. Cit., p. 55

El coque se deposita en los tubos debido a las altas temperaturas de operación y es mayor su depósito, si hay baja velocidad del hidrocarburo en los tubos.⁴⁹

El depósito interno reduce el diámetro y la absorción de calor por parte de la carga que pasa por los tubos, reduciendo la eficiencia térmica del horno. Debido a la formación de capas de coque que actúan como aislante e incrementan la temperatura de piel de los tubos, generando la rotura de los mismos, se han desarrollado varios métodos para eliminar los depósitos de coque.

En décadas pasadas, la limpieza con turbina y a chorro de agua eran los únicos métodos de decoquizado disponibles, los cuales requerían cabezales dobles tipo tapón en todos los tubos de los hornos para facilitar dicha operación. Hasta hoy el método más aceptado es el decoquizado mediante aire y vapor. Otras técnicas adicionales como limpieza a disparo de perdigones de acero y la limpieza con químicos (ácido inhibido) han sido usadas con diversos resultados.

A continuación se revisan algunos aspectos relacionados con los métodos de decoquizado más usados en la limpieza de tubos de hornos.⁵⁰

2.13.1 Decoquizado Térmico con vapor y aire (*steam – air decoking*)

A. Resquebrajamiento o descascare (*spalling*). Se inyecta solamente vapor de agua a presión a través de los serpentines del horno, mientras el horno está encendido arrastrando partículas de coque. El coque se desprende por la acción enfriante del vapor de agua en los tubos calientes produciendo su contracción y resquebrajamiento a altas temperaturas de 540 a 730°C (1000 a 1350°F), complementado con la acción de barrido erosiva de las partículas de coque a alta

⁴⁹ III SEMINARIO – TALLER DE UNIDADES VICORREDUCTORAS. Proceso de Decoquin, Hornos de Viscorredutora. ECOPETROL. Cartagena. Enero 1991.

⁵⁰ SERNA, J. y AFANADOR, W. Op. Cit., p. 402 – 406.

velocidad. Con una adecuada operación, entre el 90 y 95% del coque es removido en esta etapa.

En el horno H-2801 se han realizado operaciones de descascare con vapor de 1 MPa (150 psi) y 0.75 kg/s (6000 lbm/h) por cada serpentín y temperaturas de 649°C (1200°F) con poca remoción y largos tiempos de decoquizado. Con altos flujos de vapor de 4 MPa (600 psi) y 1.63 kg/s (13 000 lbm/h) por cada serpentín y temperaturas de 704°C (1300°F), se han logrado muy buenos resultados con menos tiempos y mejor limpieza.⁵¹

El tamaño de las partículas de carbón deben mantenerse lo más grande posible, lo cual se alcanza reduciendo el flujo de vapor. Los granos finos resultan de una trituración excesiva, lo que puede causar erosión en los cabezales y válvulas, debido al impacto de las pequeñas partículas a alta velocidad.

B. Quemado (*burning*). Posterior a la etapa de descascare, se inyecta una mezcla de aire y vapor a través de los serpentines, el residuo de coque se remueve por combustión directa. La etapa de quemado debe comenzar con un bajo fluido de aire para evitar quemar los tubos por aumentos bruscos de temperatura al producirse la combustión de carbón interna. El coque comienza a quemarse, solo cuando alcanza la temperatura de ignición, la cual depende de la estructura y de la composición del coque. Este punto de ignición está entre 10 y 38°C (50 y 100°F) por encima de la temperatura máxima de operación, por lo que la relación de vapor y aire se ajusta para quemar el carbón a la máxima velocidad posible, sin elevar la temperatura de los tubos excesivamente.

⁵¹ III SEMINARIO – TALLER DE UNIDADES VICORREDUCTORAS. Proceso de Decoquin, Hornos de Viscorredutora. ECOPETROL. Cartagena. Enero 1991.

Mientras se quema el coque debe realizarse control periódicamente, mediante el análisis de los gases o de manera empírica colocando en contacto una muestra de los gases de salida del horno con agua de cal, la presencia de CO_2 causa enturbiamiento del agua lo cual indica que el coque no se ha quemado totalmente. La finalización de esta etapa se determina con un análisis de gases tipo Orsat. Los valores aceptados para terminar el decoquizado son 17 a 18% de O_2 y 1% de CO_2 .

Cuando la presión y el flujo de vapor no son los adecuados, la remoción del coque no es eficiente y quedan capas de carbón adherido en la superficie interna, se hace necesario el uso posterior de herramientas mecánicas para retirar totalmente el coque, aumentando el tiempo del proceso, con un mayor costo.

Normalmente cada etapa se divide en dos pasos, así por ejemplo, mientras la mitad de los serpentines se resquebraja la otra mitad se enfría. Esto permite un mejor control del decoquizado y a su vez se disminuye el riesgo. Los principales inconvenientes del decoquizado con vapor y aire se relacionan con la fuerte erosión en los codos de los serpentines por finas partículas de coque y la alteración del perfil térmico del tubo con posibilidad de puntos calientes.

2.13.2 Decoquizado con limpieza química

Son procedimientos de limpieza realizados con sustancias químicas como HCl y ácido acético a bajas concentraciones (5 a 10%) y temperaturas de 50°C (186°F), para remover capas de coque después de la etapa de quemado, pero su manejo es riesgoso porque puede causar corrosión en la superficie interna de los tubos. Por lo general, va seguido de limpieza con agua para arrastrar los depósitos fuera del horno y un tratamiento posterior de neutralización con una solución alcalina.

2.13.3 Decoquizado mecánico con herramientas

Este procedimiento es realizado mediante herramientas neumáticas como chapolas, cinceles, perdigones de acero, etc. y su uso no es muy recomendado especialmente por el deterioro de la superficie interna de los tubos y la contaminación producida por los finos del carbón.

Algunas de las desventajas de los métodos tradicionales son las siguientes:

- ❑ No eliminan el coque totalmente.
- ❑ Altos tiempos de trabajo (hora hombre) con mayores costos de operación.
- ❑ Daño y erosión de los tubos y accesorios en la superficie interna.
- ❑ Contaminación por finos de carbón y niveles de ruido.
- ❑ Riesgos de accidente por chispas, conexiones de mangueras y líneas provisionales.
- ❑ Daños al tubo por sustancias químicas o alta temperatura.

2.13.4 Decoquizado con marranos (*pigs*)

Este método ha sido desarrollado y patentado por la compañía DDT (*Decoking Descaling Technology*), se realiza la limpieza de los tubos coquizados con elementos de goma flexibles y resistentes, llamados marranos (*pigs*), los cuales son aplicados de acuerdo con las capas de coque. Las diversas formas de los pigs permiten su operación en diferentes geometrías con curvas y cambios de sección, incluyendo hornos de diseño más antiguo con cabezales tipo tapón (*plug header*), como el horno de viscorreducción H-2801. En la Figura 6 se muestra un marrano estándar usado para la limpieza de los tubos. En el caso de los cabezales tipo tapón se utiliza un dispositivo patentado llamado *Pluggs*® mostrado en la Figura 7, los cuales permanecen instalados durante el decoquizado con marranos.

Para realizar la limpieza, se atornillan unos espárragos de metal dentro del cuerpo del marrano, los cuales están disponibles en varios tamaños, formas y durezas. La dureza, la cantidad de acumulación y la localización de los depósitos determinan la selección de los espárragos. En la Figura 8 se muestran diversos tipos de espárragos usados.



Figura 6. Marrano para limpieza en tubos de Hornos



Figura 7. Accesorios instalados para limpieza de tubos con cabezales tipo tapón



Figura 8. Tipos de espárragos adaptables a los marranos para diferentes grados de limpieza

Fuente. A. SERNA y W. AFANADOR. Hornos de viscorreducción H – 2801 A/B Fase 0 Fundamentación

El procedimiento de limpieza comienza con marranos de menor tamaño y usando pernos de tungsteno para romper la capa externa. En los pasos siguientes, el tamaño del marrano va aumentando y los pernos de tungsteno son reemplazados por otros más blandos para evitar daños en la pared del tubo. El pig es propulsado hidráulicamente a temperatura ambiente y los depósitos que van siendo removidos son filtrados a la salida en un tanque colector para su posterior análisis. Si las capas de coque son mayores a 3 mm se pueden utilizar los pernos de carburo de tungsteno para evitar problemas de rayado.

El recorrido del pig y la limpieza de los tubos se registran mediante las presiones del fluido. Esto permite trazar un perfil de presiones para determinar la localización exacta y el grado de coque en los tubos. Además, se puede retirar el coque sin la alteración de su composición, identificando sus características y las causas de la formación de coque, las zonas más sucias y optimizando variables de operación. Esta información reduce los costos de mantenimiento y mejora la confiabilidad.

Después de terminar el decoquizado es importante verificar que todos los insertos sean retirados de la tubería del horno para evitar problemas de taponamiento.

Algunas de las desventajas de este sistema de limpieza son:

- ❑ Baja disponibilidad del equipo y de operadores.
- ❑ Mayor consumo de agua.
- ❑ Peligro de atascamiento cuando hay depósitos de coque muy duros.
- ❑ Posibilidad de rayado de los tubos cuando la limpieza es mal controlada.

2.13.5 Cuadro comparativo de los métodos de decoquizado⁵²

En la tabla 6 se muestra una comparación de la eficacia, el costo y los tiempos necesarios para la limpieza del coque, según los diferentes métodos expuestos anteriormente.

Tabla 6. Comparación de los métodos de decoquizado

	Decoquizado térmico	Limpieza química	Mecánico con herramientas	Decoquizado con marranos
Erosión del tubo	Si Coque duro durante la fase de descostre	Si Corrosión potencial	Si Erosión causada por coque duro y el disparo	No Selección del espárrago, elimina riesgos
Sobre – calentamiento y/o daño del calentador	Si Alto riesgo	Si Alto riesgo de fuego	No	No
Impacto del efluente en el medio ambiente	Si Grandes cantidades de sólidos agua caliente y vapor	Si Grandes cantidades que hay que neutralizar	Si Grandes cantidades de sólidos	No Todos los sólidos contenidos para la disposición
Eficacia	75 % No se puede limpiar secciones convectivas	50 % Depende del depósito	50 % No se puede quitar coque duro	100 % Garantizada
Costos	Medio	Depende del reactivo	Mayor	Menor
Tiempo de cierre	Mayor	Menor	Medio	Menor

Fuente. A. SERNA y W. AFANADOR. Hornos de viscorreducción H – 2801 A/B Fase 0 Fundamentación

⁵² SERNA, A. y AFANADOR, W. Op. Cit., p. 402 – 406.

3 METODOLOGÍA

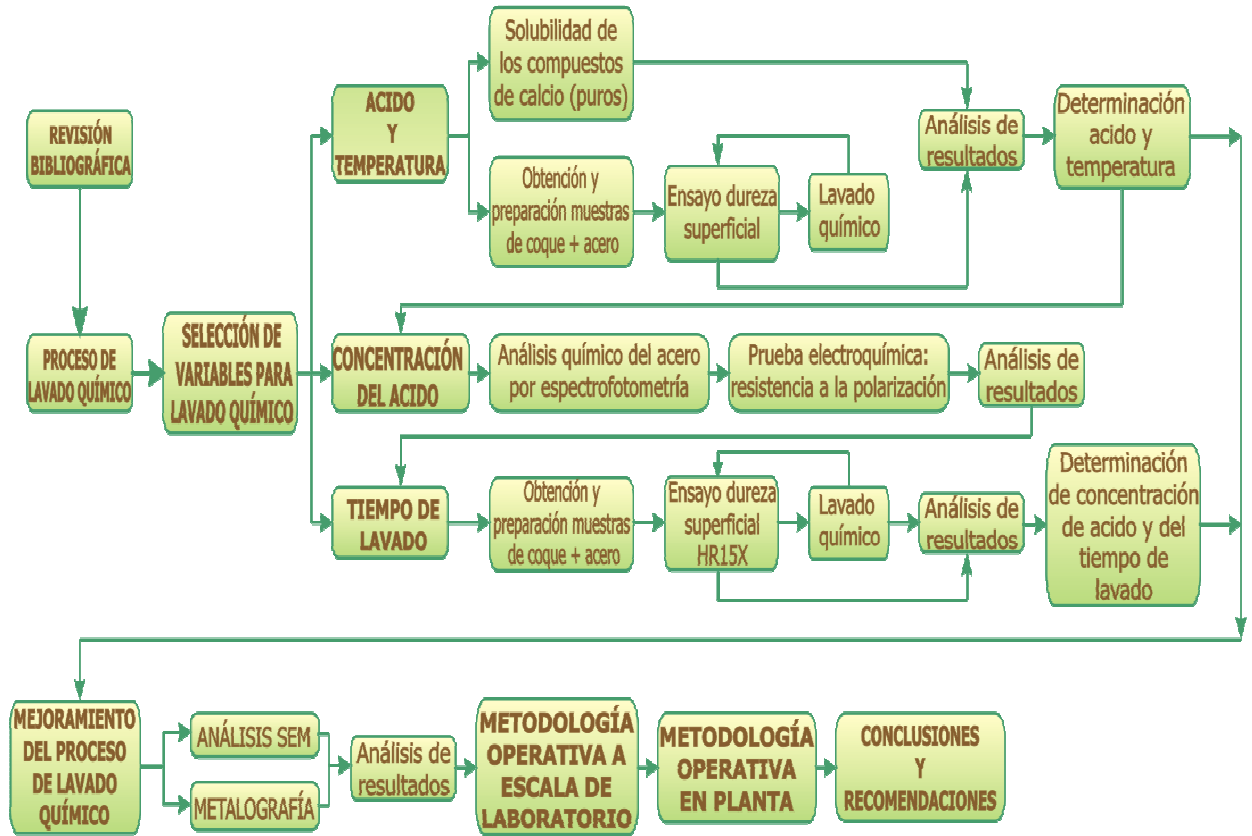


Figura 9. Diagrama de flujo de la metodología utilizada

3.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Para el desarrollo de esta investigación se realizó una revisión del estado del arte en libros especializados, bases de datos, y manuales operacionales del proceso de decoquizado de la Viscorredutora II (horno H-2801 A/B) de la GCB, consultados en el CIT-ICP y la Biblioteca-UIS, así como las normas y fichas técnicas que fueron necesarias para la realización de los ensayos.

3.2 PROCESO DE LAVADO QUÍMICO

Se determinaron las variables más importantes en el proceso en el proceso de limpieza de decoquizado de la Viscorredutora II de la GCB, teniendo en cuenta los registros tomados en las corridas anteriores.

3.2.1 Selección de variables para lavado químico.

Para determinar las mejores condiciones del lavado químico se seleccionaron las variables relevantes en el proceso de lavado químico: ácido, concentración y temperatura, elaborando un diseño de experimentos para observar los efectos en los resultados de los ensayos.

3.2.1.1 Determinación del ácido y la temperatura.

Para determinar el ácido y la temperatura se llevó a cabo en dos etapas:

3.2.1.1.1 Solubilidad del carbonato de calcio puro.

Con los resultados analizados por DRX del coque obtenido de las decoquizadas efectuadas en la Viscorredutora II de la GCB, se determinaron los compuestos de calcio presentes en el coque (Tabla 7), también se realizaron pruebas de solubilidad en estado puro al constituyente presente en mayor proporción, el carbonato de calcio, en un diseño de experimentos en donde las variables independientes fueron el ácido, la concentración, la temperatura, y la variable dependiente fue la solubilidad del carbonato de calcio en cada uno de los ácidos.

(Tabla 8). Los resultados fueron analizados posteriormente con la ayuda de un software estadístico STATGRAPHICS 5.

Tabla 7. Compuestos de Calcio en el coque, obtenidos por DRX

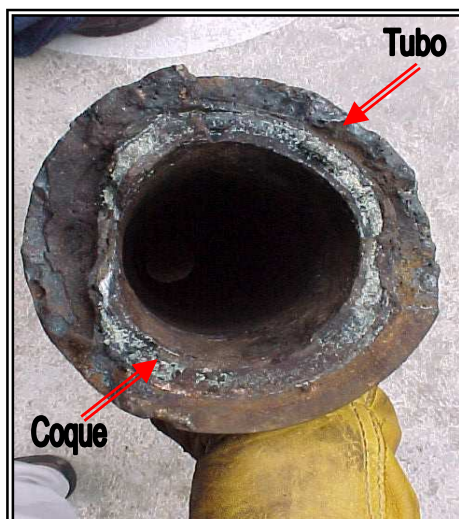
CAPA	COMPUESTOS	(%)
Interna	CaCO ₃	51
	CaS	24
Intermedia	CaCO ₃	9
	CaS	89
Externa	CaCO ₃	96
	CaS	2

Tabla 8. Diseño de experimentos de solubilidad del carbonato de calcio puro.

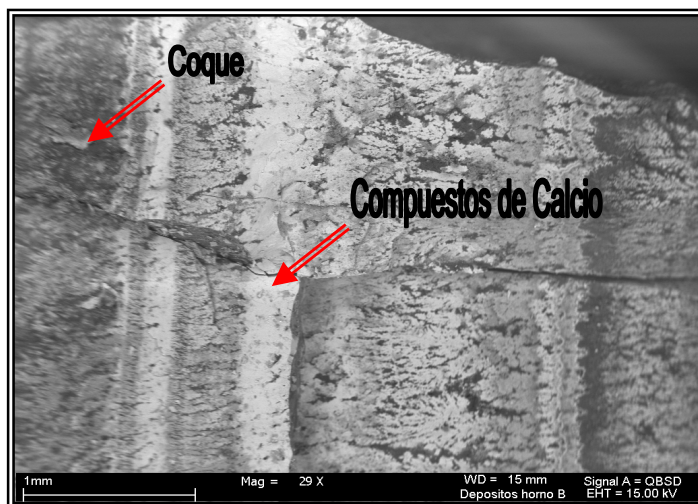
VARIABLES INDEPENDIENTES	MENOR	CENTRO	MAYOR
TEMPERATURA °C	30	50	70
CONCENTRACIÓN [%v/v o %p/v]	5	7,5	10
ÁCIDO	HCl	ACÉTICO	CÍTRICO
VARIABLE DEPENDIENTE			
SOLUBILIDAD DEL CARBONATO DE CALCIO			
Diseño factorial: 2 ⁿ			
2 ³ = 8 E + 2 R + 2 E.E = 12 E / Carbonato de calcio.			
E = Ensayo, R = Repetición, E.E: Error Experimental			

3.2.1.1.2 Obtención y preparación de muestras de coque + acero.

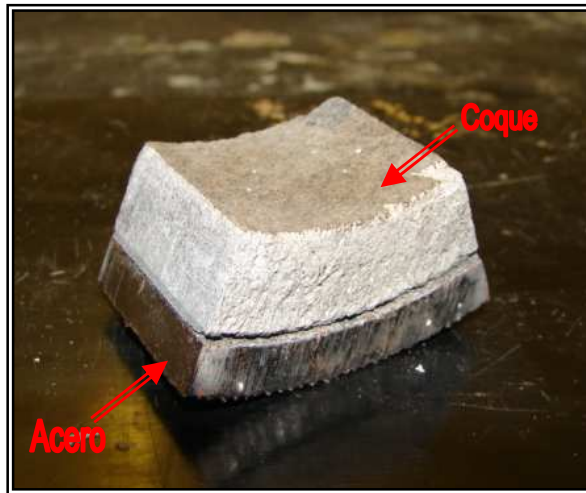
A partir de una sección de tubería de la zona de radiación del horno H-2801 de la Visorredutora II de la GCB, de acero ferrítico ASTM A335 – Grado P91 con dimensiones de 39.37" (100 cm.) de largo X 4½" (11.43 cm.) de diámetro y depósitos internos de coque (Fotografía 1 y 2), se cortaron discos de 1" y a su vez se dividió cada disco en 8 piezas iguales de 26.72x42.26x22.33 mm. de acero/coque (Fotografía 3).



Fotografía 1. Tubo del horno H-2801 de la Unidad Visorreductora II de la GCB con depósitos internos de coque.

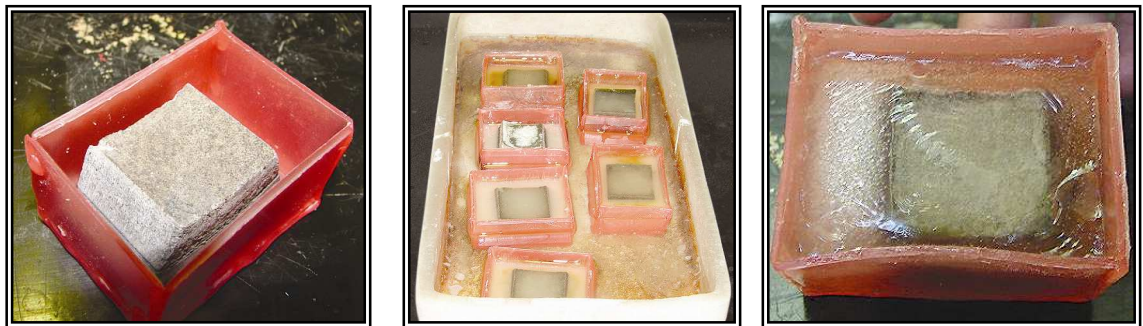


Fotografía 2. Vista transversal de un trozo de depósito de coque.



Fotografía 3. Secciones de disco, acero/coque

Luego se elaboraron los montajes en acrílico de autofraguado (Fotografía 4) y posteriormente se pulió la superficie del coque con papel de carburo de silicio No. 120 hasta el No. 600 (Fotografía 5 y 6), realizando tomas de dureza superficial inicial, la probeta final tuvo las siguientes dimensiones: 39.23x50.82x17.58 mm (Fotografía 7).



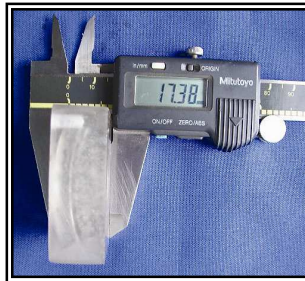
Fotografía 4. Montaje en acrílico de autofraguado



Fotografía 5. Probetas después del fraguado



Fotografía 6. Probeta en acrílico pulida



Fotografía 7. Dimensiones de la probeta

3.2.1.1.2.1 Dureza Rockwell superficial escala 15X (HR15X).

El registro de dureza superficial se realizó en el Durómetro GNEHM 160 RODI Escala Rockwell, ubicado en el laboratorio de Resistencia de Materiales ICP (Fotografía 8). (Anexo A)

Para las tomas de dureza se hizo necesario utilizar un indentador que en el momento de realizar la penetración, esta correspondiera a la mayor área posible ya que el coque es poroso y las tomas puntuales pueden generar datos erróneos.



Fotografía 8. Durómetro GNEHM 160RODI, Escala Rockwell. Laboratorio de Resistencia de Materiales ICP

Teniendo en cuenta la norma ASTM E 18-05⁵³ y después de ensayar con diferentes tipos de penetradores, se determinó que el penetrador más adecuado era un indentador de bola de acero de $\frac{1}{4}$ " en la escala X con carga de 15 Kg., el cual requirió ser fabricado (Fotografía 9), pues no se disponía en el laboratorio del ICP y de la UIS, ni en las empresas del sector metalmecánico y metalúrgico del área de Bucaramanga. De igual forma se realizó el respectivo procedimiento de calibración del durómetro con patrones de dureza Brinell y Rockwell superficial 15T para determinar la confiabilidad de los resultados (Anexo B). Luego se tomaron los registros de dureza superficial inicial a la superficie de coque en la escala Rockwell 15X, de acuerdo a la norma ASTM E 18-05⁵⁴, así mismo se trabajó con la normatividad del laboratorio de Resistencia de Materiales del ICP. (Anexo C)

⁵³ ASTM E 18 – 05 Op. Cit., p.3

⁵⁴ Ibid., p. 4



Fotografía 9. Indentador bola de acero de $\frac{1}{4}$ “
Escala Rockwell 15X (HR15X)

3.2.1.1.2.2 Lavado químico.

Se realizó el montaje para el lavado químico (*Fotografía 10*), en un sistema con agitación que simule flujo turbulento (Anexo D), a diferentes condiciones de ácido, concentración y temperatura, se trabajó en la cabina extractora del Laboratorio de Materiales del ICP aplicando la normatividad de las fichas de seguridad de cada ácido así como los requerimientos de seguridad industrial.



Fotografía 10. Montaje para el lavado químico (plancha de calentamiento con 5 puntos de agitación – ICP.

Las condiciones del lavado químico se programaron en un segundo diseño de experimentos (Tabla 9).

Tabla 9. Diseño de experimentos de Lavado químico

VARIABLES INDEPENDIENTES	MENOR	CENTRO	MAYOR
TEMPERATURA °C	30	50	70
CONCENTRACIÓN [%]	5	7,5	10
ÁCIDO	ACÉTICO	HCl	CÍTRICO
AGITACIÓN	700 r.p.m.		
TIEMPO DE LAVADO	8 HORAS		
VARIABLE DEPENDIENTE % REDUCCIÓN DE DUREZA			
Diseño factorial: 2 ⁿ 2 ³ = 8 E + 1 E + 1 R = 10 Ensayos / Probeta coque + acero. E = Ensayo, R = Repetición, E.E: Error Experimental			

Después de que cada probeta fue removida del lavado químico se lavó con agua para retirar los residuos de ácido y se pulió nuevamente para tomar la dureza superficial final.

3.2.1.2 Selección de ácido y temperatura para lavado químico.

Con los datos de porcentaje de reducción de dureza se hizo el análisis estadístico utilizando el programa STATGRAPHICS 5.1 para determinar el mejor ácido y temperatura que disminuya la dureza del coque.

3.2.2 Determinación de concentración ácido.

3.2.2.1 Análisis químico del acero por espectrofotometría.

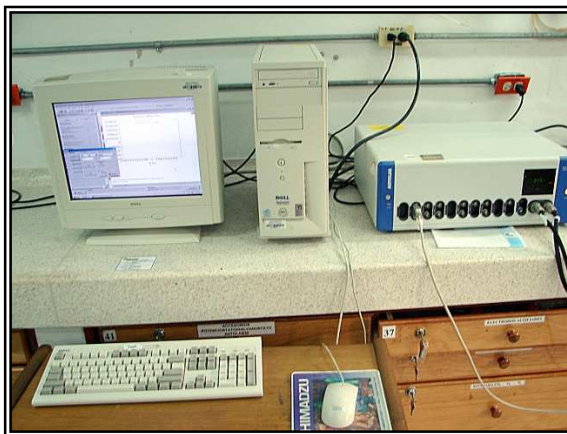
Se realizó el análisis del Acero Ferrítico ASTM A335 – Grado P91, para corroborar su composición química, en el espectrómetro de emisión óptica, Spectrovac 1000 DVR en el Laboratorio de Materiales del ICP. (Fotografía 11)



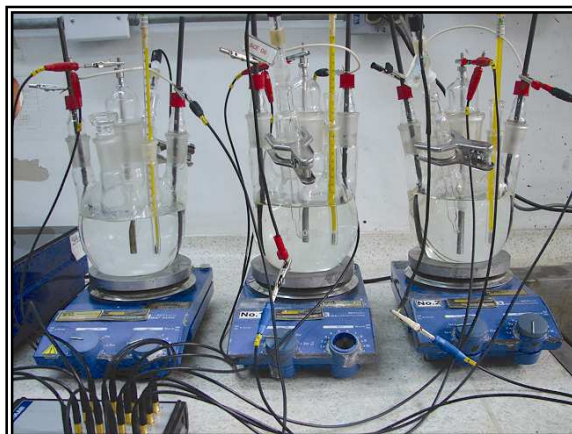
Fotografía 11. Espectrómetro de emisión óptica, Spectrovac 1000 DVR.
Laboratorio de Resistencia de Materiales ICP

3.2.2.2 Prueba electroquímica: resistencia a la polarización

Seleccionado el ácido y la temperatura adecuados para el lavado químico, se realizaron pruebas electroquímicas en el equipo Autolab (Potenciostato/Galvanostato) (Fotografía 12 y 13) del laboratorio de corrosión del ICP, con la técnica denominada “Evaluación electroquímica de velocidad de corrosión general por resistencia a la polarización lineal y curvas Tafel”

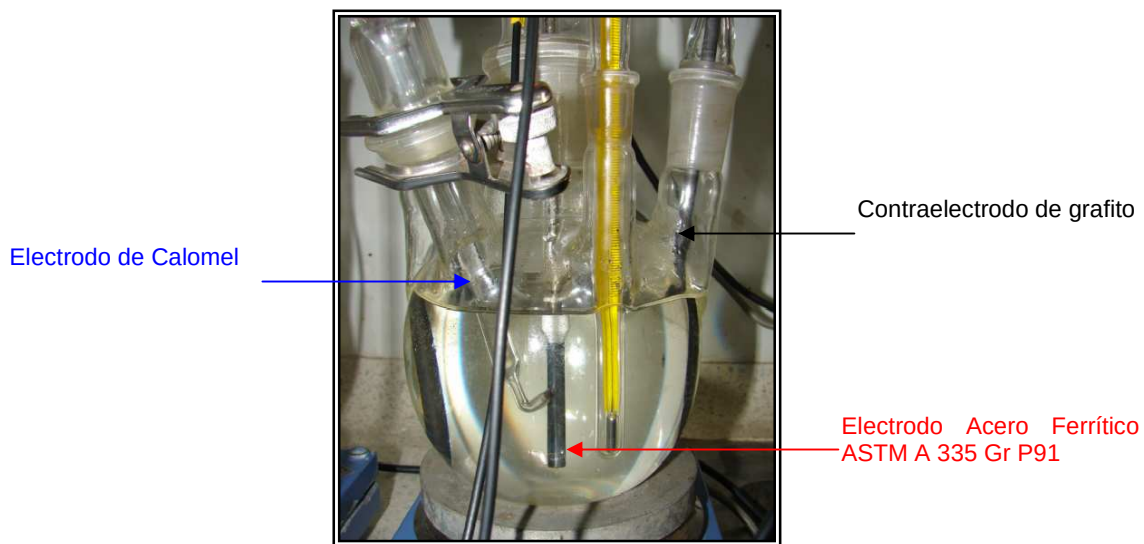


Fotografía 12. Equipo Autolab (Potenciostato/Galvanostato).



Fotografía 13. Montaje para la prueba electroquímica – ICP

Posteriormente se realizó un montaje en la celda balón a 30°C +/- 2, por un tiempo de 7 horas (Fotografía 14) a electrodos de acero ferrítico ASTM A335 – Grado P91 (Fotografía 15), para determinar el efecto corrosivo de las diferentes concentraciones de ácido en el lavado químico (5%, 10%, 15% y 20% p/v).



Fotografía 14. Montaje para la prueba electroquímica en la celda balón – ICP

Para la adquisición de datos, los cables del equipo se conectaron de la siguiente manera:

Rojo: Electrodo de trabajo (Acero Ferrítico ASTM A - 335 Grado P91)

Negro: Contraelectrodos de grafito

Azul: Electrodo de Calomel.



Fotografía 15. Dimensiones del electrodo de acero ferrítico ASTM A – 335 Gr P91.

Teniendo en cuenta la baja velocidad de corrosión del acero y esperando que se disolviera una mayor cantidad de compuestos de calcio en el coque, reduciendo su dureza, se determinó el rango de concentraciones del ácido y el tiempo eficaz de lavado químico.

3.2.3 Tiempo de lavado

Con la selección de las variables ya establecidas se procedió a realizar diferentes lavados químicos, variando el tiempo de lavado de 4, 6 y 8 horas, trabajando dentro del rango de concentraciones del 10% al 20% p/v, a 35°C y realizando

primero la etapa de preparación de muestras de coque + acero y tomas de dureza HR15X inicial y final.

Con los datos obtenidos se realizó el análisis, determinando las mejores condiciones de lavado químico: concentración y tiempo de lavado.

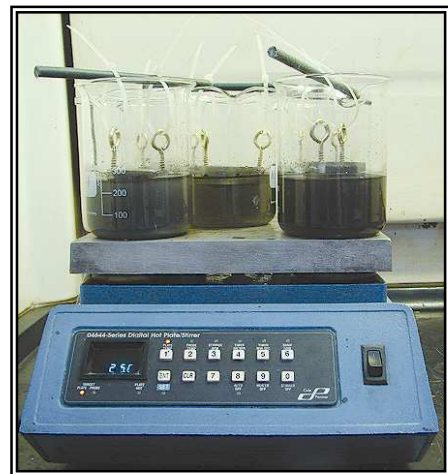
3.3 MEJORAMIENTO DEL PROCESO DE LAVADO QUÍMICO

Con las condiciones ya establecidas se procedió a realizar el proceso de lavado químico, de la siguiente forma:

- ✓ Montaje de probetas de coque + acero en acrílico de autofraguado.
- ✓ Pulido de probetas en papel carburo de silicio No. 120 a No. 600.
- ✓ Tomas de dureza inicial HR15X.
- ✓ Preparación de la solución de lavado químico, Ácido cítrico 20% p/v.
- ✓ Lavado químico por 8 horas a 35°C y 700 r.p.m. (Fotografía 16)



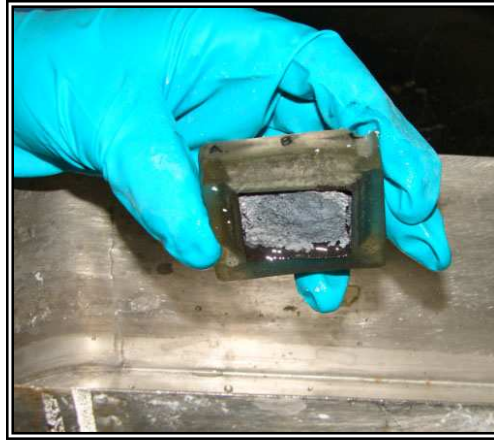
a) Lavado químico al inicio de las 8 horas



b) Lavado químico al finalizar las 8 horas

Fotografía 16. Montaje para el lavado químico a 8 horas

- ✓ Lavado con agua para retirar residuos de ácido. (Fotografía 17)



Fotografía 17. Lavado con agua para retirar residuos de ácido

- ✓ Comparación de las probetas antes y después de lavado químico. (Fotografía 18. a y b)



a) Antes de lavado químico



b) Después de lavado químico

Fotografía 18. Probetas de coque + acero y después de lavado químico

- ✓ Tomas de dureza final HR15X.
- ✓ Análisis SEM de la capa de coque antes y después de lavado químico
- ✓ Análisis metalográfico.
- ✓ Toma de registros.

De las ocho probetas sometidas a lavado químico, seis fueron pulidas nuevamente para tomar dureza superficial final y determinar el % de reducción de dureza, tres de ellas se cortaron, se les tomaron durezas en la sección transversal del coque, también se analizó la interfaz acero/coque. Dos probetas fueron cortadas por la mitad, para observar la difusión del reactivo a través de la capa de coque, así mismo se les realizaron lecturas de SEM para determinar que productos se presentaron después de reaccionar con el ácido. Por último se realizó la preparación metalográfica de una probeta, determinando visualmente con la ayuda del microscopio, el efecto corrosivo sobre el acero después del lavado químico.

3.4 METODOLOGÍA OPERATIVA A ESCALA DE LABORATORIO

Después de establecer las condiciones operativas para el lavado químico del coque se diseñó el siguiente procedimiento a escala de laboratorio:

- ✓ Montaje de probetas de coque + acero en acrílico de autofraguado.
- ✓ Pulido de probetas en papel carburo de silicio No. 120 a No. 600.
- ✓ Tomas de dureza inicial HR15X y altura del depósito de coque.
- ✓ Preparación de la solución de lavado químico, Ácido cítrico 20% p/v.
- ✓ Lavado químico por 8 horas a 35°C y 700 r.p.m.
- ✓ Cambio de solución de lavado químico:
 - Probeta 1:** 2 – 4 – 6 h.
 - Probeta 2:** 4 – 6 h.
 - Probeta 3:** 4 h
- ✓ Lavado con agua para retirar residuos de ácido.
- ✓ Tomas de dureza final HR15X y altura del depósito de coque.
- ✓ Toma de registros.
- ✓ Comparación de las probetas.

3.5 METODOLOGÍA DE OPERACIÓN EN PLANTA

Se elaboró una posible metodología de operación para el proceso de decoquizado y lavado químico de los tubos 35 al 49 de la Viscorreductora II de la GCB de ECOPETROL S.A, teniendo en cuenta los resultados obtenidos, en la metodología operativa a escala de laboratorio

3.6 ANALISIS DE RESULTADOS

Los datos obtenidos para cada una de las etapas fueron analizados progresivamente y al final del desarrollo de la metodología, con el fin de determinar la influencia de cada variable en el proceso de lavado químico del coque, formado en su mayoría por carbonato de calcio y adherido a las paredes del tubo.

3.7 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

De acuerdo a los resultados y sus análisis, se elaboró un informe con conclusiones y recomendaciones que serán la base para el mejoramiento del proceso de lavado químico del coque formado por ruptura térmica de fondos Demex, y del cuidado integral de los tubos del horno H-2801 de la GCB. de ECOPETROL S.A.

4 ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se exponen y analizan los resultados obtenidos en cada una de las etapas del desarrollo experimental, iniciando con la selección de variables para el lavado químico del coque y el análisis de la influencia de cada una en el proceso, hasta llegar a la fase de mejoramiento, observaciones y conclusiones.

4.1 DETERMINACIÓN DEL ÁCIDO Y LA TEMPERATURA

4.1.1 Solubilidad del carbonato de calcio puro.

Los resultados del diseño de experimentos de la solubilidad del carbonato de calcio se presentan en la *tabla 10*.

Los resultados obtenidos de mayor solubilidad en gramos/litro del carbonato de calcio se dan para el ácido clorhídrico en concentración del 5% y 10% v/v a 30°C y 70°C , ácido cítrico en concentración del 10% p/v a 30°C y ácido acético en concentración del 7.5% v/v a 50°C, es normal observar una mayor solubilidad en el ácido clorhídrico debido a que este es un ácido fuerte y disolvió en mayor cantidad el carbonato de calcio.

Soportando el estudio con la ayuda del programa de análisis estadístico Statgraphics 5.1 se obtuvieron los siguientes resultados; las gráficas 1 y 2 muestran bajo que condiciones las variables seleccionadas fueron influyentes en el proceso de solubilidad.

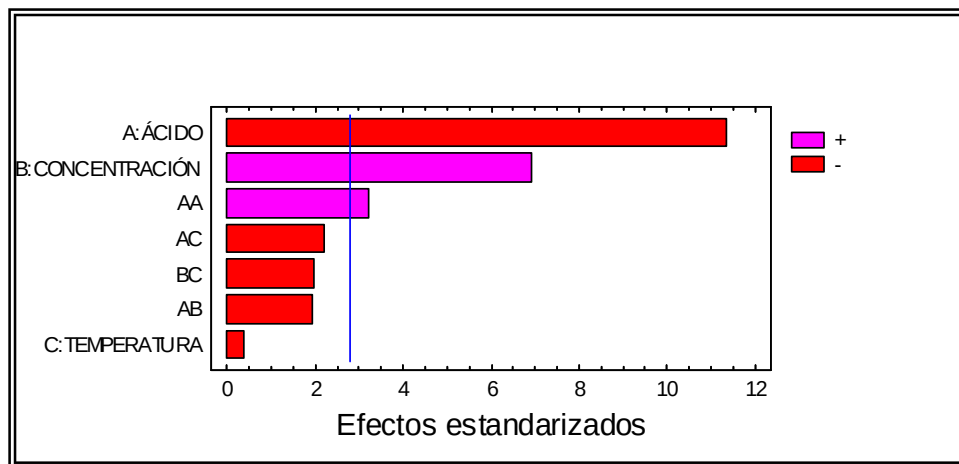
Tabla 10. Diseño de experimentos y resultados de solubilidad del carbonato de calcio

CONDICIONES PARA EL ENSAYO DE SOLUBILIDAD				Gramos iniciales de muestra: 25 gramos Volumen inicial de solución: 25 ml Agitación: 700rpm		
ENSAYOS	ÁCIDO	C [%]	T (°C)	pH i	pH f	Solubilidad (g/L)
1	HCl	5%	30	0.56	4.75	35.984
T	HCl	5%	70	0.20	4.70	39.976
C	HCl	10%	30	0.4	5.1	59.948
TC	HCl	10%	70	0.3	5.8	63.636
A	CÍTRICO	5%	30	1.72	4.4	11.192
TA	CÍTRICO	5%	70	1.35	3.06	15.556
AC	CÍTRICO	10%	30	1.35	3.34	35.08
TCA	CÍTRICO	10%	70	1.19	2.71	18.748
0	ACÉTICO	7,5%	50	2.03	4.87	23.564
0	ACÉTICO	7,5%	50	1.97	4.87	25.888

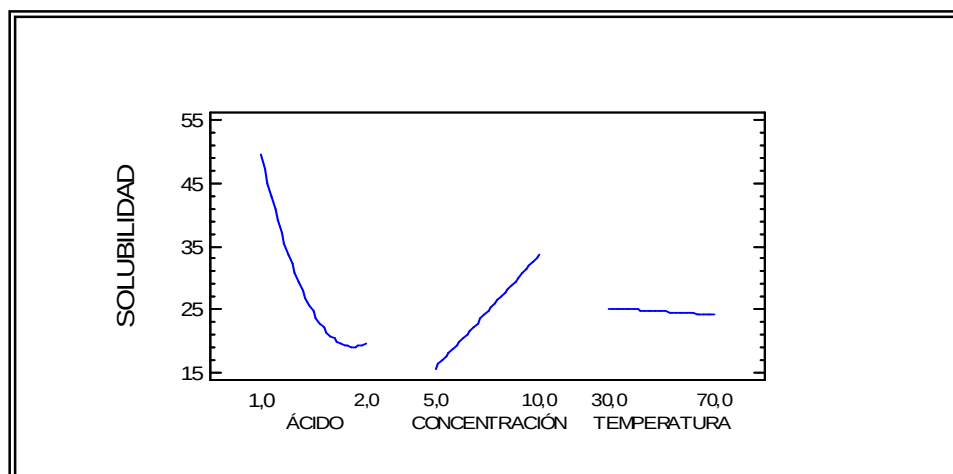
La gráfica 1 (Gráfico de Pareto) presenta las variables más relevantes en la solubilidad del carbonato de calcio. Se observa que tanto el ácido como su concentración, fueron las variables de mayor importancia en la solubilidad del carbonato de calcio, pero de forma independiente, según este análisis la interacción simultánea de ambas no es suficiente para intervenir en los resultados más importantes, mientras que la temperatura no presenta influencia en la solubilidad del carbonato de calcio.

En la gráfica 2 se observa los efectos del ácido, la concentración y la temperatura en los tres niveles analizados, el ácido que solubiliza en mayor cantidad el carbonato de calcio fue el ácido clorhídrico, la concentración más efectiva fue de 10% v/v y la temperatura, aunque se aumentó mostró un descenso en el comportamiento de la solubilidad, significa que la temperatura no fue una variable influyente en la solubilidad del carbonato de calcio, corroborando el análisis del

gráfico de Pareto para la solubilidad y el análisis de resultados de la tabla 10, con un error experimental de 3.96 g/l.



Gráfica 1. Gráfico de Pareto estandarizado para la solubilidad.



Gráfica 2. Gráfico de Efectos principales para la solubilidad.
(ácido 1 = HCl, ácido 1.5 = Acético, ácido 2 = Cítrico)

4.1.2 Dureza Rockwell superficial.

Se realizó el montaje de las probetas de acero/coque en acrílico de autofraguado, después se pulió la superficie del coque hasta lograr una superficie limpia y homogénea, de esta forma se pudo realizar la toma de dureza superficial inicial. Fue necesario el uso de un indentador, que al momento de penetrar la superficie del coque abarcara la mayor área posible, ésta presenta porosidad y amorfismo,

se trabajó inicialmente con la escala Rockwell Superficial 15T (Indentador de 1/8" y 15 Kg. de carga, HR15T) en el Durómetro RODI ICP, obteniendo los resultados de dureza superficial para el diseño de experimentos realizado y así se midió el porcentaje de reducción de dureza del coque después de lavado químico (Tabla 11). Antes de las tomas de dureza, el equipo fue calibrado con los patrones de dureza respectivos en Rockwell C (HRC), Rockwell B (HRB) y Rockwell superficial 15T (HR15T).

Como se trabajó con ácidos fuertes fue necesario consultar sus fichas de seguridad, teniendo en cuenta las indicaciones de seguridad industrial.

El ácido clorhídrico y el ácido acético son calificados como extremadamente peligrosos y corrosivos, por tal razón se hizo una variación en el diseño de experimentos, tomando el ácido acético y cítrico como variables de referencia y el HCl como variable de comparación, reduciendo de esta forma el número de ensayos.

Tabla 11. Diseño de experimentos de lavado químico y datos iniciales de dureza superficial

Ensayos 70 °C	Probeta coque/acero	Dureza Rockwell Superficial 15T inicial
		Promedio 5 registros
T	1	77.1 ± 0.02
TC	2	82.0 ± 0.02
TA	3	65.3 ± 0.14
TCA	4	73.5 ± 0.06
Ensayos 30 °C	Probeta coque/acero	Dureza Rockwell Superficial 15T inicial
		Promedio 5 registros
1	5	64.2 ± 0.08
C	6	84.9 ± 0.02
A	7	54.6 ± 0.06
AC	8	62.3 ± 0.13
0	9	33.3 ± 0.04

Los datos de dureza superficial inicial mostraron que el depósito de coque fue relativamente duro, los valores se encontraron dentro del rango de 60 y 80 HR15T o lo que es equivalente a la dureza de un acero blando de 110 a 125 HB; aunque

fue necesario realizar varias tomas por toda la superficie ya que en algunos puntos no fue posible tomar el registro, debido a la porosidad del coque.

4.1.2.1 Lavado químico.

Se realizó el montaje de lavado químico bajo las siguientes condiciones operativas:

- ✓ Lavado químico por 8 horas
- ✓ Agitación a 700 r.p.m., que simula flujo turbulento de 122632.51 reynolds.
- ✓ Las condiciones de ácido, concentración y temperatura se establecieron en el diseño de experimentos respectivo (*Tabla 10*), con el fin de analizar los resultados nuevamente en el Statgraphics 5.1.
- ✓ Después del proceso de lavado químico, las probetas fueron retiradas, lavadas con agua para eliminar los residuos de ácido y pulidas nuevamente hasta obtener una superficie plana, luego se realizó la toma de dureza superficial final (*Tabla 12*) y se les halló el porcentaje de reducción de dureza (ecuación 4):

$$\%red. dureza = \frac{Dureza\ inicial - Dureza\ final}{Dureza\ inicial} \times 100 \quad (4)$$

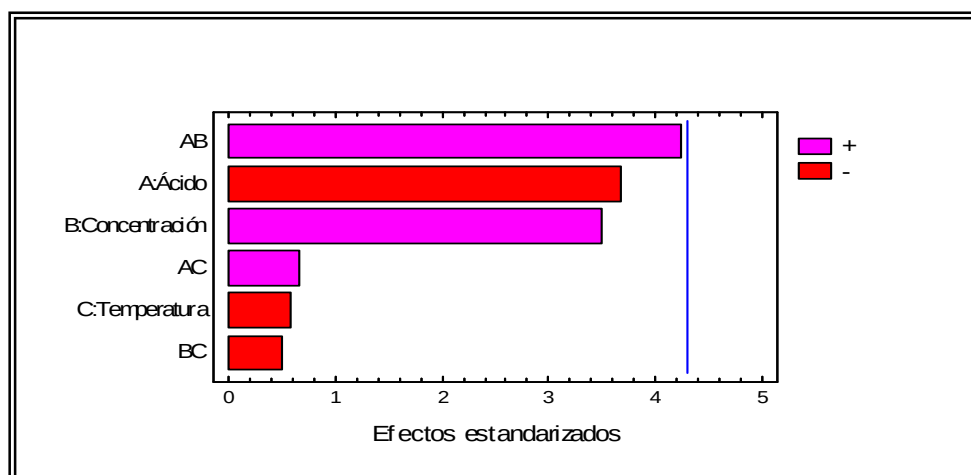
En el momento de realizar la toma de dureza superficial final, los valores mostraron un comportamiento inestable, ya que éstos no se encontraban dentro del rango de confiabilidad (entre 20 y 90 HR15T), además en algunas probetas el indentador penetró la superficie, agrietándola, arrojando un porcentaje de reducción errónea.

Tabla 12. Diseño de experimentos de lavado químico y datos finales de dureza superficial

Ensayos 70 °C	Ácido	Concentración	Dureza Rockwell Superficial 15T inicial	% Reducción de dureza
			Promedio de 5 registros	
T	Acético	5 % v/v	1.0	98.7
TC	Acético	10% v/v	12.8	84.4
TA	Cítrico	5% p/v	50.5	22.6
TCA	Cítrico	10% p/v	1.0	98.6
Ensayos 30 °C	Ácido	Concentración	Dureza Rockwell Superficial 15T inicial	% Reducción de dureza
			Promedio de 5 registros	
1	Acético	5 % v/v	Error	100.0
C	Acético	10% v/v	1.0	98.8
A	Cítrico	5% p/v	47.5	13.0
AC	Cítrico	10% p/v	2.2	96.5
0	HCl	7.5 %v/v	Error	100.0

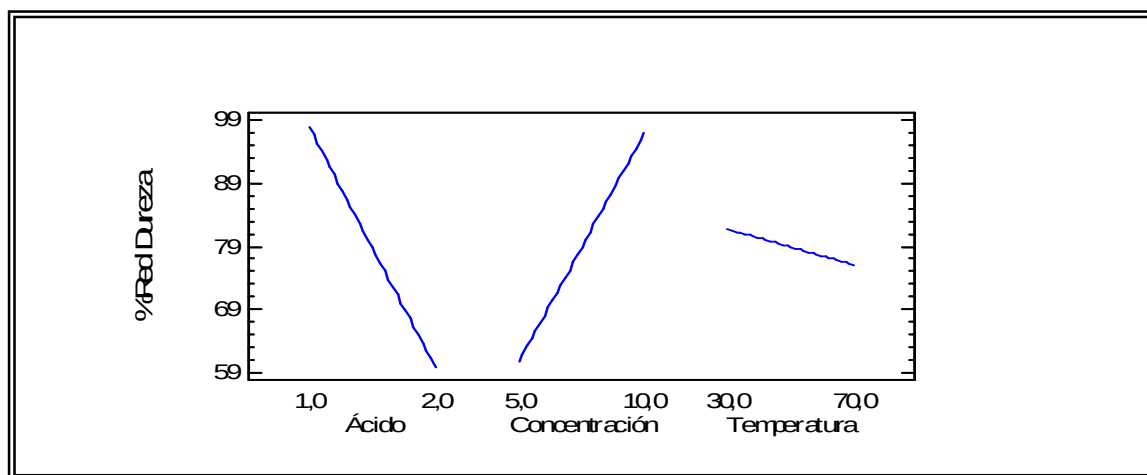
Sin embargo, dichos resultados fueron analizados estadísticamente para determinar si el ácido, la concentración y la temperatura fueron influyentes en la reducción de dureza del coque, se mostró un comportamiento similar al análisis de solubilidad del carbonato de calcio. Las gráficas 3 y 4 muestran el comportamiento de las variables y su influencia en el porcentaje de reducción de dureza.

En la gráfica 3 (gráfica de Pareto), se observa que ninguna de las variables fue la determinante en la reducción de dureza, y todas las variables en conjunto o por separado lograron un resultado aceptable. Tal análisis puede ser erróneo debido a que los porcentajes de reducción de dureza fueron muy altos llegando al 100%, reflejando incertidumbre en los resultados con un error experimental de 14.95 % reducción de dureza.



Gráfica 3. Gráfico de Pareto para porcentaje de reducción de dureza.

En la gráfica 4 se observan los efectos de cada variable independientemente en el porcentaje de reducción de dureza, aquí se corrobora que los ácidos fuertes y la concentración más alta presentaron una mayor disolución del carbonato de calcio presente en el coque, y ayudaron a aumentar la reducción de dureza superficial. De igual forma se corroboró que la temperatura de trabajo donde se solubiliza mejor el carbonato de calcio y se aumentó la reducción de dureza es 30°C, significando un ahorro en el costo de operación de decoquizado con limpieza química, ya que se puede trabajar a la temperatura ambiente de Barrancabermeja.



Gráfica 4. Gráfico de Efectos principales para porcentaje reducción de dureza (ácido 1 = Acético, ácido 1.5 =HCl, ácido 2 = Cítrico)

4.1.2.2 Análisis y determinación de la escala a trabajar para establecer la reducción de dureza del coque.

Debido a los errores encontrados en la medición de la dureza y después de revisar la norma ASTM E 18 – 05⁵⁵, y analizando que se podría tomar dureza después de lavado químico sin dañar la superficie del coque, se llegó a la conclusión de utilizar un indentador de bola de acero de ¼ “ con carga de 15 Kg. en escala Rockwell superficial 15X (HR15X), el cual fue necesario fabricar. También, fue preciso calibrar el equipo y buscar un material o patrón que sirvió de referencia utilizando el indentador de HR15X.

El equipo fue calibrado utilizando los patrones de dureza de Rockwell B (HRB) y Rockwell superficial 15T (HR15T) antes de tomar durezas con el nuevo indentador.

El indentador de HR15X fue ensayado sobre diferentes materiales (Anexo B); finalmente se determinó utilizar como patrón de calibración un acero al carbono (acero 1095) igual al utilizado por la escala HR15T.

4.1.3 Selección del ácido y la temperatura para lavado químico.

Antes de hacer el análisis sobre los resultados obtenidos en la solubilidad del carbonato de calcio y el porcentaje de reducción de dureza del coque, fue necesario tener en cuenta las fichas de seguridad de cada ácido así como los requerimientos de seguridad industrial, utilizados en los laboratorios del ICP y la Refinería de ECOPETROL en Barrancabermeja.

⁵⁵ ASTM E 18 - 05 Op. Cit., p.2.

Para el ácido clorhídrico y el ácido acético las restricciones exceden los límites de posible operación, como reactivos seleccionados para el lavado químico, porque presentan altos niveles de toxicidad y corrosividad en metales.

Después de analizar los resultados obtenidos para la solubilidad del carbonato de calcio y para el porcentaje de reducción de dureza, los ácidos que mejor se comportaron fueron el ácido clorhídrico y el ácido acético, los cuales se descartaron.

El ácido cítrico en concentración del 10% p/v a 30°C mostró un comportamiento aceptable en cuanto a la solubilidad del carbonato de calcio (35.08 g/L), así como el porcentaje de reducción de dureza (96% HR15T); en cuanto a los requerimientos de seguridad industrial, la ficha técnica dice que es moderadamente tóxico, además existen registros técnicos donde este ácido se utiliza para limpiar intercambiadores de calor coquizados en la refinería de Barrancabermeja.

En cuanto a la temperatura, el análisis fue preciso. Tanto para la solubilidad del carbonato de calcio como para la reducción de dureza, se observaron mejores resultados a 30°C.

Con lo mencionado anteriormente y soportados en el análisis estadístico, así como en los requerimientos de seguridad industrial, se seleccionó al ácido cítrico como reactivo de trabajo en el lavado químico y la temperatura de operación: 30°C.

4.2 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO

4.2.1 Análisis químico del acero por espectrofotometría

Se realizó el análisis del Acero Ferrítico ASTM A – 335 Grado P91 en un espectrómetro de emisión óptica, Spectrovac 1000 DVR en el Laboratorio de Materiales del ICP.

La *tabla 13* incluye la composición nominal específica por la norma ASTM A -335 y la del Laboratorio de Materiales del ICP.

Tabla 13. Análisis químico por espectrofotometría del Acero ASTM A – 335 Grado P91

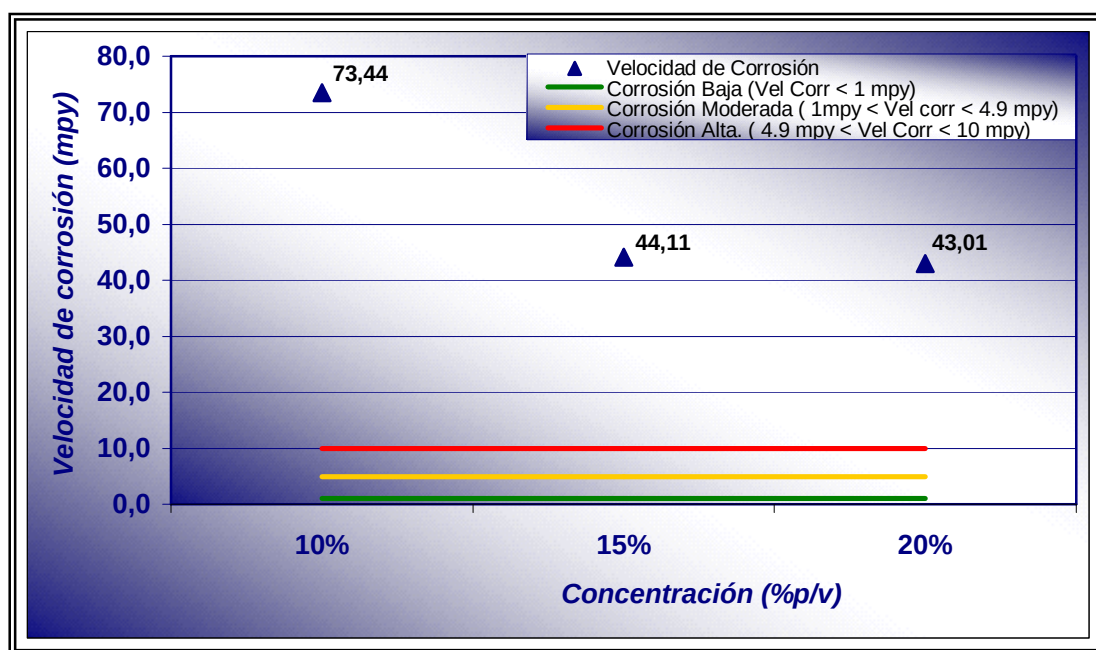
Elemento	Norma ASTM A 335 Grado P91 ⁵⁶	ICP
Carbono	0.08 – 0.12	0.109
Silicio	0.20 – 0.50	0.428
Manganeso	0.30 – 0.60	0.417
Fósforo	0.020 max	0.014
Azufre	0.010 máx	0.010
Níquel	0.40 máx	0.119
Cromo	8.00 – 9.50	8.943
Molibdeno	0.85 – 1.05	1.060
Vanadio	0.18-0.25	0.210
Niobio	0.06 – 0.10	0.097
Aluminio	0.040 máx	0.031
Hierro	Balance	Balance

⁵⁶ ASTM A-335 Op. Cit., p.2.

4.2.2 Prueba electroquímica: resistencia a la polarización

Para determinar la concentración del ácido que aumente el porcentaje de reducción de dureza del coque, y que al mismo tiempo no afecte la integridad del tubo, se realizaron pruebas electroquímicas a electrodos de acero ferrítico ASTM A335 – Gr P91 (Gráfica 5) y al acero ASTM A106 – Gr B (Anexo E), teniendo en cuenta la norma ASTM G-59⁵⁷, (Evaluación electroquímica de velocidad de corrosión general por resistencia a la polarización lineal y curvas Tafel).

La *tabla 14* muestra el resumen de las velocidades de corrosión para cada concentración de ácido y sus equivalencias. (Anexo F)



Gráfica 5. Gráfico de velocidad de corrosión (mpy) vs. Concentración de ácido cítrico, para electrodos de acero ferrítico 9 Cr – 1 Mo – Modificado (ASTM A 335 Gr P91)

⁵⁷ ASTM. Standard Test Methods for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. West Conshohocken: ASTM, 2005. 1 – 4 p. (ASTM G 59)

Tabla 14. Velocidades de corrosión (mpy) para diferentes concentraciones de ácido

CONCENTRACIÓN % P/V DE ACIDO CITRICO	VELOCIDAD DE CORROSIÓN (mpy)	mm/día	mm/hora	mm/8h
10	73,4	0,005	0,00021	0,002
15	44,1	0,003	0,00013	0,001
20	43,0	0,003	0,00012	0,00099
Corrosión baja (Vel corrosión < 1 mpy) Corrosión moderada (1 mpy < Vel corrosión < 4.9 mpy) Corrosión alta (4.9 mpy < Vel corrosión < 10 mpy) 1 mpy = 2.54 E-02 mm/año = 2.90 E-06 mm/hora = 2.32 E-05 mm/8horas				

Se observa que, de acuerdo a los rangos establecidos por la norma, todos los datos de velocidad de corrosión para las diferentes concentraciones muestran una velocidad de corrosión severa.

Para efectos prácticos del proceso de lavado químico se realizó el cálculo de equivalencia de cada velocidad de corrosión (mpy) a mm/día, mm/hora y mm/8horas, ya que este es el tiempo máximo de lavado químico a nivel de laboratorio y con el fin de comparar los resultados con la velocidad mínima de corrosión permisible para poder determinar de esta forma, hasta que punto se ve afectada la integridad del tubo en el cual se acumulan los depósitos de coque.

Se tomó la concentración más alta de ácido (20%p/v), se comparó la velocidad de corrosión de 0.001 mm/8horas (43.0 mpy) (Tabla 15), de esta forma se corroboró que la integridad del acero ferrítico ASTM A 335 – Gr P91, no se afectará durante el lavado químico en 8 horas

Tabla 15. Comparación de las velocidades de corrosión a mm/8horas de lavado

CONCENTRACIÓN % P/V DE ACIDO CITRICO	VELOCIDAD DE CORROSIÓN (mpy)	mm/8h
10	73.4	0,002
15	44.1	0,001
20	43.0	0,0009

Se determinó entonces que para definir las mejores condiciones de tiempo y concentración de lavado químico las cuales permiten aumentar el porcentaje de reducción de dureza del coque, con los menores efectos corrosivos sobre el acero, se realizaron ensayos con el ácido cítrico a concentraciones de 10%, 15% y 20% p/v y con tiempos de 4, 6 y 8 horas de lavado.

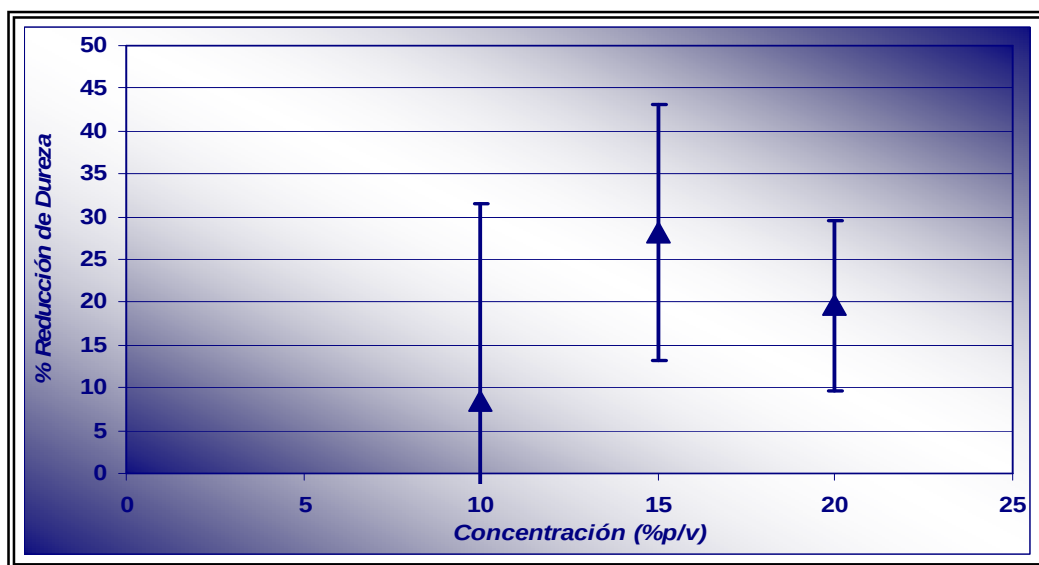
4.3 TIEMPO DE LAVADO

Se realizó el respectivo montaje para el lavado químico a 18 probetas de acero/coque montadas en acrílico y pulidas para su respectiva toma de dureza superficial inicial (HR15X) con las siguientes condiciones de operación:

- ✓ Tiempo de lavado: 4, 6 y 8 horas.
- ✓ Concentración de ácido cítrico de 10%, 15% y 20% p/v.
- ✓ Agitación: 700 r.p.m. (simulación de flujo turbulento).
- ✓ Temperatura de trabajo: 35 °C.
- ✓ Tomas de dureza superficial (HR15X) inicial y final (después de lavado químico). (Anexo G)
- ✓ Análisis y Registros (tablas 16 - 21 y gráficas 6 - 11).

Tabla 16. Lavado químico con Ácido Cítrico 10% p/v

PROBETA Nº	TIEMPO DE LAVADO	% RED DUREZA
1	8 H	15.2 ± 0.26
2	6 H	15.9 ± 0.19
3	4 H	8.5 ± 0.23

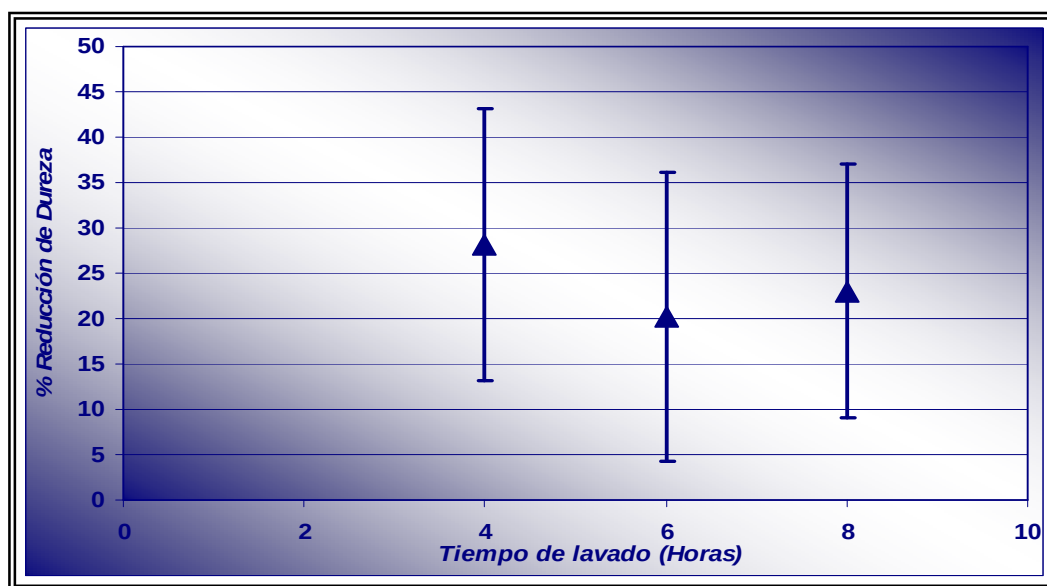


Gráfica 6. Tiempo de lavado vs. % Reducción de Dureza (Ácido Cítrico 10%p/v)

En la gráfica 6 se observa que para una concentración de ácido cítrico del 10% p/v el porcentaje de reducción de dureza incrementó a medida que aumentó el tiempo de lavado químico, presentando una mayor reducción de dureza a 6 y 8 horas, para 4 horas de lavado la reducción de dureza no es significativo.

Tabla 17. Lavado químico con Ácido Cítrico 15% p/v

PROBETA N°	TIEMPO DE LAVADO	% RED DUREZA
4	8 H	23,0 ± 0.14
5	6 H	20,2 ± 0.16
6	4 H	28,1 ± 0.15



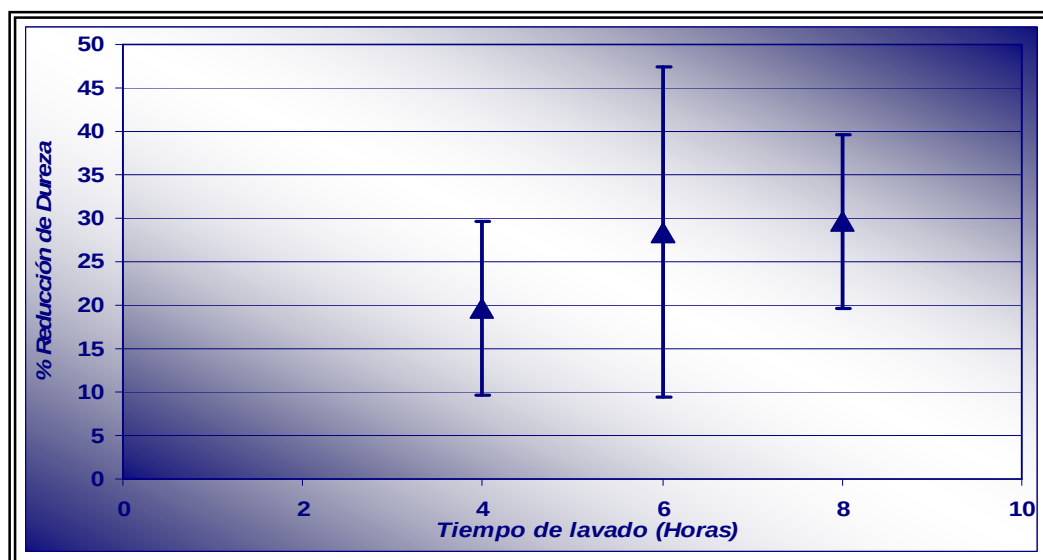
Gráfica 7. Tiempo de lavado vs. % Reducción de Dureza (Ácido Cítrico 15%p/v)

En la gráfica 7 se observa que el mayor porcentaje de reducción de dureza es a 4 horas para una concentración de ácido cítrico del 15%, el porcentaje de reducción de dureza disminuye notablemente para 6 horas de lavado mientras que para 8 horas de lavado se muestran datos similares de porcentaje de reducción de dureza a una concentración de ácido al 10% p/v.

La variación en los resultados se debe a que la composición del coque no es uniforme en todas las probetas y es probable que en la probeta N° 6 la cantidad de carbonatos de calcio a disolver sea menor.

Tabla 18. Lavado químico con Ácido Cítrico 20% p/v

PROBETA Nº	TIEMPO DE LAVADO	% RED DUREZA
7	8 H	29.7 ± 0.10
8	6 H	28.4 ± 0.19
9	4 H	22.7 ± 0.10



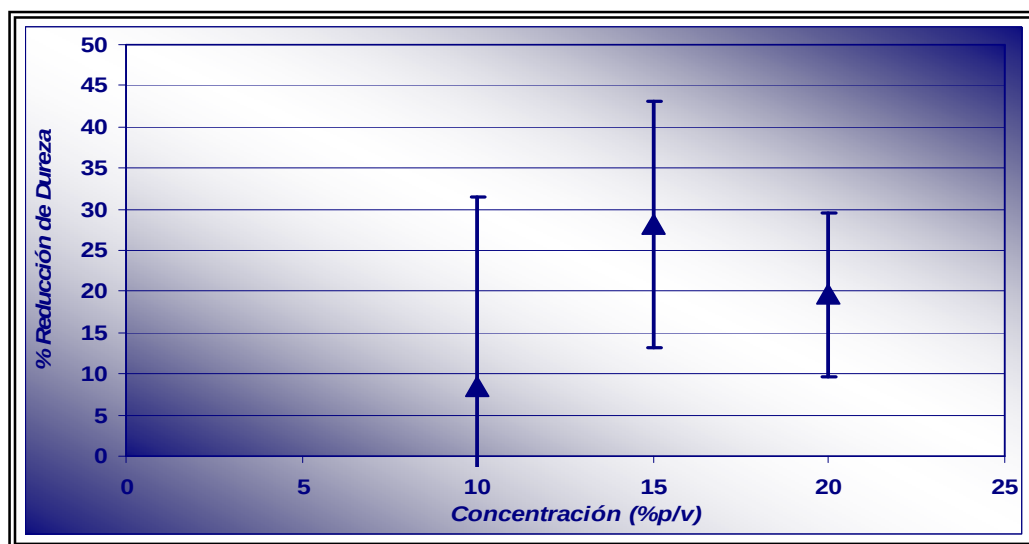
Gráfica 8. Tiempo de lavado vs. % Reducción de Dureza (Ácido Cítrico 20%p/v)

En la gráfica 8 se observa que para la concentración de 20% p/v de ácido cítrico se obtuvieron los porcentajes de reducción de dureza más altos comparados con los datos obtenidos por las otras concentraciones para 6 y 8 horas de lavado, los valores de reducción fueron muy similares,

En el análisis de las gráficas 6, 7 y 8 se concluye que el mayor valor de porcentaje de reducción de dureza se logró con a una concentración 20% p/v y con 8 horas de lavado.

Tabla 19. Lavado químico 4 Horas

PROBETA Nº	CONCENTRACIÓN %P/V	% RED DUREZA
10	10%	8.5 ± 0.23
11	15%	28.1 ± 0.15
12	20%	19.6 ± 0.10



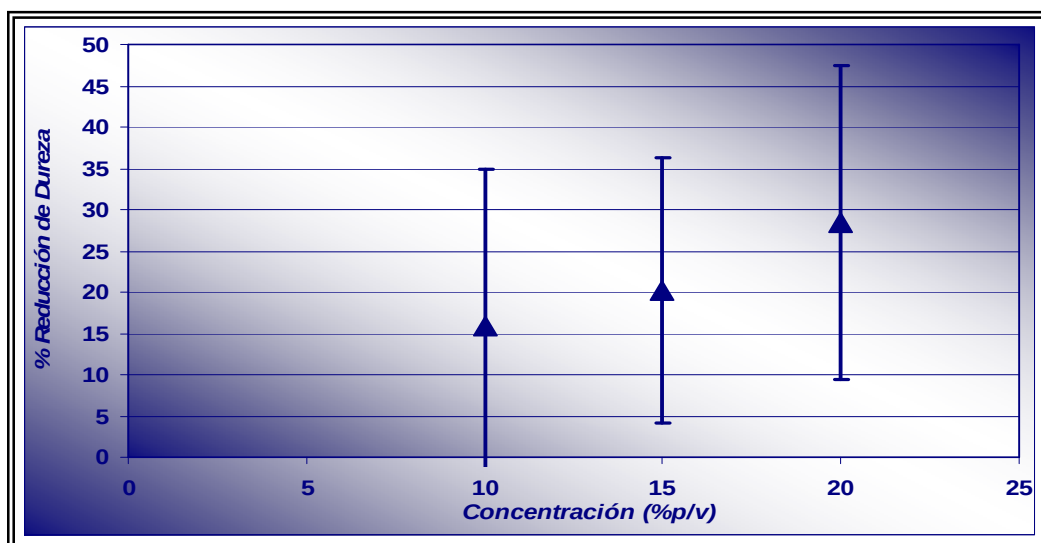
Gráfica 9. Concentración % p/v vs. % Reducción de Dureza (4 horas de lavado)

La gráfica 9 muestra que para 4 horas de lavado químico la mejor concentración de ácido es del 15% p/v; el valor de porcentaje de reducción de dureza no es significativo para una concentración de 10% p/v

Tabla 20. Lavado químico 6 Horas

PROBETA Nº	CONCENTRACIÓN %P/V	% RED DUREZA
13	10%	15.9 ± 0.19
14	15%	20.2 ± 0.16
15	20%	28.4 ± 0.19

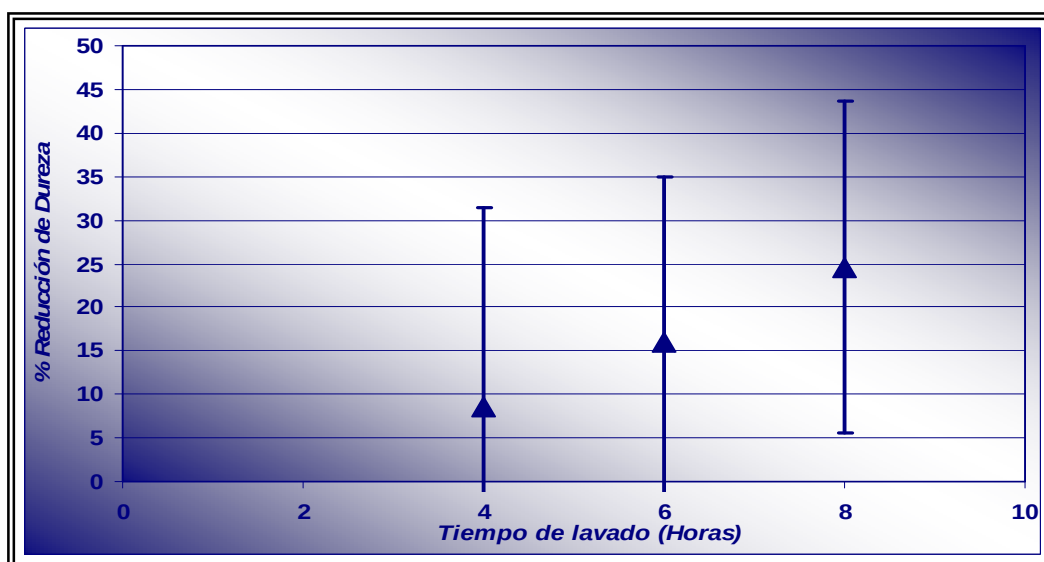
La gráfica 10 muestra que a medida que se aumenta la concentración de ácido cítrico se incrementa el porcentaje de reducción de dureza, así mismo los datos de reducción de dureza obtenidos con este tiempo de lavado son ligeramente altos que los comparados con el tiempo de lavado a 4 horas, exceptuando la concentración del 15% p/v, mostró menor porcentaje de reducción en 6 horas de lavado.



Gráfica 10. Concentración % p/v vs. % Reducción de Dureza (6 horas de lavado)

Tabla 21. Lavado químico 8 Horas

PROBETA Nº	CONCENTRACIÓN %P/V	% RED DUREZA
16	10%	15,2 ± 0.26
17	15%	23,0 ± 0.14
18	20%	29,7 ± 0.10



Gráfica 11. Concentración % p/v vs. % Reducción de Dureza (8 horas de lavado)

En la gráfica 11 se observa que a medida que aumenta la concentración de ácido incrementa el porcentaje de reducción de dureza para un tiempo de lavado de 8 horas, obteniéndose el mayor porcentaje de reducción de dureza para una concentración de ácido del 20% p/v, comparada con los datos obtenidos a 4 y 6 horas de lavado químico, para la misma concentración.

En el análisis de las gráficas 9, 10 y 11 se concluye que a una concentración del 20% p/v de ácido cítrico y 8 horas de lavado con lavado químico se logró el mayor porcentaje de reducción de dureza, corroborando de igual forma el análisis expuesto de las gráficas 6, 7 y 8.

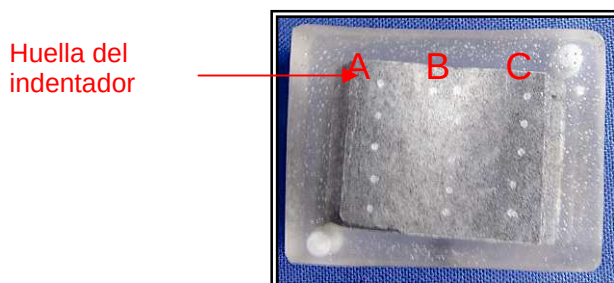
4.4 MEJORAMIENTO DEL PROCESO DE LAVADO QUÍMICO

Con las condiciones ya establecidas se procedió a realizar el proceso de lavado químico, de la siguiente forma:

- ✓ Montaje de 8 probetas de coque + acero en acrílico de autofraguado.
- ✓ Pulido de probetas en papel carburo de silicio No. 120 a No. 600.
- ✓ Tomas de dureza inicial HR15X (Anexo H), cada superficie de coque fue dividida en tres partes (A, B, C) para corroborar si la reducción de dureza era uniforme en toda la superficie (Fotografía 19), se escogieron los resultados de tres probetas para comparar antes y después de lavado químico (Tabla 22).

Tabla 22. Datos de dureza superficial inicial escala HR15X.

Probeta Nº Medida	1			2			3		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
1	60.6	71.0	75.2	69.4	68.0	66.4	64.8	73.4	68.0
2	67.8	71.0	70.0	70.0	69.6	71.0	68.0	70.2	67.4
3	66.6	72.4	67.2	72.0	75.4	73.4	67.8	68.2	65.2
4	63.6	67.0	71.2	63.6	76.6	69.2	66.2	73.6	69.2
5	68.8	63.2	68.6	71.0	67.2	66.8	69.8	69.8	68.4
Promedio	65.5 ± 3.4	68.9 ± 3.8	70.4 ± 3.1	69.2 ± 3.3	71.4 ± 4.3	69.4 ± 2.9	67.3 ± 1.9	71.0 ± 2.4	67.6 ± 1.5
	68.3 ± 2.5			70.0 ± 1.2			68.7 ± 2.5		



Fotografía 19. Toma de dureza en las tres zonas de la superficie del coque.

- ✓ Preparación de la solución de lavado químico, Ácido cítrico 20% p/v.
- ✓ Lavado químico por 8 horas a 35°C y 700 r.p.m.
- ✓ Lavado con agua para retirar residuos de ácido.
- ✓ Tomas de dureza final HR15X (Tabla 23).

Tabla 23. Datos de dureza superficial final escala HR15X.

Probeta Nº Medida	1			2			3		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
1	33.0	66.6	28.6	63.0	64.6	59.6	E	61.6	E
2	27.6	66.2	63.0	56.8	66.2	65.8	E	71.8	09.0
3	38.0	68.4	63.8	43.8	69.6	70.4	E	71.4	15.2
4	63.4	69.4	66.8	42.6	71.8	73.2	E	71.2	57.0
5	63.0	60.0	64.6	42.6	66.8	70.2	E	72.4	67.2
Promedio	X	66.1 ± 3.7	64.6 ± 1.7	X	67.8 ± 2.9	X	X	71.7 ± 0.5	X
	X			X			X		

La capa de coque después del lavado químico era de un espesor muy pequeño (Fotografía 20), por tal razón los resultados de dureza final no eran confiables, ya que fue imposible que el indentador realizara la precarga sobre el acero, por tal razón se cortaron las probetas por la mitad (Fotografía 21) y se les tomó la dureza en la sección transversal de cada probeta (Tabla 24)

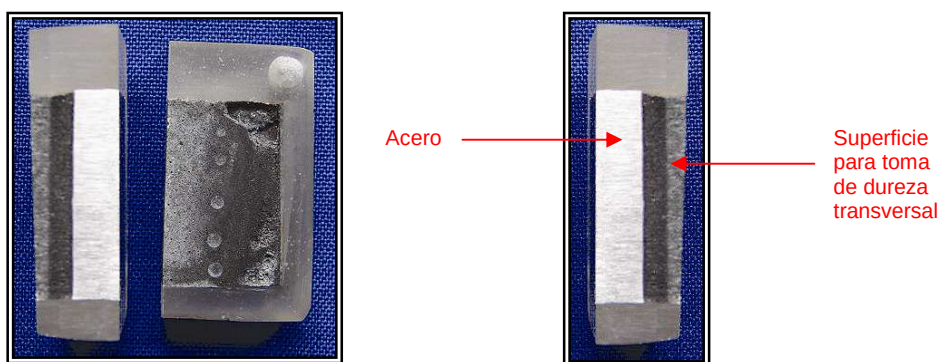


a) antes de lavado químico



b) después de lavado químico

Fotografía 20. Dimensiones de la probeta antes y después de lavado químico.



Fotografía 21. Probetas cortadas por mitad, para tomas de dureza transversal.

Tabla 24. Datos de dureza superficial final escala HR15X.

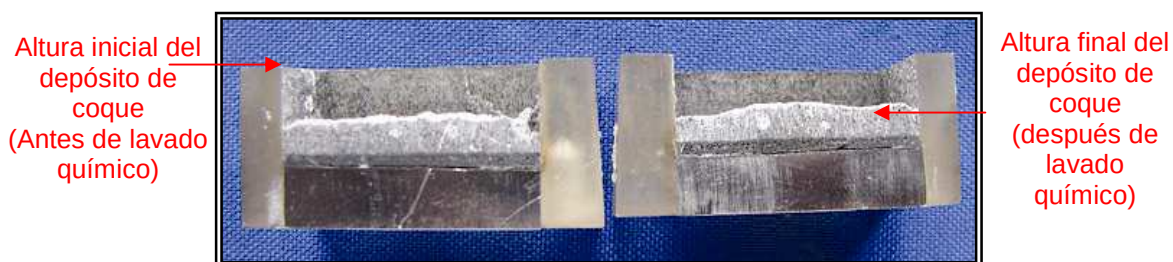
Medida	Probeta N°		
	1	2	3
1	0	34.8	E
2	0	33.4	8.0
3	0	37.6	4.8
4	0	37.2	8.2
5	0	32.2	8.4
Promedio	0	35.1 ± 2.3	7.4 ± 1.7
% red dureza	100	50	91.43

Al realizar las tomas de dureza en la sección transversal se observó una tendencia de fragilidad en el coque, ya que para la probeta N° 1 no fue posible realizar el ensayo, debido a que el indentador penetró completamente en la superficie del coque con la precarga inicial del equipo, para la probeta N°2 se pudo registrar los valores que se encontraron dentro el rango de confiabilidad (Norma ASTM E18 – 05), aunque para la probeta N°3 a la cual se le tomaron registros, éstos no fueron confiables ya que no se encontraron dentro del rango de confiabilidad.

De acuerdo a los resultados se observó que el porcentaje de reducción de dureza fue alto, ya que con las condiciones de: ácido, concentración y temperatura dadas para el lavado químico, se solubilizaron al máximo los compuestos de calcio que son los que le proporcionaban mayor dureza al coque.

4.4.1 Análisis SEM del depósito de coque

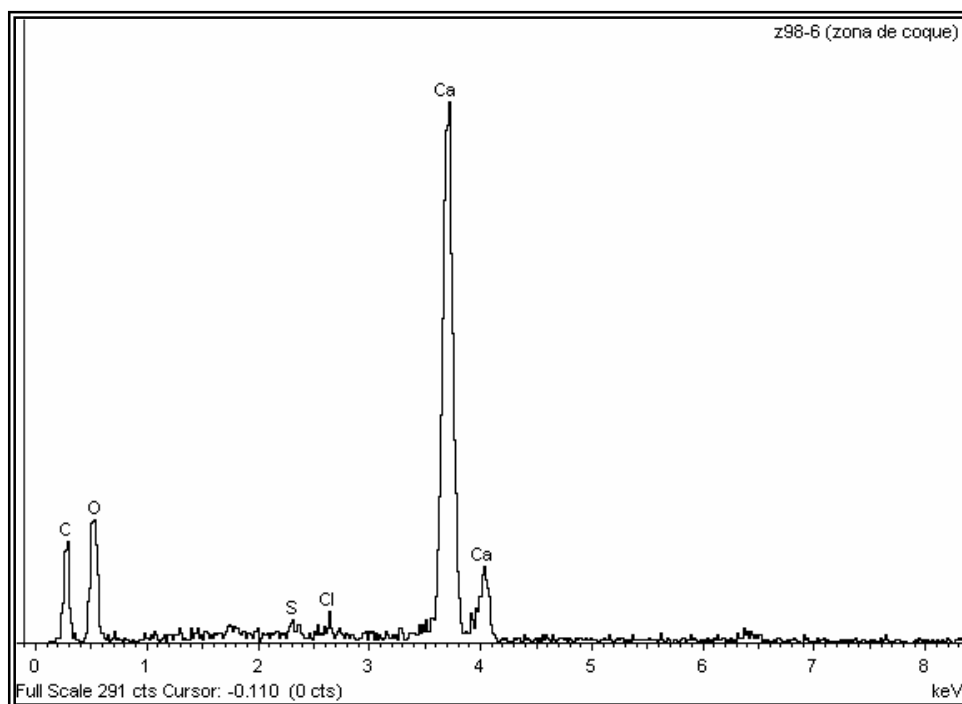
Se realizó el análisis de SEM – EDX en el microscopio electrónico Leo 1450VP, equipado con sistema de rayos X por energía dispersa OXFORD INCA a las probetas acero/coque después del lavado químico (*Fotografía 22*), haciendo un barrido a todo el depósito de coque, obteniendo su promedio y los resultados fueron comparados con una probeta blanco (probeta acero/coque sin lavado químico).



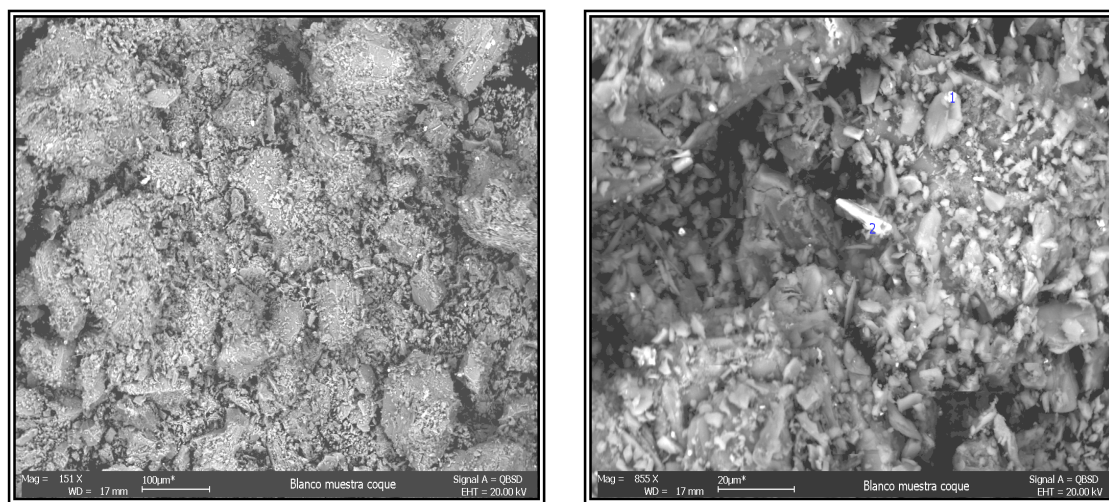
Fotografía 22. Probetas cortadas después de lavado químico.

A continuación se presenta una imagen de baja ampliación con el fin de mostrar la morfología general, junto con el espectro de composición elemental.

Se observa en la gráfica 12 el espectro SEM – EDX de la probeta blanco, que el pico más alto corresponde al calcio presente como CaCO_3 en su mayoría, y posiblemente asociado con el azufre formando CaS , pero en pequeñas cantidades, así mismo se exhibe el cloro formando asociaciones como sales pero en mínimas cantidades; de esta forma se puede verificar que la composición del depósito de coque corresponde en general a los compuestos de calcio en su mayoría como CaCO_3 (figura 10 y tabla 25).



Gráfica 12. Espectro SEM – EDX probeta blanco

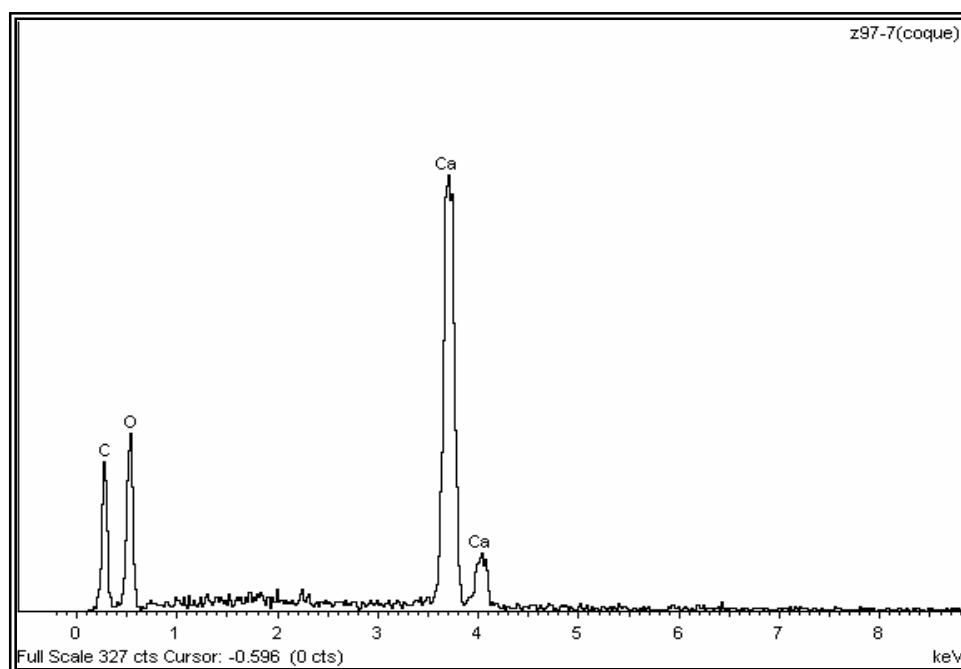


a) 151X b) 855X
Figura 10. Micrografía SEM – EDX probeta blanco

Tabla 25. Análisis SEM – EDX Probeta Blanco

Elemento	Intensidad	% Peso	% Atómico
Carbono	0.9009	17.50	27.12
Oxígeno	0.3539	49.39	57.45
Azufre	0.9672	0.50	0.29
Cloro	0.8594	0.00	0.00
Calcio	1.0256	32.61	15.14
Total		100	100

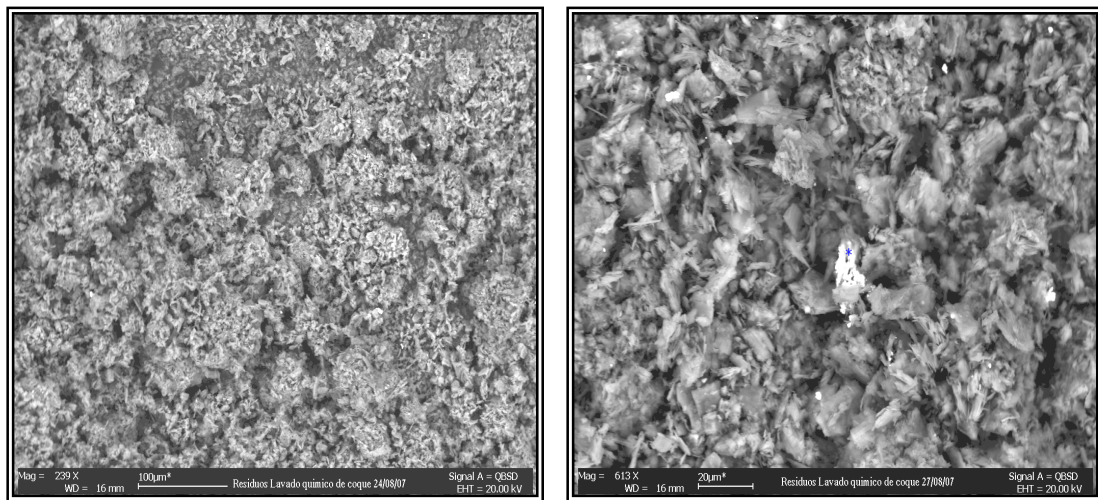
Se observa en la gráfica 13 el espectro SEM – EDX de la probeta después de lavado químico, que el pico más alto sigue siendo el calcio presente como CaCO_3 , no se observa la presencia de azufre y cloro, ni sus asociaciones, posiblemente solubilizados por el ácido cítrico durante el lavado químico (tabla 26 y figura 11).



Gráfica 13. Espectro SEM – EDX probeta después de lavado químico

Tabla 26. Análisis SEM – EDX Probeta después de lavado químico

Elemento	Intensidad	% Peso	% Atómico
Carbono	0.9565	20.97	30.60
Oxígeno	0.3973	52.91	57.97
Calcio	1.0184	26.13	11.43
Total		100	100



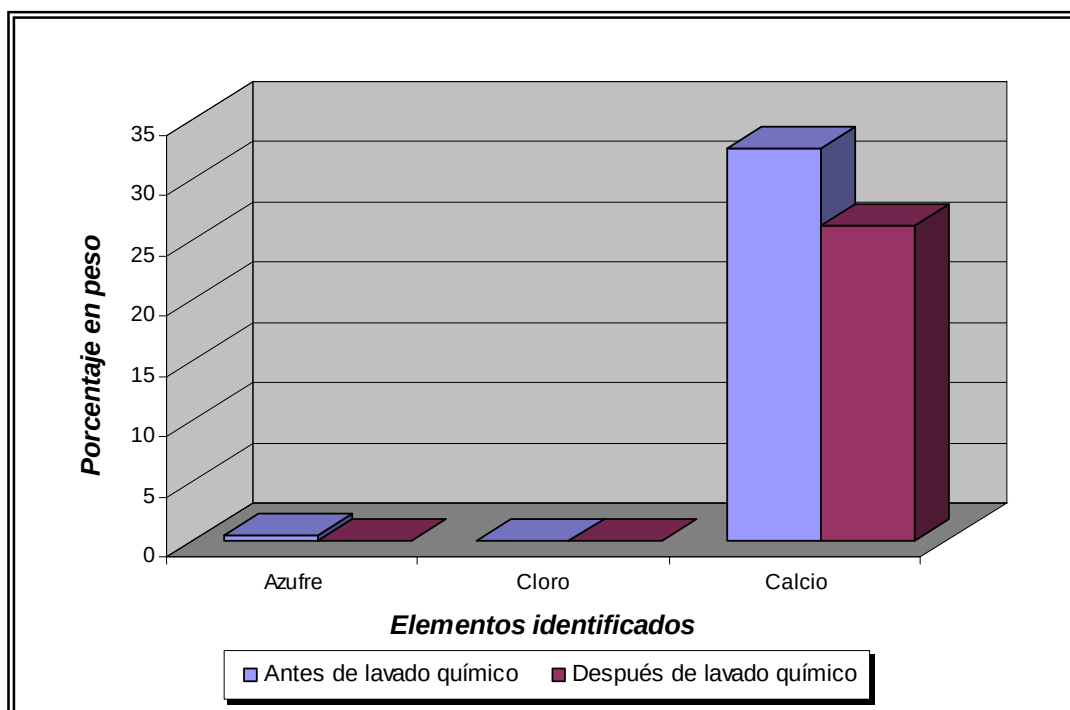
a) 239X

b) 613X

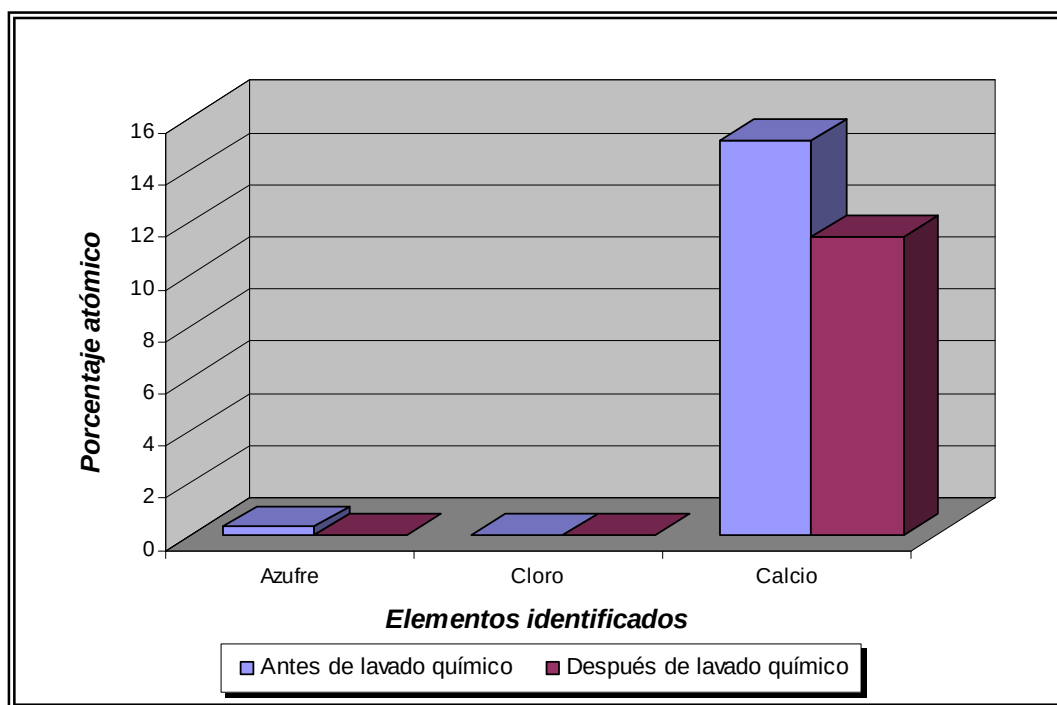
Figura 11. Micrografía SEM – EDX probeta después de lavado químico.

Teniendo en cuenta que las dimensiones del deposito de coque en la probeta blanco fue de 14.43 mm en promedio y en la probeta después de lavado químico fue de 7.78 mm en promedio, las cantidades en que se presenta el calcio son menores comparadas con la probeta blanco, de esta forma se corrobora la presencia de CaCO_3 antes y después de lavado químico.

En las gráficas 14 y 15 se presentan las variaciones en porcentaje en peso y en porcentaje atómico entre las muestras.



Gráfica 14. Porcentaje en peso de los elementos identificados en las muestras (Blanco y después de lavado químico)



Gráfica 15. Porcentaje atómico de los elementos identificados en las muestras (Blanco y después de lavado químico)

4.4.2 Análisis metalográfico

Para el análisis metalográfico se tomaron: una probeta blanco y una probeta después de lavado químico, las cuales fueron llevadas a lija en papel carburo de silicio desde No 120 a No 600, seguido de un pulido mecánico con paño fino en alumina de granulometría de 1 μm , 0.3 μm y 0.05 μm , y atacadas posteriormente por contacto con reactivo Villela, con el fin de observar la microestructura y determinar si el ácido cítrico al difundirse dentro del depósito de coque afectó la metalurgia del acero.

En la figura 12 se observa en la interfaz acero/coque para la probeta blanco una estructura de matriz ferrítica con apariencia de carburación en toda la superficie, posiblemente debido a las altas temperaturas de trabajo en el horno.

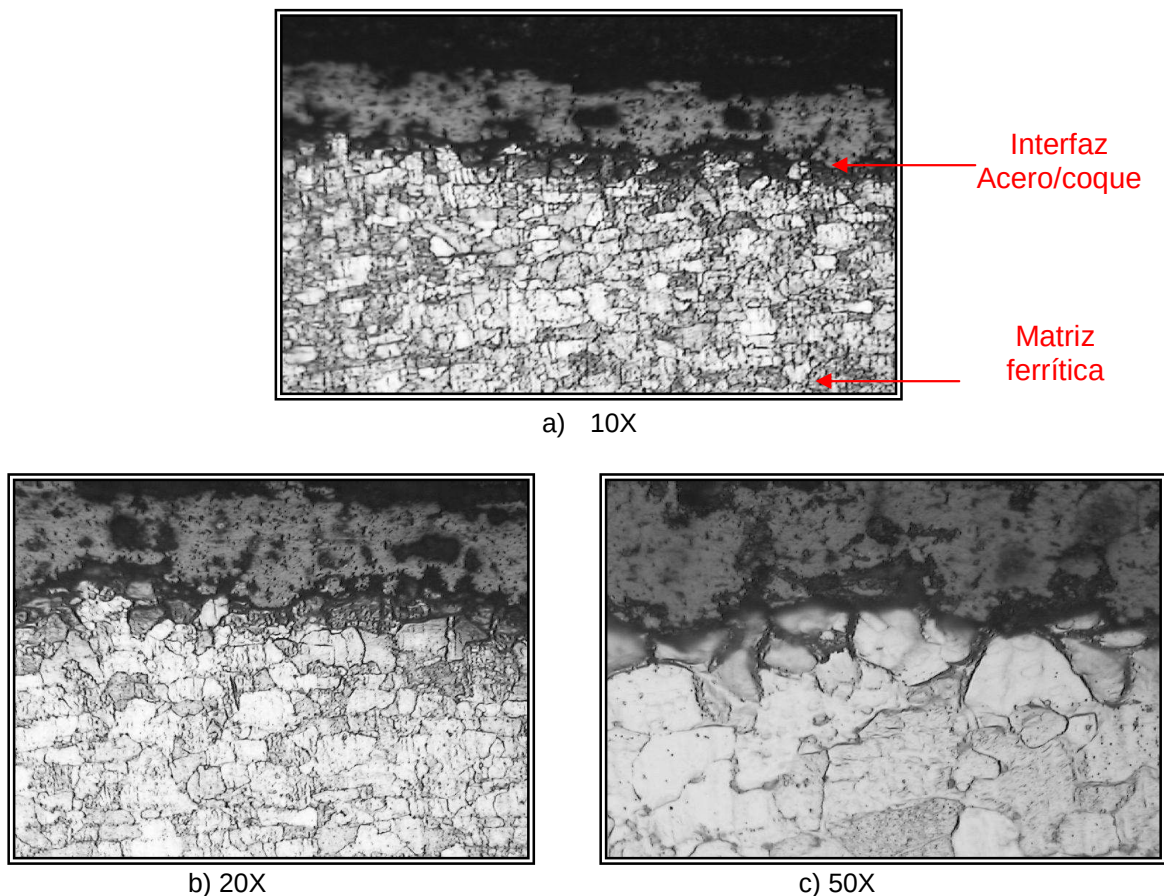


Figura 12. Estructura probeta blanco interfaz acero/coque atacado con Villela

En la figura 13 se observa una microestructura similar para la probeta después de lavado químico con un ataque más definido en la interfaz debido a mayor tiempo de exposición con el reactivo, similar a la interfaz de la probeta blanco; ésto debido a que en la zona del depósito de coque/acero fue difícil saber si el ataque había sido efectivo.

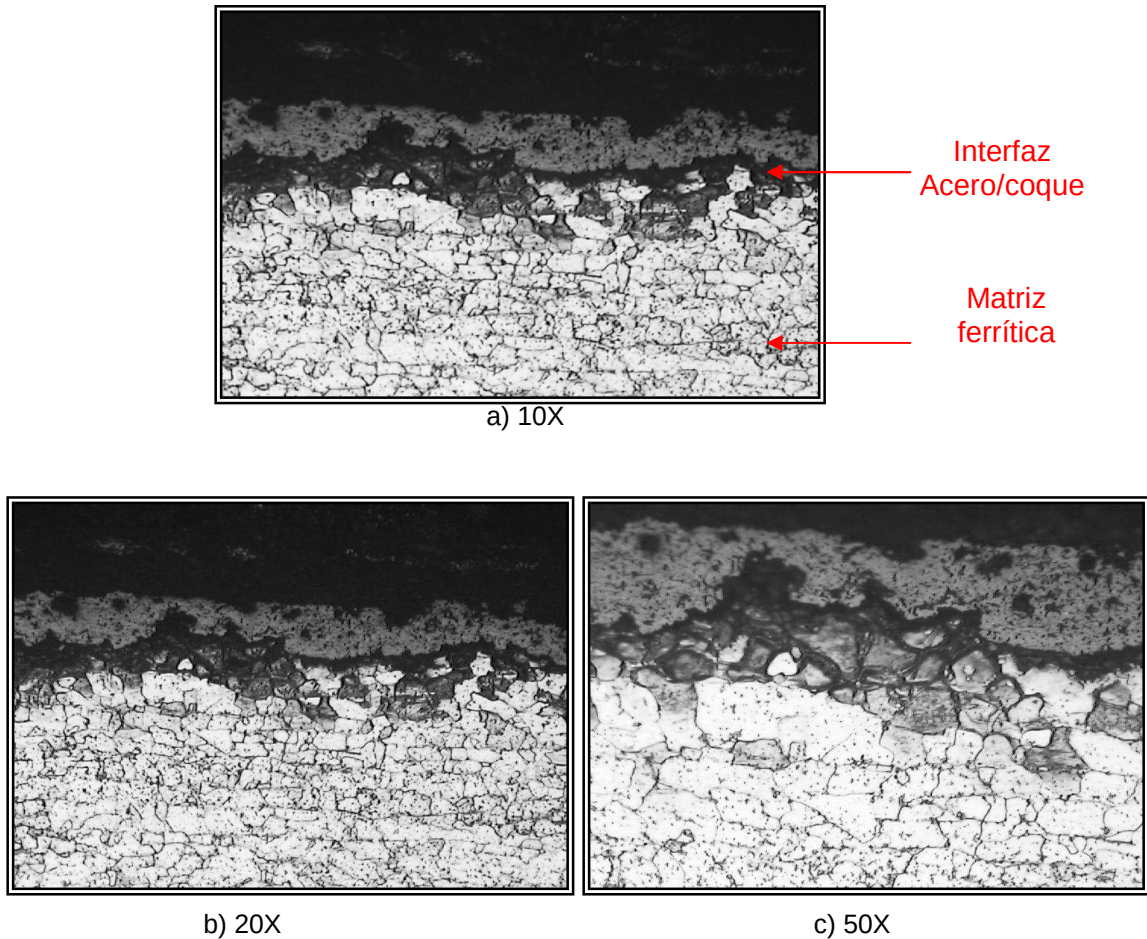


Figura 13. Estructura probeta después de lavado químico interfaz acero/coque atacado.

Se comparó la microestructura en la interfaz del acero/coque para la probeta blanco y para la probeta después de lavado químico a diferentes aumentos, corroborando que la difusión del reactivo no alcanzó a afectar la metalurgia del

acero, incluso en las probetas con lavado químico donde la altura del depósito fue mínima y posible contacto con el acero.

4.5 METODOLOGÍA OPERATIVA A ESCALA DE LABORATORIO

Al observar el comportamiento del coque después de ser expuesto al lavado químico durante 8 horas con ácido cítrico al 20% p/v, a 35°C y 700 r.p.m, se comprobó la apreciable reducción de dureza del coque. De igual forma a partir del análisis del residuo del coque después del lavado químico, se observó la presencia de compuestos de calcio (CaCO_3 en su mayoría). Lo que conllevó a ensayar una metodología operativa a escala de laboratorio.

En la tabla 27 se registran los valores de dureza Rockwell superficial (HR15X) inicial para tres probetas de ensayo con lavado químico.

Tabla 27. Datos dureza Rockwell superficial inicial HR15X

Probeta Medida Nº	1			2			3		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
1	63.8	77.4	77.2	78.2	71.2	71.8	74.4	70.2	67.6
2	73.0	77.8	77.0	74.6	76.4	68.2	73.4	75.4	76.6
3	69.6	79.2	74.6	67.8	78.0	72.4	68.0	77.0	72.4
4	72.4	77.8	75.0	58.6	74.0	68.4	74.6	76.2	74.4
5	70.0	76.8	80.6	71.8	73.6	65.2	69.4	75.4	77.6
Promedio	69.8 ± 3.6	77.8 ± 0.9	76.9 ± 2.4	70.2 ± 7.5	74.6 ± 2.6	69.2 ± 2.9	72.0 ± 3.1	74.8 ± 2.7	73.7 ± 4.0

Las probetas fueron ensayadas bajo las condiciones de lavado químico ya establecidas, durante 8 horas en ácido cítrico 20% p/v, temperatura de 35°C y agitación de 700 r.p.m., con adición de solución ácida nueva en intervalos de 2, 4 y 6 horas (Tabla 28) y luego se les tomó el espesor final del depósito de coque

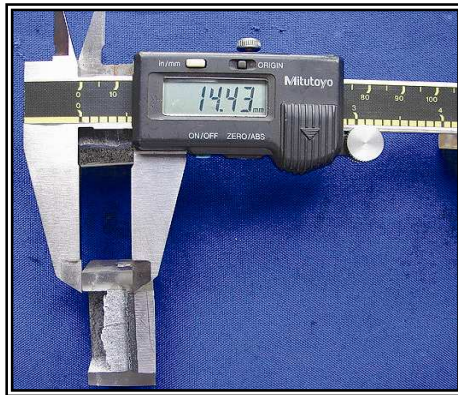
después del lavado químico, comparando la profundidad del lavado sobre la superficie.

Tabla 28. Adición de solución ácida nueva y reducción de espesor del depósito de coque

Probeta N^a	1	2	3
Metodología operativa Ácido Cítrico 20% p/v Temperatura = 35°C Agitación: 700 r.p.m.	Cambio de solución ácida 2 – 4 – 6 horas	Cambio de solución ácida 4 – 6 horas	Cambio de solución ácida 4 horas
Espesor inicial de coque (mm)	14.43	11.13	14.29
Espesor final de coque (mm)	7.78	4.63	8.74
% Reducción de espesor	46.08	58.40	38.83

En la fotografía 23 se observa una reducción en el espesor del depósito de coque de cada probeta, siendo más significativa para las probetas que se les cambiaron de solución ácida a las 2, 4 y 6 horas (probeta N° 1), así como a las 4 y 6 horas (probeta N°2) respectivamente.

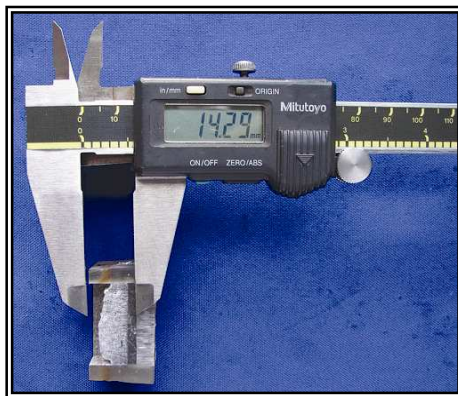
Después de lavado químico no fue posible realizar el ensayo de toma dureza superficial final HR15X a ninguna probeta, ya que el residuo restante era frágil en la superficie del coque, así como en la sección transversal del mismo, demostrando de esta forma que con la adición de solución ácida nueva se logra mayor remoción del depósito de calcio y reducción de dureza del coque.



a) Probeta N°1. Cambio de solución a 2 – 4 – 6 horas



b) Probeta N°2. Cambio de solución a 4 – 6 horas



c) Probeta N°3. Cambio de solución a las 4 horas

Fotografía 23. Probetas después de lavado químico con cambio de solución.

4.6 METODOLOGÍA DE OPERACIÓN SUGERIDA

A continuación se presenta una posible metodología de operación para el proceso de decoquizado a partir de los tubos 35 al 49 de la Viscorreductora II en la GCB de ECOPETROL S.A.

- **LAVADO QUÍMICO.** Esta etapa se llevará a cabo con las siguientes condiciones:

Ácido: cítrico

Concentración: 20 %p/v

Temperatura: 35 °C

Flujo turbulento: 122632.51 Reynolds.

Tiempo de lavado: 8 horas, realizando renovación de ácido cada 2 horas.

- **NEUTRALIZACIÓN.** Luego de realizar el lavado químico, se recircula agua y posteriormente se neutraliza con NaOH.

- **DESCASCARE CON VAPOR.** Inyectar vapor de agua a presión a través de los serpentines del horno, con un flujo de vapor de 600 psi y 13000 lbm/h por cada serpentín y temperaturas de 1000 a 1350 °F (540 a 730 °C)⁵⁸

QUEMA CON AIRE. Se inyecta una mezcla de aire y vapor a través de los serpentines, realizando controles periódicos mediante el análisis tipo Orsat de los gases teniendo en cuenta que los valores aceptados para terminar el decoquizado son 17 a 18 % de O₂ y 1% de CO₂. la realización de esta etapa depende de la cantidad de carbono en el depósito de coque

⁵⁸ III SEMINARIO – TALLER DE UNIDADES VICORREDUCTORAS. Proceso de Decoquin, Hornos de Viscorreductora. ECOPETROL. Cartagena. Enero 1991.

5 CONCLUSIONES

El diseño de experimentos de solubilidad para el carbonato de calcio puro con el cual se determinó la influencia del ácido, la concentración y la temperatura, mostró que los tres ácidos (clorhídrico, acético y cítrico) influyeron notablemente en la solubilidad del carbonato de calcio en concentraciones mayores al 10 % v/v y % p/v, así mismo se demostró que al trabajar con una temperatura de 30°C, la solubilidad fue mayor y disminuyó considerablemente al aumentar la temperatura a 70°C.

Teniendo en cuenta las fichas de seguridad de cada ácido y tomando como base las condiciones de trabajo en los laboratorios del ICP y de las refinerías de ECOPETROL S.A. se determinó descartar el ácido clorhídrico y el ácido acético debido a que sus restricciones exceden los límites de posible operación como reactivos seleccionados para el lavado químico, debido a presentan altos niveles de toxicidad y corrosividad en metales.

Con el análisis de los ensayos de solubilidad del carbonato de calcio puro, de los ensayos de lavado químico para las probetas acero/coque y siguiendo la normatividad de seguridad industrial se estableció que la solución química que solubilizó los compuestos de calcio en su mayoría y redujo la dureza del coque formado en la ruptura térmica de fondos Demex, es el ácido cítrico a una temperatura de trabajo de 35 °C.

La escala más adecuada para la toma de dureza del coque es la Rockwell superficial 15X (HR15X), con un indentador de bola de acero de $\frac{1}{4}$ ", ya que los valores de dureza del coque se encontraron dentro del rango de confiabilidad y cumplieron con los exigencias de la norma ASTM E18 – 05, teniendo en cuenta su

aplicación en este proyecto y el procedimiento de calibración del durómetro utilizado.

Con los resultados de las pruebas de lavado químico para determinar el porcentaje de reducción de dureza del coque y la comparación de los ensayos electroquímicos de resistencia a la polarización, se estableció que el valor de la concentración del ácido cítrico que produjo el mayor porcentaje de reducción de dureza del coque y el menor efecto corrosivo sobre el acero ferrítico ASTM A 335 Grado P91 (metal base de los tubos de la Viscorreductora II de la GCB) y el acero ASTM A106 Grado B (metal base línea de salida de la Viscorreductora II de la GCB) fue del 20 % p/v.

Con base en los valores de solubilidad de las probetas acero/coque en la etapa de mejoramiento del proceso de lavado químico y los valores del porcentaje de reducción de la dureza del coque, se estableció que el tiempo de lavado adecuado a escala de laboratorio fue de 8 horas con un cambio de solución ácida nueva cada 2 horas.

Durante las tomas de dureza en la sección transversal de las probetas acero/coque en la etapa de mejoramiento del lavado químico se observó una tendencia de fragilización del coque, ya que la solución ácida logró difundir a través del depósito reduciendo su espesor hasta en un 50% y los datos obtenidos en el durómetro no se encontraron dentro del rango de confiabilidad ya que fueron menores a 20 HR15X.

Este trabajo es el punto de partida para la implementación del proceso de decoquizado y lavado químico de la Viscorreductora II en la planta de balance de la GCB de ECOPETROL S.A.

RECOMENDACIONES

- ✓ Utilizar agua tratada de la G.C.B de ECOPETROL S.A. para preparación de ácido cítrico al 20 % p/v realizando el proceso de lavado químico a nivel de laboratorio, y pruebas de corrosión por métodos hidrodinámicos, para analizar el comportamiento electroquímico del acero ferrítico ASTM A 335 Grado P 91 en solución de lavado químico.
- ✓ Llevar acabo el escalamiento del proceso de lavado químico (desarrollado a nivel de laboratorio) para la Viscorreductora II de la G.C.B., teniendo en cuenta todas las variables operativas, así como los equipos necesarios tales como: válvulas, filtros, bombas, flujo turbulento del fluido, etc.
- ✓ Diseñar un método de recuperación de ácido cítrico en un rango del 20 a 30% que permita reutilizar la durante el proceso de lavado químico.

BIBLIOGRAFÍA

ACERO, L. y CASTRILLÓN, G. Determinación de la Velocidad de Corrosión de una Acero AISI 1020 en Presencia de la Mezcla Ácida Salmuera /H₂S /CO₂ en un Sistema a Escala Piloto, Usando Técnicas Electroquímicas. Tesis de Grado. Universidad Industrial de Santander. Departamento de Ingeniería Química. Bucaramanga, 1993. p.24 – 26.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Seamless Ferritic and Austenitic Alloy-Steel boiler, superheater, and heat-exchanger Tubes. Warrendale, PA: ASTM, 1999, 7 p. (ASTM A213).

_____. Seamless Ferritic and Alloy-Steel Pipe for High – Temperature Service, West Conshohocken: ASTM, 2001, 8 p. (ASTM A335).

_____. Standard Test Methods for Rockwell Hardness and Rockwell Superficial Hardness of Metallic Materials. West Conshohocken: ASTM, 2005. 14 p. (ASTM E 18 – 05).

_____. Standard Test Methods for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. West Conshohocken: ASTM, 2005. 1 – 4 p. (ASTM G-59)

CASTELLANOS, J., CANO, J., Y BRIONES, V. Fundamentos del Proceso de IMP de Reducción de Viscosidad. Revista del Instituto Mexicano del Petróleo, Vol. 14, No 3, 1992. p. 68 – 83.

CARRILLO, J., Y PANTOJA, F., Estudio de optimización de procesamientos de fondos del barril estableciendo las condiciones ideales de operación para diferentes variables del proceso. ICP – ECOPETROL. Bucaramanga. Sic editorial Ltda., 1999. p. 63 – 66.

CORREDOR, L., y VALERO, M., Estudio y Análisis en el Procesamiento a Nivel Piloto de Crudos Pesados por Conversión Térmica. Tesis de Grado. Universidad Industrial de Santander. Departamento de Ingeniería Química. Bucaramanga. 2004. p. 5.

CHAPARRO, M., Avances tecnológicos en el mejoramiento de Crudos Pesados y de Residuos. Centro de investigación, promoción y desarrollo. ICP. 1991. p. 7 – 10.

DIVISIÓN DE PROCESOS Y PRODUCTOS NO CATALITICOS – PNC. Optimización operacional de la Planta Viscorredutora II – GCB. Bucaramanga, 2002.

DOMIC, Esteban. Hidrometalurgia Fundamentos, Procesos y Aplicaciones. Santiago de Chile 2001; Capítulo 4 y 5.

GARZÓN, G., Determinación de la orientación del consumo de hidrógeno en la reacción de viscorreducción de fondos de vacío, asistida por generación de hidrógeno *in situ*. Tesis de Maestría. Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 2001.

JAIMES, E., y NUNCIRA, C., Evaluación Cuantitativa de Algunos Aditivos Anticoque en el Proceso de Viscorreducción de Fondos DEMEX. Tesis de Grado. Universidad Industrial de Santander. Departamento de Ingeniería Química. Bucaramanga, 1993. p. 22 – 24.

JONES, W.B. et al. Metallurgical Transactions A, Vol. 22A, Mayo. 1991. p. 1049-1058.

LEON, V, Nuevos Enfoques sobre la Visión Molecular de un Crudo Pesado. Visión tecnológica, Vol. 5, No 2, 1998. p. 131 – 138.

_____. Composición y Estructura de un Crudo Pesado. Codicic, Vol. 2, No 1, Diciembre 2000. p. 36 – 45.

McKETTA, Jhon J and CUNNINGHAM, William A., Encyclopedia of Chemical processing and Design. Tomo 13. New York. Marcel Dekker Inc

Manual de Procesos Químicos en la Industria, 3d ed, vol 17, 1996. p 840 – 841.

ROJAS, E., y RUSSI, J., Estudio de la Adición de Corrientes Intermedias al Fondo de Vacío en el Proceso Demex” Tesis de Grado. Universidad Industrial de Santander. Departamento de Ingeniería Química. Bucaramanga. 2002. p. 5 -6.

SCHABRON, J., Non – pyrolytic Heat Induced Deposition from Heavy Oils. Fuel, Vol. 80, 2001. p. 919 – 928.

_____. Residua Coke Formation Predictability Maps. Fuel, Vol. 81, 2002. p. 2227 – 2240.

SEMINARIO DE AXENS. Unidad Viscosreductora: Modernización con Soaker. Memorias del Seminario. ECOPETROL. Refinería de Cartagena. Julio 2002.

SHELL GLOBAL SOLUTIONS. Thermal cracking processes. THERMAL CRACKING PROCESSES COURSE (1º. 2002: Cartagena) Memories Shell Learning. 2002.

SERNA, A. y AFANADOR, W., Hornos de viscorreducción H – 2801 A/B Fase 0
Fundamentación. ICP – ECOPETROL. Piedecuesta. Abril 2002. p. 134 – 154.

WIEHE, I., Kinetics, catalysis, and Reaction Engineering: A Phase – Separation
Kinetic Model for Coke Formation. Ind. Eng. Chem., Vol 32, No 11, 1993. p.
2447 – 2454.

YAN, T., Coke Formation in Visbreaking Process. Symposium on Advances in
Residue Upgrading. American Chemical Society. April, 1987. p. 490 – 495.

ZHANG, C., LEE, C., and et al., Thermal and Catalytic Conversion of Asphaltenes.
Fuel, Vol. 80, 2001. p. 1131 – 1146.

ANEXOS

**ANEXO A. PROCEDIMIENTO PARA MANEJO Y CALIBRACIÓN DEL
DURÓMETRO GNEHM 160 RODI PARA DUREZA ROCKWELL
SUPERFICIAL 15X (HR15X)**

1. Prender el estabilizador de voltaje.
2. Prender el equipo con el botón ON (rojo), esperando medio minuto para su calentamiento, hasta que en la pantalla aparezca en ceros.
3. Seleccionar la carga de aplicación, esta depende si se va a medir HR normal la carga previa es de 10 Kg y en HR superficial es de 3 Kg.
4. Seleccionar el tiempo de aplicación de la carga.
5. Seleccionar e instalar el tipo de indentador. (*Tabla A.1*)

A.1. Escala de dureza Rockwell y Rockwell superficial.

ESCALA	CARGA MENOR [Kg]	CARGA MAYOR [Kg]	DIÁMETRO DEL INDENTADOR [in]	Material del indentador
B	10	100	1/16"	Acero
15 T	3	15	1/16"	Acero
15 X	3	15	1/4"	Acero

Fuente. Standard Test Methods for Rockwell Hardness and Rockwell Superficial Hardness of Metallic Materials. ASTM Designation E 18 – 05.

6. Seleccionar la escala para el ensayo pulsando el botón MODE .
7. Poner en ceros el equipo pulsando el botón RESET.

8. Calibrar el equipo utilizando el patrón de dureza más próximo al valor esperado y llenar la Tabla A.2 con los datos obtenidos

Tabla A.2. Calibración del equipo para dureza superficial 15X

Fecha:

Hora:

Operario

ESCALA: ROCKWELL B

CARGA: 100 Kg

IDENTADOR: 1/16" BOLA DE ACERO

Tabla A.2.1. Datos de dureza escala Rockwell B (HRB)

Medida \ Patrón	85HRB	86.5HR15T
1		
2		
3		
4		
5		
Promedio		

ESCALA: ROCKWELL 15T

CARGA: 15 Kg

IDENTADOR: 1/16" BOLA DE ACERO

Tabla A.2.2. Datos de dureza escala Rockwell superficial (HR15T)

Medida \ Patrón	85HRB	86.5HR15T
1		
2		
3		
4		
5		
Promedio		

ESCALA: ROCKWELL 15X

CARGA: 15 Kg

IDENTADOR: 1/4" BOLA DE ACERO

Tabla A.2.3. Datos de dureza escala Rockwell superficial 15X (HR15X)

Medida \ Patrón	85HRB	86.5HR15T
1		
2		
3		
4		
5		
Promedio		

9. Montar la muestra para el ensayo, asegurando que las superficies de aplicación de carga y de apoyo de la probeta sean paralelos.
10. Ajustar suavemente con la manivela en sentido horario la probeta, hasta que en el extremo superior izquierdo de la pantalla aparezca la señal ~.
11. Presionar el botón START. Inmediatamente comienza la prueba.
NOTA: No tocar el equipo durante la ejecución de la prueba.
12. Leer el resultado que aparece en la pantalla.
13. Girar la manivela en sentido antihorario para liberar la probeta.
14. Apagar el equipo liberando el botón ON.
15. Apagar el estabilizador.

ANEXO B. ENSAYO DE DUREZA SUPERFICIAL ROCKWELL 15X (HR15X)
SOBRE DIFERENTES MATERIALES

ESCALA: ROCKWELL 15X

CARGA: 15 Kg

IDENTADOR: 1/4" BOLA DE ACERO

Tabla B.1. Datos de dureza escala Rockwell superficial 15X (HR15X)

Medida \ Patrón	LATÓN SAE 65	BRONCE A
1	91,8	91,2
2	92,0	90,0
3	92,0	90,8
4	91,8	90,6
5	91,0	90,6
Promedio	91.7 ± 0.4	90.6 ± 0.4

Tabla B.2. Datos de dureza escala Rockwell superficial 15X (HR15X)

Medida \ Patrón	BRONCE B	ALUMINIO
1	93,0	90,8
2	92,2	90,2
3	92,0	90,0
4	92,4	91,6
5	92,4	91,4
Promedio	92.4 ± 0.4	90.8 ± 0.7

Tabla B.3. Datos de dureza escala Rockwell superficial 15X (HR15X)

Medida \ Patrón	PATRÓN SHORE 75D	POLIESTIRENO
1	60,6	30,2
2	63,6	32,4
3	61,4	30,6
4	61,8	33,4
5	61,2	32,4
Promedio	61.7 ± 1.1	31.8 ± 1.3

**ANEXO C. CALIBRACION DEL EQUIPO DUROMETRO GNEHM 160 RODI
PARA DUREZA ROCKWELL SUPERFICIAL 15X (HR15X)**

ESCALA: ROCKWELL B

CARGA: 100 Kg

IDENTADOR: 1/16" BOLA DE ACERO

Tabla C.1. Datos de dureza escala Rockwell B (HRB)

Medida	Patrón	85HRB	86.5HR15T
1		84.4	85.0
2		84.6	84.8
3		84.4	84.6
4		84.2	85.0
5		84.6	85.2
Promedio		84.4 ± 0.2	84.9 ± 0.2

ESCALA: ROCKWELL 15T

CARGA: 15 Kg

IDENTADOR: 1/16" BOLA DE ACERO

Tabla C.2. Datos de dureza escala Rockwell superficial (HR15T)

Medida	Patrón	85HRB	86.5HR15T
1		86.2	86.0
2		86.6	87.4
3		86.6	86.8
4		86.6	87.4
5		86.0	86.4
Promedio		86.4 ± 0.3	86.8 ± 0.3

ESCALA: ROCKWELL 15X

CARGA: 15 Kg

IDENTADOR: 1/4" BOLA DE ACERO

Tabla C.3. Datos de dureza escala Rockwell superficial 15X (HR15X)

Medida	Patrón	85HRB	86.5HR15T
1		93.4	93.4
2		93.6	93.8
3		94.0	93.2
4		94.2	94.4
5		94.4	94.2
Promedio		93.9 ± 0.4	93.8 ± 0.5

ANEXO D. CONVERSIÓN DE r.p.m. A REYNOLDS PARA FLUJO TURBULENTO

El régimen de flujo depende de tres parámetros físicos que describen las condiciones del flujo:

El primer parámetro es una escala de longitud del campo de flujo, como el espesor de una capa límite o el diámetro de una tubería. Si dicha escala de longitud es muy grande, una perturbación del flujo podría aumentar y el flujo podría volverse turbulento.

El segundo parámetro es una escala de velocidad tal como un promedio espacial; si la velocidad es mayor el flujo podría ser turbulento.

El tercer parámetro es la viscosidad cinemática; si la viscosidad es muy pequeña, el flujo puede ser turbulento.

El número de Reynolds (Re) (ecuación 1), es la combinación de estos tres parámetros, con el que se puede predecir el régimen de flujo, si $Re > 4000$ el flujo será turbulento.⁵⁹

$$Re = \rho \cdot v \cdot D / \eta \quad (1)$$

Donde:

Re: Número Reynolds

ρ : densidad del fluido (Kg/m^3)

v : velocidad del fluido (m/s)

D : diámetro de la tubería (m)

η : viscosidad dinámica del fluido ($Pa \cdot s$)

⁵⁹ POTTER, Merle C y WIGGERT, DAVID C. Mecánica de Fluidos. Segunda Edición.

Para el ácido cítrico tenemos los siguientes datos:

$$\rho = 1665 \text{ Kg/m}^3$$

$$\nu = X \text{ m/s}$$

D = Diámetro externo - Espesor

$$\text{Diámetro externo} = 4.5 \text{ " } = 114.3 \text{ mm} = 0.1143 \text{ m}$$

$$\text{Espesor} = 10 \text{ mm} = 0.01 \text{ m}$$

$$D = 114.3 \text{ mm} - 10 \text{ mm} = 104.3 \text{ mm} = 0.1043 \text{ m}$$

$$\eta = 0.00650 \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

Para asegurar que se trabaja con un flujo turbulento tomamos un número Reynolds de 5000, aplicando la ecuación 1 tenemos:

$$5000 = \frac{1665 \times 0.1043 \times \nu \left(\frac{\text{m}}{\text{s}} \right)}{0.00650} ; \text{ Se despeja la Velocidad (m/s)}$$

$$\nu \left(\frac{\text{m}}{\text{s}} \right) = \frac{32.5}{173.6595} = 0.187 \text{ m/s}$$

Debido a que la velocidad esta dada en $\frac{\text{m}}{\text{s}}$, es necesario convertir velocidad lineal $\left(\nu = \frac{\text{m}}{\text{s}} \right)$ a velocidad angular $\left(\omega = \frac{\text{rad}}{\text{s}} \text{ y r.p.m.} \right)$.

Se utilizó la ecuación 2:

$$\nu = \omega \times r \text{ (2)}$$

Donde:

ω : velocidad angular

$$r : \text{radio de la tubería} \left(\frac{0.1043 \text{ m}}{2} = 0.05215 \text{ m} \right)$$

$$\text{Entonces: } \omega = \frac{v}{r} = \frac{0.187 \text{ m/s}}{0.05215 \text{ m}} = 3.586 \text{ rad/s}$$

Ahora es necesario calcular 3.586 rad/s en r.p.m.

Se realizó el siguiente cálculo (ecuación 3):

$$1 \text{ r.p.m.} = 0.10472 \text{ rad/s} \quad (3)$$

$$3.586 \text{ rad/s} \times \frac{1 \text{ r.p.m.}}{0.10472 \text{ rad/s}} = 34.24 \text{ r.p.m.}$$

Con este cálculo de 34 r.p.m. se obtuvo un flujo turbulento en los ensayos de lavado químico realizados en el laboratorio.

Para realizar un cálculo más cercano a las condiciones operativas en hornos de proceso se trabajo con un número Reynolds cercano a los 100.000

Se aplicó la ecuación1:

$$100.000 = \frac{1665 \times 0.1043 \times v \left(\frac{\text{m}}{\text{s}} \right)}{0.00650} ; \text{ Se despejo la Velocidad } \left(\frac{\text{m}}{\text{s}} \right)$$

$$v \left(\frac{\text{m}}{\text{s}} \right) = \frac{650}{173.6595} = 3.743 \text{ m/s}$$

Ahora se convierte la velocidad lineal $\left(v = \frac{\text{m}}{\text{s}} \right)$ a velocidad angular $\left(\omega = \frac{\text{rad}}{\text{s}} \text{ y r.p.m.} \right)$.

Se aplicó la ecuación 2:

$$\text{Entonces: } \omega = \frac{v}{r} = \frac{3.743 \text{ m/s}}{0.05215 \text{ m}} = 71.77 \text{ rad/s}$$

Es necesario calcular 71.77 rad/s en *r.p.m.*

$$\text{De la ecuación 3 se obtuvo: } 71.77 \text{ rad/s} \times \frac{1 \text{ r.p.m.}}{0.10472 \text{ rad/s}} = 685.4 \text{ r.p.m.}$$

De esta forma se aproximó 685.4 r.p.m. a 700 r.p.m. (para facilidades de manejo de la velocidad de rotación en el equipo de agitación).

Se cálculo 700 rpm cual número Reynolds:

De la ecuación 3:

$$700 \text{ r.p.m.} \times \frac{0.10472 \text{ rad/s}}{1 \text{ r.p.m.}} = 73.304 \text{ rad/s} = 73.304 \text{ rad/s}$$

$$\text{De la ecuación 2 se despejo: } v = \omega \times r; v = 73.304 \text{ rad/s} \times 0.05215 \text{ m} = 3.823 \text{ m/s}$$

Se aplicó este valor a la ecuación 1:

$$\text{Re} = \frac{1665 \times 0.1043 \times 3.823}{0.00650} = 102.138$$

Entonces a 700 r.p.m. se simuló un flujo turbulento ya que el número Reynolds calculado es: $102.138 > 4000$.

ANEXO E. ACERO ASTM A106 GRADO B UTILIZADO EN LA LÍNEA DE TRANSFERENCIA EN LA VISCORREDUCTORA II DE LA GCB DE ECOPETROL S.A

Otro problema que se presenta en la Viscorreductura II es la acumulación de depósitos de coque al interior de los tubos en la línea de transferencia por lo que se hace necesaria la limpieza, debido a que reduce el diámetro y la absorción de calor por parte de la carga que pasa por los tubos y disminuyendo su eficiencia térmica.

A continuación se presenta el análisis químico del acero por espectrofotometría y prueba electroquímica: resistencia a la polarización.

✓ ANÁLISIS QUÍMICO DEL ACERO POR ESPECTROFOTOMETRÍA

Se realizó el análisis del Acero A 335 Grado P91 en un espectrómetro de emisión óptica, Spectrovac 1000 DVR en el Laboratorio de Materiales del ICP.

La tabla E.1 incluye la composición nominal específica por la norma ASTM A106 y la del Laboratorio de Materiales del ICP.

Tabla E.1. Análisis químico por espectrofotometría del Acero ASTM A 106 Grado B

Elemento	Norma ASTM A 106 Grado B ⁶⁰	ICP
Carbono	0.30 máx	0.174
Silicio	0.10 mín	0.229
Manganeso	0.29 – 10.6	0.823
Fósforo	0.035 máx	0.036
Azufre	0.035 máx	0.024
Níquel	0.40 máx	0.123
Cromo	0.40 máx	0.142
Molibdeno	0.15 máx	0.043
Cobre	0.40 máx	0.264
Hierro	Balance	Balance

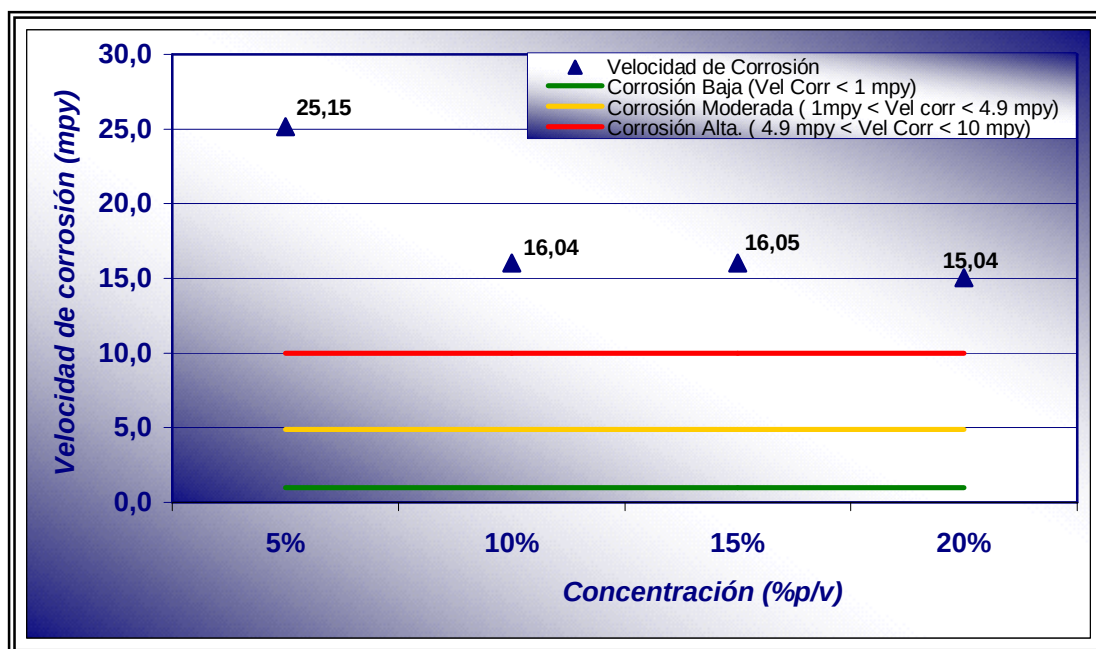
✓ PRUEBA ELECTROQUÍMICA: RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN

Se realizaron pruebas electroquímicas con ácido cítrico en concentraciones de 5%, 10%, 15% y 20% p/v a electrodos de ASTM A106 Gr B, teniendo en cuenta la norma ASTM G-59⁶¹, (Evaluación electroquímica de velocidad de corrosión general por resistencia a la polarización lineal y curvas Tafel).

La tabla E.2 muestra el resumen de velocidad de corrosión para cada concentración de ácido y sus equivalencias. (*Anexo E.1*)

⁶⁰ ASTM. Standard Specification for Seamless Carbon Steel Pipe for High - Temperature. West Conshohocken: ASTM, 2005. 2 p. (ASTM G 106 – 99)

⁶¹ ASTM. Standard Test Methods for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. West Conshohocken: ASTM, 2005. 1 – 4 p. (ASTM G 59)



Gráfica E.1. Gráfico de velocidad de corrosión (mpy) vs. Concentración de ácido cítrico, para electrodos de acero A 106 Grado B (ASTM A106 Gr B)

Tabla E.1. Velocidades de corrosión (mpy) para diferentes concentraciones de ácido

CONCENTRACIÓN % P/V DE ACIDO CITRICO	VELOCIDAD DE CORROSIÓN (mpy)	mm/día	mm/hora	mm/8h
5	25,1	0,6	0,00007	0,0006
10	16,0	0,4	0,00005	0,0004
15	16,0	0,4	0,00007	0,0004
20	15,0	0,4	0,00004	0,0003
Corrosión baja (Vel corrosión < 1 mpy)				
Corrosión moderada (1 mpy < Vel corrosión < 4.9 mpy)				
Corrosión alta (4.9 mpy < Vel corrosión < 10 mpy)				
1 mpy = 2.54 E-02 mm/año = 2.90 E-06 mm/hora = 2.32 E-05 mm/8horas				

Se observa que, de acuerdo a los rangos establecidos por la norma, todos los datos de velocidad de corrosión para las diferentes concentraciones muestran una velocidad de corrosión severa.

Se tomó la concentración más alta de ácido (20%p/v), se comparó la velocidad de corrosión de 0.0003 mm/8horas (15.0 mpy) (Tabla E.2), de esta forma se corroboró que la integridad del acero ferrítico ASTM A 106 Gr B, no se afectará durante el lavado químico.

Tabla E.2. Comparación de las velocidades de corrosión a mm/8horas de lavado

CONCENTRACIÓN % P/V DE ACIDO CITRICO	VELOCIDAD DE CORROSIÓN (mpy)	mm/8h
5	25,1	0,0006
10	16,0	0,0004
15	16,0	0,0004
20	15,0	0,0003

NOTA: se recomienda que para la línea de transferencia se realice el lavado químico con las siguientes condiciones:

Ácido: cítrico

Concentración: 20 %p/v

Temperatura: 35 °C

Flujo turbulento: 122632.51 Reynolds.

Tiempo de lavado: 8 horas, realizando renovación de ácido cada 2 horas.

ANEXO E.1. VELOCIDADES DE CORROSIÓN PARA CADA CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO A ELECTRODOS DE ASTM A – 106 Gr B

Tabla E.1.1. Valores para determinar la velocidad de corrosión del Ácido Cítrico 5% p/v

t [min]	ba [mV]	bc [mV]	B	Rp [ohms]	I [mA]	A [cm ²]	i [μA/cm ²]
60	43	119	32	44,7	3,07E-01	9	34,1
90	43	119	32	30,1	4,56E-01	9	50,6
120	43	119	32	26,7	5,14E-01	9	57,1
150	43	119	32	25,7	5,34E-01	9	59,4
180	43	119	32	25,1	5,48E-01	9	60,8
210	43	119	32	23,7	5,79E-01	9	64,4
Promedio				29,3			

Tabla E.1.2. Valores para determinar la velocidad de corrosión del Ácido Cítrico 10% p/v

t [min]	ba [mV]	bc [mV]	B	Rp [ohms]	I [mA]	A [cm ²]	i [μA/cm ²]
60	38	88	27	43,9	2,62E-01	9	29,1
90	38	88	27	44,3	2,60E-01	9	28,9
120	38	88	27	31,7	3,63E-01	9	40,3
150	38	88	27	40,3	2,86E-01	9	31,7
180	38	88	27	42,9	2,68E-01	9	29,8
210	38	88	27	26,6	4,34E-01	9	48,2
Promedio				38.5			

Tabla E.1.3. Valores para determinar la velocidad de corrosión del Ácido Cítrico 10% p/v

t [min]	ba [mV]	bc [mV]	B	Rp [ohms]	I [mA]	A [cm ²]	i [μA/cm ²]
60	51	72	30	29,9	4,33E-01	9	48,1
90	51	72	30	41,7	3,11E-01	9	34,5
120	51	72	30	45,2	2,87E-01	9	31,9
150	51	72	30	45,9	2,83E-01	9	31,4
180	51	72	30	46,9	2,76E-01	9	30,7
210	51	72	30	45,6	2,84E-01	9	31,6
Promedio				42,5			

Tabla E.1.4 Valores para determinar la velocidad de corrosión del Ácido Cítrico 20% p/v

t [min]	ba [mV]	bc [mV]	B	Rp [ohms]	I [mA]	A [cm ²]	i [μA/cm ²]
60	55	91	34	53,2	2,80E-01	9	31,1
90	55	91	34	52,7	2,83E-01	9	31,4
120	55	91	34	53,2	2,80E-01	9	31,1
150	55	91	34	50,7	2,93E-01	9	32,6
180	55	91	34	48,0	3,10E-01	9	34,5
210	55	91	34	48,0	3,10E-01	9	34,4
Promedio				51,0			

ANEXO F. VELOCIDADES DE CORROSIÓN PARA CADA CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO A ELECTRODOS DE ASTM A 335 Gr P91

Tabla F.1. Valores para determinar la velocidad de corrosión del Ácido Cítrico 10% p/v

t [min]	ba [mV]	bc [mV]	B	Rp [ohms]	I [mA]	A [cm ²]	i [μA/cm ²]
60	245	162	98	33,1	1,28E+00	9	142,0
90	245	162	98	30,7	1,38E+00	9	153,5
120	245	162	98	30,7	1,38E+00	9	153,4
150	245	162	98	29,3	1,44E+00	9	160,4
180	245	162	98	27,3	1,55E+00	9	172,3
210	245	162	98	27,4	1,54E+00	9	171,6
Promedio				29,75			

Tabla F .2. Valores para determinar la velocidad de corrosión del Ácido Cítrico 15% p/v

t [min]	ba [mV]	bc [mV]	B	Rp [ohms]	I [mA]	A [cm ²]	i [μA/cm ²]
60	160	124	70	38,9	7,80E-01	9	86,6
90	160	124	70	40,9	7,42E-01	9	82,4
120	160	124	70	35,1	8,64E-01	9	96,1
150	160	124	70	33,9	8,95E-01	9	99,4
180	160	124	70	32,7	9,29E-01	9	103,2
210	160	124	70	32,2	9,43E-01	9	104,7
Promedio				35,60			

Tabla F.3. Valores para determinar la velocidad de corrosión del Ácido Cítrico 20% p/v

t [min]	ba [mV]	bc [mV]	B	Rp [ohms]	I [mA]	A [cm ²]	i [μA/cm ²]
60	125	143	67	38,0	7,62E-01	9	84,7
90	125	143	67	36,6	7,92E-01	9	88,0
120	125	143	67	41,8	6,93E-01	9	76,9
150	125	143	67	32,1	9,02E-01	9	100,2
180	125	143	67	30,9	9,38E-01	9	104,3
210	125	143	67	30,9	9,36E-01	9	104,0
Promedio				35,05			

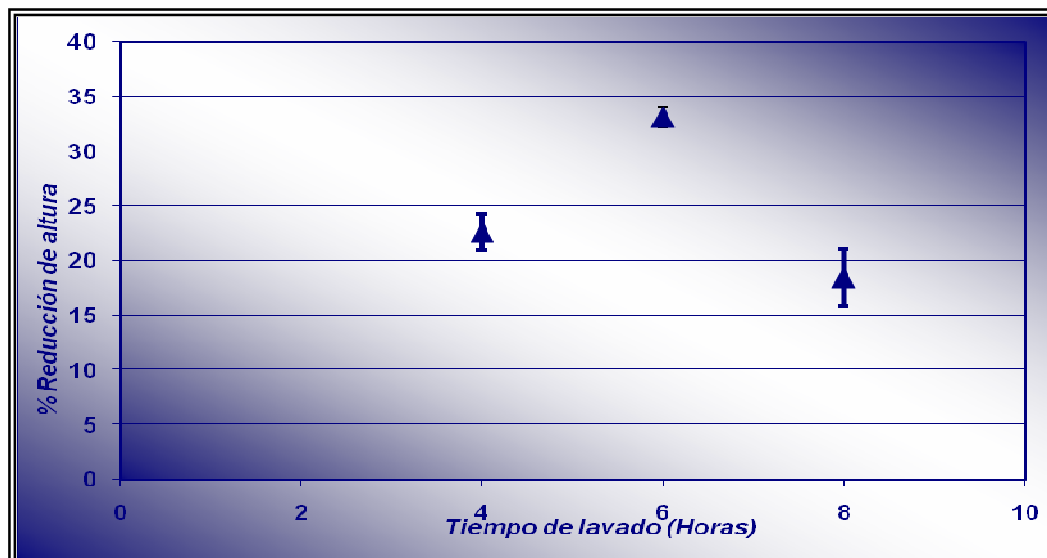
ANEXO G. PORCENTAJE DE REDUCCIÓN DE ALTURA PARA PROBETAS ACERO/COQUE ANTES Y DESPUÉS DE LAVADO QUÍMICO

ETAPA: Selección de variables para lavado químico / tiempo de lavado

1. CONCENTRACION DE ÁCIDO vs % REDUCCIÓN DE ALTURA

Tabla G.1. Lavado químico con Ácido Cítrico 10% p/v

PROBETA Nº	TIEMPO DE LAVADO	% RED ALTURA
1	8 H	18,44 ± 0,026
2	6 H	33,08 ± 0,009
3	4 H	22,65 ± 0,017



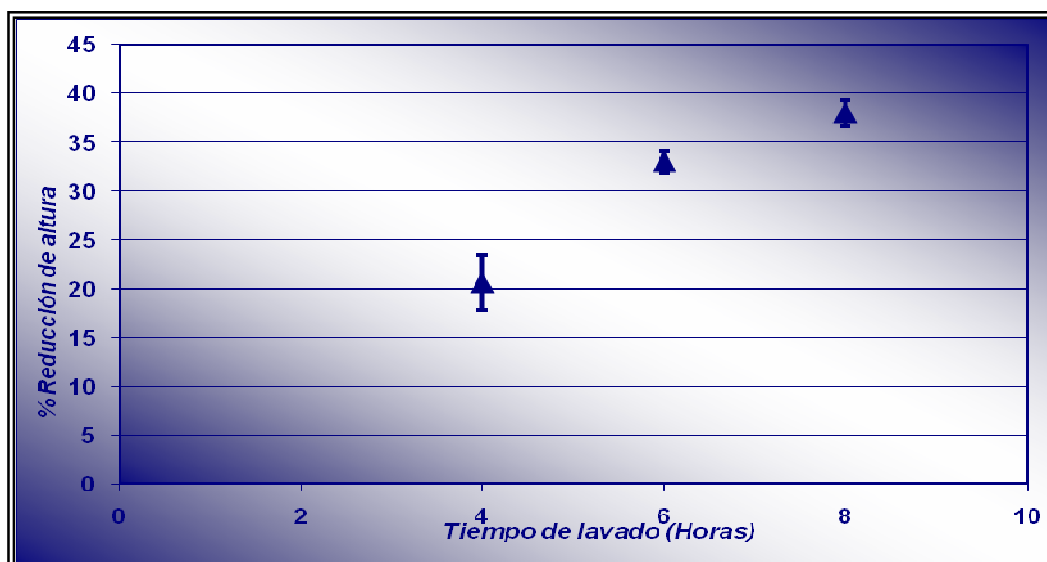
Gráfica G.1. Tiempo de lavado vs. % Reducción de altura (Ácido Cítrico 10%p/v)

En la gráfica G.1. se observa que para una concentración de ácido cítrico del 10% p/v, el porcentaje de reducción de altura incrementó a medida que se aumentó el tiempo de lavado químico, presentando una mayor reducción en la altura a 6

horas, en cambio para 8 horas de lavado la reducción de altura no es significativa.

Tabla G.2. Lavado químico con Ácido Cítrico 15% p/v

PROBETA Nº	TIEMPO DE LAVADO	% RED ALTURA
4	8 H	38,04 ± 0,013
5	6 H	33,07 ± 0,011
6	4 H	20,58 ± 0,016

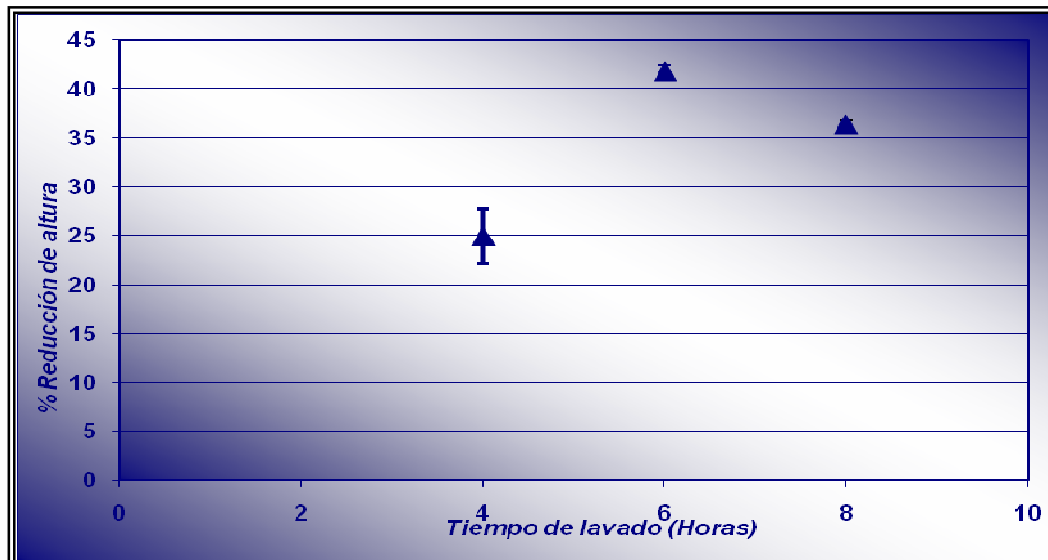


Gráfica G.2. Tiempo de lavado vs. % Reducción de altura (Ácido Cítrico 15%p/v)

En la gráfica G.2 se observa que para la concentración de 15% p/v de ácido cítrico el porcentaje de reducción de altura incrementó a medida que se aumentó el tiempo de lavado químico, comparando los datos obtenidos con las otras concentraciones para 8 horas de lavado el porcentaje de reducción de altura fue mayor.

Tabla G.3. Lavado químico con Ácido Cítrico 20% p/v

PROBETA Nº	TIEMPO DE LAVADO	% RED ALTURA
7	8 H	36,36 $\pm$ 0,004
8	6 H	41,76 $\pm$ 0,007
9	4 H	24,97 $\pm$ 0,028



Gráfica G.3. Tiempo de lavado vs. % Reducción de Dureza (Ácido Cítrico 20%p/v)

En la gráfica G.3. se observa que para una concentración de ácido cítrico del 20% p/v el porcentaje de reducción de dureza incrementó a medida que aumentó el tiempo de lavado químico, presentando una mayor reducción de dureza a 6 horas, para 4 horas de lavado la reducción de altura no es significativa.

**ANEXO H. TOMAS DE DUREZA ROCKWELL SUPERFICIAL (HR15X) PARA
PROBETAS ACERO/COQUE ANTES DE LAVADO QUÍMICO**

ETAPA: Optimización del proceso de lavado químico

Tabla H.1. Registros de dureza probetas 1:10

Probeta Medida N°	1			2			3		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
1	60.6	71.0	75.2	60.6	71.0	75.2	64.8	73.4	68.0
2	67.8	71.0	70.0	67.8	71.0	70.0	68.0	70.2	67.4
3	66.6	72.4	67.2	66.6	72.4	67.2	67.8	68.2	65.2
4	63.6	67.0	71.2	63.6	67.0	71.2	66.2	73.6	69.2
5	68.8	63.2	68.6	68.8	63.2	68.6	69.8	69.8	68.4
Promedio	65.5 ± 3.2	68.9 ± 4.2	70.4 ± 3.1	65.5 ± 3.4	68.9 ± 3.8	70.4 ± 3.1	67.3 ± 1.9	71.5 ± 2.4	67.2 ± 1.5

Probeta Medida N°	4			5			6		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
1	65.2	73.4	60.0	65.6	77.0	73.2	66.0	62.4	72.6
2	68.0	70.2	69.0	64.8	73.4	71.8	67.8	60.0	74.6
3	64.0	68.2	68.4	67.2	70.6	74.6	63.6	59.2	71.8
4	72.6	73.6	69.0	65.8	73.6	73.4	64.6	59.7	72.4
5	69.4	69.8	72.0	70.4	74.0	67.8	66.6	59.2	68.6
Promedio	67.8 ± 3.4	71.0 ± 2.4	69.5 ± 4.5	66.8 ± 2.2	73.7 ± 2.3	72.2 ± 2.6	65.7 ± 1.7	60.1 ± 1.3	72.0 ± 2.2

Probeta Medida N°	7			8			9		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
1	63.2	72.4	64.0	65.2	69.8	69.6	68.0	70.8	72.4
2	62.9	70.0	67.0	72.0	68	67.0	71.2	73.6	73.6
3	63.0	74.2	64.6	73.2	73.4	72.8	70.8	73.8	75.0
4	63.2	74.4	66.2	72.2	68.0	72.4	68.8	76.4	72.4
5	59.8	70.6	63.8	71.2	64.8	73.8	68.6	74.2	71.4
Promedio	62.4 ± 1.5	72.3 ± 2.0	65.1 ± 1.4	70.8 ± 3.2	68.8 ± 3.1	71.1 ± 2.8	69.5 ± 1.4	73.8 ± 2.0	73.0 ± 1.4