Análisis de diferentes mecanismos de daño por hidrógeno

presentes en un reactor de una planta de hidrotratamiento en una

refinería.

Juan Sebastián Orduz Nuñez, Aldair Martínez Moreno.

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Metalúrgico

Director

Ana María Pérez Ceballos

Doctora en Ingeniería

Codirector

Luis Eduardo Zabala Capacho

MSc. Asset Integrity Management - RGU

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica Y Ciencia De Los Materiales

Bucaramanga

2022

Dedicatoria

Dedico esta tesis a toda mi familia, principalmente a mi madre OLGA NUÑEZ ya que ella fue el pilar fundamental en mi formación, a mi padrastro CARLOS y mis hermanos ANDRES y FELIPE que fueron un apoyo incondicional para mí, a mi grupo de amigos CPEN que fueron un apoyo emocional desde el primer día que empecé mis estudios, a mis amigos de la carrera ALDAIR, SEBASTIAN, DARLINSON, GABRIELA, ELIANA, DIANA y muchos más que hicieron más amenas las jornadas de estudio, a mi directora de tesis ANA MARIA que desde que la conocí en el cuarto semestre fue la persona que me abrió los ojos y me enseño a enamorarme de la ingeniería metalúrgica evitando que desertara de la carrera, a todos los técnicos directivos y profesores que confiaron en mi y valoraron mi trabajo. Dedicatoria

Primeramente, doy gracias a Dios por permitirme llegar hasta este punto de mi vida, y dedico este trabajo de grado a mi madre IRENE MORENO, mi nona MARTHA CARREÑO, mi tía YOLANDA MORENO y mi tío MIGUEL ROSALES, ellas y el son los pilares de mi vida, quienes me han enseñado a sacarle el pecho a la brisa y demostrar de lo que soy capaz además de enseñarme a no rendirme nunca y ser agradecido con lo que soy y tengo, sin ellos no estaría aquí. Mi papá ALIRIO MARTINEZ y mi hermano IVAN MARTINEZ que me han ayudado a lo largo de la carrera, apoyándome y siendo una voz de aliento para seguir y aprender de ellos. A mi mascota NICO que me salvó y me cuidó en los momentos que más lo necesité, mi ángel de la guarda, 14 años de lealtad y al resto de mi familia por dar formación a mi integridad como persona y profesional. A mi mentor el Ingeniero IVAN CORONEL quien me instruyó a ser mejor cada día y ayudar a los demás.

A mis grandes amigos que conocí en la universidad Diego, Laurita, Dianita, Carolina, Magda y Danna que fueron el apoyo y soporte en esta etapa tan bonita y que más disfruté, a mi compañero de tesis Sebastián con quien compartimos muchas experiencias y conformamos una gran amistad mientras construíamos esta tesis, asimismo a todos los compañeros que conocí a lo largo de la carrera que me aportaron tanto con sus formas de ser y aprender de ellos.

A todos los profesores con quien tuve un ratico de charla y me enseñaron tanto con sus consejos, experiencias y conocimientos, dándome el empujón necesario para continuar y mejorar como persona a su vez que me permitieron encontrar el balance en esta etapa universitaria.

Agradecimientos

Agradecemos a la Universidad Industrial De Santander por abrirnos las puertas y dejarnos ser parte de ella y formarnos como profesionales íntegros. A la escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales por brindarnos tan buenos docentes y técnicos con tanta experiencia y conocimiento para la formación como Ingenieros teniendo siempre presente la ética en nuestro desarrollo.

A nuestra directora la Doctora Ana María, que nos enseñó que no hay malos materiales si no malos ingenieros que escogen mal los materiales, que se convirtió en una amiga en la cual acudir cuando estuviéramos mal o necesitáramos ayuda, siempre nos escuchó y nos orientó por el mejor camino para crecer como personas y profesionales y a no perder jamás la esperanza.

A nuestro codirector el Ingeniero Luis Eduardo Zabala quien nos abrió las puertas al maravilloso mundo de la integridad mecánica y nos enseñó de él "por qué" los ingenieros metalúrgicos son tan valiosos para la seguridad de procesos, pues gracias a sus conocimientos en la industria nos permitió enriquecer y fortalecer todas nuestras habilidades para la vida laboral, además, nos orientó a actuar siempre de la forma correcta, a aprovechar el tiempo y a seguir luchando por lo que queremos.

Tabla de Contenido

	Pág.
1. Introducción	12
2. Objetivos.	13
2.1 Objetivo General	13
2.2 Objetivos Específicos	13
3. Fenómenos Fisicoquímicos Presentes En El Daño Por Hidrógeno	14
3.1 Presencia Del Hidrógeno En Los Aceros	14
3.1.1 Difusión Y Permeabilidad Del Hidrógeno En Aceros	16
3.1.2 Solubilidad del hidrógeno en los aceros	
3.1.3 Trampas de hidrógeno en los aceros	19
4. Mecanismos de daño	
4.1 Ataque por hidrógeno a alta temperatura (HTHA, por sus siglas en inglés)	
4.1.1 Etapas del HTHA	
4.2 Fragilización por Hidrógeno (HE, por sus siglas en inglés)	
4.2.1 Definición de la HE	
4.2.2 Modelos teóricos de la HE.	
4.2.2.1 Teoría de la presión	
4.2.2.2 Teoría de la descohesión	
4.2.2.3 Teoría de la energía superficial	
4.2.2.4 Interacción entre H disuelto y dislocaciones	
4.2.3. Fragilización por hidrogeno (HE) en diferentes microestructuras	
4.2.3.1 Fragilización por hidrógeno en aceros ferríticos	

4.2.3.2 Fragilización por hidrógeno en aceros Austeníticos.	28
4.2.3.3 Fragilización por hidrógeno en aceros Perlíticos	29
5.Unidad de Hidrotratamiento.	29
5.1 Definición	29
5.1.1 Hidrodesulfuración	29
5.1.2 Hidrodesnitrogenación	29
5.1.3 Hidrodesmetalización	30
5.1.4 Hidrodesaromatización.	30
5.2 Planta de parafinas.	32
5.2.1 Unidad de desasfaltado con propano	32
5.2.2 Unidad de desparafinado con MEC – tolueno	32
5.2.3 Unidad de generación de H	32
5.2.4 Unidad de tratamiento con H	33
5.2.5 Unidad de extracción con fenol	33
5.3 Reactor de la planta de parafinas.	33
5.3.1 Reactor 1101 (R-1101)	34
5.3.2 Reactores 1111 A/B (R-1111A, R-1111B)	34
5.3.3 Reactor 1121 (R-1121)	34
5.3.4 Concentración de hidrógeno en el reactor bajo un proceso de Hidrotratamiento	35
5.4 Estudio de HTHA en los reactores de la planta de parafinas	39
5.5 Estudio de grietas en los reactores de parafinas	40
6. Análisis de la susceptibilidad al daño por hidrógeno en los reactores mediante el uso del fa	ctor
de daño según la norma API RP 581	42

6.1 Susceptibilidad al HTHA en los reactores de la planta de parafinas	44
6.1.1Criterios de selección	44
6.1.2 Determinación del factor de daño con base a la susceptibilidad del equipo	45
6.1.3 Consideración de susceptibilidad	45
6.1.4 Factor de daño en HTHA	46
6.2 Susceptibilidad a HE en los reactores de la planta de parafinas	47
6.2.1 Criterios de selección	48
6.2.2 Determinación de la susceptibilidad del equipo	48
6.2.3 Consideración de susceptibilidad	49
6.2.4 Susceptibilidad a HE y HTHA en los nuevos reactores de la planta de parafinas	50
7. Conclusiones.	51
8. Bibliografía	54
9. Anexos.	58

Lista de Tablas

Tabla 1. Diámetros atómicos y de los intersticios en el hierro BCC Y FCC	. 17
Tabla 2. Etapas del HTHA	. 25
Tabla 3. Condiciones operacionales y espesores de la pared externa y del cladding	. 36
Tabla 4. Solubilidad y difusión de H en el cladding y el metal base en los reactores	. 36
Tabla 5. Concentraciones de H en ppm de cada reactor	. 38
Tabla 6. Susceptibilidad en función del factor del daño	. 46

Lista de Figuras

Figura 1. Reacciones que ocurren en la difusión del H en una red metálica
Figura 2. Vista esquemática de ejemplos donde se aloja el H en la microestructura metálica 19
Figura 3. Ilustración esquemática de la energía de activación asociados con los sitios trampa21
Figura 4. Transporte de H externo por medio de una dislocación
Figura 5. Transporte de H interno por medio de una dislocación
Figura 6. Descarburación y aparición de burbujas de metano e inicio de microgrietas23
Figura 7. Micrografías obtenidas por SEM de un intercambiador de calor con grietas debido al
НТНА
Figura 8. Condiciones específicas para la aparición del HE
Figura 9. Diagrama de conversión de fracciones de petróleo en una refinería
Figura 10. Variación de la concentración de H a través de la pared del reactor
Figura 11. Tamaño máximo de grieta permitido. Grietas superficiales en soldaduras longitudinales,
cuerpo del reactor. R-1111A/B
Figura 12. Tamaño máximo de grieta permitido. Grietas superficiales en soldaduras
Circunferenciales, cuerpo del reactor. R-1111A/B
Figura 13. Reactor de destilados parafínicos R-1101 y mecanismos de daño que presenta
susceptibilidad
Figura 14. Diagrama de flujo susceptibilidad al HTHA
Figura 15. Nivel de susceptibilidad en función de la temperatura en las curvas de Nelson 47
Figura 16. Diagrama de flujo propuesto para hallar la susceptibilidad de HE

Resumen

En la actualidad, la industria Oil and Gas invierte gran capital en mitigar o eludir incidentes ocasionados por los múltiples mecanismos de daño presentes en la extracción, producción, refinación y transporte de hidrocarburos, debido a que contienen múltiples unidades de procesamiento y cada una de ellas mantiene su propia combinación de corrientes de proceso y condiciones de temperatura y/o presión. Las refinerías cuentan con unidades de hidroprocesamiento y se compone por plantas de hidrotratamiento e hidrocraqueo, siendo la planta de hidrotratamiento la encargada de mejorar la calidad de hidrocarburos ligeros y pesados, utilizando reactores que están sujetos a ambientes ricos en hidrógeno a temperaturas y presiones elevadas, ocasionando que sean susceptibles a HTHA y HE, causando fallas repentinas, debido a los agrietamientos y debilitamientos en las propiedades mecánicas, a su vez, el HTHA y HE que si bien han sido ampliamente estudiados no hay una posición general sobre el "por qué" de la falla. Por lo tanto, esta investigación se enfocó en identificar los fenómenos fisicoquímicos en HTHA y HE con el fin de reconocer los factores críticos (material, microestructura, temperatura, presión) que afectan directamente a los equipos, asimismo de utilizar normas API para la creación de criterios en susceptibilidad a la falla por HTHA y HE en los reactores de la planta de parafinas de la refinería de Barrancabermeja.

Título: Análisis De Diferentes Mecanismos De Daño Por Hidrógeno Presentes En Un Reactor De

Una Planta De Hidrotratamiento En Una Refinería.

Autor: Juan Sebastián Orduz Nuñez, Aldair Martínez Moreno.

Palabras Clave: HTHA, HE, Susceptibilidad, Falla, Integridad.

^{*}Trabajo de Grado

^{**}Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Directora: Ana María Pérez Ceballos. Doctora en ingeniería Codirector: Luis Eduardo Zabala Capacho. MSc. Asset Integrity Management -RGU

Abstract

Currently, the Oil and Gas industry invests a large amount of capital in mitigating or avoiding incidents caused by the multiple damage mechanisms present in the extraction, production, refining and transportation of hydrocarbons, since they contain multiple processing units and each one of them maintains its own combination of process flows and temperature and/or pressure conditions. The refineries have hydroprocessing units and are made up of hydrotreating and hydrocracking plants, the hydrotreating plant being in charge of improving the quality of light and heavy hydrocarbons, using reactors that are subjected to environments rich in hydrogen at high temperatures and pressures, causing them to be susceptible to HTHA and HE and resulting in catastrofic failures, due to cracking and weakening in mechanical properties, in turn, HTHA and HE, although they have been widely studied, there is no general position on the "why" of failure. Therefore, this research focused on identifying the physicochemical phenomena in HTHA and HE in order to recognize the critical factors (material, microstructure, temperature, pressure) that directly affect the equipment, as well as using API standards for the creation of criteria in susceptibility to failure by HTHA and HE in the reactors of the paraffin plant of the Barrancabermeja refinery.

Title: Analysis Of Different Hydrogen Damage Mechanisms Present In A Reactor Of A Hydrotreatment Plant In A Refinery.

Author(s): Juan Sebastián Orduz Nuñez, Aldair Martínez Moreno.

Key Words: HTHA, HE, Susceptibility, Failure, Integrity.

^{*}Degree work

^{**}Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Directora: Ana María Pérez Ceballos. Doctora en ingeniería Codirector: Luis Eduardo Zabala Capacho. MSc. Asset Integrity Management – RGU.

1 Introducción

Un gran porcentaje de plantas petroquímicas en Colombia han estado en constante funcionamiento, desde su apertura (25 de agosto de 1951) hasta el día de hoy, el constante uso ha prolongado el cambio de componentes críticos que se han utilizado más allá de su vida útil de diseño, esto ha con llevado que múltiples industrias adopten diferentes planes de gestión de integridad para plantas, los cuales se encargan de mantener la seguridad de sus empleados y el medio ambiente.

La refinación o fabricación de productos petrolíferos o químicos en la industria Oil and Gas conlleva diferentes tipos de cambios u operaciones físicas y químicas, tales como separaciones químicas o procesos de conversión, los procesos de conversión química implican la eliminación de contaminantes como azufre, nitrógeno, etc. Estos procesos u operaciones generan múltiples daños debido al constante uso de los activos y las variables de proceso utilizadas que implican altas temperaturas, presiones y ciclos térmicos dando lugar a la aparición de diversos mecanismos de daño. Un mecanismo de daño consiste en una causa o problema que induce cambios de deterioro o fallas microestructurales y/o macroestructurales en un activo con el tiempo, perjudicando el material en sus condiciones mecánicas, además, suelen ser acumulativos y en algunos casos irreparables. Los mecanismos de daño comunes en plantas petroquímicas incluyen corrosión, ataque químico, creep, erosión, fatiga, fractura y daño por hidrógeno, estos mecanismos de daño llevan a la formación de discontinuidades dando paso a la nucleación de grietas que con su crecimiento conllevan el activo a su falla, generando la incapacidad del componente para realizar su función prevista de manera confiable, económica y segura.(Viswanathan, 1989),(American Petroleum Institute, 2004).

2 Objetivos

2.1 Objetivo General

Analizar los mecanismos de daño por hidrógeno bajo condiciones de operación en un reactor de una planta de hidrotratamiento.

2.2 Objetivos Específicos

Identificar los fenómenos fisicoquímicos presentes en el daño por hidrógeno.

Describir las características operacionales de un reactor en una planta de hidrotratamiento.

Evaluar la susceptibilidad a la falla a través de la aplicación del factor de daño según la norma estándar API RP 581 para un reactor de una planta de hidrotratamiento en una refinería de petróleo.

3 Fenómenos Fisicoquímicos Presentes En El Daño Por Hidrógeno.

3.1 Presencia Del Hidrógeno En Los Aceros.

El hidrógeno (H) se presenta como nueva alternativa energética el siglo XXI y hace planes del gobierno colombiano para la reactivación económica como lo dicta en la LEY 2099 del 10 de julio del 2021. Sin embargo, para la industria del *Oil and Gas* no es un tema reciente, debido a que varios de sus activos presentan susceptibilidad ante el daño por H siendo este un mecanismo de deterioro que se presenta bajo condiciones específicas (Carvajal-Osorio et al., 2010).

En metalurgia el H produce diferentes alteraciones sobre las propiedades mecánicas en los materiales metálicos. En la superficie de los metales o aleaciones metálicas se presentan reacciones químicas que disocian la molécula de H₂O generando H₂. A partir de un proceso de adsorción y difusión, el H puede ingresar desde la superficie hacía la estructura del metal e interactuar con los defectos de la red cristalina, tales como los sitios intersticiales, imperfecciones o límites de grano. Los átomos de H que se acumulan y combinan en la red cristalina de forma permanente o temporal pueden conllevar a diversos mecanismos de daño como ataque por H, fisuración inducida por H o fragilización por H. (Pérez et al., 2011)

El efecto del H en metales se está estudiando desde hace décadas debido a los problemas que pueden generar. Así pues, es necesario comprender la interacción H-metal y el tránsito del H en la red cristalina para comprender los distintos fenómenos involucrados que luego se convertirán en potenciales mecanismos de daño. (Bruzzoni, 2003). El H puede provenir de dos fuentes principales, un electrolito acuoso (H₂O) o H molecular (H₂) de una fase gaseosa, en cualquier caso, el H penetra el metal en estado atómico o ionizado como soluto intersticial. En el caso de una atmósfera gaseosa, la molécula de H₂ primero deberá absorberse, luego disociarse y finalmente difundirse en la red, esta disociación se debe a que las moléculas de H₂ son relativamente grandes para moverse a través de la red, por eso el movimiento en el acero ocurre por migración de átomos de H(García, 2016). En el caso de un electrolito acuoso, el transporte de H al interior de la red se realiza por medio de la adsorción en la superficie, la cual puede darse por fisisorción o quimisorción, la fisisorción se puede explicar como la adsorción de H₂ haciendo uso de las fuerzas de Van der Waals y la quimisorción mo disociativa y quimisorción disociativa. Solo la quimisorción disociativa da lugar a la absorción posterior de H en los metales(Pundt & Kirchheim, 2006). En la figura 1 se presentan las reacciones que ocurren durante la difusión de hidrógeno en un material metálico.

Figura 1.

Reacciones que ocurren en la difusión del H en una red metálica.(Nelson, 1983)



Nota. El gráfico representa los posibles pasos de las reacciones que ocurren en la difusión del hidrogeno en un medio gaseoso a la red metálica. (Nelson, 1983).

3.1.1 Difusión Y Permeabilidad Del Hidrógeno En Aceros.

La difusividad del H en los metales depende de la microestructura de estos, experimentalmente se ha encontrado que la difusividad en materiales con estructura cristalina centrada en las caras (FCC) es menor respecto a aquellos que cuentan con estructura cristalina centrada en el cuerpo (BCC), esto se puede entender por el porcentaje de espacios ocupados por los átomos en la red cristalina, es decir, su factor de empaquetamiento, este factor se puede interpretar como el obstáculo que tendrá que sortear el H para su difusión (Pérez et al., 2011). Adicionalmente, el transporte de H en los metales se ve influenciado por la presencia de defectos microestructurales. Los defectos microestructurales pueden actuar como sitios de atrapamiento de H (trampas) generando un aumento en la concentración de H en las trampas. La interacción del H con las trampas puede ser por discontinuidades físicas, según la naturaleza, el tamaño y la forma de ellas (Fallahmohammadi et al., 2011). La fuerza impulsora que permite la difusión del H es proporcionada tanto por un gradiente térmico como químico, los gradientes de potencial químico están dados por una composición heterogénea de H en el metal. Así pues, el H difunde de una zona de mayor potencial químico a una con menor potencial con una tendencia de alcanzar el equilibrio, es decir, la misma concentración de H en todo el material (Zafra García, 2016).

El flujo del H se rige por la primera ley de Fick la cual nos indica que este flujo será proporcional al gradiente de concentración de hidrógeno mediante un coeficiente de difusión de acuerdo con la ecuación 1 (Busquets Mataix, 2009).

Ecuación 1.

1^a Ley de Fick

$$J = -D\frac{\partial C}{\partial x}$$
 1

Nota. J es el flujo de H, D es el coeficiente de difusividad o difusión y $\frac{\partial C}{\partial x}$ el gradiente de la concentración (Radhakrishnan & Shreir, 1967).El flujo de H en estado estacionario a través de una estructura se puede estimar a partir de la Primera Ley de Fick, de acuerdo con la ecuación 2:

Ecuación 2.

1^a Ley de Fick en placa semi-infinita.

$$J_{\infty} = D\left(\frac{C_{1(x=0)} - C_{2(x=t)}}{t}\right)$$
 2

Nota. En la ecuación 2 se muestra la primera Ley de Fick asumiendo estado estacionario y una placa semi-infinita (San Marchi et al., 2007). Donde J_{∞} es el flujo en estado estacionario (es decir, la tasa de transporte de H por unidad de área), t es el espesor, D es la difusividad del H y C1, C2 son las concentraciones de H en función del espesor.

En el acero los átomos de H ocupan los sitios intersticiales de la red cristalina del hierro, de tal forma que a altas temperaturas se ocupan los sitios octaédricos y a bajas temperaturas el H se aloja en los sitios tetraédricos (Fallahmohammadi, 2011). La difusión del H se produce por el salto de un sitio intersticial a otro provocando velocidades de difusión extremadamente altas incluso a bajas temperaturas, alterando drásticamente las propiedades mecánicas, eléctricas y magnéticas del metal además la presencia de H induce cambios estructurales que pueden conducir a diagrama de fases complejos (Wipf et al., 1997). En la tabla 1 se presentan los diámetros atómicos y de los intersticios de la red cristalina del hierro BCC y FCC.

Tabla 1

Diámetros atómicos y de los intersticios en el hierro BCC Y FCC (Zafra García, 2016)

Elemento / Fase	Diámetro atómico (nm)	D. inters. Octaédrico (nm)	D. inters. Tetraédrico (nm)
Н	0,092		
С	0,154		
Fe (alfa) BCC	0,248	0,038	0,072
Fe (gamma) FCC	0,252	0,104	0,057

Nota. La diferencia del tamaño de los átomos de H y C al igual que los diámetros de los intersticios en el hierro. Adaptado de (Zafra García, 2016).

3.1.2 Solubilidad del hidrógeno en los aceros.

La solubilidad del H en solución sólida en hierro y sus aleaciones está asociada al tamaño del átomo de hidrógeno, el cual es muy pequeño con relación a los diámetros atómicos de los elementos más frecuentes en el acero.

El tamaño tan pequeño del átomo del H permite la movilidad por medio de los intersticios en el hierro, así mismo la solubilidad del H aumenta en la austenita debido a que los intersticios octaédricos en esta fase poseen mayor tamaño comparados con los intersticios tetraédricos de la ferrita. La solubilidad del H también depende de otros factores tales como, presión parcial del gas (ley de Sieverts), temperatura, microestructura, presencia de segundas fases, precipitados, límites de grano, dislocaciones, etc. y está dada por la ecuación 3 (Zafra García, 2016).

Ecuación 3.

Ley de Sieverts

$$C_H = S \sqrt{P_{H_2}}$$

Nota. La ecuación 3 muestra la relación de la concentración de H con la presión parcial del H, donde C_H es la concentración de H, S la solubilidad en función de la temperatura y P_{H_2} la presión parcial de H en un punto (Ceballos, 2006).

La unidad utilizada para expresar el contenido de H en el acero es partes por millón (ppm) y mililitros o centímetros cúbicos de H por 100 g de acero corregidos a la temperatura y presión estándar. La relación entre las dos unidades es 1 ppm = 1,11 ml / 100 g. La temperatura juega un papel muy importante en la solubilidad del H, es decir, a temperaturas bajas el H que no se solubiliza es retenido en las "trampas", así el contenido total de H será mayor que el límite de solubilidad en la microestructura.

En aceros el carbono (C) normalmente mejora la solubilidad del H, el silicio (Si), el tungsteno (W) y el aluminio (Al) reducen la solubilidad de H, el cromo (Cr) en contenidos de hasta un 10% aumenta la solubilidad del H, pero si contiene concentraciones mayores de Cr la disminuirá, el níquel (Ni) también aumenta la solubilidad del H, el molibdeno (Mo) no tiene ningún efecto sobre la solubilidad del H (Dayal & Parvathavarthini, 2003).

3.1.3 Trampas de hidrógeno en los aceros.

El H que logra difundirse en el acero estará atrapado en una variedad de monocristales con defectos (granos del policristal) y heterogeneidades en la red cristalina los cuales pueden ser vacancias, dislocaciones, impurezas, límites de grano, partículas de segunda fase y vacíos (Dabah, 2015). Estos defectos o discontinuidades actúan como trampas en donde se aloja el H, estas trampas retienen el H que difunde por un mecanismo de saltos entre intersticios retardando de este modo la velocidad de difusión y aumentando la solubilidad. En la figura 2 se presenta una representación esquemática de las trampas donde puede alojarse el H durante la difusión en la red cristalina.

Figura 2.

Vista esquemática de ejemplos donde se aloja el H en la microestructura metálica.



Nota. (a)Solución sólida, (b)Sitio intersticial, (c)Alrededor de la dislocación, (d)Acumulación en el límite de grano (e)Acumulación en la interface matrix-partícula (f) Vacío con hidrogeno recombinado (Dayal & Parvathavarthini, 2003).

Existen dos tipos de trampas, las trampas reversibles e irreversibles y se caracterizan por dos parámetros, la energía de activación y la densidad (Daval & Parvathavarthini, 2003). Las trampas reversibles son aquellas donde la energía de activación es menor a 60 kJ/mol y pueden funcionar como fuentes que suministran H y éste se transporta por dislocaciones, estas dislocaciones se cargan con H al pasar por estas trampas llevando el H a un defecto donde tenderá a acumularse. Las trampas irreversibles son aquellas donde la energía de activación es muy alta, superior a 60 kJ/mol, esta energía tan alta evita que el H escape a temperatura ambiente, por lo que sumideros para el H, generalmente los materiales son más susceptibles al daño actúan como por H cuando contienen trampas irreversibles (Sanchez et al., 2020), este atrapamiento de H afecta la difusión del H en el material debido al movimiento de estos defectos cuando contienen H atrapado, un claro ejemplo es el movimiento de las dislocaciones, lo cual puede inducir o suprimir la formación de regiones enriquecidas con H. En la figura 3 se observa la diferencia de energía de activación en las trampas reversibles e irreversibles las cuales provocan una diferencia en su comportamiento. En las figuras 4 y 5 se muestra como las trampas irreversibles actúan como sumidero de H y las trampas reversibles actúan como fuente interna de H.

Figura 3.

Ilustración esquemática de la energía de activación asociados con los sitios trampa (Turnbull, 2012).



Figura 4.

Transporte de H externo por medio de una dislocación. (Dabah, 2015)



Nota. Transporte de H externo por medio de una dislocación: (a) La dislocación recoge H de la difusión que ocurre desde la superficie, (b) La dislocación pasa a través de la trampa irreversible y pierde algo de H, (c) La dislocación pasa a través de la trampa reversible y pierde un poco más de H (Dabah, 2015).

Figura 5.

Transporte de H interno por medio de una dislocación. (Dabah, 2015)



Nota. Transporte de H interno por medio de una dislocación: (a') El H se distribuye a medida que la dislocación se empieza a mover, (b') Se acumula más H en la trampa irreversible, (c') La trampa reversible actúa como fuente de H recargando la dislocación con H (Dabah, 2015).

4 Mecanismos de daño.

Es muy bien conocido que el H es utilizado en distintas etapas de producción y procesamiento en la industria petroquímica, pero dependiendo del tipo de interacción que haya entre el H y el metal, el daño por H se presentará de varias formas bajo diferentes condiciones (Becker et al., 2002), los mecanismos de daño por H que nos compete en esta investigación son: ataque por hidrógeno a alta temperatura (HTHA, por sus siglas en inglés) y fragilización por hidrógeno (HE, por sus siglas en inglés).

4.1 Ataque por hidrógeno a alta temperatura (HTHA, por sus siglas en inglés).

El HTHA es un mecanismo de daño comúnmente observado en aceros expuestos a altas presiones, altas temperaturas (temperaturas superiores a 400 °F o 210 °C) y ambientes ricos en H, en refinerías y petroquímicas. El HTHA se fundamenta en la disociación y penetración del H en el material, lo que promueve la descarburación del acero tanto en la superficie como internamente,

esto se debe a la reacción entre el H y los carburos de hierro (Fe₃C) lo que fomenta la formación de metano (Benac & McAndrew, 2012). En la figura 6 se presenta esquemáticamente el mecanismo asociado con HTHA.

Figura 6.

Descarburación y aparición de burbujas de metano e inicio de microgrietas (Bleuze et al.)



El metano suele acumularse en los límites de grano formando burbujas y este metano no podrá difundirse en el acero. Las burbujas con el tiempo conducirán a microgrietas debido a la acumulación de presión interna, provocando la pérdida de propiedades mecánicas como la resistencia a la tracción, la tenacidad a la fractura y la ductilidad de forma significativa y permanente. La severidad del HTHA se incrementa con el aumento de la temperatura y la presión, en etapas avanzadas, puede causar fallas catastróficas sin previo aviso. La cantidad de carbono disponible para la reacción con el H será determinada por la composición y el tratamiento térmico hecho en el acero, es decir, un acero templado contendrá un exceso de carbono en solución y tendrá mayor actividad en la reacción. La difusión de carbono a los sitios donde ocurre la reacción da como resultado la disolución de los carburos a medida que avanza la reacción del metano. *(Allevato, 2011)*. En la figura 7 se observan grietas encontradas en un intercambiador de calor que sufrió daño por HTHA.

Figura 7.

Micrografías obtenidas por SEM de un intercambiador de calor con grietas debido al HTHA (Martin et al., 2017).



Nota. a) Esquema que representa la orientación de las grietas en el intercambiador. b) Vista de grietas paralelas rectas que siguen la dirección de laminación. c) Grieta.

El HTHA se da en diferentes etapas, las cuales describen la forma como penetra y afecta el H los aceros a altas temperaturas, estas etapas son relatadas en la norma API RP 941 "*Steels for Hydrogen Service at Elevated Temperatures and Pressures in Petroleum Refineries and Petrochemical Plants*".

4.1.1 Etapas del HTHA

En la tabla 2 se presentan las etapas del HTHA, así como la descripción de cada una de ellas de acuerdo con la Norma API referida anteriormente (American Petroleum Institute & Recommended Practice 941, 2004).

Tabla 2

Etapas del HTHA

Etapas del HTHA en el acero	Descripción (API RP 941, 2016)
Primera	Se produce un periodo de incubación de H en el acero donde las propiedades mecánicas no se ven afectadas pero el daño no puede ser
	detectable por técnicas de END.
Segunda	El daño por HTHA es detectable ópticamente, posiblemente mediante técnicas avanzadas de END, y las propiedades mecánicas están parcialmente deterioradas puesto ya se han generado microgrietas.
Tercera	Se evidencia un rápido deterioro en las propiedades mecánicas a causa de la acumulación de metano y el crecimiento de grietas.
Final	El carbono en solución sólida se reduce logrando comprometer las propiedades mecánicas en gran medida junto a un rápido crecimiento del agrietamiento.

Nota. Se puede observar las etapas con su respectiva descripción bajo la norma API RP 941.

La inspección del HTHA en los activos generalmente se hace fuera de servicio (*off-stream*) pero ya se han implementado programas para poder hacerlo en servicio (*on-stream*), haciendo uso de varios END, el más usado para determinar el HTHA es el TOFD (*Time of Flight Diffraction*), estos programas llevan presentes parámetros y límites de operación correlacionados con las curvas de Nelson, con la finalidad de poder determinar la vida restante del activo. Conociendo que no hay confiabilidad total en las curvas de Nelson, regularmente se hace un plan de inspección basado en riesgos (RBI, por sus siglas en inglés) en el activo para complementar y tener el 100% de fiabilidad respecto a este mecanismo de daño (Krynicki et al.).

4.2 Fragilización por Hidrógeno (HE, por sus siglas en inglés)

4.2.1 Definición de la HE

La HE consiste en la pérdida de resistencia, ductilidad y tenacidad a la fractura de materiales susceptibles, esta degradación permite llegar a una rotura catastrófica del activo a temperatura ambiente. Este mecanismo de daño se puede presentar en el proceso de fabricación del acero (Hojuelas), fabricación de componentes (Fisuración en frío) o en el servicio (H gaseoso, corrosión en presencia de H₂S) y se divide en dos tipos (i) "Fragilización interna por H" la cual se debe al hidrógeno preexistente ya dentro del acero (como en el decapado durante la fabricación) y (ii) Fragilización por H en el medio ambiente, donde el hidrógeno proviene del medio al cual está sometido el material durante el servicio (corrosión por soluciones acuosas, protección catódica e hidrógeno gaseoso) (Liu & Atrens, 2013).

La susceptibilidad a la HE se presenta bajo ciertas condiciones como se ve en la figura 8, como son: superar la concentración crítica de H (C_H, por sus siglas en inglés), superar una tensión mínima definida en el rango elástico (tensión crítica) y poseer una microestructura susceptible.

Figura 8.

Condiciones específicas para la aparición del HE. (Frohmberg et al., 1954)



Teniendo en cuenta lo anterior, la HE se genera en presencia de tensiones una vez haya transcurrido el tiempo necesario en el que alcanza la concentración crítica de hidrógeno (C_H), la cual conducirá a la formación de fisuras por debajo del límite elástico, seguido de esto alcanzará un valor crítico que producirá la rotura del componente, esto debido a que las propiedades

mecánicas disminuyen por el efecto fragilizante que genera el hidrógeno en su microestructura (Frohmberg et al., 1954).

4.2.2 Modelos teóricos de la HE.

Este mecanismo de daño presenta un fenómeno bastante complejo, el cual está definido por diferentes modelos teóricos y aún no existe un acuerdo en la comunidad científica sobre la aceptación de un modelo en particular, entre los más citados se encuentran:

4.2.2.1 Teoría de la presión. Explica la formación de fisuras internas y ampollas por la formación de altas presiones de H molecular en cavidades, bordes de grano e interfases.

4.2.2.2 Teoría de la descohesión. Considera que la presencia de H dentro de la zona de deformación plástica en el extremo de la microfisura reduce las fuerzas interatómicas de cohesión.

4.2.2.3 Teoría de la energía superficial. Esta teoría también se basa en la preexistencia de microfisuras, por lo cual, el H es absorbido en la superficie interna en el frente de esas microfisuras y reduciría la energía de superficie, lo que conlleva a que la tensión nominal de ruptura disminuya.

4.2.2.4 Interacción entre H disuelto y dislocaciones. Considera que el H se asocia con las dislocaciones ya sea para restringir su movilidad o para proveer acumulaciones localizadas de H y fragilizar la red.

4.2.3 Fragilización por hidrogeno (HE) en diferentes microestructuras.

La susceptibilidad de las aleaciones metálicas a la degradación por H depende fundamentalmente de la absorción de los átomos de H en la fase metálica, la movilidad y distribución de dichos átomos en la red cristalina y los defectos estructurales que actúan como trampas, estos dos últimos factores están directamente relacionados con las características microestructurales del material. (Ceballos, 2006). Adicionalmente, la industria *oil and gas* ha adaptado aceros microaleados de alta resistencia (HSLA, por sus siglas en inglés) con resistencias cada vez mayores lo cual ha aumentado la probabilidad de ocurrencia de HE, puesto que cuanto mayor la resistencia mecánica de un acero, su susceptibilidad a HE tiende a ser mayor, esto se justifica por una mayor densidad de dislocaciones y por su movimiento promoviendo la difusión y concentración del H en los límites de grano y otros defectos que actúan como trampas (Araújo et al., 2011). Asimismo, las estructuras martensíticas son considerablemente más susceptibles que las estructuras bainíticas, ferríticas, austeníticas o los aceros endurecidos por precipitación. Además, los materiales de grano grueso son más susceptibles a la fragilidad que los finos (Pérez et al., 2011).

4.2.3.1 Fragilización por hidrógeno en aceros ferríticos. La interacción H-metal es importante para poder entender la respuesta mecánica del metal con el H, en el caso de los aceros ferríticos donde la ferrita posee una estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC), se reduce la solubilidad del H y aumenta su velocidad de difusión, al tener una rápida difusión se logra retener suficiente H en el metal, la baja solubilidad representa que los aceros ferríticos sean más susceptibles a pequeñas cantidades de H presentes en el ambiente, además de poseer una alta velocidad de movimiento del H a través del acero (Martin et al., 2020).

4.2.3.2 Fragilización por hidrógeno en aceros Austeníticos. La HE en aceros austeníticos se ha estudiado en los últimos años debido a que se ajusta a múltiples teorías de HE, por lo cual, el hidrógeno aumenta la concentración de electrones libres en los aceros austeníticos y esto hace que aumente la movilidad y el número de dislocaciones por lo que podría atraparse más hidrógeno, (Gavriljuk et al., 2003). La velocidad de difusión en los aceros austeníticos es baja puesto que poseen estructura cúbica centrada en las caras (FCC) (Murakami et al., 2008).

4.2.3.3 Fragilización por hidrógeno en aceros Perlíticos. El acero perlítico de alta resistencia exhibe una mayor resistencia al HE que el acero martensítico templado con el mismo nivel de resistencia a la tracción, esto se debe a la microestructura laminar única de la perlita que reduce la difusividad del H por las interfaces ferrita/cementita que forman la perlita, sin embargo, basándonos en lo dicho anteriormente la susceptibilidad a HE es directamente proporcional a la resistencia del acero por lo cual, se esperaría que al refinar el espacio laminar de la perlita la resistencia a HE disminuya ya que se presentará un aumento en la resistencia a la tracción (Yu et al., 2019).

5 Unidad de Hidrotratamiento.

5.1 Definición

La unidad de hidrotratamiento es la encargada de eliminar contaminantes presentes en las fracciones de petróleo. Estos contaminantes suelen ser azufre, nitrógeno, oxígeno, compuestos órgano metálicos y aromáticos, los contaminantes reaccionan con H en un reactor dentro de la unidad a temperaturas y presiones relativamente altas. Las reacciones que se presentan en la unidad de hidrotratamiento son:

5.1.1 Hidrodesulfuración.

Los compuestos orgánicos de azufre son convertidos en sulfuro de H, es la reacción más rápida.

5.1.2 Hidrodesnitrogenación.

Los compuestos orgánicos nitrogenados se convierten en amoníaco.

5.1.3 Hidrodesmetalización

Los compuestos organometálicos se convierten en sus respectivos sulfuros metálicos.

5.1.4 Hidrodesaromatización.

Algunos compuestos aromáticos se convierten en naftenos, es la reacción con mayor dificultad de realizar.

Estas reacciones permiten reducir el porcentaje de contaminantes presentes en las fracciones de petróleo, no necesariamente todas las reacciones ocurrirán dentro de la unidad de hidrotratamiento porque dependen de la cantidad de impurezas que provengan de la fuente de alimentación. Los principales objetivos y aplicaciones de la unidad de hidrotratamiento es poder producir nafta, queroseno, diesel, aceites lubricantes y residuos para proporcionar *fuel-oíl* con bajo contenido de azufre para efectuar la conversión y/o el pretratamiento en el *downstream. (Bagnato et al., 2021).* En la figura 9 se presenta el diagrama de flujo para la conversión de fracciones de petróleo en una refinería.

Figura 9.

Diagrama de conversión de fracciones de petróleo en una refinería. (Robinson & Dolbear, 2006).



El hidrotratamiento es necesario en la cadena de producción de petróleo porque permite cumplir con estrictas especificaciones de calidad que están reguladas por normas ambientales que cada año se vuelven más rigurosas. Los reactores en las unidades de hidrotratamiento son reactores catalíticos de lecho fijo de flujo descendente, debido a que manejan temperaturas y presiones elevadas en presencia de hidrógeno, tienden a tener paredes relativamente gruesas. Los reactores son recipientes cilíndricos y al estar en contacto con sulfuros y demás fluidos contaminantes y corrosivos, son generalmente fabricados de aceros del tipo 1.25 Cr-0.5 Mo o 2.25 Cr-1 Mo, junto a un revestimiento interior de acero inoxidable austenítico tipo 347, la correcta selección de materiales para el reactor proporciona una alta resistencia al metal base para múltiples mecanismos de daño. Los reactores pueden variar en tamaño y número de lechos, esto se debe a las condiciones de diseño requeridos en la unidad. No todos los reactores necesariamente deben tener estos

componentes. El correcto funcionamiento del reactor dependerá del control de las condiciones de procesamiento, tales como, la temperatura en la pared externa e interna del reactor, la presión parcial de hidrógeno, el catalizador y los contaminantes que estarán presentes de las fracciones de petróleo. (*Jones & Pujadó, 2006*).

5.2 Planta de parafinas.

En la unidad de hidrotratamiento de bases lubricantes y ceras de la refinería de Barrancabermeja se encuentra la planta de parafinas, esta planta es la encargada de producir bases lubricantes parafínicas y nafténicas junto a ceras a partir de destilación de crudos parafínicos con características específicas y de excelente calidad para el mercado.

La planta está constituida por las siguientes unidades de proceso:

5.2.1 Unidad de desasfaltado con propano

Esta unidad utiliza un proceso de extracción líquido-líquido con propano como solvente para obtener aceite parafínico.

5.2.2 Unidad de desparafinado con MEC – tolueno

Esta unidad emplea una mezcla de metiletilcetona (MEC) al 60% y tolueno al 40% a baja temperatura para producir ceras que son separadas por filtración de las fracciones lubricantes del crudo parafínico.

5.2.3 Unidad de generación de H

El H se obtiene a partir de gas natural con vapor de agua a alta temperatura y se produce monóxido y dióxido de carbono.

5.2.4 Unidad de tratamiento con H

Es un proceso catalítico para la obtención de bases parafínicas y ceras con la finalidad de mejorar la calidad de ellos en cuanto a color, viscosidad, estabilidad a la oxidación y disminuir la presencia de contaminantes como azufre, nitrógeno y olefinas en los aceites.

5.2.5 Unidad de extracción con fenol

Esta unidad utiliza un proceso de extracción líquido - líquido con fenol como solvente para separar las sustancias parafínicas y nafténicos, mejorando su viscosidad. (Herazo Aguas, 2009).

El proceso en la planta de parafinas inicia con la entrada del crudo parafínico, este crudo llega del horno a una temperatura determinada luego se mezcla con gas de H proveniente de la unidad de generación de H. La mezcla entra al reactor a unas condiciones deseadas que pueden estar en rangos de 1550 - 1685 Psig y 565 - 650 °F, estos rangos varían con el proceso de aceites desparafinados, destilados nafténicos y parafinas. La mezcla dentro del reactor pasa a través de un lecho catalizador de Ni-Mo a alta presión, esta reacción aumenta la temperatura entre 10 y 50 °F. En el reactor se producen diferentes reacciones para eliminar los contaminantes y posteriormente el efluente del reactor pasa por intercambiadores de calor para llegar al separador de alta presión a temperaturas de 500 °F.(Mauricio et al.).

5.3 Reactor de la planta de parafinas.

Los reactores que se encuentran en la planta de parafinas de la refinería de Barrancabermeja son reactores que operan 7 días a la semana, 24 horas por día con tres ciclos de corrida y han estado en operación durante 34 años, el material de fabricación de los reactores es acero tipo 387 Grado 22 (2.25Cr - 1Mo) y C-05Mo con un revestimiento interno de acero inoxidable tipo 304, estos materiales son seleccionados para las condiciones de operación presentes que oscilan entre 1450 - 1500 psi y temperaturas entre 520 - 875 °F con un ambiente rico en H. Las variables de operación que se controlan son: la temperatura de entrada de la mezcla al reactor, la relación carga/hidrógeno, la presión del reactor y las condiciones del despojamiento del efluente final siendo, en este caso, la temperatura y la presión las variables monitoreadas. En los procesos de aceites desparafinados y parafinas se utiliza un reactor por proceso mientras que en el proceso de destilado nafténico se emplean dos reactores en serie (Mauricio et al.)

5.3.1 Reactor 1101 (R-1101).

Reactor que se encarga del proceso de destilados parafínicos.

5.3.2 Reactores 1111 A/B (R-1111A, R-1111B)

Reactores que se encargan del proceso de destilados nafténicos.

5.3.3 Reactor 1121 (R-1121)

Reactor que se encarga del proceso de ceras y parafinas.

Los puntos más críticos en los reactores son donde se encuentran uniones soldadas porque si se utilizan electrodos húmedos o electrodos con un fundente de alto contenido de humedad, se puede cargar hidrógeno en el material además que se debe hacer un tratamiento térmico possoldadura (PWHT, por sus siglas en inglés) para reducir los esfuerzos residuales debido a la soldadura.

El revestimiento (*cladding*) presente en el interior del reactor es de acero inoxidable tipo 304 y este se realiza mediante un proceso de soldadura automática por arco de tungsteno con gas (GTAW, por sus siglas en inglés), el *cladding* tiene como principal función aislar (proteger) el metal base del proceso, sin embargo, al estar directamente expuesto a ambientes agresivos en el proceso podrá sufrir fragilización, perdida de resistencia, agrietamiento por fatiga, cambios en su composición debido al ambiente (carburización), perdida de adherencia, entre otros, lo cual conlleva a un desprendimiento. (Viswanathan, 1989)

5.3.4 Concentración de hidrógeno en el reactor bajo un proceso de Hidrotratamiento.

La HE se manifiesta en los reactores a bajas temperaturas, menores a 300 °F (<150 °C), estas temperaturas se alcanzan en condiciones de apagada (paradas de planta). La concentración de H contenida en el acero debe estar entre 2 a 3 ppm durante las condiciones de operación del reactor (685°F, 1685 psi) o de 6 a 7 ppm si se llegara a las condiciones de operación de diseño (850 °F, 2500 psi). Estos límites en los valores de concentraciones de H se han determinado con el fin de prevenir la HE en el reactor.

La concentración de hidrógeno en estado estacionario a través del espesor de pared en un reactor revestido de acero inoxidable se puede calcular usando consideraciones simples de la ley de Fick, de acuerdo con la ecuación 4. Los parámetros necesarios para el cálculo son la temperatura y la presión de operación, los espesores de pared externa (metal base) y del *cladding* además de los valores de solubilidad y difusividad del hidrógeno aplicables al revestimiento y al metal base.(Viswanathan, 1989)

Ecuación 4.

Ley de Fick aplicada para el flujo a través del cladding y el metal base.

$$D_{c}\frac{(C_{1}-C_{2})}{t_{c}} = D_{b}\frac{(C_{3}-C_{4})}{t_{b}}$$
4

Nota. C_1 es la concentración en la superficie del cladding, C_2 y C_3 son la concentración en la interfase entre el cladding y el metal base, C_4 es la concentración en el metal base, t_c y t_b son los espesores del cladding y el metal base respectivamente.

La planta de parafinas posee cuatro reactores, (R-1101, R-1111A, R-1111B y R1121) los cuales cuentan con los mismos espesores del metal base y del *cladding* exceptuando el R1101. La

presión de operación es constante en todos los reactores, sin embargo, la temperatura de operación cambia y esto se debe a los procesos anteriormente mencionados que ocurren en cada reactor.(Viswanathan, 1989). En la tabla 3 se presentan las condiciones operacionales de los reactores de la planta de parafinas estudiada en este trabajo.

Tabla 3

Condiciones operacionales y espesores de la pared externa y del cladding para cada reactor.

Reactores/Condiciones	R 1101	R1111A	R1111B	R1121
Espesor externo (in)	2,343	3,125	3,125	3,125
Espesor <i>Cladding</i> (in)	0,188	0,188	0,188	0,188
Temperatura (K)	638	649	663	577
Presión H ₂ (bar)	116,2	116,2	116,2	116,2

La solubilidad y la difusión de H en el *cladding* y el metal base se puede hallar mediante fórmulas ya establecidas en la literatura, estas fórmulas se relacionan para recipientes a presión y estarán en función de la temperatura de operación (°K), de acuerdo con las ecuaciones 5-8.

Ecuación 5.

Solubilidad y difusividad del H en el cladding y el metal base de los reactores.

$$S_{c \ (ppm)} = 12,88 \exp\left(-\frac{1078}{T}\right)$$
 5a

$$S_{b\ (ppm)} = 43\exp\left(-\frac{3261}{T}\right)$$
 5b

$$D_{c (cm^2/h)} = 93,1\exp\left(-\frac{6767}{T}\right)$$
 5c

$$D_{b(cm^2/h)} = 5,04 \exp\left(-\frac{1600}{T}\right)$$
 5d

Nota. S_c es la solubilidad del H en el *cladding*, S_b es la solubilidad del H en el metal base, D_c es la difusividad del H en el *cladding*, y es D_b la difusividad del H en el metal base.

En la tabla 4 se presentan los valores obtenidos para la solubilidad y difusión del H en el *cladding* y en el metal base de los reactores sujetos a este estudio.

Tabla 4

	R 1101	R1111A	R1111B	R1121
Reactores/S,D	T= 638°k	T= 649°k	T= 663°k	T= 577°k
Sc (ppm)	2,3774	2,4465	2,5338	1,9885
Dc (cm2/h)	0,0023	0,0028	0,0034	0,0008
Sb (ppm)	0,2592	0,2827	0,3143	0,1510
Db (cm2/h)	0,4105	0,4283	0,4512	0,3149

Solubilidad y difusión de H en el cladding y el metal base en los reactores.

El reactor es un activo compuesto, es decir, se compone de una aleación en el metal base junto a un *overlay* soldado, por lo tanto, la integridad del *cladding* y el metal base se ve afectada directamente debido a las condiciones de operación y al ambiente rico en H, en la figura 10 se ejemplifica como la concentración de H afecta la pared del reactor.

Figura 10.

Variación de la concentración de H a través de la pared del reactor Adaptado de (Viswanathan, 1989).



La figura 10 muestra un diagrama de concentración de H vs espesor del reactor, siendo C_1 la concentración en el *cladding*, C_2 y C_3 será la concentración en la interfaz del *cladding* y el metal base y C_4 la concentración en el exterior del metal base. La ecuación 6 muestra la relación de la concentración en la interfase con la solubilidad en el *cladding* y el metal base.

Ecuación 6.

Ecuación de la interface

$$\frac{c_2}{c_3} = \frac{S_c}{S_b}$$

La presión parcial de hidrógeno (PH₂) presente en el reactor será la misma presión de proceso, por lo tanto, la presión parcial de H en el *cladding* será igual a la de proceso, mientras la presión parcial externa del metal base será cero (Viswanathan, 1989). Haciendo uso de la ecuación de Sievert (ecuación 7), se obtiene:

Ecuación 7.

Concentración de H en el cladding y metal base.

$$C_1 = S_c \sqrt{P_{H_2(1)}}$$

$$C_{2} = S_{c} \sqrt{P_{H_{2}(1)}}$$

$$C_{3} = S_{b} \sqrt{P_{H_{2}(1)}}$$
7b
7c
7c

$$C_4 = S_b \sqrt{P_{H_2(4)}} = 0$$
 7d

Nota. C_1 es la concentración en la superficie del cladding, C_2 y C_3 son la concentración de H en la interfase del cladding y el metal base, C_4 es la concentracion de H en el metal base.

En la tabla 5 se presentan los valores obtenidos para la concentración de H en el *cladding*, la interface y el metal base de los reactores sujetos a este estudio.

Tabla 5

	R 1101	R1111A	R1111B	R1121
Reactores/Concentraciones	T= 638°k	T= 649°k	T= 663°k	T= 577°k
C1 (ppm)	25,628	26,372	27,314	21,435
C2 (ppm)	10,034	12,701	13,817	7,365
C3 (ppm)	1,0939	1,4674	1,7139	0,5592
C4 (ppm)	0	0	0	0

Concentraciones de H en ppm de cada reactor (ver anexo A y B demostración matemática)

Acorde con los resultados obtenidos en la tabla 5, se observa que la concentración de H en C_3 , es decir, en el metal base a las condiciones de operación no excede el límite permitido de 3 ppm en ninguno de los cuatro reactores. Si la concentración de H no excede el límite, la fragilización por hidrógeno no será un problema. Si, en algún caso se excede este límite de H permisible (4,3 ppm), el reactor tendrá que someterse a un desgasificado que pueda permitir la difusión del H hacia el exterior hasta que el contenido de H disminuya a un valor seguro.

5.4 Estudio de HTHA en los reactores de la planta de parafinas

Como se mencionó anteriormente, en la industria se utiliza la norma API RP 941 "Steels for Hydrogen Service at Elevated Temperatures and *Pressures in Petroleum Refineries and the Petrochemical Plants*" para determinar la vulnerabilidad que tienen los equipos al HTHA. La norma hace uso de las curvas de Nelson (anexo C y D) para predecir las condiciones de operación donde se puede generar HTHA en múltiples aceros utilizados en equipos y tuberías.

Los reactores R-1101, R-1111 A/B son fabricados en acero 2.25Cr-1Mo y el reactor R-1121 está fabricado en C-0.5Mo. Al detallar en las curvas de nelson (anexo C y D) donde se encuentran estos reactores, observamos como los reactores están debajo de los límites de las curvas, es decir, que trabajan a condiciones operacionales donde el HTHA no se podrá dar, los reactores compuestos de la aleación 2.25Cr-1Mo están a un rango bajo del límite de la curva pero se tiene especial cuidado con el R-1121 debido que el acero C-0.5Mo ha presentado múltiples daños por HTHA estando en valores "seguros" de la curva durante el tiempo en servicio y el R-1121 está muy próximo a los límites de la curva lo que genera una vulnerabilidad mayor al HTHA, la Norma API, referida anteriormente, en su octava edición cuestiona esta aleación y recomienda el no uso para la fabricación de recipientes a presión o realizar un seguimiento detallado a los equipos que sigan en servicio.

5.5 Estudio de grietas en los reactores de parafinas

En el estudio realizado en el 2003 por el Ingeniero Luis Zabala llamado "Evaluación de integridad y vida residual de los reactores de la planta de parafinas-gcb: R-1111A, R-1111B, R-1121", donde realizan una inspección por ultrasonido en búsqueda de grietas para el reactor R-1121, se registró la presencia de múltiples grietas embebidas y superficiales, ubicadas en las soldaduras longitudinales y circunferenciales. Estas grietas fueron evaluadas por su tendencia a fallar por fractura frágil o dúctil, para lo cual, se llevó a cabo un análisis de la geometría de las grietas (longitud y profundidad), las cargas aplicadas y la tenacidad del material. (Zabala, 2003)

Para la evaluación de las grietas presentes en el reactor se hace uso del diagrama de evaluación de falla (FAD, por sus siglas en inglés) (anexo E), el cual relaciona la tenacidad del material (K_r) y la intensidad de cargas aplicadas (L_r^P). El FAD permite deducir el comportamiento crítico que poseen las grietas evaluadas y su tendencia a fallar, este diagrama presenta dos regiones, la región debajo de la curva que es la zona segura para la operación con presencia de grietas y la región por encima de la curva que es la zona insegura para operar en presencia de grietas.

Todas las grietas encontradas en el reactor R-1121 se evaluaron y se indica que se encuentran debajo de la curva (anexo F), por lo tanto, se determina que están dentro de los rangos de operación segura. Para los reactores R-1111A/B y R-1101 no se hace una inspección por END, pero se determinan los tamaños máximos permitidos de grietas en ellos, de acuerdo con las figuras 11 y 12 por medio de un análisis de *fitness for service* nivel 3, con el fin de brindar una herramienta que permita comparar el tamaño de las grietas encontradas con los máximos permitidos, en las próximas inspecciones.(Zabala, 2003)

Figura 11.

Tamaño máximo de grieta permitido. Grietas superficiales en soldaduras longitudinales, cuerpo del reactor. R-1111A/B (Zabala, 2003)



Figura 12.

Tamaño máximo de grieta permitido. Grietas superficiales en soldaduras Circunferenciales, cuerpo del reactor. R-1111A/B (Zabala, 2003).



6 Análisis de la susceptibilidad al daño por hidrógeno en los reactores mediante el uso del factor de daño según la norma API RP 581

La norma API RP 581 *Risk-Based Inspection Technology* detalla los procedimientos y metodologías de RBI para gestionar programas de inspección de equipos en servicio. El RBI implica evaluaciones cuantitativas de la consecuencia de falla (CoF) y la probabilidad de falla (PoF) en los equipos a diversos mecanismos da daño que se denotan en la norma API RP 571 *Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry*. En la figura 13 se presenta un esquema del reactor de destilados parafínicos R-1101 y la susceptibilidad a distintos mecanismos de daño.

Figura 13.

Reactor de destilados parafínicos R-1101 y mecanismos de daño que presenta susceptibilidad (Zabala, 2003)



El PoF indica la probabilidad que tiene un equipo a fallar por uno o múltiples mecanismos de daño que ocurren bajo condiciones de operación específicas, el cálculo del PoF utiliza el método que indica la frecuencia genérica de falla (gff, por sus siglas en inglés) y señala la frecuencia de falla antes de que ocurra cualquier daño por la exposición al entorno en el que esté. El PoF es calculado por la ecuación 8.

Ecuación 8.

Cálculo de la probabilidad de falla en función del tiempo.

$$P_{Of}(t) = gff \cdot F_{MS} \cdot D_f(t)$$
8

Nota Donde gff es la frecuencia genérica de falla, D_f es el factor de daño y F_{MS} el factor del sistema de gestión.

El factor de sistema de gestión F_{MS} es un indicativo de la calidad de los programas de gestión en seguridad de procesos e integridad mecánica en las instalaciones, la evaluación de este factor consiste en entrevistas a personal de inspección, mantenimiento, ingeniería, operaciones y seguridad de la planta.

El factor de daño D_f se determina con base a los mecanismos de daño presentes y que puedan ser relevantes a los materiales de construcción, las condiciones operacionales y la condición física del equipo, siendo que a mayor D_f mayor será el PoF.

6.1 Susceptibilidad al HTHA en los reactores de la planta de parafinas

La norma API 581 permite determinar un factor de daño para el HTHA con base a la susceptibilidad que tiene el equipo conforme al material de fabricación, temperatura y presión a la que está expuesto, por lo tanto, se seguirán los lineamientos previstos en la norma para su determinación.

6.1.1 Criterios de selección

Si el equipo cumple con los siguientes criterios, el equipo deberá ser evaluado por HTHA. El material es acero al carbono C-0.5Mo o Aleación Cr-Mo, la temperatura de operación es superior a 350 °F y la presión de operación es superior a 50 psi.

Los reactores R-1101, R-1111 A/B son fabricados en acero 2.25Cr-1Mo y el reactor R-1121 está fabricado en C-0.5Mo y los cuatro reactores operan a presiones y temperaturas superiores a las indicadas anteriormente, por lo tanto, cumple con los criterios para la evaluación de susceptibilidad a HTHA.

6.1.2 Determinación del factor de daño con base a la susceptibilidad del equipo.

La norma provee un diagrama de flujo con el procedimiento a seguir para la determinación

del DF por HTHA, mostrado en la figura 14.

Figura 14.

Diagrama de flujo susceptibilidad al HTHA, adaptado de API 581.



6.1.3 Consideración de susceptibilidad

El tiempo en servicio del equipo afecta significativamente la susceptibilidad a HTHA y debe tenerse en cuenta durante la revisión de este mecanismo de daño. Además, los aceros fabricados antes de 1970 pueden contener impurezas y/o inclusiones que se introdujeron durante la fabricación. A medida que estos aceros envejecen, pueden volverse más susceptibles al HTHA para condiciones de proceso similares en comparación con los aceros fabricados en 1980 o después. (American Petroleum Institute & Recommended Practice 941, 2004)

6.1.4 Factor de daño en HTHA.

En la tabla 6 se presenta la susceptibilidad al daño en función del daño observado teniendo en cuenta el factor de daño.

Tabla 6

Susceptibilidad en función del factor del daño

Susceptibilidad	Factor de daño
Daño observado	5000
Alta susceptibilidad	5000
Media susceptibilidad	2000
Baja susceptibilidad	100
Sin Susceptibilidad	0

Siguiendo los pasos anteriores se hizo una revisión de las curvas de Nelson de la norma API RP 941 para determinar en qué rango se encuentran los reactores en dichas curvas y poder asignar la susceptibilidad en condiciones de operación.

R-1121: El reactor está fabricado en acero C-0.5Mo y trabaja a presiones de 1685 psi y 565°F, por lo cual, debe ser evaluado por HTHA, el reactor observa daño por HTHA porque se encuentran grietas en las soldaduras y el metal base, pero está en un rango de operación segura en las curvas de nelson, por lo tanto, de acuerdo con el diagrama de flujo se determinó que el reactor 1121 posee alta susceptibilidad al HTHA.

R-1101 y R-1111 A/B: El material de fabricación de los reactores es acero 2.25Cr-1Mo y trabajan a presiones de 1685 psi y 660 °F, no es posible determinar si hay daño por HTHA porque no hubo inspección con END para detección de grietas, los reactores operan por debajo del límite recomendado por la API, al revisar el diagrama de flujo se encuentra que es necesario ubicar los reactores en las curvas de nelson y definir el rango de temperatura al que estarán de la curva

correspondiente. Para estos reactores el rango está a 240 °F debajo de la curva, por lo tanto, revisando la gráfica que indica la susceptibilidad de aleaciones Cr-Mo (figura 15), se encuentra que estos reactores al tener un rango superior a 100 °F se ubican en la región de no susceptibilidad, pero al tener en cuenta que llevan 34 años en operación y fueron construidos antes de 1970, el criterio de susceptibilidad sería de susceptibilidad media a espera de END para determinar la presencia o no de grietas en el equipo.

Figura 15.



Nivel de susceptibilidad en función de la temperatura en las curvas de Nelson.

6.2 Susceptibilidad a HE en los reactores de la planta de parafinas.

La norma API RP 581 no relata un procedimiento para hallar la susceptibilidad de los equipos a HE, por lo cual, se toman criterios de suposición propios basados en las normas API RP 581, RP 571 y NACE-5, *Stress Corrosion Cracking of Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys* para crear un parámetro de susceptibilidad que sea bajo, medio o alto en función de las condiciones operacionales, el material de construcción (estructura), grietas, concentración de hidrógeno, la relación resistencia/dureza y control de lineamientos para apagadas de equipo.

6.2.1 Criterios de selección

Si el equipo cumple con los siguientes criterios, el equipo deberá ser evaluado por HE: el material y la microestructura debe ser susceptible, el equipo estará expuesto a H o compuestos que contengan H, la concentración de H en el equipo será igual o mayor a 3 ppm, el equipo llega a temperaturas inferiores de 300 °F, el nivel de resistencia/dureza debe ser lo suficientemente alto y el no uso de PWHT en las soldaduras.

Los cuatro reactores están expuestos a H mientras operan a presiones y temperaturas altas, manteniendo concentraciones de H superiores a 3 ppm además, durante las condiciones de apagado llegan a temperaturas menores a 300 °F y los reactores construidos en aleación 2.25Cr-1Mo poseen una microestructura bainítica que es susceptible, por lo tanto, cumplen con los criterios para la evaluación de la susceptibilidad a HE.

6.2.2 Determinación de la susceptibilidad del equipo

Se desarrolló un diagrama de flujo para la evaluación de los parámetros de susceptibilidad previstas para el equipo, como puede verse en la figura 16, este diagrama se propone con base en criterios propios previstos en la operación de estos reactores que podrían fallar por HE.

Figura 16.

Diagrama de flujo propuesto para hallar la susceptibilidad de HE.



6.2.3 Consideración de susceptibilidad

El tiempo en servicio, las condiciones de apagada y la cantidad de veces que se apague el equipo afectan significativamente la susceptibilidad a HE y deben tenerse en cuenta durante la revisión de la susceptibilidad a HE. Además, como se mencionó anteriormente, los aceros fabricados antes de 1970 pueden contener impurezas y/o inclusiones que se introdujeron durante la fabricación. A medida que estos aceros envejecen, pueden volverse más susceptibles al HE para condiciones de proceso similares en comparación con los aceros fabricados en 1980 o después.

Siguiendo los pasos descritos en el diagrama de flujo se asignó un criterio de susceptibilidad en condiciones de operación para los cuatro reactores.

R-1101, R-1111 A/B y R-1121: Los cuatro reactores poseen concentraciones inferiores a 3 ppm en el metal base, asimismo los aceros 2.25Cr-1Mo y C-0.5Mo presentan valores de resistencia ultima a la tensión de 60 a 85 ksi y 70 a 90 ksi respectivamente y el tamaño de grietas en el R-1121 están en el rango permisible de operación segura, en consecuencia, no tendrán susceptibilidad a HE, pero se debe tomar en consideración que los cuatro reactores no llevan registro de las condiciones de operación durante la apagada y no se realiza un procedimiento de desgasificado, sumado al tiempo que llevan en operación que es de 34 años y fueron construidos antes de 1970, por ende, el criterio se puede elevar a baja susceptibilidad a falla por HE.

6.2.4 Susceptibilidad a HE y HTHA en los nuevos reactores de la planta de parafinas.

De acuerdo con los criterios de susceptibilidad, de construcción, el año en que fueron construidos, el tiempo en operación y las paradas frecuentes se determina el reemplazo de los cuatro reactores de la planta de parafinas. El reemplazo de los cuatro reactores se realiza utilizando, para los nuevos reactores, el mínimo de modificaciones dimensionales exteriores de modo que tengan un impacto mínimo en la soportación civil, tuberías e instrumentos. Los cuatro nuevos reactores están fabricados de acero tipo 387 Grado 22 (2.25Cr-1Mo) y el *cladding* de SS 347 (anexos G, H y I), este cambio de material se fundamenta en la norma API RP 934 *Materials and Fabrication Requirements for 2-1/4Cr-1Mo and 3Cr-1Mo Steel Heavy Wall Pressure Vessels for High Temperature, High Pressure Hydrogen Service.*

Los antiguos reactores llevaban 34 años en operación y tenían degradación en su metalurgia, adicional a este factor, al ser construidos antes de 1970 tenían un mayor contenido de impurezas e inclusiones debido al proceso de fabricación, por eso, aunque posean el mismo tipo

de aleación en el metal base que los nuevos reactores, el proceso de fabricación del material de los nuevos reactores será más "limpio" y seguro, además que el proceso de fabricación se apoya en la norma API RP 934 algo que no se tenía al momento de fabricar los antiguos reactores. El material del *cladding* cambió totalmente en los nuevos reactores y se debe principalmente que el SS 347 posee mejores propiedades mecánicas y se adecua notablemente mejor para el trabajo contra ambientes ricos en H a esas condiciones de operación y proporciona mayor seguridad en contra de los mecanismos de daño presentes.

Por lo dicho anteriormente, la susceptibilidad de los nuevos reactores a HTHA y HE será inferior a la susceptibilidad de los antiguos, además los nuevos materiales utilizados se basan en normas y estudios para recipientes que trabajan a altas presiones y temperaturas, de igual manera el monitoreo de las condiciones de operación y el desarrollo de paradas/arranques de los equipos son más minuciosos en la actualidad.

7 Conclusiones.

El uso de H como fuente de energía limpia se ha incrementado en los últimos años debido al beneficio que le proporciona al medio ambiente; adicionalmente este elemento se encuentra presente en diversos procesos de la industria petrolera, ya sea por la composición química de los crudos procesados o en subprocesos de refinería como en las plantas de hidrotratamiento. A pesar del estudio de la interacción H-metal, en la actualidad no se tiene un entendimiento total de los mecanismos de daño por H, y teniendo en cuenta las consecuencias catastróficas que puede ocasionar dicha interacción es necesario realizar análisis sistemáticos de susceptibilidad al daño por H en componentes en servicio, así pues, este estudio busca aportar al uso y desarrollo de metodologías que permitan evaluar la susceptibilidad al daño por H en reactores de la industria petroquímica y pueda usarse en investigaciones futuras.

Tras el análisis de la información recolectada, en múltiples bases de datos, se dio cumplimiento a los objetivos propuestos, identificando los fenómenos fisicoquímicos que se manifiestan en daño por H en los materiales metálicos, conformando la base para entender cómo los mecanismos de daño por H afectan a los reactores en la planta de parafinas, a la par, con sus condiciones operacionales. Adicionalmente, a partir de la metodología propuesta en la norma API 581 se evaluó la susceptibilidad a la falla mediante el uso de diagramas de flujo y factores críticos de HTHA y HE; entendiendo que esta norma es utilizada como metodología RBI y su fin es proponer planes de inspección que permitan determinar la integridad mecánica del activo, esto último supera el alcance de este estudio.

La difusión del H en el material depende directamente de la microestructura y la densidad de dislocaciones, puesto que, las dislocaciones son las encargadas de transportar y distribuir el H en las trampas reversibles e irreversibles.

Se determinó que la HE y HTHA ocurren bajo escenarios específicos, en el primer mecanismo se requiere una concentración de H crítica, un tiempo de exposición y tensiones internas o externas que originan una disminución en las propiedades mecánicas, especialmente la ductilidad generando un efecto fragilizante en el acero, mientras que en el segundo mecanismo es necesaria la acción conjunta de altas temperaturas y presiones para que el H reaccione con el carbono formando metano lo que produce, a nivel microestructural, la fisuración del metal.

Con base en el estudio cuantitativo y cualitativo de los mecanismos de daño por HE y HTHA realizados en los cuatro reactores de la planta de parafinas, se puede concluir que un buen procedimiento en el diseño, la correcta selección de materiales y el conocimiento de las condiciones operacionales, son criterios necesarios para tener menor susceptibilidad y por ende, disminuir la probabilidad y consecuencia de falla en equipos a presiones y temperaturas elevadas, aumentando la vida remanente del equipo.

Se determinó la susceptibilidad a la falla por HE y HTHA en los cuatro reactores, según la concentración de hidrógeno en el metal base, las condiciones operacionales, el tiempo en servicio, el material de fabricación y las condiciones de apagado del equipo. Se evidenció que el reactor R-1121 era el más susceptible a fallar por estos mecanismos de daño, debido a que el material usado para su fabricación (acero C-0.5Mo) no era el más recomendado para las variables de operación en servicio y, aunque el reactor operaba a temperaturas por debajo de las sugeridas en la curva de Nelson, la presencia de grietas evidenciadas a partir de inspección por END fueron determinantes para aumentar el riesgo de daño por H.

El amplio uso de aceros Cr-Mo para la fabricación de recipientes que trabajan a temperaturas y presiones elevadas, promueve la constante actualización de procesos de fabricación como lo demuestra la norma API 941 en sus curvas de Nelson, donde las curvas son creadas a partir de experiencias de falla ocurridas en los equipos de la industria petrolera, de modo que, los criterios de susceptibilidad en mecanismos de daño por H para los equipos fabricados están influenciados por la calidad del acero Cr-Mo, los procesos de fabricación del reactor, la realización o no de tratamientos térmicos post-soldadura (zonas críticas) y las variables operacionales en servicio.

8 Bibliografía

- Allevato, C. (2011). Utilizing acoustic emission testing to detect high-temperature hydrogen attack (HTHA) in Cr-Mo reformer reactors and piping during thermal gradients. *Procedia engineering*, *10*, 3552-3560.
- American Petroleum Institute. (2004). Design, Materials, Fabrication, Operation, and Inspection Guidelines for Corrosion Control in Hydroprocessing Reactor Effluent Air Cooler (REAC) Systems. In RP 932-B.
- American Petroleum Institute, & Recommended Practice 941. (2004). Steels for Hydrogen Service at Elevated Temperatures and Pressures in Petroleum Refineries and Petrochemical Plants In (Vol. RECOMMENDED PRACTICE 941).
- Bagnato, G., Sanna, A., Paone, E., & Catizzone, E. (2021). Recent catalytic advances in hydrotreatment processes of pyrolysis bio-oil. *Catalysts*, 11(2), 157.
- Becker, W. T., Shipley, R. J., Lampman, S. R., Sanders, B. R., Anton, G. J., Hrivnak, N., . . . Henry, S. D. (2002). ASM handbook. *Failure analysis and prevention*, *11*, 107.
- Benac, D. J., & McAndrew, P. (2012). Reducing the risk of high temperature hydrogen attack (HTHA) failures. *Journal of failure analysis and prevention*, *12*(6), 624-627.
- Bleuze, A., Cence, M., Schwartz, D., & Chelminiak, G. (2006). On-stream inspection for high temperature hydrogen attack.
- Bruzzoni, P. (2003). Efectos de superficie en la difusión de hidrógeno en hierro y aleaciones ferrosas.
- Busquets Mataix, D. J. (2009). Introducción a la difusión en estado sólido. 1ª Ley de Fick.

- Carvajal-Osorio, H., Babativa, J. H., & Alonso, J. A. (2010). Estudio sobre producción de H2 con hidroelectricidad para una economía de hidrógeno en Colombia. *Ingeniería y Competitividad*, 12(1), 31-42.
- Ceballos, A. M. P. (2006). Influencia de la microestructura sobre la difusión del hidrógeno en un acero alto carbono.
- Dabah, E. (2015). Hydrogen interaction with supermartensitic stainless steel studied by energy dispersive X-ray diffraction.
- Dayal, R. K., & Parvathavarthini, N. (2003). Hydrogen embrittlement in power plant steels. *Sadhana*, 28(3), 431-451.
- Fallahmohammadi, E., Fumagalli, G., Re, G., Bolzoni, F., & Lazzari, L. (2011). Study on hydrogen diffusion in pipeline steels. *Proc Eurocorr Stockholm*, 7.
- Frohmberg, R. P., Barnett, W. J., & Troiano, A. R. (1954). Delayed failure and hydrogen embrittlement in steel.
- García, J. O. (2016). *DEGRADACIÓN DE LOS ACEROS por efecto del hidrógeno* (D. M. Pasquevich, Ed.).
- Gavriljuk, V. G., Shivanyuk, V. N., & Foct, J. (2003). Diagnostic experimental results on the hydrogen embrittlement of austenitic steels. *Acta materialia*, *51*(5), 1293-1305.

Herazo Aguas, M. M. (2009). PROGRAMA DE INSPECCION BASADA EN EL RIESGO RBI,
PARA EL SISTEMA DE TUBERIA DE LA UNIDAD DE GENERACION DE
HIDROGENO DE LA PLANTA DE PARAFINAS DE LA GRB-ECOPETROL S.A [recurso electronico] Tesis (Ingeniero Mecanico) - UIS. Escuela de Ingenieria Mecanica, 2009].
Bucaramanga.

- Jones, D. S., & Pujadó, P. P. (2006). *Handbook of petroleum processing*. Springer Science & Business Media.
- Krynicki, J., Bagnoli, K., & McLaughlin, J. E. (2006). Probabilistic Risk Based Approach for Performing an Onstream High Temperature Hydrogen Attack Inspection.
- Liu, Q., & Atrens, A. (2013). A critical review of the influence of hydrogen on the mechanical properties of medium-strength steels. *Corrosion Reviews*, *31*(3-6), 85-103.
- Martin, M. L., Connolly, M. J., DelRio, F. W., & Slifka, A. J. (2020). Hydrogen embrittlement in ferritic steels. *Applied physics reviews*, 7(4), 041301.
- Martin, M. L., Dadfarnia, M., Orwig, S., Moore, D., & Sofronis, P. (2017). A microstructure-based mechanism of cracking in high temperature hydrogen attack. *Acta Materialia*, 140, 300-304.
- Mauricio, A. G., Joaquín, G. T., & Suarez Gómez, G. Evaluación técnico-Financiera para la reposición de los reactores R-1111 A/B, R-1101 y R-1121 en la planta de parafinas de la GRB de Ecopetrol SA.
- Murakami, Y., Kanezaki, T., Mine, Y., & Matsuoka, S. (2008). Hydrogen embrittlement mechanism in fatigue of austenitic stainless steels. *Metallurgical and materials Transactions A*, 39(6), 1327-1339.
- Nelson, H. G. (1983). Hydrogen embrittlement. In *Treatise on Materials Science & Technology* (Vol. 25, pp. 275-359). Elsevier.
- Pundt, A., & Kirchheim, R. (2006). Hydrogen in metals: microstructural aspects. Annu. Rev. Mater. Res., 36, 555-608.
- Pérez, I. U., Pacheco, A. B. V., & Capacho, L. E. Z. (2011). Fundamentos del daño por hidrógeno en los aceros. *El Hombre y la Máquina*(36), 123-142.

- Radhakrishnan, T. P., & Shreir, L. L. (1967). Hydrogen permeation through iron and steel by electrochemical transfer—II. Influence of metallurgical factors on hydrogen permeation. *Electrochimica Acta*, 12(7), 889-903.
- Robinson, P. R., & Dolbear, G. E. (2006). Hydrotreating and hydrocracking: fundamentals. In *Practical advances in petroleum processing* (pp. 177-218). Springer.
- San Marchi, C., Somerday, B. P., & Robinson, S. L. (2007). Permeability, solubility and diffusivity of hydrogen isotopes in stainless steels at high gas pressures. *International Journal of Hydrogen Energy*, *32*(1), 100-116.
- Sanchez, J., Ridruejo, A., & de Andres, P. L. (2020). Diffusion and trapping of hydrogen in carbon steel at different temperatures. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, *110*, 102803.
- Turnbull, A. (2012). Hydrogen diffusion and trapping in metals. In *Gaseous hydrogen* embrittlement of materials in energy technologies (pp. 89-128). Elsevier.
- Viswanathan, R. (1989). Damage mechanisms and life assessment of high temperature components. ASM international.
- Wipf, H., Barnes, R. G., Dantzer, P., Grabert, H., Ross, D. K., Schober, H. R., & Vehoff, H. (1997).Hydrogen in metals III. Properties and applications.
- Yu, S.-H., Lee, S.-M., Lee, S., Nam, J.-H., Lee, J.-S., Bae, C.-M., & Lee, Y.-K. (2019). Effects of lamellar structure on tensile properties and resistance to hydrogen embrittlement of pearlitic steel. *Acta Materialia*, 172, 92-101.

Zabala, L. E. (2003). EVALUACIÓN DE INTEGRIDAD Y VIDA RESIDUAL DE LOS REACTORES DE LA PLANTA DE PARAFINAS-GCB: R-1111A, R-1111B, R-1121. In. Zafra García, A. M. (2016). Estudio de la Difusividad y del Agrietamiento por Hidrogeno en aceros Estructurales.

9 Anexos

A. Demostración C2

$$(I)\frac{c_2}{c_3} = \frac{S_c}{S_b}$$

$$c_3 = c_2\frac{S_b}{S_c}$$

$$(II) D_c\frac{c_{1-}c_2}{t_c} = D_b\frac{(c_{3-}c_4)}{t_b}$$

$$t_b(D_c\frac{c_{1-}c_2}{D_bt_c}) = c_2\frac{S_b}{S_c}$$

$$\frac{S_ct_bD_cc_1 - S_ct_bD_cc_2}{S_bD_bt_c} = c_2$$

$$S_ct_bD_cc_1 - S_ct_bD_cc_2 = c_2S_bD_bt_c$$

$$S_ct_bD_cc_1 = c_2(S_bD_bt_c + S_ct_bD_c)$$

$$\frac{1}{c_2} = \frac{(S_bD_bt_c + S_ct_bD_c)}{S_ct_bD_cc_1}$$

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{S_bD_bt_c}{S_ct_bD_c} + 1$$

$$c_2 = \frac{c_1}{\frac{S_bD_bt_c}{S_ct_bD_c} + 1}$$

B. Demostración C3

(III) $C_2 = C_3 \frac{s_c}{s_b}$ (IV) $D_c \frac{c_{1-}c_2}{t_c} = D_b \frac{c_3}{t_b}$ $D_c C_1 - D_c C_2 = \frac{D_b t_c C_3}{t_b}$

De III despejamos C2 y remplazamos en IV

$$C_1 - C_3 \frac{S_c}{S_b} = \frac{D_b t_c C_3}{D_c t_b}$$

$$C_3 \frac{S_c}{S_b} = C_1 - \frac{D_b t_c C_3}{D_c t_b}$$

$$\frac{C_3 S_c}{S_b} + \frac{D_b t_c C_3}{D_c t_b} = C_1$$

$$C_3 (\frac{S_c}{S_b} + \frac{D_b t_c}{D_c t_b}) = C_1$$

$$C_3 = \frac{C_1}{\frac{S_c}{S_b} + \frac{D_b t_c}{D_c t_b}}$$





60



D. Curvas de Nelson 1.25Cr- 0.5 Mo

 NOTE 1
 The limits described by these curves are based on service experience originally collected by G.A. Nelson and on additional information gathered by or made available to API.

 NOTE 2
 Austentic stainless steles are generally not decarburized in hydrogen at any temperature or hydrogen pressure.

 NOTE 3
 The limits described by these curves are based on experience with cast steel as well as annealed and normalized steels at stress levels defined by Section VIII, Division 1, of the ASME Code.

 NOTE 4
 Several failures of 125Cr 1-Mo steel have been reported in the satisfactory region. See Annex B for details.

 NOTE 5
 The inclusion of the 225Cr-1Mo-V class of steels is based on 10,000-VH laboratory tests where these alloys were at least equal to the 3Cr-1Mo steel. See Reference [22] listed in the Bibliography.

Copyright © 1967 by G.A. Nelson. Production rights granted by author to API. This figure was revised by API in 1969, 1983, 1990, 1996, and 2015.

Legend Surface decarburization mal deca Non-PWH1 Carbon 1.0Cr 2.25Cr 3.0Cr steel 0.5Mo 1.00Mo 1.0Mo Carbon 6.0Cr 0.5Mo Satisfactory ☆ 0 \diamond V Internal decart and fissuring * • ٠ V Surface decarb ★ ø 図 幫 * • l. ٠ v See comments



E. FAD

F. Grietas superficiales en soldaduras circunferenciales, cuerpo del reactor. R-1121.



G. DataSheet R1101

PR	OJE	CT: R	EP. 20	09 Jui	NT: U-1110		DOC, TYP	D.SH.	PROGR	REV. 0 SHEET 1 OF 1 DATE: FERRERO 2009
1		Service	HYD	OTRAT	ING REACTO	R				
÷.	Н		110	a notification		n				
÷	Н	c	ONDIT	ONS		Temperatur	. F	Pressure,	P5K3	
÷	Н					_	OUT			
H	Н		Operat	ing	550	630	580.660	1688		
P	Н				000-	000	000-000			- TT •/
P.	Н									
Ľ	Н		Desig	In		730		1850 E18 L MAC	10.04	
L.	Н							POLL MAL		
4	Н	D. H	1.00		10.100 -	Serie Martin -				
10	Н	nula	LOW	UNESC/4	HZ+HZS V	NOTE 7				
11	Н	Density at 6	N'F	0.67	13			g/m		$+$ \setminus \uparrow /
12	\square	Positiveid He	est tree	en ent for	process)		Yes	X No		
13	\square			,		DESIGN DA	TA			
14		Z	ONE	-+	0	ESIGN		OPERATIN	G	
18		TOP		-+						
16	\square	BOTTOM								
17		EXTERNAL								
18	Ц									-1 $/$ $+$ \rangle
19		WIND SPEE	D, mph	. 8	0	SEISMIC				n
20	Ц	MIN. DE SIGI	N TEMP	5.1F	50					
21		SPECIAL SE	RVICE		LOA	MO/BSO/+	12+H25, WET	, SOUR, LETHAI		b
22		HYDROSTA	TIC TES	ST, PSIG		PER CO	DE			
23		CORROSI	ON S	HELL & H	EAD 🥊	0	NOZZLES	3	0	310
21		ALLOWAG	CE FI	XED INTE	RNALS	0	REMOVA	BLE INTERNAL	0	
25		RADIOGRAF	PHING		FULL					
26		JOINT EFICI	ENCY		1					
27		POST WELD	HEAT	TREAME	NT	YES				
28		CODE:		SME SE	CC. VIII, DIV 2	LAST ED	TION AND A	PI 934		
29		INSPECTION	NBY		ASME SECO	: VIII				
30		PAINTING	DPL-	P-4-016	RAL					
31		INSULATION	N A	STM C6	10 Expanded	Perilte Bio	ckand Pipe In	sulation(Espesi	or 2.5 lin)	
32						MATERIAL	s			7 🤨 I V I I
33	30 SHELL SA 387 Gr. 22 (2 1/4/Cr 1/ko) CLAD 347									
34	Н	HEADS			SA 3	7 Gr. 22 (2	1/4Cr 1Mo) 0	LAD 347		
35	Η	CLAD OR LI	NIG		SS 34	7				1 / \
36	Н	SUPORTS			SA 3	7 Gr. 22 (2	1/4Cr 1Mo)			1 /!\
37	Η	NOZZLES		FLANGE:	SA 182 C	22 WO 3	7 NECK:	SA 182 Gr 22	WO 347	1 / /
38	Н	GASKETS		NOZZLE	RJ - SS	321	MANHOL	E RJ - SS 321		1 / /
39		BOLTING		INT:	SS 34	7	EXT:	SA 193 GR 81	6	
40	Н	NUTS		INT:	SS 34	7	EXT:	SA 194 GR 4		1 / \
41		INTERN	IAL	PIPE:	SS 347		PLATE:	SS 347		1 / \
42	Н			STRUCT	SS 347					1 / \ _
43	Н	TRAYS			SS 347					
44	Н	TRAY SUPP	ORTRI	NGS	SS 347					$1 \mid \setminus \perp /$
48	Н	REINFORCI	NG PAL	0S						1 \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \
46	Н									4
47	Н	1M	1	24"	1500 # RJ			MLET		┨ ┢────────────────────────────────────
4	Н	3N	1	6°	1500 # RJ			OUTLET		CATALIST OUTLET
40	Η		1	<u> </u>				CATALYST DISC	ARGE	
-	Н	2N-ABCD	4	2" See D	1500 # RJ			TW		1
Ē	Н	AN	1		1500 # RJ	l		CATAL VST DISC	ARGE	1
-	Н		r.	r –		<u> </u>				1
H.	Н		<u> </u>	 		<u> </u>		l		4
-	Н		<u> </u>	l		<u> </u>		l		4
E	Н		-	I						4
1	Н		<u> </u>	<u> </u>		<u> </u>				4
	Н		<u> </u>	<u> </u>						4
- 17	Ц		 	I		L				4
				L		L				-
69										4
40	Н		<u> </u>	<u> </u>		<u> </u>				4
42	H									1
43		MARK	OTY	NOM	RATING	THICK	NOZZLE	DESCRIP	TION	1
*	Н			SIZE		in	PROJECTION			4
	Н	GENERAL N	OTES:		104	ALC: NA				-
47	Н	1 CAPA	CITY 1	97 CUBI/F	EET					ALL DIMENSIONS ARE IN FEET AND INCHES

SHEET 1 OF 1 DATE: JUN 2008 PROJECT: 1 Service REP. 2007 UNIT: U-1110 DOC. TYPE: D.SH. PROGR REV. 1 HYDROTRAT ltern MR VERTICA 2 CONDITIONS ature, Ŧ Pressure, PSIG Temp 3 4 5 6 7 OUT 700-750 Operating IN 520-675 1685 ۲ Π 270 1850 FULL VACUUM Design 825 8 6 0,9384 190 11 aity at 60 F gimi Yes X No 12 P DESIGN DATA 13 14 15 ZONE DESIGN OPERATING 90 16 BOTTOM 17 EXTERNAL 18 19 WIND: 20 MIN. DESIGN METAL TEMP 21 SPECIAL SERVICE D/LCO/Di sel+H2+H2S, WET, SOUR, LETH/ ь 22 H1 23 (PER CODE 4110 CORROSION LL & HEAD 24 ALLOWACE 25 RADIOGRAPHING 26 JOINT EFICIENCY þo* REMOVABLE INTERNA FIXED INTERNALS Image: state of the s FUL YES / 2. LAST E 11 * SECC VIII a, ed Perlite Block and Pipe Insulatio MATERIALS SA 387 Gr. 22 (2 1/4Cr 1Mo) CLAD 347 SA 387 Gr. 22 (2 1/4Cr 1Mo) CLAD 347 SS 347 þi » SA 387 Gr. 22 (2 1/4 SA 182 Gr 22 WO 347 NECK: SA 182 Gr 22 WO 347 -11 ---EXT: SS 347 SS 347 EXT: SS 347 SS 347 PLATE SS 347 SS 347 SS 347 OUTLET BADRET 444<u>0</u>k 0 # RJ LET CATALIST 1500 # RJ UTLET ATALYST D 10 # RJ 00 # RJ CATALVET 57 58 61 62 63 64 THICK NOZZLE NOM MARK QTY RATING DESCRIPTION In PROJECTION

H. DataSheets de R1111A y R1111b.

PR	oJI	ECT: R	EP. 20	09 U	NIT: U-1120		DOC. TYP	E D.SH.	PROGR:	REV. 0 SHEET 1 OF 1 DATE: FEBRERO 2009
1		Service	HYDE	OTREA	TING REACT	OR				ltan.
2		_	ONDE	ONS		Temperature	Ŧ	Pressure	PSK	VERTICAL MR SINCLAIR RESEARCH (Existing)
3		Ĭ						Pressure,	1.040	
4			Operat	in a	_	N	U	1685		
5				-	550	-630 8	80-660			*
4										
,			Desig	in		725		1850		
•		1						FULL VAC	NUUM	
9	-									
10	0 Fluid LW/MW/MCW/+				MW/MCW/+	12 "View Note 7				(()) =
<u>"</u>	⊢	Density at o	0.1	0.8	438			grimi		
12	provide heat treament (or process)				785					
1	⊢					DESIGN DAT	<u>^</u>	0050470	<u> </u>	
1	⊢	20	ME			ALC: NO		OPENATIN	9	
1	⊢	BOTTOM								
H	⊢	EVTEDNAL								PLLT DISTRBUTOR
÷.	⊢	LATEBRIE								
Hing the second se	+	www.ence	D. mah	_	•	SEISMIC				
2	\vdash	MIN DERICA	N TEN		50	atta tratter Ban				
1	\vdash	SPECIAL SE	RVICE		LW	MW/MCW/+H	2+H25, WE	T, SOUR, LETHA	L	1
22	\vdash	HYDROSTA	TIC TES	T, PSIG		PER COL	E			1
22	\vdash	CORROSI	ON S	HELL & H	EAD 🥊	0	NOZZLE	s	0	4-4*1D
24	t	ALLOWAG	CE FI	XED INTE	ERNALS	0	REMOVA	ABLE INTERNAL	0	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
28	t	RADIOGRAP	HING		FULL	-				
26	F	JOINT EFICI	ENCY		1					
27	Γ	POST WELD	HEAT	TREAME	NT	YES				1 \ /
28		CODE:		SME SE	CC. VIII, DIV	2. LAST EDI	TION AND A	PI 934		1 \ / _
29		INSPECTION	N BY		ASME SEC	C VIII				1 \ ! / [1]• *
30		PAINTING	DPL-	P-4-016	, RAL					
31		INSULATION	۱ ۸	STM C6	10 Expanded	Perilte Bloc	kand Pipe I	nsulation(Espess	or 2.5 in)	
\$2						MATERIALS	1			
30		SHELL SA 387 Gr. 22 (2 1/4Cr 1Mo) WO 347								
34		HEADS SA 387 Gr. 22 (2 1/4Cr 1Mo) WO 347								
36		CLAD OR LI	NIG		SS 3	47				
36	-	SUPORTS			SA 3	87 Gr. 22 (2 1	ACr 1Mo)			
37	⊢	NOZZLES		FLANGE	SA 182	37 22 WO 34	NECK:	SA 182 GF 22	E WO 347	
30	⊢	GASKETS		NOZZLE	KJ - 55	5 321	MANHOL	E RJ - 55 321		
39		BOLTING		INT:	55 3	47	EXT:	SA 193 GR B1	°	
	+	NUTS		INT:	00.047	*	EXT:			
E	⊢	INTERN	AL	ETDUCT	CC 147		PLOTE.	00 047		
E	40 TRAYS		STRUCT: 33 347							
The second se	\vdash	TRAY SUPPORT RINGS SS 347								1
4	\vdash	REINFORCH	NG PAD	ns.						
46	\vdash									
47	Γ	1M	1	24"	1500 # RJ			INLET		
48		3N	1	6*	1500 # RJ			OUTLET		CATALIST CUILET DISCHARGE
49										1
80		2N-ABCD	4	2" See D	1500 # RJ			TW]
51		4N	1	6	1500 # RJ			CATALYST DISCH	HARGE	
62										
63										
54										
**	Ĺ									1
56										1
67										1
	Ĺ									4
69										1
60	F					+				4
47	L									1
43	Ē	MARK	OTY	NOM	RATING	THICK	NOZZLE	DESCRIP	TION	
쁥	⊢		L	alize	NO	ZZLES & MAN	WAYS			4
		GENERAL N	OTES:							
-										

I. DataSheets de R1121.