

**EVALUACIÓN Y SELECCIÓN DE UN MATERIAL PARA INCREMENTAR LA  
VIDA ÚTIL DE LA MALLA DE ANCLAJE DEL ANTIEROSIVO DEL  
REGENERADOR DE LA CRACKING CATALÍTICA TIPO UOP II DE LA  
REFINERÍA DE BARRANCABERMEJA DE ECOPETROL S.A.**

**MARIAM ALEJANDRA MONSALVE ORTIZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2009**

**EVALUACIÓN Y SELECCIÓN DE UN MATERIAL PARA INCREMENTAR LA  
VIDA ÚTIL DE LA MALLA DE ANCLAJE DEL ANTIEROSIVO DEL  
REGENERADOR DE LA CRACKING CATALÍTICA TIPO UOP II DE LA  
REFINERÍA DE BARRANCABERMEJA DE ECOPETROL S.A.**

**MARIAM ALEJANDRA MONSALVE ORTIZ**

**Proyecto de grado para optar al título de  
Ingeniero Químico**

**Director**

**DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS**

**Ingeniero Metalúrgico Ph.D.**

**Co. Directores**

**JOSÉ MARTÍN LIZCANO**

**Ingeniero Metalúrgico M.Sc**

**JULIÁN FLÓREZ QUIROGA**

**Ingeniero Metalúrgico MBA.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2009**

## **DEDICATORIA**

A Dios porque me otorgó la oportunidad de ser feliz aprendiendo...

Al angelito que siempre me cuida desde el cielo...






A mi Tía Angela y a toda mi familia porque me enseñaron a ser una persona responsable, valiente y muy entregada...

A mis primitos porque me enseñaron que la felicidad se encuentra en la nobleza y la sencillez de las cosas...

Por último quiero mencionar que todo mi esfuerzo, sacrificio y trabajo realizado se lo dedico especialmente a la persona más importante en mi vida... a la que me enseñó todos los días que es el verdadero amor... a la que me enseñó a luchar por lo que se quiere... por esto este logro y todos los de ahora en adelante estarán dedicados a ella... a mi ABU...

## AGRADECIMIENTOS

El autor expresa sus más sinceros agradecimientos a:

-  A la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander, por enseñarme a ser feliz en lo que hago.
  
-  Al área de integridad en el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) por facilitar sus instalaciones y equipos para desarrollar la presente investigación
  
-  A todos los Integrantes del Laboratorio de Materiales en el ICP, por tomarse el tiempo de enseñarme y por toda la colaboración prestada.
  
-  Al Ing. LELA en la GRB por ser un gran mediador que le puso todo el empeño y la gana para sacar este proyecto adelante.
  
-  A mis Directores por guiarme en el proceso de aprendizaje y desarrollo de esta investigación.

## TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCION	
1. METODOLOGÍA	7
1.1 ANÁLISIS DEL PROBLEMA	8
1.2 DOCUMENTACIÓN	9
1.3 ESTUDIO Y EVALUACIÓN DEL PROCESO EN PLANTA	9
1.4 ANÁLISIS TECNOLÓGICO DEL EQUIPO	10
1.5 PRUEBAS DE LABORATORIO	10
1.5.1 Variables Independientes.	11
1.5.2 Selección de materiales para estudio.	12
1.5.3 Variables Dependientes	14
1.5.4 Experimentación	14
2. RESULTADOS Y ANÁLISIS	15
2.1 Estudio de la Cinética de Corrosión de los aceros inoxidables AISI SAE 304H, 321 y 347 en el fenómeno de oxidación-carburación SIMULTÁNEO.	16
2.2 Evaluación cualitativa y semicuantitativa de las capas de óxido formadas sobre los aceros inoxidables AISI SAE 304H, 321 y 347 expuestos a una atmosfera oxidante-carburante.	18
2.3 TENDENCIA A LA CARBURIZACIÓN	21
2.4 PRECIPITACIÓN DE FASE SIGMA	23
CONCLUSIONES	25
RECOMENDACIONES	25
BIBLIOGRAFÍA	27

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diseño de instalación malla metálica de soporte del antierosivo en el interior del regenerador de la Cracking UOP II.	2
Figura 2: Desprendimiento del antierosivo en la entrada del ciclón primario (corneta).	3
Figura 3: Diagrama de flujo de análisis causa-efecto del fenómeno de corrosión acelerado en el regenerador de la unidad Cracking UOP II.	6
Figura 4: Metodología propuesta en la investigación.	9
Figura 5: Variables Independientes de los ensayos de oxidación-carburación simultáneas.	11
Figura 6: Variables dependientes de los ensayos de oxidación – carburación simultánea a 760°C (1400°F).	14
Figura 7: Montaje pruebas de oxidación-carburación simultánea en el Laboratorio de Corrosión a Alta Temperatura en las instalaciones de Plantas Piloto en el ICP.	15
Figura 8: Comportamiento cinético de crecimiento de capas en el fenómeno de oxidación-carburación, a) AISI SAE 304H 760°C, b) AISI SAE 304H 950°C, c) AISI SAE 321 760°C, d) AISI SAE 321 950°C, e) AISI SAE 347 760°C y f) AISI SAE 347 950°C.	19
Figura 9: Exposición de aceros inoxidables AISI SAE 304H, 321 y 347 a 760°C y 950°C a 1000 horas y 700 horas de exposición respectivamente.	19
Figura 10: Micrografía obtenida de la sección transversal de la probeta de acero inoxidable AISI SAE 304H expuesto a la atmosfera oxidante-carburante a 760°C, durante 1000 horas de operación.	20
Figura 11: Variación de la composición química de la capa de óxido generada en los aceros inoxidables AISI SAE 304H, 321 y 347 en una atmósfera oxidante-carburante a 760°C durante 1000 horas de exposición.	21
Figura 12: Tendencia de la difusión del carbono al interior de la matriz metálica de los aceros inoxidables AISI SAE 304H, 321 y 347 expuestos al ambiente oxidante-carburante a 760°C durante 1000 horas de exposición, medida mediante la técnica SEM-EDAX.	22

Figura 13: Micrografía obtenida de la sección transversal de la probeta de acero inoxidable AISI SAE 321, expuestos al ambiente oxidante-carburante a 760°C durante 500 horas de exposición. 23

Figura 14: Espectro de composición obtenido por SEM correspondiente a la composición de la fase sigma, obtenida de la sección transversal de la probeta de acero inoxidable AISI SAE 321, expuesto a una atmósfera oxidante-carburante a 760°C durante 500 horas. 24

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Composición mezcla de atmósfera oxidante – carburante.	12
Tabla 2: Temperatura máxima de operación Hornos Thermolyne 79500 y 54500 utilizados en los ensayos de Oxidación-Carburación simultánea.	15
Tabla 3: Matriz de decisión para selección de material que se ajuste a las condiciones reales de operación de la Cracking UOP II.	16

## LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. GENERALIDADES DE LA OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA	33
ANEXO B. GENERALIDADES DE LA CARBURACIÓN	38
ANEXO C. RECOPIACIÓN DE INFORMACIÓN PROCESO EN PLANTA Y RELACIÓN VARIABLES OPERATIVAS DE LA UNIDAD CRACKING UOP II.	41
ANEXO D. DISEÑO DE EXPERIMENTACIÓN	51
ANEXO E. PROPIEDADES DE LOS ACEROS INOXIDABLES AISI SAE 304H, 321 Y 347.	55
ANEXO F. MONTAJE EXPERIMENTAL	61
ANEXO G. RESULTADOS PRUEBAS EXPERIMENTALES	63

**TÍTULO: EVALUACIÓN Y SELECCIÓN DE UN MATERIAL PARA INCREMENTAR LA VIDA ÚTIL DE LA MALLA DE ANCLAJE DEL ANTIEROSIVO DEL REGENERADOR DE LA CRACKING CATALÍTICA TIPO UOP II DE LA REFINERÍA DE BARRANCABERMEJA DE ECOPETROL S.A.**

**AUTOR: MONSALVE ORTIZ MARIAM ALEJANDRA \*\***

**PALABRAS CLAVES:** Oxidación a alta temperatura, Carburización, AISI SAE 304H, AISI SAE 321, AISI SAE 347, FCCU.

#### DESCRIPCION

Actualmente Colombia no ha estado exenta de ser víctima de la crisis energética mundial generada por la escasez de crudos livianos; para la GRB el reto se originó hace algunos años cuando se decidió modificar la dieta de los equipos con un alto contenido de crudos pesados. El problema es que a medida que los crudos son más pesados retienen mayor contenido de contaminantes, los cuales aceleran los fenómenos de corrosión en los equipos que los tratan; tal como se observó en la malla metálica de soporte del antierosivo en el Regenerador de la Cracking UOP II, la cual se degradó aceleradamente producto de la acción combinada de la carburización y oxidación a alta temperatura.

La metodología experimental desarrollada en la investigación se basó en la elaboración de ensayos de oxidación-carburización simultánea, replicando las condiciones operativas de la Unidad Cracking UOP II. Las variables a considerar fueron, temperatura de operación, tiempo de exposición y composición de la atmósfera de gases. Los ensayos se realizaron en el Laboratorio de Corrosión a alta Temperatura en el Instituto Colombiano del Petróleo. Los aceros inoxidables que fueron sometidos a estudio son el AISI SAE 304H, AISI SAE 321 y AISI SAE 347.

Finalmente el análisis de resultados se fundamentó en la elaboración de una matriz de decisión, donde el objetivo era encontrar un material que se ajustará a las condiciones reales de operación de la UOP II, ofreciendo una buena resistencia a los fenómenos de corrosión simulados experimentalmente bajo los siguientes criterios de selección: cinética de corrosión, estabilidad de las capas de óxido, tendencia a la carburización, precipitación de fase sigma, microdureza del material y costo de instalación.

---

\* Proyecto de Grado.

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. **Director:** Ph. D Darío Yesid Peña. **Codirectores:** M. Sc. José Martín Lízcano y MBA Julián Flórez Quíroga.

**TITLE: EVALUATION AND SELECTION OF A MATERIAL TO INCREASE THE LIFE OF THE MESH ANCHORAGE ANTIEROSIVO OF REGENERATIVE CATALYTIC CRACKING TYPE UOP II OF THE REFINERY IN BARRANCABERMEJA ECOPETROL S.A.\***

**AUTHOR: MARIAM ALEJANDRA MONSALVE ORTÍZ \*\***

**WORD KEY:** Oxidation high temperature, carburization, AISI SAE 304H, AISI SAE 321, AISI SAE 347, FCCU.

**DESCRIPTION**

Currently Colombia has not far from a victim of the energy crisis generated by the shortage of lighter crudes; for the GRB the challenge originated some years ago when decided to amend the diet of the teams with a high content of heavy crude. The problem is that as the unbleached are heavier retain more content of the pollutants, which accelerates the corrosion phenomena in the teams that are treated; as noted in the mesh metal of support of protective material in the Regenerator of Catalytic Cracking UOP II, which was degraded rapidly, product of the combined action of the carburización oxidation and high-temperature.

The experimental methodology developed in the investigation is based on the development of tests of oxidation-carburization simultaneously, replicating the operational conditions of the Unit Cracking UOP II. The variables to consider were operating temperature, exposure time and composition of the atmosphere of gases. The testing took place in the Laboratory of corrosion at high temperature in the Colombian Institute of Oil. The stainless steels that were subjected to study are AISI SAE 304H, AISI SAE 321 y AISI SAE 347.

Finally, the analysis of results are based on the development of an array of decision, where the objective was to find a material that is adjusted to the actual conditions of operation of the UOP II, offering a good resistance to the corrosion phenomens simulated experimentally under the following selection items: kinetics of corrosion, stability of the layers of oxide, a trend to the carburización, precipitation of sigma phase, hardness of material and cost of the installation.

---

\* Degree Work

\*\* Faculty of Chemical Physics. School of Chemical Engineering. **Director:** Ph. D Darío Yesid Peña .  
**Co. Directors:** M. Sc. José Martín Lízcano y MBA Julián Flórez Quiroga.

## INTRODUCCIÓN

El proceso de Cracking Catalítico se basa en la ruptura de cadenas de hidrocarburo del orden de los 45 átomos de carbono, en cadenas sencillas para producir combustibles de mayor rendimiento energético, mediante la adición de un catalizador. Como producto de esta reacción se genera el coque, el cual junto con los contaminantes provenientes de la carga se depositan en los sitios activos del catalizador disminuyendo así su actividad y rendimiento. [1], [2]

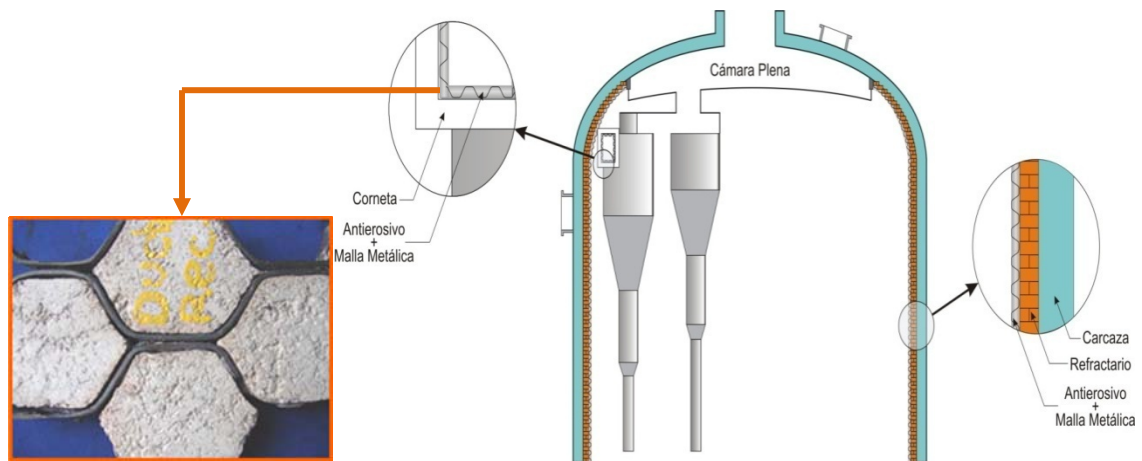
El catalizador contaminado es transportado al regenerador donde se pone en contacto con una corriente de vapor y aire a alta temperatura, generando las reacciones de combustión que liberan la energía necesaria para llevar a cabo todo el proceso, de esta manera el catalizador regenerado es regresado al reactor y el proceso de ruptura catalítica inicia de nuevo. [1), [2]

El interior del regenerador junto con los ciclones se encuentran protegidos con un material anti erosivo que evita lo protege del choque de las partículas de catalizador que se desplazan a gran velocidad y temperatura y temperatura. Este anti erosivo se encuentra soportado en una malla metálica hexagonal, la cual está construida con un acero inoxidable del tipo 304H, el cual recibe el nombre de “*acero todo propósito*”, debido a su buena resistencia a la corrosión y al trabajo a alta temperatura. El diseño de instalación del anti erosivo en el interior del regenerador se observa en la figura 1. [3], [4], [5], [6], [7], [8], [9], [10], [11].

Aunque en el mes de Noviembre del año 2006 en la Refinería de Barrancabermeja, cuando se realizaba la parada de mantenimiento de la Cracking UOP II, se encontró dicha malla altamente degradada y desprendida en el 80% de su totalidad, generando así la pérdida de protección por la caída del anti erosivo

en el interior de los ciclones y el regenerador; en estudios realizados posteriormente en el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) se determinó que la degradación acelerada fue producto de la acción combinada de la oxidación a alta temperatura y la carburización. En la figura 2 se muestra la corneta del ciclón primario en el momento de la inspección. [3], [5]

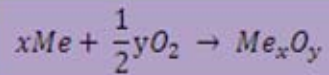
**Figura 1: Diseño de instalación malla metálica de soporte del anti erosivo en el interior del regenerador de la Cracking UOP II.**



Fuente: Autor.

Para el desarrollo del proyecto, se hizo énfasis en los fenómenos de corrosión a alta temperatura, es decir en la oxidación y carburación ya que fueron identificados como las causas del deterioro acelerado de la malla interna del regenerador, como se indicó anteriormente.

La oxidación es considerada la principal reacción de corrosión a alta temperatura. La oxidación de metales y aleaciones se genera por la difusión del oxígeno a través de las películas de óxido y la reacción con los elementos activos de las aleaciones con el ambiente o por la adsorción directa en la superficie del metal y la reacción con este para formar la capa de óxido. [17], [18], [19], [20], [21], [22], [23], [24], [25]. Esta reacción se puede expresar mediante la siguiente ecuación:



La termodinámica de la oxidación analizada en la investigación se encuentra en el ANEXO A.

**Figura 2: Desprendimiento del anti erosivo en la entrada del ciclón primario (corneta).**



Fuente: Informe parada Diciembre 2006. UOP II. Refinería Barrancabermeja.

Por otra parte la carburización consiste en la absorción del carbono a altas temperaturas por el material y ocurre al encontrarse en contacto con materiales o medios carburantes es decir con un alto contenido de carbono libre. [26], [27], [28], [29], [30], [13], [15], [17], [18].

Para que se lleve a cabo la carburación deben cumplirse tres condiciones simultáneas:

- 🖼️ Presencia de un material o medio carburante.
- 🖼️ Altas temperaturas para asegurar la difusión del carbono sobre el material, las temperaturas generalmente se encuentran sobre los 1100°F.
- 🖼️ El material debe ser susceptible a la carburación. [19],[6]

Un medio carburante es aquel que contiene gran cantidad de elementos que contengan carbono y que puedan donarlo, entre esos los hidrocarburos, el coque, gases de combustión ricos en  $CO_2, CO$  ; con un bajo potencial de oxígeno por medio de las siguientes reacciones:



El estudio termodinámico de la carburización se muestra en el ANEXO B

Para determinar las causas del deterioro acelerado de la malla metálica del interior de los ciclones del regenerador, se realizó un seguimiento de las variables operativas de la UOP II con ayuda del **BDTR (Base de datos en tiempo real – PI**. Los resultados de dicho análisis se encuentran expresados detalladamente en el ANEXO C. Concluyendo así que la Unidad Cracking sufrió cambios significativos en algunas propiedades de diseño como la calidad de la carga.

Dicha variación es producto de la crisis energética mundial que se ha generado por la escases de crudos livianos, por lo que para la refinería de Barrancabermeja, el reto se originó hace algunos años cuando se decidió modificar la mayoría de sus procesos para mantener la producción a punto operando con una dieta a base de crudos pesados.

El problema radica en que a medida que los crudos son más pesados, aumentan su capacidad de retener contaminantes como los metales, el nitrógeno, el azufre, entre otros. [1], [2]

Entre los contaminantes presentes se encuentran los metales alcalinos y alcalinotérreos como el litio, sodio y potasio los cuales tienden a sintetizar el catalizador FCC. Esto consiste básicamente en la fusión de algunos poros del catalizador a causa de los metales depositados, dejando en su interior partículas de coque, inactivándolo de por vida. [1], [2]

Por otra parte los metales pesados como el níquel y vanadio, taponan los sitios activos del catalizador, disminuyendo la actividad del catalizador y tienen una propiedad particular, fomentan la producción de coque, generando el coquizado del catalizador. [1], [2]

Para finalizar la lista de los contaminantes provenientes en la carga con mayor efecto en las propiedades y eficiencia del catalizador, encontramos al nitrógeno, el cual taponan momentáneamente el catalizador y al encontrarse en el regenerador reacciona con los gases de la atmósfera formando elementos tóxicos como el amoníaco o vapores nitrosos. [1], [2]

Por consiguiente, si sumamos desactivación del catalizador con aumento en la producción de coque y taponamiento de los sitios activos del catalizador obtenemos como resultado el encarbonamiento del catalizador que se ve representado en un aumento en la producción de monóxido de carbono, favorecido por las altas cantidades de carbón en el medio y la disminución de la cantidad de oxígeno para quemarlo.

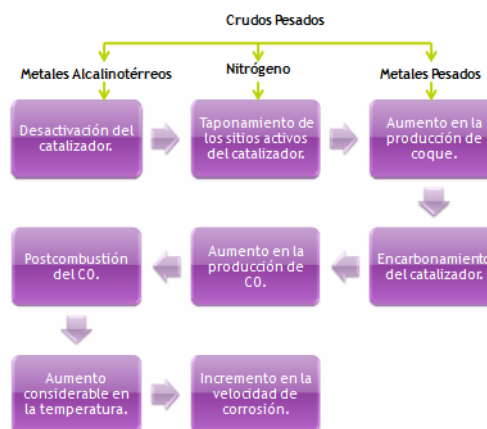
El aumento en la producción de CO es nocivo para la operación de la Unidad, ya que este elemento tiende a oxidarse. La reacción de postcombustión del CO se representa en la siguiente ecuación [13], [14], [1], [2]:

■(5)

La postcombustión es una reacción indeseable por 2 razones principales, la primera porque es altamente exotérmica, y cuando ocurre en la fase ligera del regenerador ( zona aledaña a los ciclones), el catalizador presente no es suficiente para arrastrar toda la energía liberada en la reacción, y como resultado se genera un incremento elevado en la temperatura de dicha zona, acelerando todos los fenómenos de corrosión allí presentes; y segundo porque en la reacción de postcombustión se libera carbono libre, el cual tiene velocidad de difusión alta, aumentando la probabilidad de que ocurra la carburización interna en el material.[13], [14]

En resumen, se determinó que la temperatura elevada, y el contenido de contaminantes en los crudos pesados fueron los causantes del fenómeno de corrosión acelerada en la malla metálica de soporte del anti erosivo en el interior de los ciclones del regenerador de la Unidad Cracking UOP II. En la figura 3 se encuentra expuesto el planteamiento del problema de manera detallada.

**Figura 3: Diagrama de flujo de análisis causa-efecto del fenómeno de corrosión acelerado en el regenerador de la unidad Cracking UOP II.**



Fuente: Autor

A medida que trascorra el tiempo las dietas de los equipos tenderán a ser más severas ya que se cargará un mayor contenido de crudos pesados, lo que produce que las condiciones operativas sean críticas; por esto se plantea como una solución viable al problema, la selección de una metalurgia que se ajuste a las condiciones reales de operación con mejor resistencia, mediante la simulación de las condiciones operativas del Regenerador de la UOP II.

Para el desarrollo de la metodología experimental fue de gran ayuda algunos estudios realizados anteriormente como el de Yong-Chwang Chen en 1993 [14], en el que se determinó el efecto del CO en la velocidad de carburización de los aceros, o el realizado por Laverde Dionisio en 2003 [15], quién estudió los fenómenos de corrosión a alta temperatura de aleaciones ferrificas en ambientes con hidrocarburos a alta temperatura y para finalizar el realizado por Jiang Zhang en 2008 [16] para el estudio de la oxidación, carburación simultanea en atmósferas que contienen  $CO/CO_2$  a elevadas temperaturas para el acero austenítico 304.

A continuación se describe detalladamente la metodología experimental definida para el cumplimiento de los objetivos propuestos en la investigación.

## 1. METODOLOGÍA


La metodología que se describe a continuación tiene como finalidad la validación experimental de la investigación, y como resultado ofrecerá la selección de una metalurgia que se ajuste favorablemente a las condiciones operacionales de la Unidad Cracking UOP II.


La metodología propuesta en la investigación desarrollo un enfoque integral, ya que no solo hace énfasis en el problema desde el punto de vista de los materiales y sus propiedades, si no que analiza la incidencia de las variables operativas de la


Unidad UOP II en el fenómeno de corrosión acelerada y el proceso de cracking catalítico. En la figura 4 se muestra el esquema de la metodología desarrollada en la investigación.

## 1.1 ANÁLISIS DEL PROBLEMA

En toda investigación siempre es necesario llevar a cabo la identificación del problema y así poder definir la manera en que este se solucionara. En este caso en particular para la identificación del problema se tuvieron en cuenta los siguientes aspectos:

 Antecedentes Técnicos de Operación de la Cracking Catalítica UOP II en la Refinería de Barrancabermeja.

 La relación que existía entre las variables de diseño y las reales de operación de la UOP II.

 Informe de Análisis causa-raíz de la quema de la malla metálica realizado en el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) en el mes de Diciembre del año 2006. [2]

Los resultados se mencionaron anteriormente en la introducción del trabajo de investigación.

**Figura 4: Metodología propuesta en la investigación.**







Fuente: Autor

## **1.2 DOCUMENTACIÓN**

La revisión bibliográfica es considerada la base fundamental de toda investigación; para el desarrollo de las pruebas fue necesario llevar a cabo una consulta exhaustiva en diversos temas relacionados con los fenómenos de corrosión a alta temperatura, propiedades de los aceros inoxidable, proceso de cracking catalítico; entre otros.

## **1.3 ESTUDIO Y EVALUACIÓN DEL PROCESO EN PLANTA**

Esta fase de la investigación integro las siguientes actividades:

-  Recopilación de información acerca del estado del equipo y las condiciones de operación.
-  Recopilación de información acerca del proceso.
-  Análisis de la información técnica del equipo actual.
-  Estudio del comportamiento de los componentes del proceso.

Los resultados se expresan en el ANEXO C.

#### **1.4 ANÁLISIS TECNOLÓGICO DEL EQUIPO**

El análisis tecnológico del equipo se basó esencialmente en una revisión bibliográfica con el diseñador del mismo para conocer a fondo su funcionamiento, sus variables de diseño, su metalurgia y algunas recomendaciones tanto en operación como en diseño.

Como resultado de esta fase se determinó el cambio significativo en las variables operativas de la unidad y su incidencia en el fenómeno de corrosión acelerada que ataca a los internos de los ciclones en la UOP II y los materiales que serían utilizados para la experimentación.

#### **1.5 PRUEBAS DE LABORATORIO**

Para la evaluación y selección de un material que soporte las condiciones de operación del sistema es necesario realizar una serie de pruebas en el laboratorio, con las cuales se pueda observar el cambio en algunas propiedades de los materiales que serán expuestos a estudio.

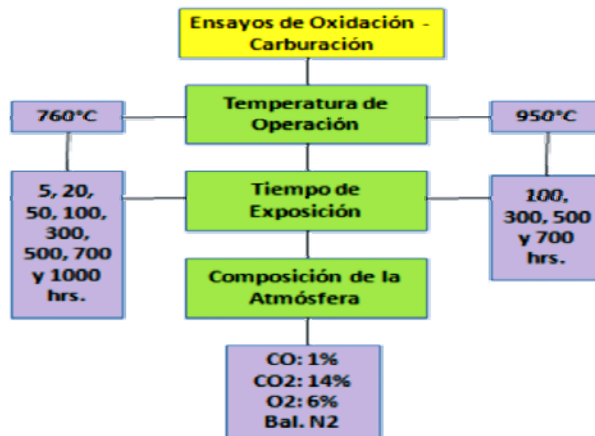
Partiendo de la identificación de los principales mecanismos de daño en la malla metálica de soporte del anti erosivo del interior de los ciclones en el regenerador de la UOP II, éstos serán simulados para examinar su mecanismo de formación y la magnitud de cada daño después del tiempo de exposición en cada uno de los aceros.

La metodología experimental se basó en 4 pilares fundamentales y se mencionan a continuación:

### 1.5.1 Variables Independientes.

Las variables independientes definidas en la investigación se encuentran definidas en la figura 5.

**Figura 5: Variables Independientes de los ensayos de oxidación-carburación simultáneas.**



Fuente: Autor

### Temperatura

Por efecto de similitud con las variables operativas del regenerador de la Cracking UOP II de la Refinería de Barrancabermeja inicialmente se fijo la temperatura de operación experimental en 760°C (1400°F), ya que esta equivale a la máxima temperatura de operación requerida por el diseñador de la misma. [2]

También se realizaron pruebas paralelas a 950°C (1742°F) para corroborar que la tendencia en la cinética de corrosión de los aceros expuestos a estudio se mantuviera, y para observar el comportamiento de los mismos a temperaturas por encima del diseño haciendo referencia al incremento de la temperatura en el

regenerador a causa de las reacciones de postcombustión del monóxido de carbono.

### Tiempo de exposición

Debido a que son materiales sin tiempo de operación se fijaron tiempos experimentación largos, para la operación a 760°C (1400°F), un máximo de 1000 horas y para la operación a 950°C (1742°F) un máximo de 700 horas. Los tiempos de extracción se encuentran detallados en el diseño de experimentación, ANEXO D.

### Composición de la atmósfera oxidante-carburante

En el caso particular de nuestra investigación, donde se analizará el comportamiento de diferentes aceros en contacto con la atmósfera oxidante carburante del regenerador de la Cracking UOP II, fue necesario realizar monitoreos de gases de combustión para poder determinar dicha composición.

Posteriormente esta mezcla fue replicada en el laboratorio y su composición se encuentra indicada en la tabla 1.

**Tabla 1: Composición mezcla de atmósfera oxidante – carburante.**

Elemento	CO	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Composición	1%	14%	6%	79%

Fuente: Gases de Combustión UOP II. [12]

### 1.5.2 Selección de materiales para estudio.

Los aceros que serán expuestos a estudio como opciones viables para el cambio de la malla metálica de soporte del anti erosivo en el interior de los ciclones del

regenerador de la UOP II, son los siguientes [7], [8], [9], [10], [11], [19], [31], [33], [32]:

#### **Acero Inoxidable AISI SAE 304H**

Comúnmente es llamado el acero inoxidable “todo propósito”, tiene propiedades adecuadas para gran cantidad de aplicaciones. Otras propiedades del tipo 304H son su servicio satisfactorio a altas temperaturas (800° a 900°C) y buenas propiedades mecánicas. [31], [32], [33]

Se decidió utilizar el AISI SAE 304H ya que es el material con que actualmente está construida la malla metálica, y es tomado como el punto de referencia del comportamiento de los demás aceros.

#### **Acero Inoxidable AISI SAE 347**

El acero inoxidable austenítico 347 es una modificación del tipo 304, está estabilizado con niobio y tantalio y es similar en su composición al 321. El niobio puede adicionarse en pequeñas cantidades (cerca de 0,1%) para obtener efectos benéficos sobre la adherencia y el carácter protector de las capas de óxido, dándole mayor resistencia a la oxidación. [14].

#### **Acero Inoxidable AISI SAE 321**

El acero inoxidable austenítico 321 se encuentra estabilizado con Titanio, el cual se encuentra en una cantidad de 5 veces la presente de carbono. El titanio evita la formación de carburos y la sensitización del material, cuando éste sea expuesto a altas temperaturas de operación, aproximadamente de 800 - 1400°F [8], [10], [11], [36]

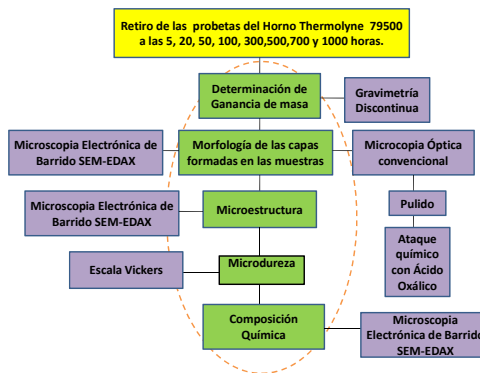
Estos materiales fueron seleccionados por sus propiedades y por su buena resistencia a la corrosión apoyándonos en algunos estudios como el realizado por

Shell en aspectos de corrosión y materiales en unidades de craqueo catalítico (FCCU) [32], algunas recomendaciones del diseñador y servicios técnicos realizados en el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) como 9807050. [33]. Las propiedades de los aceros mencionados anteriormente se encuentran bien detalladas en el ANEXO E.

### 1.5.3 Variables Dependientes

Tomando como variables dependientes a evaluar en el proceso la ganancia de masa, composición química, morfología de capas, micro estructura del material y micro dureza, su estructuración se encuentra definido en la figura 6.

**Figura 6: Variables dependientes de los ensayos de oxidación – carburación simultánea a 760°C (1400°F).**



.Fuente: Autor

### 1.5.4 Experimentación

Las pruebas experimentales se llevaron a cabo en el laboratorio de corrosión a alta temperatura ubicado en las instalaciones de Plantas Piloto en el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP).

Para los ensayos de oxidación-carburación a alta temperatura se utilizarán los hornos horizontales Thermolyne 79500 y Thermolyne 54500, que se muestran en la figura 7, las temperaturas máximas de operación se indican en la tabla 2.

**Tabla 2: Temperatura máxima de operación Hornos Thermolyne 79500 y 54500 utilizados en los ensayos de Oxidación-Carburación simultánea.**

	T.max. operación
Horno Thermolyne 79500.	1200 °C 2192 °F
Horno Thermolyne 54500.	1500 °C 2732 °F

Fuente: Operations manual and Part List. Horno Thermolyne 79500 and Thermolyne 54500.

**Figura 7: Montaje pruebas de oxidación-carburación simultánea en el Laboratorio de Corrosión a Alta Temperatura en las instalaciones de Plantas Piloto en el ICP.**









## 2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Con base en la información recopilada anteriormente y a los resultados encontrados en la experimentación se planteó la matriz de decisión (Tabla 3), donde el objetivo es encontrar una metalurgia que se ajuste a las condiciones

reales de operación de la Cracking UOP II, bajo los siguientes criterios de selección.

No todos los criterios de selección tienen la misma relevancia en la elección, ya que algunos de ellos fueron identificados como las causas del fenómeno de corrosión acelerada que experimentó la malla metálica del regenerador de la Cracking UOP II en el mes de Noviembre del 2006.

**Tabla 3: Matriz de decisión para selección de material que se ajuste a las condiciones reales de operación de la Cracking UOP II.**

Criterios de Selección	304H	321	347
Cinética de Corrosión	 30%		
Evaluación de capas de óxido	 25%		
Tendencia a la carburización.	 30%		
Precipitación de fase sigma.	 5%		
Micro dureza	 5%		
Costo de Instalación	 5%		
<b>Total</b>			

## 2.1 ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE CORROSIÓN DE LOS ACEROS INOXIDABLES AISI SAE 304H, 321 Y 347 EN EL FENÓMENO DE OXIDACIÓN-CARBURACIÓN SIMULTÁNEO.

En el presente estudio la cinética de corrosión fue determinada por la ganancia de masa de los materiales después de diferentes tiempos de exposición mediante la técnica de gravimetría discontinua. Los resultados se encuentran representados gráficamente en las figuras 8. En el ANEXO G se encuentran detallados los

resultados de ganancias de masa en función del tiempo para cada uno de los materiales, así como los resultados de las demás partes experimentales realizadas en la investigación.

Teóricamente la cinética de corrosión puede presentar 3 comportamientos estos son: lineal el cual es característico de la no formación de productos protectores del metal en el ambiente corrosivo. Como es el caso de una película porosa y con defectos tipo grietas, que permite la entrada del gas corrosivo a la superficie del metal, en donde se lleva a cabo una reacción, por lo que el ataque continúa de acuerdo a la disponibilidad del gas corrosivo en la atmósfera. [19], [37].

El comportamiento logarítmico o logarítmico inverso es representativo de materiales que forman en su superficie capas de óxido muy delgadas (menores a 100 nanómetros) a temperaturas bajas (300-400°C). Finalmente se encuentra el comportamiento parabólico en donde los materiales tienden a formar capas continuas, adherentes y que ofrecen resistencia a la acción de gas corrosivo, se puede considerar que se mejora la protección. [19], [37].

De la figura 8 se pueden deducir los siguientes comportamientos: El acero inoxidable AISI SAE 304H presentó una mayor cinética de corrosión en las pruebas de oxidación-carburación a 760°C (1400°F) y a 950°C (1742°F); estas ganancias son equivalentes a  $0,00300422 \text{ (mg/cm}^2\text{)}$  y  $0,00313876 \text{ (mg/cm}^2\text{)}$ , respectivamente.

El acero inoxidable AISI SAE 347 presentó una menor cinética de corrosión en las pruebas de oxidación-carburación a 760°C (1400°F) y a 950°C (1742°F); estas ganancias son equivalentes a  $0,000717484 \text{ (mg/cm}^2\text{)}$  y  $0,00092379 \text{ (mg/cm}^2\text{)}$ , respectivamente.

En cuanto al acero inoxidable AISI SAE 304H presentó una cinética de corrosión del tipo lineal en la mayoría de toda su trayectoria tanto en la operación a 760°C (1400°F) como a 950°C (1742°F), lo que corresponde a la formación de capas de óxidos no protectoras e inestables al estar expuesto a la atmósfera presente, esto se ve representado en una alta ganancia de masa con respecto a los demás materiales. Los resultados se encuentran expresados en las tablas 20 y 21 del ANEXO G.

Por otra parte la cinética de corrosión del acero inoxidable AISI SAE 321 se caracterizó por presentar un comportamiento parabólico, lo que representa un estado de formación de capas de óxido estables, con buena adherencia y de carácter protector. La ganancia de masa máxima de este acero fue de 0,00176828  $(\text{mg}/\text{cm}^2)$  en las pruebas realizadas a 760°C (1400°F) y de 0,00159278  $(\text{mg}/\text{cm}^2)$  a 950°C (1572°F). Los resultados se encuentran expresados en las tablas 20 y 21 en el ANEXO G.

El acero inoxidable AISI SAE 347 fue el material que mostró mayor resistencia al fenómeno de corrosión a alta temperatura, ya que su ganancia de masa fue mínima con respecto a los demás materiales y su cinética de corrosión que se presentó en dicho material fue parabólica, en toda su trayectoria.

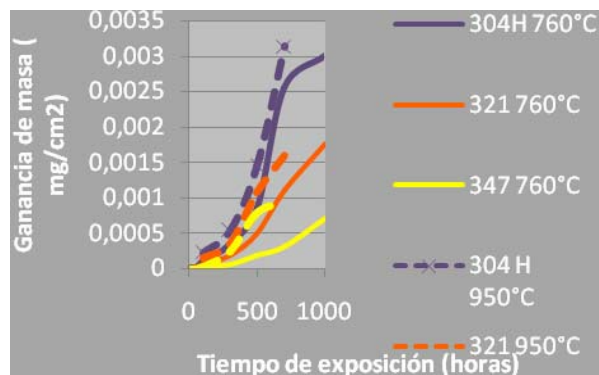
## **2.2 EVALUACIÓN CUALITATIVA Y SEMICUANTITATIVA DE LAS CAPAS DE ÓXIDO FORMADAS SOBRE LOS ACEROS INOXIDABLES AISI SAE 304H, 321 Y 347 EXPUESTOS A UNA ATMÓSFERA OXIDANTE-CARBURANTE.**

Inicialmente se realizó la inspección visual de los materiales y los resultados se muestran en la figura 9.

De este comportamiento se puede concluir que, el deterioro del acero inoxidable AISI SAE 304H después de 700 horas de operación en una atmósfera oxidante-

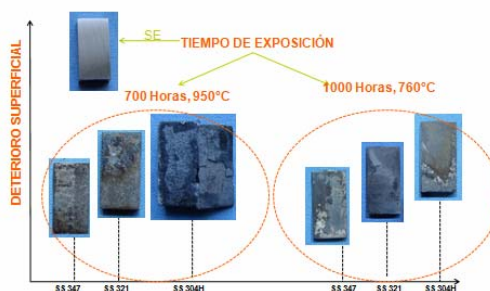
carburante a 950°C, fue significativo en comparación de los demás aceros, tanto así que se genera desprendimiento de capa de óxido como se observa en la parte izquierda de la figura 9.

**Figura 8: Comportamiento cinético de crecimiento de capas en el fenómeno de oxidación-carburación, a) AISI SAE 304H 760°C, b) AISI SAE 304H 950°C, c) AISI SAE 321 760°C, d) AISI SAE 321 950°C, e) AISI SAE 347 760°C y f) AISI SAE 347 950°C.**



Fuente: Autor

**Figura 9: Exposición de aceros inoxidables AISI SAE 304H, 321 y 347 a 760°C y 950°C a 1000 horas y 700 horas de exposición respectivamente.**



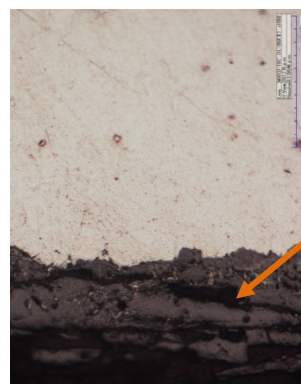
Fuente: Autor

Esto corresponde a la hipótesis planteada inicialmente, es decir, el daño acelerado en la malla metálica de soporte del anti erosivo del regenerador de la Cracking UOP II se debió al aumento en la temperatura de operación generada por las reacciones de postcombustión en el interior del regenerador. Lo que indica que el acero inoxidable en condiciones extremas de operación pierde su carácter protector, porque las capas de óxido que se forman en su superficie no son estables.

Lo anterior se pudo corroborar mediante la técnica de microscopía óptica convencional, en la que se determinó la morfología de las capas de óxido formadas sobre el AISI SAE 304H en los ensayos de oxidación-carburación simultánea, los resultados se muestran en la figura 10.

Finalmente se determinó la composición semicuantitativa de la capa de óxido formada sobre cada uno de los materiales de estudio; los resultados se muestran en la figura 11.

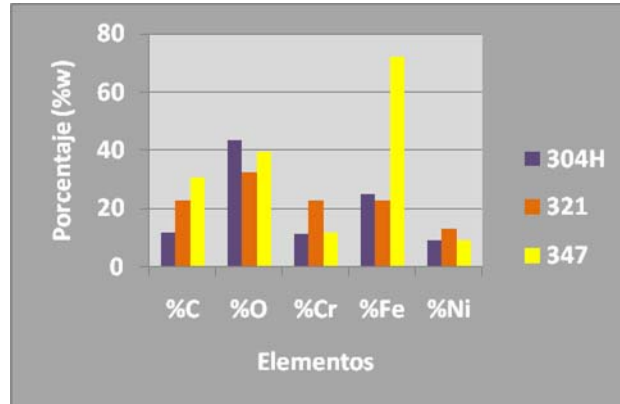
**Figura 10: Micrografía obtenida de la sección transversal de la probeta de acero inoxidable AISI SAE 304H expuesto a la atmosfera oxidante-carburante a 760°C, durante 1000 horas de operación.**



Capa de óxido con grietas y poros, con un espesor aproximado de 150  $\mu\text{m}$ .

Fuente: Autor

**Figura 11: Variación de la composición química de la capa de óxido generada en los aceros inoxidable AISI SAE 304H, 321 y 347 en una atmósfera oxidante-carburante a 760°C durante 1000 horas de exposición.**



Fuente: Autor

De lo anterior se puede concluir que la capa de óxido formada en el acero inoxidable AISI SAE 304H presenta deficiencia de elementos estabilizadores como el cromo, hierro y níquel, disminuyendo así su resistencia a la interacción con el ambiente, y causando que la capa de óxido pierda su carácter protector.

### 2.3 TENDENCIA A LA CARBURIZACIÓN

La tendencia a la carburización en la investigación se midió en función de la difusión semicuantitativa del carbono libre, producto de las reacciones entre los elementos de la atmósfera al interior de la matriz metálica, los resultados se encuentran expresados en la figura 12.

Esta cuantificación se realizó mediante la técnica SEM-EDAX realizando muestreos en 4 puntos diferentes, a 0, 100, 150 y 200 micras. Partiendo desde la interfase capa de óxido y metal.

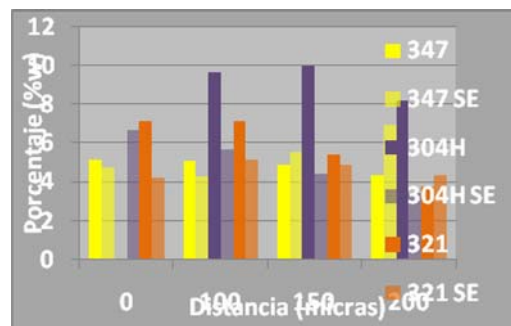
De lo anterior se puede concluir que:

Se presentó mayor difusión del carbono libre al interior de la matriz metálica en el acero inoxidable AISI SAE 304H, lo que corrobora la hipótesis de la formación de capas de óxido no protectoras que facilitan la interacción de los elementos del ambiente con los del metal.

Se presentó menor difusión de carbono libre al interior de la matriz metálica en el acero inoxidable AISI SAE 347, lo que corrobora la hipótesis de la formación de capas protectoras, con buena adherencia, las cuales impiden la penetración de elementos como el carbono al interior de la matriz metálica.

Se presentó una zona de carburos disueltos en el acero inoxidable AISI SAE 304H, la cual se forma por la constante demanda de elementos como cromo, hierro y níquel en la capa de óxido formada sobre el acero corroborando la hipótesis de la constante pérdida de la estabilidad de la capa de óxido, y frecuente difusión de elementos protectores desde la matriz hacia el exterior. Esta zona se caracteriza por ser pobre en cromo y carbono como se muestra en la figura 12. [19]

**Figura 12: Tendencia de la difusión del carbono al interior de la matriz metálica de los aceros inoxidables AISI SAE 304H, 321 y 347 expuestos al ambiente oxidante-carburante a 760°C durante 1000 horas de exposición, medida mediante la técnica SEM-EDAX.**



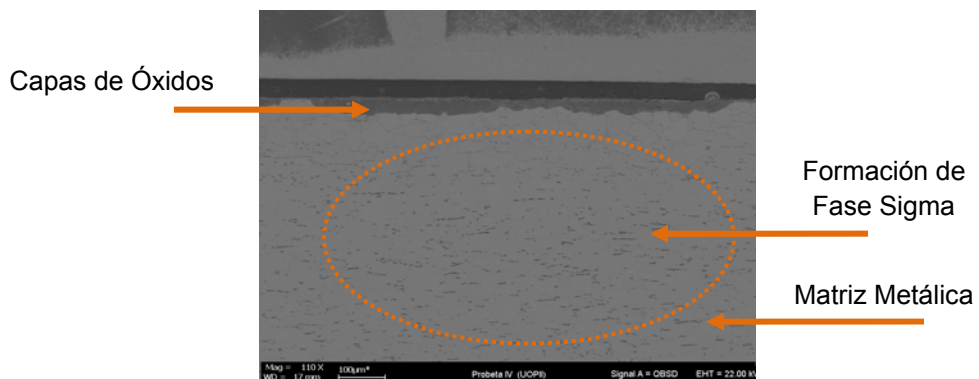
Fuente: Autor

## 2.4 PRECIPITACIÓN DE FASE SIGMA

La fase sigma se define como un compuesto intermetálico duro y frágil que se forma en los aceros inoxidable austeníticos en los límites de grano como se muestra en la figura 13. La fase sigma se forma a temperaturas superiores a los 270°C (518°F) pero su efecto es nocivo a temperaturas inferiores ya que causa fragilidad en los aceros, esta situación se presenta generalmente en las paradas de los equipos. [37], [38], [39], [40]

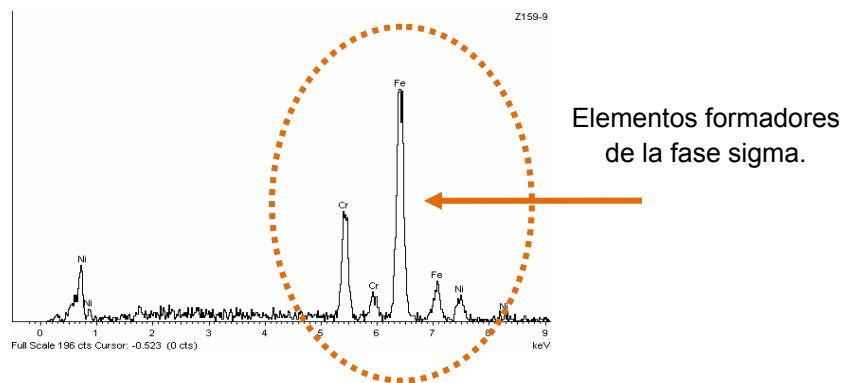
De los espectros obtenidos por SEM- EDAX, se observa como la fase sigma está compuesta esencialmente por hierro y cromo, los respectivos espectros se pueden observar en la figura 14.

**Figura 13: Micrografía obtenida de la sección transversal de la probeta de acero inoxidable AISI SAE 321, expuestos al ambiente oxidante-carburante a 760°C durante 500 horas de exposición.**






Fuente: Autor

**Figura 14: Espectro de composición obtenido por SEM correspondiente a la composición de la fase sigma, obtenida de la sección transversal de la probeta de acero inoxidable AISI SAE 321, expuesto a una atmósfera oxidante-carburante a 760°C durante 500 horas.**



Fuente: Autor

La fase sigma se cuantifico semicuantitativamente con el video-microscopio Hyrox y los resultados de la exposición de los aceros inoxidables a la atmosfera oxidante-carburante a 760°C durante 500 horas de exposición se muestran a continuación:

-  Formación de fase sigma en un 1% en el 304H.
-  Formación de fase sigma en un 5% en el 321.
-  Formación de fase sigma en un 2% en el 347.

Aplicando los resultados presentados anteriormente a la matriz de decisión se llego a la conclusión final, que el acero inoxidable que se ajusta favorablemente a las condiciones de operación de la Unidad cracking UOP II es el AISI SAE 347.

## **CONCLUSIONES**

En la investigación se concluyó que el acero inoxidable AISI SAE 347 presentó una mayor resistencia a los fenómenos de corrosión a alta temperatura simulados bajo una atmósfera oxidante-carburante compuesta por 1%CO, 14% CO<sub>2</sub>, 6%O<sub>2</sub> a 760°C durante 1000 horas de operación y 950°C durante 700 horas de operación.

La mezcla gaseosa utilizada en la experimentación permitió la simulación del fenómeno de oxidación-carburación simultánea a alta temperatura, mediante la generación de capas de óxido en la superficie de los aceros, la formación de una zona de carburos disueltos y la continua difusión del carbono libre generado en las reacciones gaseosas, al interior de la matriz metálica.

El aumento en la temperatura de operación (950°C) generó en el acero inoxidable AISI SAE 304H un incremento en la cinética de corrosión tal que se evidenciaron daños profundos como desprendimiento de las capas de óxido protectoras, respaldando la hipótesis de daño en el material por incremento en la temperatura generada por la postcombustión del monóxido de carbono en zonas aledañas a los ciclones del regenerador de la Cracking UOP II.

Existe una relación directa entre las variables actuales de operación de la Unidad Cracking UOP II y el fenómeno de corrosión acelerada experimentado en la malla metálica de soporte del anti erosivo del interior de los ciclones del regenerador.

## **RECOMENDACIONES**

Para un futuro se recomienda realizar pruebas bajo las mismas condiciones pero con mayores tiempos de exposición, para poder establecer la evolución completa del fenómeno de oxidación carburación simultánea.

Se recomienda la instalación de cupones de diferentes materiales, considerando la utilización del acero Incoloy 800H, en los ciclones del Regenerador de la Cracking UOP II en la próxima parada de planta, para conocer el comportamiento de cada uno de ellos y obtener resultados 100% reales.

De ser factible se recomienda la instalación de sensores de temperatura de piel en la parte superior del regenerador, para así conocer valores reales de temperatura en la zona con mayor intensidad de daño, especialmente en áreas aledañas a los ciclones.

Se recomienda mantener la Unidad Operando a temperaturas inferiores de 760°C (1400°F) tal como el diseñador de la misma indica en el manual de operación de la UOP II (1995), ya que la cinética de corrosión a temperaturas elevadas se incrementa aceleradamente, como se demostró en las pruebas realizadas a 950°C para el acero inoxidable AISI SAE 304H.

Se recomienda aumentar la intensidad en los monitoreos de los gases de combustión a la salida del Regenerador, para verificar que las modificaciones del proceso (Inyección de O<sub>2</sub>) están brindando las soluciones requeridas.

Se recomienda la instalación de sensores de temperatura con mayor alcance en el interior del Regenerador, para así conocer valores reales de temperatura en el centro del regenerador, especialmente en zonas aledañas a los ciclones.

Se recomienda realizar tratamientos previos a las dietas de los equipos para disminuir el efecto de sus contaminantes en los procesos posteriores, ya que se demostró que el fenómeno de corrosión acelerada en el regenerador de la Cracking UOP II se generó por el efecto de los metales pesados, alcalinotérreos y algunos elementos como el nitrógeno.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Manual de Cracking. Empresa Colombiana de Petróleos ECOPETROL S.A. GCB. Gerencia de Producción. Departamento de Cracking. 2004. Barrancabermeja. 150 pág.
2. Manual de Operación Unidad Cracking UOP II. GRB.1995. 160 pág.
3. Loaiza, L.E. “ Informe Técnico Parada de Planta UOP II “. Diciembre 2006. GRB.
4. Loaiza, L.E. “ Informe Técnico Parada de Planta UOP II “. Diciembre 2004. GRB.
5. Análisis Causa-Raíz malla “quemada” con cambio de propiedades y desprendimiento en el regenerador de UOP II después de 2.5 años de operación. Laboratorio de Materiales. ICP. 2007.
6. Almeraya, F. “ Caracterización y Selección de Materiales “. Primer Congreso Internacional de Materiales CIM 2001 y Segundo Encuentro de Ciencia y Tecnología de Materiales II CITEMA.
7. Designer’s Handbook # 9014. Design Guidelines for the Selection and use of Stainless Steel. NIDI (Nickel development Institute).
8. Clasificación y Características de los Aceros Inoxidables. Manual #1. CENTRO NACIONAL PARA EL DESARROLLO DEL ACERO INOXIDABLE.2000.
9. Concepts and Criteria in Materials Engineering. Metals Handbook, Vol. 3, 9<sup>th</sup> edition, ASME, 1980, pp 825-834.
10. Tillack, D. J.; and Guthrie, J. E. “ Select the right alloys for refineries and Petrochemical Plants “. **Chemical Engineering Progress**. Ferber 1999. pp 59-66.
11. **BDTR (BASE DE DATOS EN TIEMPO REAL - PI )** Software PI (Plant Information, o Información de Planta) . OSI Software, California, USA.

12. Serna, A.; and Rapp R.A. "Carburization of Austenitic and ferritic Alloys in Hydrocarbon Environments at High Temperature". ECOPETROL S.A. 2002.
13. Grabke, H.J.; and Wolf, L. "Carburization and Oxidation". **Materials and Science and Engineering**, Vol. 87 (1987), pp 23-33.
14. Chen, Y.C.; and Chen, S. H. "Effect of CO and H<sub>2</sub> on the Carburizing rate of Steels in N<sub>2</sub>-CO-H<sub>2</sub> atmospheres". **Journal of the Chinese Society of Mechanical Engineers**, Vol. 14, No. 1, (1993), pp 78-86.
15. Serna, A.; and Laverde D. "Oxidación, Carburación, Sulfidación de aleaciones ferríticas Fe-9Cr-1Mo modificadas en ambientes con hidrocarburos a Alta Temperatura". III Congreso Internacional de Materiales Simposio Materiales – Simposio materia 2006. VIII Congreso Nacional de Corrosión y Protección 2002.
16. Zhang, J.; et al. "Oxidation, carburization and metal dusting of 304 stainless steel in CO/CO<sub>2</sub> and CO/H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O gas mixtures". **Corrosion Science**. Vol. 50, (2008), pp 3107–3115.
17. "Corrosion". American Society for Metals. Metals handbook 8<sup>th</sup> edition. Vol.1.USA (1980).
18. Lai, G.Y. "High- Temperature Corrosion of Engineering Alloys". **ASM International**. 1990, pp. 1-71.
19. Lízcano, J.M. "Efecto de las Barreras Térmicas producidas por difusión de Cr-Al sobre la resistencia a la oxidación de aceros  $2\frac{1}{4}$  Cr - 1Mo y 9 Cr - 1Mo modificado". Tesis de Maestría. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales .UIS. 2004.
20. Peraldi, R.; and Pint, B.A. "Effect of Cr and Ni Contents on the Oxidation Behavior of Ferritic and Austenitic Model Alloys in Air with Water Vapor". **Oxidation of Metals**, Vol. 61, Nos. 5/6, June 2004.
21. Zheng, H.Z.; et al. "Influence of grain size on the oxidation behavior of NbCr<sub>2</sub> alloys at 950–1200 °C". **Corrosion Science**. Vol. 51, (2009), pp. 434–438.

22. Chaliampalias, D.; et al. " Examination of the oxidation resistance of high Alloyed Tool Steels at Elevated temperatures ". **Applied Surface Science**. (2008), doi: 10.1016. (.2009).pp. 92
23. Panasko, P.B.; and Young, D. J. " Cyclic Oxidation of Heat Resisting ". **Oxidation of Metals**. Vol. 64, Nos. 5/6, December 2005.
24. Pérez, F.J.; et al. " High-Temperature Oxidation Studies of Low-Nickel Austenitic Stainless Steel. Part II: Cyclic Oxidation ". **Oxidation of Metals**. Vol. 55, Nos. 1/2, 2001.
25. Tarazona, S.J. " Evaluación de integridad estructural de los equipos estáticos de procesos de la Refinería de Orito-ECOPETROL S.A.". Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. UIS. 2008.
26. Gómez, C.J. " Oxidación- Carburación simultanea de Acero Ferrítico 9Cr-1Mo modificado grado P91, en ambientes con hidrocarburos a alta temperatura ". Tesis de Maestría. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. UIS. 2002.
27. Yin, R. " Cyclic and isothermal exposures of 310SS to 10%CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> carburizing gas mixture at high temperatures ". **Materials Science and Engineering**. Vol. 391 (2005), pp. 19–28.
28. Palasantzas, G.; et al. " Carbon induced metal dusting of iron–nickel–chromium alloy surfaces: a scanning auger microscopy study ". **Applied Surface Science**. Vol. 229, (2004), pp. 190–196.
29. Serna, A.; et al. " Corrosión a alta temperatura en la industria de la refinación y petroquímica ". ECOPETROL S.A., 2003.
30. " Oxidation and carburization ". Handbook of Corrosion. 9<sup>th</sup> Edition. 1991.
31. Gonzales, M. " Aspectos de Corrosión y Materiales en Unidades de Craqueo Catalítico (FCCU) ". SHELL. 2009.

32. Evaluación de integridad y vida residual internos del regenerador de la URC modelo IV GRC. División de tecnologías complementarias. Informe Técnico 9807-050. Instituto Colombiano del Petróleo (ICP). ECOPETROL S.A.
33. Grabke, H. J.; and Meadowcroft, D. B. " Guidelines for methods of testing and research in high temperature corrosion ". Ed. Grabke and Meadowcroft, London: Pub. No. 14, 1995, pp. 223.
34. Lopez, D.; et al. " Corrosion". **Materials Performance**. Vol. 33, No 12, (1994) pp. 45-48
35. Norma ASTM A 376/A 376M – 01. Standard Specification for Seamless Austenitic Steel Pipe for High-Temperature Central-Station Service.
36. Norma API 581. Sigma Phase embrittlement. L-11 – L-16.
37. Zabala, L.E. " Estudio de los procesos de formación e identificación de fase sigma en aceros inoxidables tipo 304H ". Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. UIS. 1995.
38. Leal C.L.; et al. " Susceptibilidad a la formación de fase sigma del acero 304H ". Memorias del Primer Congreso de Corrosión NACE. Región Latinoamericana, VENEZUELA (1994).
39. Finlay, M. R. " Sigma phase embrittlement of 304H austenitic stainless steel ". Fitness for Adverse Environments in Petroleum and Power Equipment. ASME 1997, pp 253-259.
40. HIMMELBLAU, D.M." Principios Básicos y Cálculos en Ingeniería Química". Sexta Edición, PEARSON Educación. México, 2002, pp. 270-272.
41. Szakalos, P.; et al. " Metal dusting on an alumina forming Ni-base alloy ". **Corrosion Science**. Vol. 48, (2006), pp. 1679–1695.
42. <http://es.wikipedia.org/wiki/Coque>, Producción de Coque en FCCU.
43. <http://www.oviedo.es/personales/carbon/coque/coque%20de%20petroleo.htm>.

44. Kohl, F.J.; and Rosner, D.E. " Combustion System Process Leading to Corrosive Deposits in High Temperature Corrosion C.A. Steams ". **NACE** (1981), Pp. 441-449.
45. Cracking Optimization and Analysis and Monitoring Program. COMPAQ. Version 6.0. SHELL. ECOPETROL S.A.
46. Smith, J.M.: and Van Ness, J.M. " Introducción a la termodinámica en ingeniería Química ". Sexta Edición. J. Editorial McGraw-Hill. (2002), pp. 399 – 434, 503-539.
47. Gutiérrez, J.R. " Corrosión a alta temperatura de los aceros AISI SAE 1020, AISI 304H, 316Ly aleaciones 2 ¼ Cr-1Mo y 9Cr -1Mo en procesos de combustión de crudo pesados ". Tesis de Maestría. Escuela de ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. UIS. 2007.
48. Norma ASTM G1-03. Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluation Corrosion Test Specimens.
49. Martínez, A. " Ensayos Mecánicos de los materiales ". Conceptos Básicos en Ingeniería de Materiales. 2003. ECOPETROL S.A.
50. Lízcano, J.M. " Propiedades metalúrgicas". Conceptos básicos en Ingeniería de Materiales. 2003. ECOPETROL S.A.
51. [http://www.elinox.com.br/index.php?option=com\\_content&task=view&id=29&Itemid=78&lang=es](http://www.elinox.com.br/index.php?option=com_content&task=view&id=29&Itemid=78&lang=es).
52. Thermolyne. Barnstead Thermolyne Corporation. Types F79500 & 79600 Three-Zone Tube Furnaces. Operation Manual.

# ANEXOS

## ANEXO A. ASPECTOS TERMODINÁMICOS DE LA OXIDACIÓN [19]

Termodinámicamente es posible que se forme una capa de óxido sobre un material, cuando el potencia químico del oxígeno en el ambiente es mayor que la presión parcial del oxígeno que se encuentra en equilibrio con el óxido.

La presión parcial del oxígeno en equilibrio con el óxido puede ser determinada mediante la energía estándar libre de formación del óxido. Partiendo de la siguiente ecuación:



$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left( \frac{P_{MO_2}}{P_M P_{O_2}} \right) \quad (2)$$

Donde la  $P_{MO_2} = P_M = 1$ , por ser sólidos. Entonces tenemos:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left( \frac{1}{P_{O_2}} \right) \quad (3)$$

Despejando la presión parcial del oxígeno encontramos:

$$P_{O_2 \text{ eq} = MO_2} = e^{\left( \frac{\Delta G^\circ}{RT} \right)} \quad (4)$$

Con ayuda del Diagrama de Ellingham podemos calcular la presión parcial del oxígeno en equilibrio con el óxido a diferentes valores de temperatura. Después

comparando el potencial químico del oxígeno en el ambiente con la  $P_{O_2 \text{ eq-MO}_2}$ , es posible determinar termodinámicamente cuando se podrá formar un óxido.

Estas relaciones también pueden ser representadas en el Diagrama de Ellingham y son de gran ayuda en el momento de determinar qué tipo de óxido se formaran. Los óxidos más estables, tienen  $\Delta G^\circ$  más negativos, o valores bajos de  $P_{O_2}$  o valores más altos de  $P_{CO}/P_{CO_2}$  y  $P_{H_2}/P_{H_2O}$ .

### 1.1 Cálculo de las presiones parciales de cada uno de los componentes de la atmósfera oxidante-carburante a 760°C y 1 atm de presión.

Para el desarrollo de nuestra investigación es de vital importancia conocer el comportamiento de las aleaciones frente a los parámetros estimulados para el desarrollo de las pruebas.

Para determinar la presión parcial del oxígeno en el ambiente es necesario partir de la composición de la mezcla oxidante – carburante utilizada para el ensayo. Dicha composición es la siguiente:

**Tabla 4:** Composición mezcla oxidante carburante utilizada en el ensayo.

Elemento	CO	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Composición	1%	6%	14%	79%

**Fuente:** Autor.

Ajustando el sistema para que opera a 1 atm y utilizando la definición de Dalton que describe a la presión parcial de un componente, como la presión que ejercería

un solo componente de una mezcla gaseosa si ocupara por si solo el mismo volumen que ocupa la mezcla y a la misma temperatura que la mezcla: [41]

$$P_i \cdot V_{Total} = n_i \cdot R T_{Total} \quad (5)$$

Donde  $P_i$  es la presión parcial del componente  $i$ . Utilizando la definición de los gases ideales concluimos que:

$$P_{Total} \cdot V_{Total} = n_{Total} \cdot R T_{Total} \quad (6)$$

$$P_i = P_{Total} \frac{n_i}{n_{Total}} = P_{Total} \cdot Y_i \quad (7)$$

Donde  $Y_i$  es la fracción molar del componente  $i$ .

$$P_{Total} = \sum_i P_i \quad (8)$$

Partiendo de esto procedemos a calcular la presión parcial de cada uno de los elementos en la mezcla gaseosa.

$$P_{CO} = Y_{CO} \cdot P_{Total} = (0,01)(1) = 0,01 \text{ atm.} \quad (9)$$

$$P_{O_2} = Y_{O_2} \cdot P_{Total} = (0,06)(1) = 0,06 \text{ atm.} \quad (10)$$

$$P_{CO_2} = Y_{CO_2} \cdot P_{Total} = (0,14)(1) = 0,14 \text{ atm.} \quad (11)$$

$$P_{N_2} = Y_{N_2} \cdot P_{Total} = (0,79)(1) = 0,79 \text{ atm.} \quad (12)$$

Para verificar el cumplimiento de las ecuaciones:

$$P_{Total} = P_{CO} + P_{O_2} + P_{CO_2} + P_{N_2} \quad (13)$$

$$P_{Total} = 0,01 + 0,06 + 0,14 + 0,79 = 1 \text{ atm.}$$

(14)

## 1.2 Determinación de la estabilidad de formación de óxidos sobre los aceros inoxidables austeníticos 304H, 321 y 347; a 760°C y 1 atm de presión.

Inicialmente es necesario identificar cuáles son los elementos presentes en las aleaciones y determinar los posibles óxidos que se formarán. En el caso particular de las aleaciones 304H, 321 y 347 que tienen similitud en sus composiciones seleccionamos los que se encuentran en pequeñas cantidades o trazas, como el níquel, tantalio, niobio y cromo.

Los óxidos que pueden llegar a formarse son los siguientes:



(15)



(16)



(17)

Después con ayuda del diagrama de Ellingham se determina la presión parcial del oxígeno que se encuentra en equilibrio con la formación de cada óxido.

$$P_{O_2 \text{ eq} - Cr_2O_3} = 1,8 \times 10^{-27} \text{ atm.}$$

(18)

$$P_{O_2 \text{ eq} - NiO} = 1,4 \times 10^{-18} \text{ atm.}$$

(19)

$$P_{O_2 \text{ eq} - TiO_2} = 1 \times 10^{-36} \text{ atm.}$$

(20)

Al comparar estos valores con la presión parcial del oxígeno de la atmósfera oxidante-carburante podemos confirmar que cualquiera de los óxidos mencionados anteriormente podrá formarse a la temperatura de 760°C. Basándonos en la teoría que para que un óxido llegue a formarse es necesario

que la presión parcial del oxígeno en el ambiente sea mayor que la presión parcial del oxígeno en equilibrio con la formación de dicho óxido.

$$P_{O_2-\text{ambiente}} \geq P_{O_2 \text{ eq}-NiO} \geq P_{O_2 \text{ eq}-Cr_2O_3} \geq P_{O_2 \text{ eq}-TiO_2} \quad (21)$$

### 1.3 Determinación de la estabilidad de formación de óxidos sobre los aceros inoxidables austeníticos 304H, 321 y 347; a 950°C y 1 atm de presión.

Realizando la misma metodología obtenemos que:

$$P_{O_2 \text{ eq}-Cr_2O_3} = 1,8 \times 10^{-21} \text{ atm.} \quad (22)$$

$$P_{O_2 \text{ eq}-NiO} = 1,5 \times 10^{-12} \text{ atm.} \quad (23)$$

$$P_{O_2 \text{ eq}-TiO_2} = 1 \times 10^{-26} \text{ atm.} \quad (24)$$

$$P_{O_2 \text{ eq}-FeO} = 1 \times 10^{-14} \text{ atm.} \quad (25)$$

$$P_{O_2 \text{ eq}-Fe_3O_4} = 1 \times 10^{-14} \text{ atm.} \quad (26)$$

$$P_{O_2 \text{ eq}-Fe_2O_3} = 1 \times 10^{-10} \text{ atm.} \quad (27)$$

Para concluir que:

$$P_{O_2-\text{ambiente}} \geq P_{O_2 \text{ eq}-TiO_2} \geq P_{O_2 \text{ eq}-NiO} \geq P_{O_2 \text{ eq}-Cr_2O_3} \geq P_{O_2 \text{ eq}-FeO} \geq P_{O_2 \text{ eq}-Fe_3O_4}$$

## ANEXO B. ASPECTOS TERMODINÁMICOS DE LA CARBURACIÓN. [19], [15]

Las aleaciones pueden ser víctimas del fenómeno de la carburación o de la descarburación y esto solo depende de la actividad del carbono ( $a_C$ ) en el medio y en la aleación. Termodinámicamente la carburación puede ocurrir cuando:

$$a_{C, \text{ambiente}} > a_{C, \text{aleación}} \quad (28)$$

Y para que ocurra la descarburación

$$a_{C, \text{ambiente}} < a_{C, \text{aleación}} \quad (29)$$

### 1.1 Determinación de la actividad del carbono en la atmósfera oxidante – carburante a 760°C a 1 atm.

La carburación puede generarse cuando en el medio hay presencia de gases que tienden a donar el carbono. Cuando el medio contiene alto contenido de  $CH_4$ ,  $CO$  o  $CO + H_2$ .

Con ayuda de la Energía Libre de Gibbs partimos de la siguiente ecuación:

$$a_C = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} \left( \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} \right) \quad (30)$$

Por ende si conocemos la composición de la mezcla de gases del medio y la temperatura de operación. Calculamos la  $a_C$  del medio circundante basándonos en la ecuación (30). Donde  $P_{CO_2} = 0,14$  y  $P_{CO} = 0,01$ . La temperatura es de 760°C y  $e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = 0,36723$ .

Entonces,

$$a_C = (0.36723) \left( \frac{(0.01)^2}{0.14} \right) = 2.6 \times 10^{-4}$$

(31)

## 1.2 Determinación de la actividad del carbono en los SS 304H, 321 y 347 a 760°C.

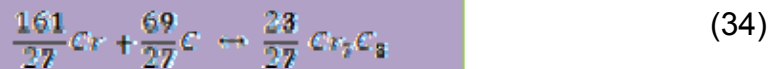
Para determinar la actividad del carbono en la aleación, inicialmente es necesario suponer que la  $a_C$  de la aleación se encuentra en equilibrio con la formación de un carburo. Después con ayuda del diagrama de Ellingham de estabilidad carburos, determinamos la  $a_C$  mínima requerida para formar dicho carburo.

Los aceros austeníticos tienden a formar carburos de cromo. Existen 3 formas de carburos de cromo:  $Cr_{23}C_6$ ,  $Cr_7C_3$  y  $Cr_3C_2$ . Durante la carburación la estabilidad relativa de estos carburos puede ser descrita en el Diagrama de Ellingham.

Partiendo de las siguientes ecuaciones, calculamos la  $a_C$  de la aleación con ayuda del Diagrama de Ellingham.



$$a_{C_{\text{equilibrio}-Cr_{23}C_6}} = 1.9 \times 10^{-3} \quad (33)$$



$$a_{C_{\text{equilibrio}-Cr_3C_2}} = 1 \times 10^{-6} \quad (35)$$

$$\frac{21}{5}Cr + \frac{14}{5}C \rightleftharpoons \frac{7}{5}Cr_3C_2 \quad (36)$$

$$a_{C_{\text{equilibrio}} - Cr_3C_2} = 1,73 \times 10^{-2} \quad (37)$$

Corroborando que sobre los aceros de estudio se presentará la formación de carburos del tipo  $Cr_7C_3$  y  $Cr_3C_2$ .

### 1.3 Determinación de la actividad del carbono en la atmósfera oxidante – carburante a 950°C a 1 atm.

Realizando el mismo procedimiento que en la operación a 760°C, encontramos que:

$$a_C = (0,014) \left( \frac{(0,01)^2}{0,14} \right) = 1 \times 10^{-5} \quad (38)$$

### 1.4 Determinación de la actividad del carbono en los SS 304H, 321 y 347 a 950°C.

Realizando el mismo procedimiento que en la operación a 760°C, calculamos:

$$a_{C_{\text{equilibrio}} - Cr_7C_3} = 1 \times 10^{-5} \quad (39)$$

$$a_{C_{\text{equilibrio}} - Cr_{23}C_6} = 1 \times 10^{-5} \quad (40)$$

$$a_{C_{\text{equilibrio}} - Cr_3C_2} = 8 \times 10^{-5} \quad (41)$$

Entonces sobre nuestros aceros se presentará la formación de carburos del tipo  $Cr_7C_3$  y  $Cr_3C_2$  en la operación a 950°C.

## **ANEXO C. RECOPIACIÓN DE INFORMACIÓN DE PROCESO EN PLANTA Y RELACIÓN VARIABLES OPERATIVAS DE LA UNIDAD CRACKING UOP II.**

### **1. Generalidades del Proceso**

El proceso de craqueo catalítico se basa en la ruptura de cadenas de hidrocarburos del orden de los 45 átomos de carbono, mediante la acción de un catalizador, para producir gas combustible, etano-etileno, GLP, gasolina, aceite liviano de crudo y Slurry. [2]

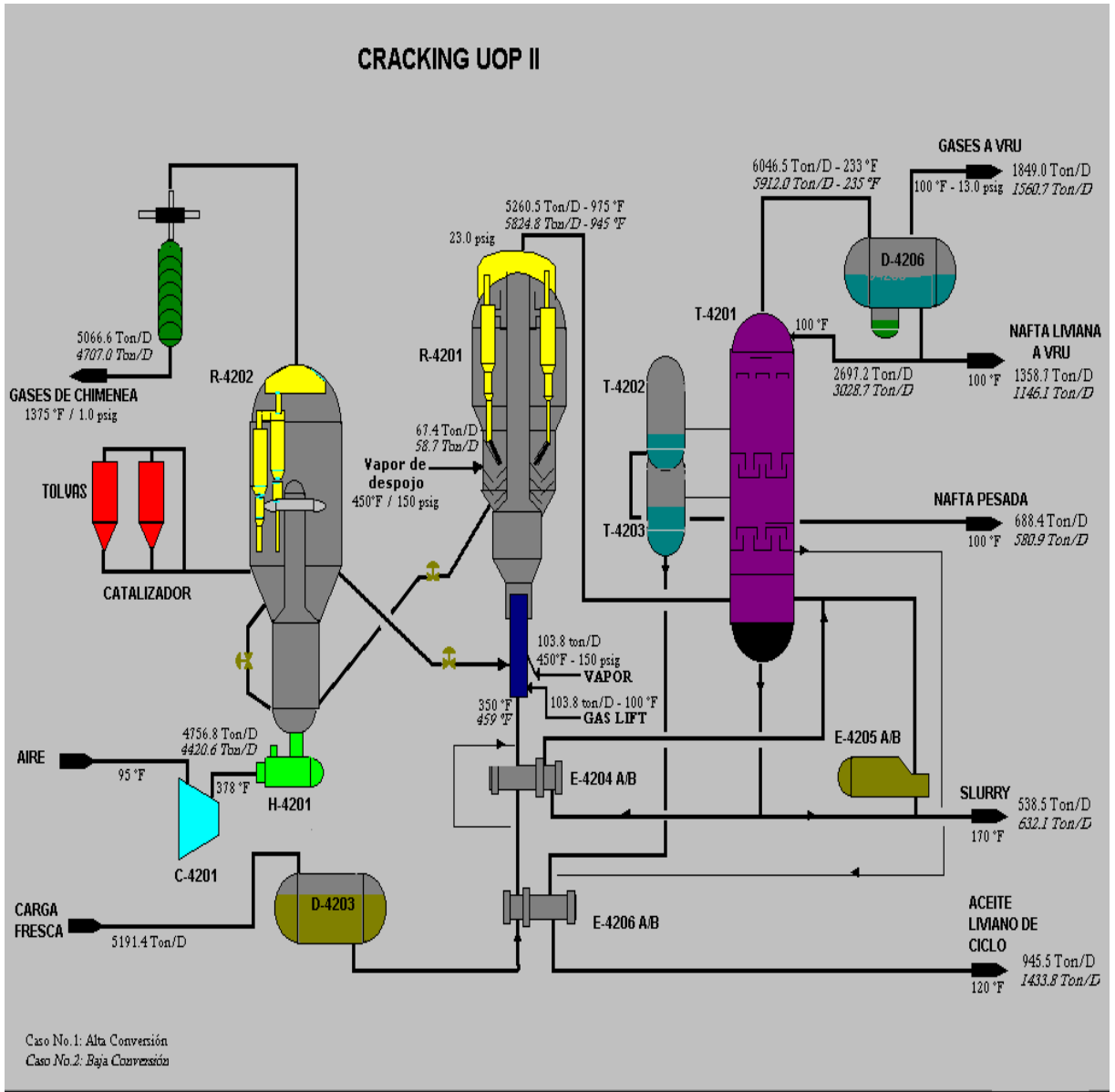
La carga combinada entra a una altura equivalente al 20% de la total del elevador, y allí se pone en contacto con el catalizador, que viene a una alta temperatura; el catalizador vaporiza la carga y la lleva a una temperatura normal de operación cerca de 980°F (1025°F de diseño). [2]

Un catalizador es un elemento que interviene en una reacción química y se encuentra en contacto físico con los reactivos, acelera, induce o propicia dicha reacción sin actuar en la misma. Para este caso en especial el catalizador hace que las reacciones sean mucho más rápidas, selectivas y que se lleven a cabo a temperaturas más bajas que las necesarias para el craqueo térmico o viscorreducción de la misma carga; dichas reacciones generan una cantidad de carbón que se deposita sobre la superficie del catalizador, llamado coque.[43], [44]

El Craqueo Catalítico se lleva a cabo de manera continua, y consta de tres partes fundamentales; el reactor, el regenerador y la torre fraccionadora.

En la figura 15 encontramos el diagrama de flujo de operación de la Unidad Cracking UOP II donde se observa claramente todos sus componentes.

Figura 15: Diagrama de flujo de la Unidad Cracking UOP II.



Fuente: Refinería de Barrancabermeja

## 2. Variables de Diseño de la Unidad

Para conocer la operación de la Unidad Cracking UOP II, es necesario identificar las variables de diseño para las que fue construida la unidad. Las más relevantes para el proceso son las siguientes:

### Carga

La Unidad de Ruptura Catalítica UOP II fue diseñada para procesar una carga con determinadas especificaciones máximas, esto para lograr un balance óptimo en producción, rendimiento, funcionamiento y conservación del equipo. En la tabla 5, 6 y 7 encontramos las propiedades de diseño de la carga.

**Tabla 5:** Capacidad total de entrega de carga al Reactor de la Cracking UOP II.

Capacidad Total	35.000 BPDO
	467.772 lb/h
API:	20,1

**Fuente:** Manual de Operación de Cracking UOP II. ECOPEPETROL S.A. [2]

La distribución de carga de diseño de la unidad cracking UOP II, está formada por aceite desmetalizado (DMO), aceite desmetalizado hidrotratado (DMOH) y gasóleo de vacío (GOV) como se muestra en la tabla 5 y en la tabla 6 se muestra la distribución de cada uno de los componentes de la carga recomendada para la operación óptima de la Cracking UOP II.

**Tabla 6:** Porcentajes de distribución de carga según el diseñador de la cracking UOP II.

Elemento	Distribución
DMO	16%
DMOH	33%
GOV	51%

**Fuente:** Manual de operación UOP II. ECOPETROL S.A. [2]

**Tabla 7:** Propiedades detalladas de los diferentes tipos de carga que entran al reactor de la cracking UOP II, recomendadas por el diseñador de la UOP II.

CARACTERÍSTICAS	GOV	DMOH	DMO
Gravedad ° API	21,8	19,5	17,3
Carbón Conradson, % en peso	0,45	3	6
n-C7 insoluble, % en peso	0,015	0,034	0,062
Azufre, % en peso	0,96	0,32	1,57
Nitrógeno, % en peso	0,16	0,3	0,32
Punto de anilina, ° F	167	212,6	199,5
Índice de refracción a 50 °C	1,502	1,5156	1,5174
Viscosidad a 122 °C, Cst	28,45	357,3	----
Metales, ppm en peso			
Na	0,73	1,1	0,7
Ni	0,24	2,2	11
V	0,54	2,56	14

**Fuente:** Manual de operación UOP II. ECOPETROL S.A. [2]

### 3. Relación de las propiedades de la carga actuales con el fenómeno de corrosión acelerada.

Desde hace mucho tiempo el petróleo fue usado como la principal fuente de energía en el mundo y su uso exagerado hizo que se presentara la crisis de consumo ya que se pronostica que dentro de unos pocos años la demanda sobrepasara a la oferta, lo cual ha generado una preocupación global en la industria petrolera y se optó por innovar en la explotación de crudos pesados y la generación de energías alternativas.

Para la refinería de Barrancabermeja el reto se originó desde hace muchos años, cuando se decidió modificar las dietas de los equipos con un gran contenido de crudos pesados, esto con el fin de remediar la escasez interna en el país y de lograr mantener la producción a punto. Pero esto trajo consigo una serie de inconvenientes tanto para la producción, como para la vida útil de los equipos, ya que se observó el alto nivel de contaminantes en la nueva carga

La Unidad Cracking UOP II no estuvo exenta de este proceso de remodelación, ya que la dieta de su carga fue modificada con un alto porcentaje de crudo reducido, el cual es un residuo de otros procesos que contiene la mayor parte del azufre, nitrógeno, metales pesados y fracciones pesadas del petróleo (asfáltenos, resinas, etc.). [12], {46]

Debido al alto nivel de contaminantes fue necesario aumentar la rata de carga, para procesar mayor cantidad de carga y lograr mantener la producción, actualmente la UOP II carga aproximadamente **36000 Barril/día**. Si nos referimos a los niveles de contaminantes en la carga, estos también han cambiado notoriamente como observamos en la tabla 8.

Cabe mencionar que los valores de la información recopilada para la definición actual, son valores promedios tomados desde el mes de marzo en el año 2004 hasta el mes de Diciembre del 2008, que fue el periodo donde ocurrió el desprendimiento de la malla metálica del Regenerador de la Cracking UOP II debido al fenómeno acelerado de Corrosión; en las figuras 16, 17 y 18 se observa el comportamiento individual de cada uno de los metales a nivel del tiempo.

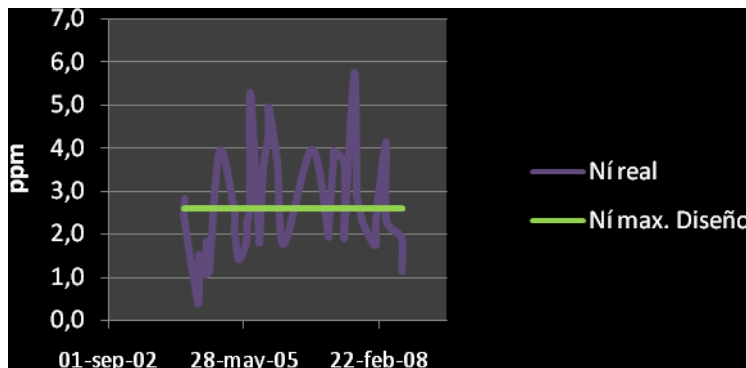
En base a esto podemos extraer una serie de conclusiones, la primera es que a medida que los crudos son más pesados, tienen mayor capacidad de retener contaminantes como los metales, el nitrógeno, el azufre, entre otros y la más importante es que la Unidad Cracking UOP II está operando muy por encima de los parámetros de diseño, lo que se plantea como la causa fundamental del fenómeno de corrosión acelerado que se experimento en la malla del regenerador de la Cracking UOP II.

**Tabla 8:** Comparación datos carga combinada actual vs Diseño.

Características	Carga Combinada Diseño	Carga Combinada Actual
Capacidad Total ( Barril/día)	35.000	36.000
Distribución de Carga		
DMO	16	0
DMOH	33	30
GOV	57	57
Crudo Reducido	0	13
Carbón Conradson. (% peso)	2.2	1.8
Azufre. (% peso)	0,847	0,7
Nitrógeno. (ppm)	1500	2101
Metales. (ppm)		
Ní	2,6	2,5
V	3,4	4,2
Na	0,85	7,8

**Fuente:** Autor, Manual de Cracking UOP II, Base de datos PI y Base de Datos Grace Davison.

**Figura 16:** Variación de la cantidad de níquel retenida en la carga vs el tiempo de operación de la unidad Cracking UOP II.

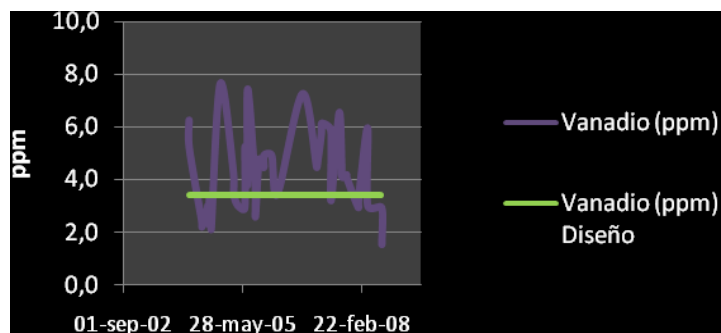


**Fuente:** Autor

Los contaminantes que se encuentran presentes en los crudos pesados, pueden ser metales alcalinotérreos, como el sodio, potasio, magnesio, entre otros. Ya que tienden a sinterizar el catalizador, que consiste en la fundición de algunos poros del catalizador a causa de los metales depositados, dejando en su interior partículas de coque, lo que hace que el color del catalizador permanezca gris e inactivo de por vida. Otro tipo de metal muy común que identificamos, son los pesados como el níquel y vanadio, los cuales taponan los sitios activos, disminuyendo la actividad del catalizador y tienen una propiedad particular, fomentan la producción de coque, generando el encarbonamiento del catalizador.

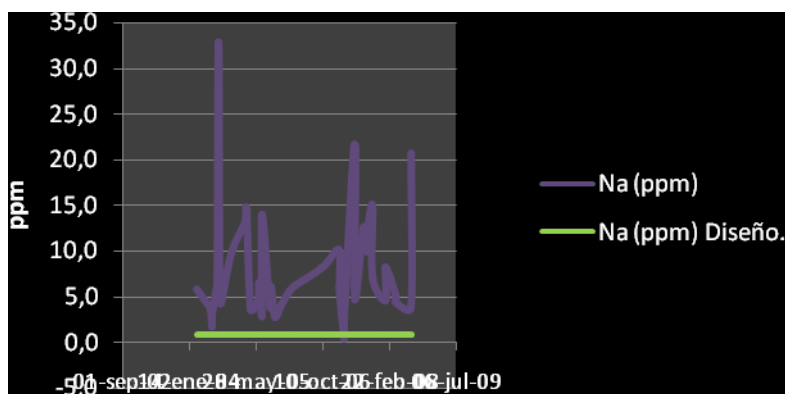
[1]

**Figura 17:** Variación de la cantidad de vanadio retenido en la carga vs el tiempo de operación de la unidad Cracking UOP II.



**Fuente:** Autor

**Figura 18:** Variación de la cantidad de sodio retenido en la carga vs el tiempo de operación de la unidad Cracking UOP II.



**Fuente:** Autor.

Para finalizar la lista de los contaminantes con mayor efecto en las propiedades de la carga, mencionamos al nitrógeno, el cual tapona momentáneamente el catalizador y en el regenerador reacciona, para formar elementos tóxicos como el amoniaco o vapores nitrosos.

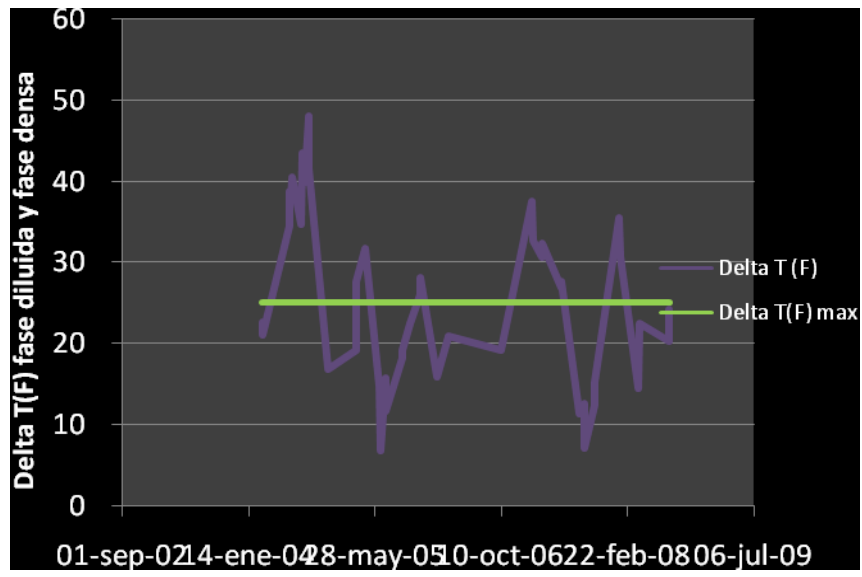
Si juntamos

**envenenamiento + desactivación + taponamiento de los sitios activos + encarbonamiento de** que encontramos, un notable aumento en la producción de monóxido de carbono, favorecido por las altas cantidades de carbón en el medio y la disminución de la cantidad de oxígeno para quemarlo. Al aumentarse la producción del CO, aumenta la tendencia de que este se oxide a  $CO_2$ , y como resultado se produzca la postcombustión.

Como se menciona anteriormente la postcombustión es una reacción indeseable por 2 razones principales, la primera porque es altamente exotérmica y cuando ocurre en la fase ligera, la temperatura se incrementa drásticamente acelerando todos los fenómenos de corrosión, y segundo porque libera un carbono libre el cual tiene una velocidad de difusión altísima aumentando la probabilidad de que ocurra la carburación.

Cuando la postcombustión ocurre, se puede identificar mediante el delta de temperatura entre la fase diluida y la fase densa, si este es mayor a  $25^\circ$ , la postcombustión está ocurriendo. En la figura 19, se puede observar el comportamiento de la temperatura en el interior del regenerador en función de un delta, como indicativo que la postcombustión ha ocurrido en repetidas ocasiones, apoyando nuestra teoría de cuál fue la causa que desencadenó el fenómeno de corrosión acelerada. [1], [2]

**Figura 19:** Variación del delta de temperatura entre la fase diluida y la fase densa en el interior del regenerador de la Unidad Cracking UOP II con el tiempo.



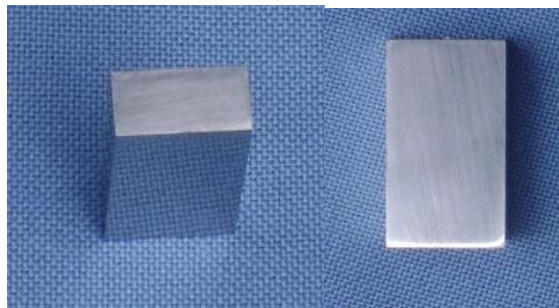
Fuente: Autor.

## ANEXO D. DISEÑO DE EXPERIMENTACIÓN

### 1. Tratamientos preliminares probetas de ensayo.

Para obtener mejores resultados se dispuso la elaboración de probetas y las dimensiones de su elaboración se muestran en la figura 21.

**Figura 21:** Probetas utilizadas en los ensayos de oxidación-carburación a 760°C y 950°C.



**Fuente:** Autor.

Para optimizar los resultados esperados mediante las pruebas y minimizar los riesgos de deposiciones localizados es necesario que las probetas presenten una superficie homogénea y libre de impurezas para esto se recomienda realizar un acabado superficial hasta lija de carburo de silicio 600 iniciando con lija 180 (esmerilado tosco); según la norma ASTM G1 -90 [30], seguido por un lavado con agua y detergente (sin cloro) y un posterior desengrasado en un baño ultrasónico utilizando la acetona como solvente, durante 3 minutos por cada probeta, esto se realizó según las especificaciones de la norma ASTM G1-03. [49]

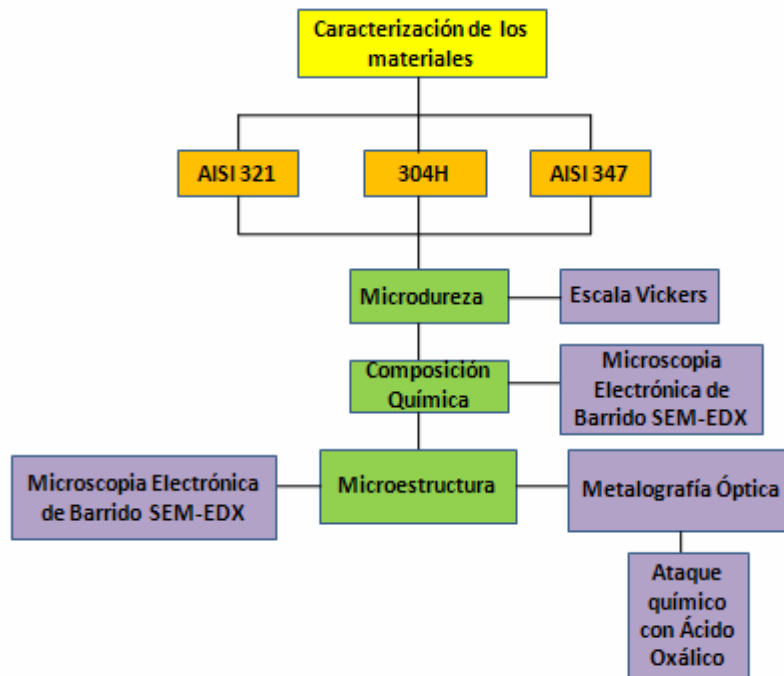
Finalmente se secaron con aire y se ubicaron en un desecador para evitar el cambio de peso por humedad antes de la pesada.

Los resultados del pesado de las probetas se expresan con un porcentaje de desviación de  $\pm 0.02$  mg, según la norma ASTM G1-03 [49].

## 2. Pruebas preliminares de los aceros inoxidables austeníticos AISI SAE 304H, 321 y 347.

Los materiales se caracterizaron mediante la determinación inicial de micro dureza, composición química y micro estructura del material. El esquema de desarrollo de la caracterización de las muestras se observa en la figura 22.

**Figura 22:** Estructura Organizacional de la Caracterización de materiales.



**Fuente:** Autor

### **1. Ensayo de Micro dureza**

Se realizarán pruebas para determinar la micro dureza del material utilizando como base la escala Vickers. La prueba de micro dureza es recomendada para procesos donde sea necesario monitorear procesos de carburación o nitruración, o se necesite la medición de dureza de capas superficiales, especialmente de óxidos.

### **2. Composición Química**

Para la determinación de la composición química se realizaron pruebas de espectrometría de emisión óptica-EEO, bajo las especificaciones de la norma ASTM E 1019 de 2003.

### **3. Micro estructura del Material**

Las propiedades de un material no solo dependen de la composición química, sino también de su estructura, la cual se determina mediante el análisis metalográfico. Este examen permite determinar el tamaño de grano, la forma de las inclusiones del material. [51]

Para la determinación de la micro estructura se tomarán probetas en sentido longitudinal y transversal de las muestras, las cuales serán preparadas para el análisis de acuerdo a los requerimientos de la norma ASTM E-3 de 2001. El análisis metalográfico se realizará de dos maneras con ataque químico y sin ataque químico.

### 1. Sin ataque químico

Sobre la sección longitudinal de la probeta se observó el tipo, tamaño y forma de las inclusiones no metálicas de acuerdo a las especificaciones de la norma ASTM E-45 de 2001. Mediante una microscopía electrónica de barrida SEM-EDX.

### 2. Con ataque químico.

El propósito del ataque químico es hacer visibles las características estructurales del metal o de la aleación., para diferenciar claramente las diferentes partes de la micro estructura del material. [51]

### 3. Diseño de Experimentación

Se observa en la tabla 9.

**Tabla 9:** Diseño de experimentación de carburación-oxidación a 760°C y 950°C en el Horno Thermolyne 79500.

	304H	321	347		
Temperatura (°C)	Tiempo(h)	# muestras	# muestras	# muestras	Ensayos a realizar
760 y 950	i	2	2	2	1) Gravimetría Discontinua. 2) Determinación de la morfología de capas. 3) Determinación de la composición química. 4) Determinación de la micro estructura del material. 5) Micro dureza.

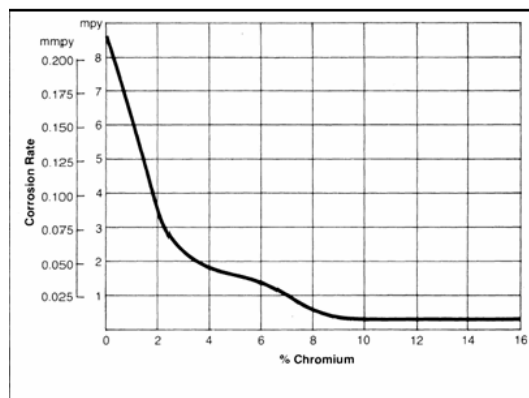
Fuente: Autor

## ANEXO E. PROPIEDADES DE LOS ACEROS INOXIDABLES AISI SAE 304H, 321 Y 347.

### 1. Generalidades

La característica especial de los aceros inoxidable es que contienen como mínimo 12% de cromo, lo cual le atribuye propiedades de defensa contra el trabajo en altas temperaturas y a la corrosión como se observa en las figuras 23 y 24; este elemento tiene como función formar un compuesto oxidado en la superficie de la aleación que detiene o disminuye la corrosión; la estabilidad de de la capa formada por este elemento es el factor determinante para la resistencia a la corrosión en los aceros inoxidable. La resistencia a la corrosión en los aceros inoxidable depende también de la naturaleza del entorno corrosivo y de los elementos presentes en la aleación como el Cr, Ni, C, Mo, N, Ta, Cb, entre otros. [7], [52]

**Figura 23:** Efecto del contenido de Cromo en la velocidad de corrosión de los aceros inoxidable.

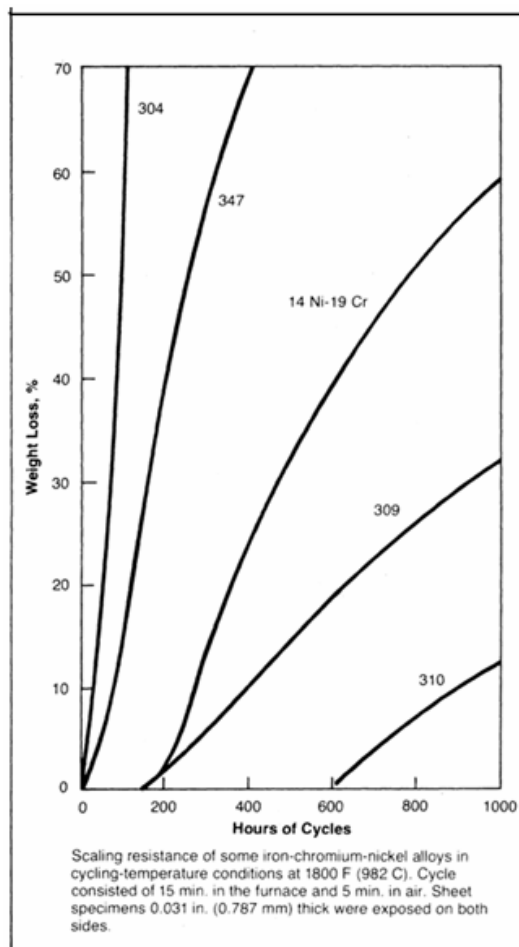


Fuente: [7]

### 2. Aceros Austeníticos.

La fase austenita o Fe  $\gamma$  (red cúbica centrada en las caras) se encuentra normalmente en los aceros inoxidable con contenido de Cr del orden del 18% y de níquel del orden de 8%. Esta fase disuelve carbono hasta un 2% a 1129°C, es deformable, es resistente al desgaste, no es magnética y es el constituyente más denso del acero. [8], [10]

**Figura 24:** Efecto del Cr, Cb y Ni en la pérdida de material generada por la corrosión a diferentes temperaturas.



**Fuente:** [7]

Los aceros AISI SAE 304H, 321 y 347 se encuentran entre los aceros inoxidable más usados para trabajar a alta temperatura en la industria de la refinación y de la petroquímica.

### **3.1 Acero Inoxidable AISI SAE 304H**

Comúnmente es llamado el acero inoxidable “todo propósito”, tiene propiedades adecuadas para gran cantidad de aplicaciones. Se recomienda para construcciones ligeras soldadas en las que el recocido no es práctico o posible, pero que requieren buena resistencia a la corrosión. Otras propiedades del tipo 304 son su servicio satisfactorio a altas temperaturas (800° a 900°C) y buenas propiedades mecánicas. [9], [31]

### **3.2 Acero Inoxidable AISI SAE 321**

El acero inoxidable austenítico 321 es similar al 304, pero contiene una adición de titanio equivalente a cinco veces el contenido de carbono; el titanio es adicionado para evitar precipitar el carburo de cromo durante la soldadura o exposición a altas temperaturas. Este tipo es principalmente usado en el rango de temperaturas de 400 a 800°C. Las propiedades químicas y mecánicas del material se encuentran expresadas en la tabla 10. [8], [10], [36]

### **3.3 Acero 347**

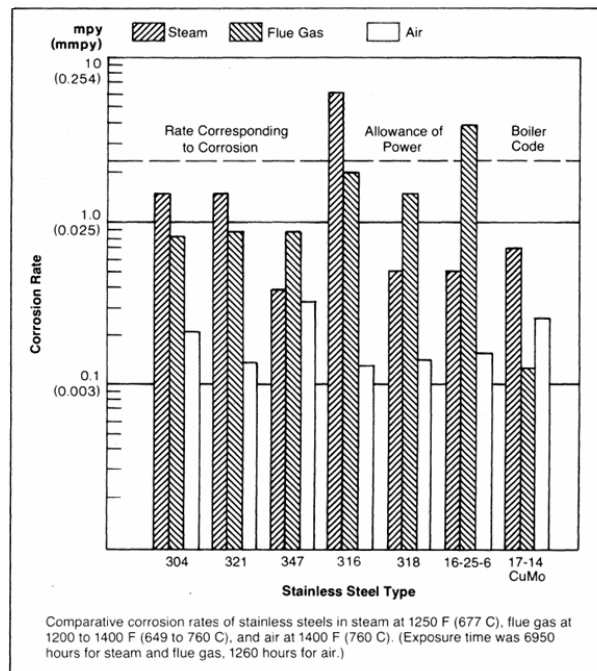
El acero inoxidable austenítico 347 es una modificación del tipo 304, está estabilizado con niobio y tantalio y es similar en su composición al 321. El

niobio es un efectivo estabilizador que no afecta la resistencia a la corrosión, como lo hace el titanio.

La adición de niobio es deseable cuando el acero inoxidable será usado en equipos que operan en el rango de temperatura de 400 a 800°C, bajo severas condiciones de corrosión o donde es probable ocurra corrosión por fatiga, la cual es resultado de la combinación tensión repetida y corrosión. [8], [9], [10].

La cinética de corrosión de los aceros sometidos a estudio se encuentra expresada en la figura 25 y esta respalda los resultados encontrados experimentalmente en la presente investigación.

**Figura 25:** Velocidad de Corrosión de diferentes aceros austeníticos en vapor, gases de combustión y aire.



Fuente: [7]

### 3. Hipótesis acerca del comportamiento de los materiales sometidos a estudio, por pequeñas trazas de elementos estabilizadores.

Después de conocer las propiedades de cada uno de los materiales que serán sometidos a estudio, es importante identificar cuáles de ellas son atribuidas a los elementos que se encuentran en pequeñas concentraciones, o trazas.

Los elementos como el Cr, Si, Al, Nb y Ta, son conocidos por su efectiva acción al evitar la penetración del carbono al interior de la matriz metálica. Cuando la carburación se hace severa, los elementos que le brindan el carácter protector al material se oxidan selectivamente formando poros y capas no protectoras. [42]

El acero 321 se caracteriza por tener un contenido de titanio de 5 veces la cantidad presente de carbono, el cual se espera que evite la formación de carburos y la sensitización del material, cuando este sea expuesto a altas temperaturas de operación, aproximadamente de 800 - 1400°F . [10]

Por otra parte el acero 347, contiene trazas de niobio y tantalio, los cuales son efectivos estabilizadores de la austenita, disminuyen la formación de carburos de cromo y forman elementos tales como el  $NbCr_2$ , el cual presenta un alto punto de fusión (1730°C), relativa baja densidad ( $7.7 \text{ g/cm}^3$ ) y una alta resistencia a la corrosión, lo que lo hace impenetrable. [22]

El niobio por otra parte puede adicionarse en pequeñas cantidades (cerca de 0,1%) y obtener benéficos efectos sobre la adherencia y carácter protector de las capas de óxido, dándole mayor resistencia a la oxidación. [14]

Por consiguiente se puede concluir que el acero 347 puede ser utilizado a temperaturas mayores de exposición, que pueden variar entre 750 - 1500°F, y bajo severas condiciones de corrosión ya que no afecta la resistencia a la corrosión, como lo hace el titanio. [9], [10]

**Tabla 10:** Propiedades químicas y mecánicas de los aceros inoxidable

AUSTENITIC STAINLESS STEELS										Nominal Mechanical Properties (Annealed Sheet unless noted otherwise)					
Chemical Analysis % (Max. unless noted otherwise)										Tensile Strength ksi MPa	Yield Strength ksi MPa (0.2% offset)	Elongation in 2" (50.80mm) %	Hardness (Rockwell)	Product Form	
Type	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	Other						
201	0.15	5.50/7.50	0.060	0.030	1.00	16.00/18.00	3.50/5.50		0.25N	95	655	45	310	40	B90
202	0.15	7.50/10.00	0.060	0.030	1.00	17.00/19.00	4.00/6.00		0.25N	90	612	45	310	40	B90
205	0.120/25	14.00/15.50	0.030	0.030	0.50	16.50/18.00	1.00/1.75		0.32/0.40N	120.5	831	69	476	58	B98 (Plate)
301	0.15	2.00	0.045	0.030	1.00	16.00/18.00	6.00/8.00			110	758	40	276	60	B85
302	0.15	2.00	0.045	0.030	1.00	17.00/19.00	8.00/10.00			90	612	40	276	50	B85
302B	0.15	2.00	0.045	0.030	2.00/3.00	17.00/19.00	8.00/10.00			95	655	40	276	55	B85
303	0.15	2.00	0.20	0.15 <sup>max</sup>	1.00	17.00/19.00	8.00/10.00		0.60 <sup>*</sup>	90	621	35	241	50	(Bar)
303Se	0.15	2.00	0.20	0.060	1.00	17.00/19.00	8.00/10.00		0.155e <sup>(max)</sup>	90	621	35	241	50	(Bar)
304	0.08	2.00	0.045	0.030	1.00	18.00/20.00	8.00/10.50			84	579	42	290	55	B80
304L	0.030	2.00	0.045	0.030	1.00	18.00/20.00	8.00/12.00			81	558	39	269	55	B79
S30430	0.08	2.00	0.045	0.030	1.00	17.00/19.00	8.00/10.00		3.00/4.00Cu	73	503	31	214	70	B70 (Wire)
304N	0.08	2.00	0.045	0.030	1.00	18.00/20.00	8.00/10.50		0.10/0.16N	90	621	48	331	50	B85
305	0.12	2.00	0.045	0.030	1.00	17.00/19.00	10.50/13.00			85	586	38	262	50	B80
308	0.08	2.00	0.045	0.030	1.00	19.00/21.00	10.00/12.00			115	793	80	552	40	(Wire)
309	0.20	2.00	0.045	0.030	1.00	22.00/24.00	12.00/15.00			90	621	45	310	45	B85
309S	0.08	2.00	0.045	0.030	1.00	22.00/24.00	12.00/15.00			90	621	45	310	45	B85
310	0.25	2.00	0.045	0.030	1.50	24.00/26.00	19.00/22.00			95	655	45	310	45	B85
310S	0.08	2.00	0.045	0.030	1.50	24.00/26.00	19.00/22.00			95	655	45	310	45	B85
314	0.25	2.00	0.045	0.030	1.50/3.00	23.00/26.00	19.00/22.00			100	689	50	345	40	B85
316	0.08	2.00	0.045	0.030	1.00	16.00/18.00	10.00/14.00	2.00/3.00		84	579	42	290	50	B79
316F	0.08	2.00	0.20	0.10 <sup>max</sup>	1.00	16.00/18.00	10.00/14.00	1.75/2.50		85	586	38	262	60	B85
316L	0.030	2.00	0.045	0.030	1.00	16.00/18.00	10.00/14.00	2.00/3.00		81	558	42	290	50	B79
316N	0.08	2.00	0.045	0.030	1.00	16.00/18.00	10.00/14.00	2.00/3.00	0.10/0.16N	90	621	48	331	48	B85
317	0.08	2.00	0.045	0.030	1.00	18.00/20.00	11.00/15.00	3.00/4.00		90	621	40	276	45	B85
317L	0.030	2.00	0.045	0.030	1.00	18.00/20.00	11.00/15.00	3.00/4.00		86	593	38	262	55	B85
317LMN	0.030	2.00	0.045	0.030	0.75	17.00/20.00	13.50/17.50	4.00/5.00	0.10/0.20N	95	662	54	373	49	B88
321	0.08	2.00	0.045	0.030	1.00	17.00/19.00	9.00/12.00		5x <sup>+</sup> C Ti <sup>(min.)</sup>	90	621	35	241	45	B80
330	0.08	2.00	0.040	0.030	0.75/1.50	17.00/20.00	34.00/37.00		0.10Ti 0.20Cb	80	552	38	262	40	B80
347	0.08	2.00	0.045	0.030	1.00	17.00/19.00	9.00/13.00		10xC Cb <sup>(min)</sup>	95	655	40	276	45	B85
348	0.08	2.00	0.045	0.030	1.00	17.00/19.00	9.00/13.00		Cb + Ti 10xC <sup>(min)</sup> Ti 0.10 <sup>max</sup> Co 0.20 <sup>max</sup>	95	655	40	276	45	B85
384	0.08	2.00	0.045	0.030	1.00	15.00/17.00	17.00/19.00			75	517	35	241	55	B70 (Wire)

austeníticos. <sup>\*</sup> May be added at manufacturer's option.

Fuente: [7]

## ANEXO F. MONTAJE EXPERIMENTAL

### 1. EQUIPOS A UTILIZAR

Para los ensayos de oxidación-carburación a alta temperatura se utilizaron los hornos horizontales Thermolyne 79500 y Thermolyne 54500.

Estos hornos se encuentran en el laboratorio de Corrosión a alta temperatura en las instalaciones del ICP. Los hornos contienen en su interior un reactor de tipo cerámico, el cual va conectado al sistema de flujo de gases que está formado por la entrada y salida de gases, los manómetros de baja, rotámetro debidamente calibrado para la mezcla y los reguladores de presión de cada cilindro en cada uno de ellos.

En la figura 26 se observa el Horno Thermolyne 79500

**Figura 26:** Horno de Alta Temperatura Thermolyne 79500.



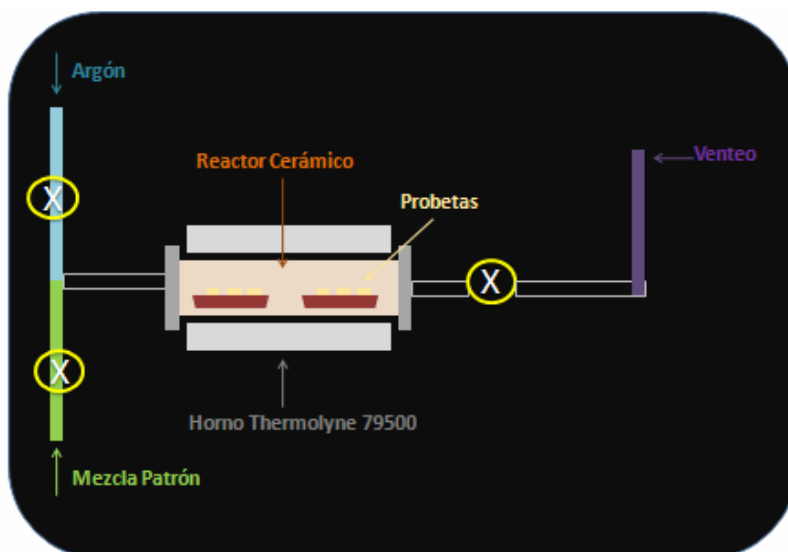
**Fuente:** Laboratorio de alta temperatura. Instituto Colombiano del petróleo.

## 2. Localización de las probetas en el interior del horno

Para asegurar que el calentamiento en los hornos sea uniforme, se delimitó la región donde se ubicaron las probetas .53]

Las probetas se ubicaron en sentido transversal al flujo de gases, para asegurar la formación de óxidos homogéneos y no deposiciones localizadas en las puntas. La distribución de las probetas se observa en la figura 27. [27]

**Figura 27:** Esquema de ubicación de las probetas de prueba dentro del reactor cerámico en los hornos Thermolyne 79500 y 54500.



**Fuente:** Autor

Las probetas se encontraban suspendidas en portaprobetas de material cerámico, de fácil desplazamiento en el interior del tubo cerámico que actúa como reactor.

## ANEXO G. RESULTADOS PRUEBAS EXPERIMENTALES

### 1. Ganancia de masa

**Tabla 11:** Ganancia de masa de los aceros inoxidable AISI SAE 304H, 321 y 347 en los ensayos de oxidación-carburación simultánea realizados a 760°C.

Tiempo de Exposición (Horas)	SS 304H	SS 321	SS 347
5	8,2539E-06	3,582E-06	3,25649E-06
20	1,0018E-05	2,7707E-05	1,04883E-05
50	0,00010504	5,1463E-05	3,88317E-05
100	0,00033381	0,00019068	5,21807E-05
300	0,00086428	0,00049395	0,000184801
500	0,0025498	0,00110141	0,000304582
700	0,00300422	0,00176828	0,000717484
1000	8,2539E-06	3,582E-06	3,25649E-06

Fuente: Autor

**Tabla 12:** Ganancia de masa de los aceros inoxidable AISI SAE 304H, 321 y 347 en los ensayos de oxidación-carburación simultánea realizados a 950°C.

Tiempo de Exposición (Horas)	SS 304H	SS 321	SS 347
100	0,00023049	0,00015683	1,72686E-05
300	0,00053788	0,00035428	0,000232989
500	0,00144187	0,0010665	0,000786653
700	0,00313876	0,00159278	0,000923795

Fuente: Autor