

**MECANISMO DE DAÑO POR ALTA TEMPERATURA DE UN ACERO HP40,
EXPUESTO AL AMBIENTE CARBURIZANTE CARACTERÍSTICO DE UN
HORNO DE PIRÓLISIS DE ETANO PARA PRODUCCIÓN DE ETILENO.**



M. Sc. Ing. JAQUELINE SAAVEDRA RUEDA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2012

**MECANISMO DE DAÑO POR ALTA TEMPERATURA DE UN ACERO HP40,
EXPUESTO AL AMBIENTE CARBURIZANTE CARACTERÍSTICO DE UN
HORNO DE PIRÓLISIS DE ETANO PARA PRODUCCIÓN DE ETILENO.**

M. Sc. Ing. JAQUELINE SAAVEDRA RUEDA

Tesis presentada como requisito para optar al título de Doctor en Ingeniería Química

Director:

Dr. DIONISIO LAVERDE CATAÑO

Codirector:

Dr. DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2012

DEDICATORIA

Dedico éste trabajo en memoria Del Doctor Clemente Retamoso Rodríguez, quien fue mi tutor en los inicios de mi trayectoria en el campo de la investigación. El Doctor Clemente, dejó un gran legado al grupo de investigación en corrosión-GIC, con su ejemplo de investigador íntegro, con su paciencia, su don para transferir el extenso conocimiento que tenía y el deseo de querer apoyar a todos y cada uno de los integrantes del grupo de investigación en corrosión. Todo esto nos permitió crecer como personas y como investigadores. Sus enseñanzas siempre las he tenido presente en el proceso de formación que conllevó el desarrollo de mi trabajo Doctoral y las tendré interiorizada a lo largo de mi vida...Gracias Dr. Clemente (q.e.p.d).

EPIGRAFE

“Hay algo muy curioso que sucede con el Bambú japonés y que lo transforma en no apto para impacientes: siembras la semilla, la abonas, y te ocupas de regarla constantemente.

En la vida cotidiana, muchas veces queremos encontrar soluciones rápidas y triunfos apresurados, sin entender que el éxito es simplemente resultado del crecimiento interno y que éste requiere tiempo.

Quienes no se dan por vencidos, van gradual e imperceptiblemente creando los hábitos y el temple que les permitirá sostener el éxito cuando éste al fin se materialice.

*Sí no consigues lo que anhelas, no desesperes...
quizá sólo estés echando raíces...”*

El Bambú Japonés- Autor desconocido

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo de investigación Doctoral, es el fruto del conocimiento colaborativo realizado con un equipo de personas que siempre estuvieron orientándome y apoyándome, para lograr mi formación como investigador y cumplir con los objetivos propuestos en ésta misma.

Quiero manifestarles mi gratitud:

A mis directores de tesis, los Doctores Dionisio Laverde Cataño, Darío Yesid Peña Ballesteros, el Director de nuestro Grupo de Investigaciones en corrosión de la Universidad Industrial de Santander-GIC, Magíster Custodio Vásquez.

A la Doctora María del Pilar Hierro de Bengoa, Profesora Titular de la Universidad Complutense de Madrid, al Doctor Francisco Javier Pérez Trujillo, Profesor Titular y Director del Grupo de Investigación de Ingeniería de Superficies y Materiales nano estructurados de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, al Doctor Pablo Gordo Gómez, Profesor Titular de la Universidad de Valladolid, al Doctor Félix Echeverría Echeverría, Coordinador del Grupo de Corrosión y Protección de la Universidad de Antioquia, al Doctor Francisco Bolívar Osorio, catedrático de la Universidad de Antioquia, al Doctor Bienvenido Sarria López, catedrático de la Universidad de Cienfuegos, Cuba, por sus consejos y aportes científicos.

Al Director del Instituto Colombiano del petróleo, Ingeniero Néstor Fernando Saavedra Trujillo, al Jefe de la Unidad de Servicios Técnicos, Ingeniero Jorge Hernando Herrera, al Jefe de la Unidad de Investigaciones, Ingeniero Andrés Reyes Harker, al Ingeniero Luis Hernando Castañeda Galvis. A todos y cada uno de los compañeros y amigos del Instituto Colombiano del Petróleo-ICP, que aportaron para alcanzar éste logro: Angélica María Carreño, Astrid Lorely Pimienta, Ingrid Yineth Ojeda, Lilia Rodríguez, Luddy Patricia Nieto, Mary Jenny Córdoba, Rosario Pérez Trejos, Yustina Rodríguez, Carlos Javier Mateus, Carlos Alberto Sarmiento, Héctor Danilo Ordóñez, Jon Hernández, José Martín Lizcano, Julián Flórez.

Al Ingeniero Guillermo Acero de la Universidad Industrial de Santander, por apoyar la investigación con su conocimiento en equipos de laboratorio de alta precisión.

Al Ingeniero Guillermo Velásquez Arango, Gerente de Tecnología de Halliburton-Kuwait, por su amistad y sus aportes en Gestión de Conocimiento.

Al Ingeniero Gianfranco Franza, Gerente de montajes de Technip-KTI en el proyecto hidrotratamiento de la Refinería de Barrancabermeja, por su amistad y aportes técnicos.

Al Ingeniero Julio Burbano Arrazola, experto en Confiabilidad de Aramco Saudi, Refinería de Ras Tanura, por su amistad y direccionamiento en el tema de hornos de Refinería.

Al Ingeniero Marcelo Enrique Salloum, experto en equipo estático de la Empresa Petrobras, Refinería Doctor Elicábe, Bahía Blanca-Argentina, por su amistad y por compartir su experiencia en el tema de mecanismos de daño en tuberías de hornos de Refinación y petroquímica.

A los Ingenieros Carolina Barrantes, Diana Consuelo Camargo Bedoya, Ingrid Castellanos, Laura María Díaz Burgos, Laura Smith Moreno, Ligia García, Zully Yamile Mejía, Fabio Ernesto Rodríguez, Harbey Alexi Escobar, José Adenauer Galán, José Manuel Pedraza Romero, Juan Carlos Amezquita, Julio Nel Guzmán, y Luis Eduardo Navas, por la amistad incondicional y la colaboración prestada.

A los amigos que me han brindado su amistad y apoyo durante todos estos años: Beatriz Helena Reyes, Claudia Patricia Ruiz Rueda, Gloria Cecilia Cossio Machado, Juanita Rueda, Lourdes Meriño Stand, Ruth Maritza Salcedo, Ruth Johanna Nuñez, Soraya Ruiz Rueda, Álvaro Alonso Ríos, Daniel Darío Montaña, Gabriel Enrique Pérez Wullemier y Pedro Nel Pérez.

En especial, al Vicepresidente de Refinación y Petroquímica, Ingeniero Federico Maya Molina, y al Gerente de la Refinería de Barrancabermeja, Ingeniero Orlando Díaz Montoya, por creer en mis sueños y darme su respaldo para iniciar mi Doctorado.

A mi madre, Ana, por su amor incondicional, por ser ejemplo de honestidad, firmeza y fe en Dios para seguir siempre adelante, enfrentando los retos de la vida.

A mi familia, por todo el amor y apoyo prestado para alcanzar esta meta, mi esposo Mario, mis hijos María Fernanda, Carlos Mario y Juan Pablo, que son el motor que ha impulsado mis sueños, me han mantenido fiel a mi deber y han hecho que mi brújula apunte al norte que me he trazado.

Por último y lo más importante, Gracias a DIOS, porque sin Él no hubiese tenido la fortaleza interior y el discernimiento para entender las dificultades y superarlas y haberme mantenido perseverante en alcanzar la meta.

RECONOCIMIENTO POR LA FINANCIACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

Este trabajo de investigación fue financiado por la Empresa Colombiana de Petróleos, Ecopetrol, fue realizado en las instalaciones y con los equipos de laboratorio del Instituto Colombiano del Petróleo de Ecopetrol; se contó con el apoyo científico del Grupo de Investigaciones en Corrosión, GIC, de la Universidad Industrial de Santander, el Grupo de Corrosión y Protección de la Universidad de Antioquia, y el Grupo de Investigación de Ingeniería de Superficies y Materiales Nanoestructurados de la Universidad Complutense de Madrid.

Los resultados presentados en ésta tesis Doctoral, se obtuvieron en el laboratorio de corrosión a alta temperatura, el laboratorio de materiales, el laboratorio de microscopía electrónica de barrido, el laboratorio de difracción de rayos X del Instituto Colombiano del Petróleo, y en el laboratorio de analítica de la refinería de Barrancabermeja, pertenecientes a Ecopetrol. La simulación termodinámica del proceso de carburización a alta temperatura en la aleación de acero HP40, fue realizada en el Grupo de Investigación de Ingeniería de Superficies y Materiales Nano estructurados de la Universidad Complutense de Madrid, utilizando el software comercial Thermo-Calc®.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	23
1. PROBLEMA	25
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	25
1.2 ANTECEDENTES.....	26
1.3 HIPÓTESIS.....	32
1.4 JUSTIFICACIÓN.....	32
1.5 ALCANCES.....	34
2. OBJETIVOS.....	35
2.1 OBJETIVO GENERAL	35
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	35
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	37
3.1 PROCESO DE PIRÓLISIS DE ETANO PARA LA PRODUCCIÓN DE ETILENO	37
3.1.1 Descripción del proceso de pirólisis.....	37
3.1.2 Reacciones de pirólisis térmica.....	38
3.1.3 Condiciones del proceso de pirólisis.....	40
3.1.4 Productos y subproductos del proceso de pirólisis	41
3.1.5 Hornos de pirólisis.	41
3.1.6 Materiales de alta resistencia.....	42
3.1.6.1 Aceros austeníticos.....	43
3.1.6.2 Aleación HP40.	44
3.1.6.3 Efectos de elementos aleantes	45
3.2 CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA.....	45
3.2.1 Fenómenos de corrosión a alta temperatura.	47
3.2.1.1 Oxidación.	48
3.2.1.2 Sulfidación.	49
3.2.1.3 Metal Dusting.....	49

3.2.1.4 Carburización.....	50
4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	68
4.1 SELECCIÓN DEL HORNO CASO DE ESTUDIO Y DIAGNÓSTICO DEL DAÑO	69
4.2 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL HP40 Y ANÁLISIS DE COQUE RETIRADO DEL TUBO	69
4.2.1 Ensayos no destructivos	70
4.2.2 Ensayos destructivos	70
4.3 COMPORTAMIENTO TERMODINÁMICO: SIMULACIÓN TERMODINÁMICA EN EL SOFTWARE COMERCIAL THERMOCALC® Y HSCC®	71
4.4 DEFINICIÓN DE LAS CONDICIONES DE ENSAYO	71
4. 4.1 Variables dependientes.....	71
4.4.2 Variables independientes.....	72
4.4.3 Parámetros	72
4.5 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS EXPUESTAS EN EL LABORATORIO	73
4.5.1 Elaboración de probetas.	73
4.5.2 Descripción de la balanza termogravimétrica.	73
4.5.3 Exposición de las muestras al ambiente carburizante	74
4.5.4 Ensayos realizados a las probetas expuestas al ambiente carburizante	75
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS	76
5.1 SELECCIÓN DEL PROCESO DONDE PUEDE OCURRIR EL MECANISMO DE DAÑO POR CARBURIZACIÓN	76
5.2 CARACTERIZACIÓN DEL ACERO HP40 RETIRADO DEL HORNO DE PIRÓLISIS DE ETANO TOMADO COMO CASO DE ESTUDIO	81
5.2.1 Ensayos no destructivos.	82
5.2.2 Ensayos destructivos	84
5.3 SIMULACIÓN TERMODINÁMICA EN EL SOFTWARE COMERCIAL HSCC® Y THERMOCALC®	88
5.4. DIFUSIÓN.....	97

5.5 ANÁLISIS DE LOS DATOS TERMOGRAVIMÉTRICOS.....	102
5.6 CARACTERIZACIÓN DEL COQUE PRODUCIDO EN EL HORNO CASO ESTUDIO	106
5.7 RELACIÓN ENTRE EL COQUE, LAS VARIABLES DE PROCESO Y LA CARBURIZACIÓN	114
5.8 MECANISMO DE DETERIORO POR CARBURIZACIÓN	119
5.9 RELACIÓN ENTRE EL MECANISMO DE FORMACIÓN DE COQUE, LAS VARIABLES DEL PROCESO DE PIRÓLISIS DE ETANO Y EL MECANISMO DE DAÑO POR CARBURIZACIÓN.	123
5.10 MODELO DE MECANISMO DEL FENÓMENO DE CARBURIZACIÓN PROPUESTO	129
5.10.1 Evidencias obtenidas en la experimentación	131
6. IMPACTOS	135
7. CONCLUSIONES	142
BIBLIOGRAFIA	144
ANEXOS	152

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Zona radiante de un horno de pirólisis de etano para la producción de etileno donde ocurren los fenómenos de carburización.....	42
Figura 2. Diagrama constitucional de aleaciones Fe-Cr	43
Figura 3. Micrografía SEM de la microestructura de la aleación HP40.....	44
Figura 4. Diagrama esquemático de los principales procesos de corrosión a elevada temperatura en ambientes industriales	47
Figura 5. Oxidación de la pared exterior de un tubo de acero al Carbono de un horno de refinación.	48
Figura 6. Sulfidación de la tubería de la zona de convección en un horno de refinación.	49
Figura 7. Carburización de un tubo retirado de un horno de etileno.	51
Figura 8. Diagrama de estabilidad de cromo a diferentes.....	56
Figura 9. Carburos formados en un acero HP40.	66
Figura 10. Diagrama de flujo de la metodología experimental.....	68
Figura 11. Corte y dimensiones de las probetas.....	73
Figura 12. Montaje realizado en la balanza termogravimétrica para simular la atmósfera carburizante	74
Figura 13. Horno industrial petroquímico de pirólisis de etano para producción de etileno.	77

Figura 14. Termografía realizada al horno de estudio	78
Figura 15. Inspección visual realizada al horno caso de estudio.	79
Figura 16. Histograma de falla del horno de pirólisis	81
Figura 17. Tubo de acero HP40 con capa de coque que fue retirado del horno caso de estudio. Material de estudio tomado de la planta petroquímica.....	82
Figura 18. a) Oxidación de la superficie externa del tubo retirado de servicio, b) Superficie interna del tubo en contacto con el coque.....	83
Figura 19 a) Microestructura de un acero HP40 nuevo, b) Microestructura del acero HP40 retirado de servicio a 100X	85
Figura 20. Microestructura del acero HP40 retirado de servicio a diferentes aumentos, 100X, 200X, 500X.	86
Figura 21. Análisis de SEM a) Mapping a 400X, b) Distribución elemental de carbono (puntos blancos), c) Distribución elemental de cromo (puntos oscuros). .	87
Figura 22. Simulación que calcula las composiciones en el equilibrio cuando no se incluye al carbono amorfo como un posible producto (fase gaseosa).	90
Figura 23. Simulación que calcula las composiciones en el equilibrio cuando se incluye al carbono amorfo como un posible producto para la descomposición de los hidrocarburos- Resultado software HSCC ®.....	92
Figura 24. Diagrama de estabilidad de fases Cr-O-C en el rango de temperatura De 300°C a 1300°C, para la aleación HP40. Resultados Software HSCC®.....	92
Figura 25. Diagrama de la actividad de los componentes del acero HP40 en el ambiente de metano variando en el rango de temperatura de 500 a 1500°C. Resultados software Thermocalc®	94

Figura 26. Diagrama del número de moles para los componentes del material HP40 en el ambiente de metano variando en el rango de temperatura de 500 a 1500°C.....	95
Figura 27. Diagrama de la energía libre de Gibbs del sistema conformado por el acero HP40 en el ambiente de metano variando en el rango de temperatura de 500 a 1500°C.....	96
Figura 28. Difractograma del coque que se produce durante la exposición del acero HP40 a ambientes carburizantes a temperaturas por encima de 900°C.	98
Figura 29. Metalografía obtenida por microscopía óptica de la aleación HP40 expuesta al ambiente carburizante para la temperatura de 1050°C	99
Figura 30. Ganancia de peso en la balanza termogravimétrica a 1050°C con el tiempo	103
Figura 31. Linealización de la ecuación tipo Arrhenius para el coeficiente de difusión. Como el logaritmo tiene valores negativos, el eje x y su escala se encuentran en la parte superior de la gráfica.....	105
Figura 32. Coque formado en los tubos de un horno de etileno durante el proceso de pirólisis de etano.	106
Figura 33a y 33b. Imágenes obtenidas mediante SEM de la capa I del coque retirado del tubo caso de estudio. En a) se observa una zona porosa y en (b una zona compacta.	108
Figura 34. a) Magnificación de la zona porosa característica de la capa I a 729X, b) Ampliación de la figura 34a, a 1,93kX, c) Ampliación de la figura 34b a 4 kX.	109
Figura 35. a) Magnificación de la zona compacta de la capa I a 868X, b) ampliación a 1,13 kX de la figura 35a, c) ampliación de la figura 35b a 2,61 kX.	110

Figura 36. Espectros de composición de las zonas a) compacta y b) porosa en la capa I.	111
Figura 37. a) Aspecto general de la capa II de coque, 100X, b y c) partículas esféricas y gránulos irregulares, con una ampliación de 3,21kX y 176X respectivamente.....	113
Figura 38 a) Micrografía de la capa III de coque. b) Espectro elemental de la capa III.....	114
Figura 39. Superficie interna del tubo en contacto con el coque	118
Figura 40. Coque presente en el interior de los tubos y su efecto en la superficie metálica del tubo.....	121
Figura 41. La calidad de la carga del proceso de pirólisis de etano y su relación con el fenómeno de coquización y el mecanismo de carburización.....	124
Figura 42. La temperatura del proceso de pirólisis de etano y su relación con el fenómeno de coquización y el mecanismo de carburización.	125
Figura 43. Relación existente entre la pirólisis y la carburización.....	126
Figura 44. El tiempo de residencia del proceso de pirólisis de etano y su relación con el fenómeno de coquización y el mecanismo de carburización.....	127
Figura 45 El valor del flujo en el proceso de pirólisis de etano y su relación con el fenómeno de coquización y el mecanismo de carburización.	128
Figura 46. Etapas del fenómeno de carburización.....	130

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Contenido de carbono en aleaciones resistentes a la corrosión a altas temperaturas, dado en porcentaje en peso	52
Tabla 2. Energía libre de formación para reacciones que producen Carbono en fase gaseosa.....	53
Tabla 3. Secuencia de reacciones de la descomposición de Metano.....	54
Tabla 4 Carburos formados por aleaciones Fe-Cr y Ni-Cr a 1000°C en ambientes con ac=1	65
Tabla 5. Diámetros y espesores del tubo base y del coque.....	83
Tabla 6. Composición del acero HP40 de estudio y según norma ASTM A 297 ...	84
Tabla 7. Comparación de la relación Cr/C entre el tubo de material HP40 retirado de servicio y el acero HP40 nuevo.....	84
Tabla 8. Dureza superficial del material HP40 de estudio y nuevo.	88
Tabla 9. Composiciones típicas, resultado de los análisis realizados a la corriente de salida del horno de pirólisis de etano para producción de etileno.....	89
Tabla 10. Relación cromo/carbono	99
Tabla 11. Datos de dureza del acero HP40 nuevo, del HP40 caso de estudio sin haber sido expuesto al ambiente carburizante y el material de acero HP40 después de haber sido expuesto en la balanza termogravimétrica a tiempos de 292 horas y diferentes temperaturas.	101
Tabla 12. Valores de la constante cinética de crecimiento de la capa carburada, Kp, a las diferentes temperaturas de experimentación del acero HP40 comparado	

con los datos teóricos reportados en la bibliografía y el valor del coeficiente de difusión del carbono	103
Tabla 13. Dimensiones de la tubería, espesores del coque y de sus capas.....	107
Tabla 14. Composición general de una muestra de coque.....	112
Tabla 15. Descripción de las fases cristalinas analizadas en el material particulado que se formó en el proceso de carburización en la balanza termogravimétrica...	117
Tabla 16. Componentes cristalinos que se encontraron con el análisis de DRX realizado al tubo de acero HP40 en contacto directo con la capa de coque, zona A.	118
Tabla 17. Componentes cristalinos que se encontraron con el análisis de DRX realizado al tubo de acero HP40 en contacto directo con la capa de coque, zona B.	119
Tabla 18 Variación estequiométrica de los carburos, en función de la temperatura.	126

LISTA DE ANEXOS

Anexo A: datos calculados por el software thermocalc.....	152
---	-----

RESUMEN

TITULO: MECANISMO DE DAÑO POR ALTA TEMPERATURA DE UN ACERO HP40, EXPUESTO AL AMBIENTE CARBURIZANTE CARACTERÍSTICO DE UN HORNO DE PIRÓLISIS DE ETANO PARA PRODUCCIÓN DE ETILENO*.

AUTOR: M. Sc. Ing. JAQUELINE SAAVEDRA RUEDA.**

PALABRAS CLAVES: carburización, difusión, termodinámica, alta temperatura, coque, etileno.

Los procesos de pirólisis, cracking térmico de hidrocarburos ocurren a alta temperatura, ocasionando que los hidrocarburos pesados de la carga se vuelvan inestables y se descompongan en hidrógeno, metano, olefinas (etileno), acetileno y aromáticos. Hay dos clases de reacciones de pirólisis: las reacciones principales, donde se forma el Etileno producto y las reacciones secundarias, que son indeseables en el proceso, que involucran la formación de moléculas grandes como ciclo diolefinas, aromáticos, acetileno, así como la descomposición del etileno ya producido y la formación de coque que afecta el proceso y disminuyen la eficiencia e integridad del horno.

La información obtenida al analizar el material de estudio, antes y después de ser expuesto al ambiente simulado de carburización en la balanza termogravimétrica a temperaturas entre 850 a 1050 °C en un tiempo de 292 horas, permitió establecer los cambios producidos en la aleación de acero de HP40. Adicionalmente, el tubo tomado como caso de estudio, internamente contenía coque que se formó durante la pirólisis de etano. Las investigaciones científicas generalmente se centran en el coque producido en laboratorio y se tiene muy poca información sobre los coques producidos en hornos industriales, por falta de muestras de este tipo de coque industrial para analizar. Por este motivo se utilizó el coque extraído del tubo de acero HP40 del horno de estudio y se caracterizó con técnicas de análisis, y se estableció la relación con el fenómeno de difusión del carbono hacia el interior de la matriz metálica para formar carburos.

Finalmente en esta investigación se correlacionó el fenómeno carburización y de coquización con las condiciones del proceso de pirólisis de etano para producción de etileno, que permitieron generar conocimiento para entender la afectación que se produce en el acero HP40, debido al mecanismo de daño por carburización.

* Trabajo de grado para optar el título de Doctor en Ingeniería Química

** Facultad de Ciencias e Ingenierías. Escuela de Ingeniería Química. Director, LAVERDE CATAÑO, Dionisio, Codirector, PEÑA BALLESTEROS, Dario Yesid.

ABSTRACT

TITULO: MECHANISM OF DAMAGE BY HIGH TEMPERATURE IN HP40 STEEL EXPOSED TO THE CARBURIZING CONDITIONS INSIDE AN ETHANE PYROLYSIS FURNACE WHERE ETHYLENE IS PRODUCED*

AUTOR: M. Sc. Ing. JAQUELINE SAAVEDRA RUEDA.**

KEYWORDS: carburization, diffusion, thermodynamics, high temperature, coke, ethylene

Hydrocarbon pyrolysis occurs at high temperatures that cause heavy hydrocarbons to become unstable and split into hydrogen, methane, olefins (ethylene), acetylene and aromatic compounds. Two types of pyrolysis reactions exist: primary reactions, where ethylene is produced, and secondary reactions, which involve the undesired formation of large molecules such as cyclo-diolefins, aromatic compounds and acetylene, as well as the breakdown of already produced ethylene and the formation of coke, which affects the process, which decrease the efficiency and the integrity of the furnace.

The information obtained by analyzing the study material before and after exposure to the simulated carburizing medium on a thermogravimetric scale at temperatures between 850-1050 °C during 292 hours led to establishing what changes were made in the structure of those samples of HP40 steel. In addition, the tube selected for analysis contained an amount of coke which had been formed during ethane pyrolysis. Scientific research usually focuses on laboratory-produced coke, and very little information exists on coke produced in industrial furnaces because few samples are available for examination. For this reason, the coke was extracted from the HP40 steel tube being studied, and it was marked with analysis techniques, and its link with the inward diffusion of carbon inside the metal matrix for the formation of carbides was established.

Finally, this investigation set a correlation between the carburizing and coke-formation phenomena and the conditions under which ethane pyrolysis for production of ethane occurs. The knowledge obtained contributes to the comprehension of how the HP40 alloy is affected by carburization damage.

* Trabajo de grado para optar el título de Doctor en Ingeniería Química

** Facultad de Ciencias e Ingenierías. Escuela de Ingeniería Química. Director, LAVERDE CATAÑO, Dionisio, Codirector, PEÑA BALLESTEROS, Dario Yesid

INTRODUCCIÓN

Diversos investigadores han estudiado el importante problema del daño por carburización, sin embargo, los mecanismos no han sido entendidos o estudiados completamente, debido a la complejidad de las variables que se manejan, tales como: tipo de proceso, tipo de hidrocarburo utilizado como carga, condiciones de presión, temperatura del proceso, conversión, tiempo de residencia, tipo de aleación; que son particularidades propias de cada proceso y de cada aplicación industrial [34, 46, 47, 54].

Las aleaciones de acero HP40, utilizadas en las zonas de radiación de los hornos de pirólisis de la industria petroquímica, presentan daño crítico por el mecanismo de carburización, que afectan la integridad de las personas, de los equipos, y aumentan los costos de mantenimiento por paradas no programadas.

En esta investigación, se estudió experimentalmente la aleación de acero HP40, expuesta al ambiente simulado del horno de pirólisis de etano para producción de etileno usando una balanza termogravimétrica.

Se tomó como punto de partida, el conocimiento del proceso de pirólisis, de sus reacciones químicas y del mecanismo de corrosión a alta temperatura en el ambiente agresivo del proceso de pirólisis.

Posteriormente, se realizó la simulación termodinámica, teniendo en cuenta la composición química de la aleación de acero HP40 caso base y la composición del gas de pirólisis, a las condiciones de presión y rangos de temperatura del proceso. Con el fin de predecir las posibles especies gaseosas y sólidas presentes en el ambiente de pirólisis de etano, con mayor incidencia en el mecanismo de

daño por carburización.

Los resultados obtenidos del análisis de termogravimetría continua, de la caracterización del coque adherido al tubo de HP40 caso base, y de la caracterización del material caso base, antes y después de exponerlo en la balanza termogravimétrica, permitieron proponer a partir de la experimentación un modelo mecanístico del daño por carburización. Lo cual contribuirá a tener un mejor control de los procesos de refinación y petroquímica, mejorar la selección de materiales, trabajar en nuevos recubrimientos para los tubos expuestos a condiciones similares; con el fin de evitar daños en el material HP40 del horno, que impacten el ambiente y la seguridad de los procesos al liberarse los gases de hidrocarburos a altas temperaturas, que ocasionan incendios y/o explosiones [51,88].

Los fenómenos de corrosión a alta temperatura son especialmente complejos y es muy conveniente continuar con las redes de conocimiento entre los científicos que trabajan en el tema, dentro y fuera del país [27, 85, 96].

1. PROBLEMA

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El acero HP40 es utilizado en la industria del petróleo, específicamente en la fabricación de las tuberías de los hornos de reformado y en las tuberías de los hornos de pirólisis. Este material está expuesto a los ambientes agresivos a alta temperatura propios de estos procesos, lo cual ocasiona el deterioro y la reducción de la vida útil del material, debido a la aparición de mecanismos de daño inducidos por las reacciones de los elementos de la aleación con las especies presentes en los gases de síntesis dentro del tubo y en los gases de combustión en contacto con el exterior del tubo. Dentro de las especies presentes en los gases de síntesis se encuentra el gas metano, el carbono gaseoso, el dióxido de carbono, monóxido de carbono e hidrógeno; los cuales generan daños en las aleaciones metálicas, tales como oxidación, carburización, carburización severa “metal dusting” y fragilización, entre otros [34, 46, 47, 54]

En la operación de los hornos, se utilizan rangos de operación para controlar los valores de presión y temperaturas de piel con el fin de no exceder los valores máximos de diseño y evitar la rotura de los tubos. En la operación normal de estos equipos se utilizan técnicas no destructivas, como el análisis termográfico, para monitorear y detectar temperaturas puntuales superiores a las especificadas en el diseño. Además de esto, es poco lo que se puede hacer en operación normal para detectar y evaluar la presencia de algún tipo de daño.

Debido a las limitaciones para inspeccionar el tubo en operación que impiden definir completamente el estado de la tubería de los hornos y a las paradas no programadas que se presentan en el horno y que ocasionan el aumento de los costos de operación, se hace necesario evaluar los mecanismos de daño que puedan ocurrir en el acero HP40 debido a la exposición prolongada a altas

temperaturas en el ambiente carburizante del gas de pirólisis que circula por el interior del tubo [89].

En esta investigación se buscan conocimientos científicos, que generen soluciones innovadoras para el control de la degradación del acero HP40 en operación e incrementar la vida útil y la confiabilidad de los hornos de pirólisis de etano, estudiando los fenómenos termodinámicos, de difusión en estado sólido y el fenómeno de carburización en un acero HP40, cuando se expone al ambiente agresivo que se genera en los gases producto de la pirólisis de etano para producir etileno y dentro de los tubos del horno de pirólisis, a las temperaturas típicas de trabajo de las tuberías de radiación de los mismos.

1.2 ANTECEDENTES

Las investigaciones que se han realizado anteriormente en Colombia y en otros países han generado conocimiento sobre el mecanismo de daño por carburización que ocurre en hornos de refinería y petroquímica, hornos de reformado, hornos de viscorreducción y hornos de pirólisis, permitiendo la transferencia y la generación de nuevo conocimiento en la temática de los mecanismos de daño por corrosión a alta temperatura y han servido de base para esta investigación. A continuación se mencionan algunas de estas investigaciones que se han realizado nacional e internacionalmente.

En inteligencia colaborativa, entre el Instituto Colombiano del Petróleo y las refinerías de Ecopetrol, se creó el programa de “Evaluación de integridad y estimación de vida residual de equipos en Ecopetrol” desde el año 1991. Durante el desarrollo de este programa se han encontrado y evaluado daños acumulados en los equipos de proceso fabricados con aleaciones de aceros austeníticos y ferríticos. Entre los daños más severos en componentes metálicos de hornos, calderas y reactores están los fenómenos de corrosión a alta temperatura como

oxidación, sulfidación y carburización, producidos por la interacción entre el metal y los gases de combustión en la parte externa y con los hidrocarburos en la parte interna de las tuberías. Estos mecanismos de daño ocasionan deterioro de tipo mecánico y microestructural como termofluencia o creep, fatiga mecánica y térmica, fragilización por envejecimiento y fragilización por precipitación de partículas de segundas fases en las aleaciones utilizadas [23, 76, 77].

En la industria de refinación y petroquímica, los principales materiales de construcción de los elementos estructurales de las plantas y equipos están constituidos por aleaciones austeníticas, Fe-Cr-Ni, y aleaciones ferríticas, Fe-Cr-Mo. Las aleaciones austeníticas se utilizan a temperaturas de operación superiores a 700°C, las aleaciones ferríticas se usan a temperaturas inferiores a 700°C; estos límites de temperatura se establecen con el fin de evitar riesgos de posibles transformaciones de fase en estado sólido, las aleaciones mencionadas son altamente resistentes a la oxidación [32, 103]. Inicialmente, las aleaciones ferríticas modificadas se desarrollaron para la industria de generación eléctrica térmica y nuclear, debido a su buen comportamiento en servicio, se adoptaron en la industria del petróleo, en Colombia, a partir de diciembre del año 1992, cuando se instalaron tuberías de aleación Fe-9Cr-1Mo modificado en un horno de viscorreducción en reemplazo de las aleaciones Fe-9Cr-1Mo, que estaban en servicio desde principios de los años 80. Esto permitió que el grupo de investigaciones en corrosión de la Universidad Industrial de Santander, en asocio con el Instituto Colombiano del Petróleo y con financiación de Colciencias, desarrollara un programa de corrosión a alta temperatura, donde el objeto principal de estudio fueron las aleaciones ferríticas, Fe-9Cr-1Mo modificado. Se evaluó así el comportamiento de estas aleaciones en servicio y se correlacionó con los datos de laboratorio para posteriormente, elaborar modelos teóricos de difusión en estado sólido que involucraban simultáneamente la oxidación, la carburación y la sulfidación, específicamente para la industria de refinación y petroquímica [32, 86].

Posteriormente, en el año 2001, Ecopetrol con apoyo del Instituto Colombiano del Petróleo y las gerencias de refinación y petroquímica, inició el “Programa de Optimización de Refinerías”, con asesoría de la multinacional Shell Global Solutions, implementando el uso de la metodología de Inspección Basada en Riesgo-RBI, Evaluación de Integridad por Condición-FFS, Análisis de Causa Raíz-RCA, Análisis de falla, procedimientos de “Evaluación de Integridad y Estimación de Vida Útil Remanente de Equipos de Proceso”, con el fin de aumentar la productividad, eficiencia, rentabilidad y confiabilidad de los procesos, que dieron origen a investigaciones conjuntas entre el instituto colombiano del petróleo-ICP y el grupo de investigaciones en corrosión-GIC, de la Universidad Industrial de Santander.

Adicionalmente en los últimos años, la Universidad Industrial de Santander, las refinerías de Ecopetrol, contando con la asistencia técnica de expertos de Canadá, Brasil y Estados Unidos, han realizado investigaciones aplicadas en el tema de corrosión que han dado como resultado procedimientos propios y externos de la empresa colombiana de petróleo, combinando tecnologías mecánicas y metalúrgicas con alto grado de fiabilidad, con las cuales se ha analizado la integridad de los equipos y se ha estimado la vida útil remanente de componentes estructurales de hornos de viscorreducción, calderas de generación de vapor, recuperadores de calor, torres de proceso, reactores y regeneradores de catálisis fluidizada, hornos de reforma y pirólisis, hornos de destilación atmosférica y destilación al vacío. Debido a la gran cantidad de variables que influyen sobre la vida residual de un componente, es imposible pensar que existe la seguridad de determinarla con exactitud, sólo es posible una estimación en función de las condiciones de servicio actuales y futuras.

Asimismo, mundialmente se han intensificado en los últimos años, las investigaciones sobre la degradación y protección de aleaciones utilizadas en estructuras metálicas y en equipos expuestos a atmósferas corrosivas a alta

temperatura, como consecuencia del incremento en el régimen operacional, aumento de la productividad, protección del ambiente y aumento de los niveles de seguridad [40, 70, 99, 104].

Los investigadores trabajan intensamente en el desarrollo de nuevas aleaciones, denominadas modificadas, para inhibir la formación de capas gruesas de óxidos, de sulfuros y carburos. Muchas de estas aleaciones han sido recubiertas con materiales cerámicos o materiales metálicos para evaluar lo que constituyen las denominadas “barreras térmicas de difusión en estado sólido [3, 24, 30].

Diana Frarkas (1983), definió los parámetros de difusión que permiten solucionar la segunda ley de Fick, mediante varios métodos, entre ellos están: Una solución de la ecuación de difusión ternaria mediante el método Crank-Nicholson de diferencias finitas, teniendo en cuenta los efectos de la oxidación y disminución de los elementos de la aleación en el perfil de difusión de carbono, lo que conlleva a unos parámetros que no siempre son verdaderos para aleaciones con altos contenidos de elementos aleantes, mostrando una desviación del comportamiento lineal de la concentración con respecto al tiempo [39].

Terry. B. S, y colaboradores (1989), desarrollaron un modelo matemático del proceso de carburización de aleaciones Fe-Ni-Cr, basadas en la carburización interna controlada por la difusión a través de una subcapa de carburos tipo M_7C_3 [92].

H. Jimenez, (1999), propuso un método de optimización de la solución clásica de la segunda ley de Fick, excluyendo la dependencia del coeficiente de difusión de carbono con la concentración, y buscó minimizar la función que representa la diferencia cuadrática media entre los valores experimentales de los perfiles de concentración de carbono y los predichos por la solución de la segunda ley de Fick mediante el método Newton –Gauss [57].

A.A. Kayaa, P. Krauklisb, D.J. Young, (2002), analizaron la microestructura de una aleación HK40 expuesta a temperaturas elevadas en un ambiente de oxidación/carburización. Estos investigadores analizaron los tubos retirados de un horno después de 25,000 horas de funcionamiento, por medio de técnicas de microanálisis como SEM-EDX, DRX y TEM; lo que permitió detectar la formación de estructuras complejas de óxidos interna y externamente, y condiciones de carburización sobre la superficie [61].

Wilson Díaz y colaboradores (2004), propusieron modelos para describir el fenómeno de carburización, que emplean la solución clásica de la segunda ley de Fick, sin tener en cuenta los factores de variación a través del tiempo de exposición como la acumulación de coque o la formación y desplazamiento de carburos dentro de la matriz metálica, lo que introduce una diferencia entre los valores de los parámetros calculados y los observados en el laboratorio [31].

José Manuel Aguado, (2006), correlacionó el efecto de la carburización en un horno de refinería con el mecanismo de difusión en fase sólida, estableciendo que el dispositivo de difusión del carbono que contribuye a la carburización, depende de la energía de activación para difusión intersticial y de la temperatura de pared del tubo y que la concentración del carbono depende de la difusividad del carbono, de la distancia medida desde el interior del tubo y del tiempo [1].

Jianqiang Zhang, André Schneider, Gerhard Inden, investigaron sobre la iniciación y el crecimiento de daño por metal dusting ocurrido en una atmósfera gaseosa de $\text{CO-H}_2\text{-H}_2\text{O}$ a 700°C . En primera instancia, el hierro fue supersaturado con carbono disuelto y su superficie presentó varias facetas. La nucleación del grafito y la cementita dependió de la orientación metalográfica de la superficie. El acero presentó una estructura de grano fino, una alta actividad del carbono y la nucleación acelerada de la cementita. Una fuerte carburización resultó con la formación de áreas particulares mezcladas con depósitos de grafito, las cuales

aceleraron el desprendimiento de la cementita y la formación de partículas protuberantes redondas. En algunas áreas se formaron sobre la superficie montículos grandes de grafito, se encontraron filamentos de carbono y áreas particulares en los alrededores de los montículos de grafito. Todas estas características confirman un proceso de metal dusting sobre la aleación [105].

Nan Xu, Daniel Monceau, David Young, Jader Furtado,(2008), investigaron la aleación HP40Nb (Fe–25Cr–35Ni, Nb modificado), exponiéndola a mezclas de CO/CO₂ a temperaturas superiores a 900°C, simulando los ambientes conformados por carbono y oxígeno presentes en el proceso de reformado con vapor a condiciones normales y de sobrecalentamiento. La aleación presentó cambios microestructurales atribuidos a la difusión interfacial y a la carburización interna, ocasionando defectos en la capa de óxido protectora y permitiendo el ingreso del carbono a la aleación [71].

Dupen y colaboradores (2009), desarrollaron un modelo para carburización de aceros aleados, utilizando diferencias finitas para predecir la distribución de carbono en las aleaciones [33].

Tawancy (2009), planteó que el carbono depositado sobre la superficie interna de una tubería ingresa hacia el interior de la matriz del material por el fenómeno de difusión en estado sólido al alcanzar la energía de activación necesaria para el transporte de átomos [91].

Salari (2010), investigó que los elementos metálicos presentes en los coques producidos en un horno de pirolisis provienen de la superficie metálica cuando se daña la capa de óxido protectora [82].

Cada una de las investigaciones ha generado conocimiento a través de las soluciones que plantearon; sin embargo, no existe una única forma de explicar un

problema relacionado con los daños que se producen en las aleaciones, debido al mecanismo de daño por carburización. Como soluciones, se han generado desarrollos tecnológicos mediante nuevas aleaciones para disminuir la difusión de carbono, también se han creado barreras anti formación de coque y nuevos revestimientos para las aleaciones que se exponen a altas temperaturas. No obstante, aún hay mucho por estudiar en el tema de los mecanismos de daño por corrosión a alta temperatura y en especial en el daño por carburización [46, 47, 62].

1.3 HIPÓTESIS

Las etapas de corrosión por carburización son las que generan cambios y daños en la aleación de acero HP40 expuesta al ambiente simulado de pirólisis de etano, a temperaturas entre 850 y 1050°C. A su vez el mecanismo de daño por carburización está relacionado con la difusión en estado sólido, y el mecanismo de coquización.

El conocimiento experimental obtenido en ésta investigación es aplicable al proceso real de una planta petroquímica de condiciones similares a las simuladas en el laboratorio.

1.4 JUSTIFICACIÓN

Los procesos industriales como el reformado de metano con vapor para producir hidrógeno, procesos catalíticos, procesos de viscorreducción, y los procesos de pirólisis para la producción de etileno, se llevan a cabo a temperaturas altas y requieren aleaciones resistentes a las temperaturas altas y a los ambientes agresivos [73, 84]. Dependiendo de las condiciones de operación y del tipo de carga a la cual están sometidos los equipos utilizados en estos procesos, se presentan los mecanismos de daño por: oxidación, carburización, carburización

catastrófica “metal dusting, sulfidación, depósitos de sales y corrosión por sales fundidas. Los cinco primeros son los más comunes en los hornos de procesos a alta temperatura de la industria petroquímica.

En el proceso petroquímico de pirólisis térmica de etano, se obtiene etileno y simultáneamente a las reacciones principales del proceso, se presenta la formación de coque en la superficie interna de la tubería producto de la precipitación de los átomos de carbono que quedan libres en las reacciones de pirólisis. A medida que los átomos de carbono se depositan, se forma una capa de coque cuyo espesor aumenta con el tiempo de operación. La morfología del coque depende del hidrocarburo precursor y se genera en procesos donde las atmósferas son altamente reductoras y con bajas presiones parciales de oxígeno [26].

El carbono que difunde a través de la matriz metálica del material puede permanecer en solución o formar carburos, reacciona con los elementos constituyentes de la aleación afectando la homogeneidad estructural del material, lo cual altera propiedades como el coeficiente de expansión térmica, magnetización, conductividad térmica, dureza, ductilidad entre otras [46, 48].

La industria petroquímica requiere aumentar su productividad, lo cual implica un incremento de temperaturas, que generan mecanismos de daño por corrosión a alta temperatura como la carburización en las aleaciones empleadas.

Lo anterior justifica la inversión realizada en la investigación de los mecanismos de daño por corrosión a alta temperatura y la evaluación en el laboratorio de las aleaciones empleadas, para así entender los mecanismos de difusión y su influencia en los daños acumulados en servicio [70, 88, 89].

Finalmente, esta investigación es el resultado de la interacción entre

investigadores de diferentes áreas de conocimiento, a través de las redes de conocimiento en el tema de corrosión a alta temperatura a nivel nacional e internacional [20, 21, 29]. Este Proyecto fue financiado por el Instituto Colombiano del Petróleo de Ecopetrol, los aportes y resultados científicos que se obtuvieron al estudiar el mecanismo de carburización a temperaturas en el intervalo de 850 a 1050°C, del acero HP40, generan conocimiento para entender la degradación de la aleación HP40, con el fin de mejorar la integridad de los equipos de combustión, el control y la seguridad de los procesos, aumentar la eficiencia energética y termodinámica de los procesos. Que permitirá mejorar la selección de las aleaciones para las tuberías utilizadas en los hornos, y el estudio de barreras anti difusionales, e inhibidores de formación del coque formado en éste tipo de proceso.

1.5 ALCANCES

Proponer un mecanismo de carburización del acero HP40 expuesto al ambiente agresivo de un horno de pirólisis de etano para producción de etileno, en el rango de temperaturas entre 850 y 1050°C estableciendo la relación entre la carburización, la difusión en estado sólido y la formación de coque sobre la superficie de la aleación.

2. OBJETIVOS

El propósito fundamental del tema propuesto está enmarcado dentro del siguiente objetivo general.

2.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar el mecanismo de daño por alta temperatura de un acero HP40, expuesto al ambiente carburizante característico de un horno de pirólisis de etano para producción de etileno.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcanzar el objetivo general se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- Estudiar la termodinámica del proceso carburizante del acero HP40 expuesto al ambiente característico de un horno de pirólisis de etano para producción de etileno, mediante software comercial HSCC y el Thermo-Calc® en el intervalo de temperaturas entre 850 y 1050°C.
- Evaluar la aleación HP40 extraída de un tubo del horno de pirólisis, el cual se tomó como caso base y éste mismo material después de ser expuesto al medio carburizante, simulado en un intervalo de temperaturas entre 850 y 1050°C con tiempos establecidos; utilizando las técnicas de microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de energía dispersiva de rayos X y difracción de rayos X (DRX).
- Estudiar el comportamiento de la difusión del carbono en el acero HP40 y

determinar los parámetros de difusión de carbono en dicho acero para el intervalo de temperaturas entre 850 y 1050°C, mediante termogravimetría continua y analizar la relación existente entre el mecanismo de daño por carburización y el mecanismo de formación de coque.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 PROCESO DE PIRÓLISIS DE ETANO PARA LA PRODUCCIÓN DE ETILENO

Productos de gran importancia en la industria petroquímica como etileno, butadieno, propileno, y buteno, son obtenidos principalmente en procesos de pirólisis. La eficiencia de estos procesos se ha ido incrementando con la implementación de métodos de recuperación y reutilización de energía térmica, con disminución de subproductos mediante la alimentación de hidrocarburos más simples como el metano. Las mejoras en el diseño de los hornos mediante el uso de aleaciones de gran resistencia a la corrosión a alta temperatura han permitido elevar aún más las temperaturas de operación, aumentar la capacidad de producción e incrementar la temperatura del proceso y disminuir el tiempo de residencia [89,19, 66, 74, 75].

3.1.1 Descripción del proceso de pirólisis. La pirólisis o craqueo de hidrocarburos es el rompimiento de las moléculas. En un proceso de pirólisis para la producción de etileno, se producen subproductos, que varían desde hidrógeno, metano y olefinas de bajo peso molecular hasta aromáticos pesados.

La pirólisis de hidrocarburos puede realizarse con métodos térmicos o catalíticos:

- Pirólisis térmica: mecanismo de reacción con formación de radicales libres.
- Pirólisis catalítica: la adición de calor es reemplazada por un catalizador ácido que promueve el rompimiento de los enlaces produciendo pares de iones de cargas opuestas como iones hidruro y carbocationes.

Tanto los radicales libres del proceso térmico como los iones del proceso catalítico, son inestables y se autorregeneran permanentemente lo que lleva a una serie de reacciones en cadena que llevan a la formación de los productos [66, 74, 75].

3.1.2 Reacciones de pirólisis térmica. La pirólisis térmica ocurre mediante un mecanismo complejo de reacciones altamente endotérmicas. De acuerdo al tipo de reacción, estas pueden clasificarse en reacciones principales, que son las que llevan al producto deseado, y las secundarias que descomponen las moléculas de producto para producir otros subproductos más complejos como aromáticos [66, 74, 75].

- Reacciones principales: la carga se rompe en el interior del horno para generar el producto. Estas reacciones son altamente endotérmicas y se llevan a cabo a altas temperaturas, que a su vez desestabilizan los hidrocarburos de la carga, produciéndose el rompimiento del enlace químico de los átomos de carbono e hidrógeno, formándose radicales libres, que por su inestabilidad originan reacciones en cadena que rompen y forman enlaces hasta llegar a los componentes más estables en las condiciones del proceso.
- Reacciones secundarias: son sucesivas a las reacciones principales. Son reacciones de deshidrogenación, condensación, y adición, que producen aromáticos, olefinas superiores y coque.

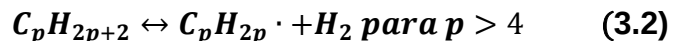
Las reacciones del proceso ocurren en tres etapas: iniciación, propagación, y terminación.

1. **Etapas de iniciación**, ocurren las reacciones de rompimiento de enlaces C-C y C-H, generándose los radicales libres [66]:

Rotura del enlace C-C:



Rotura del enlace C-H:



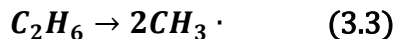
Las reacciones que implican la ruptura de enlaces C-C son menos endotérmicas que las de rompimiento de enlaces C-H.

2. **Etapas de propagación**, los radicales libres formados en la primera etapa, reaccionan para formar más radicales.

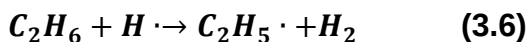
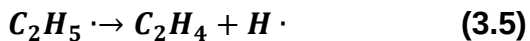
3. **Etapas de terminación**, se forman las olefinas a partir de los radicales libres, según las condiciones de temperatura se puede dar una polimerización formando compuestos de mayor complejidad.

Como ejemplo de estas etapas a continuación se presenta la descomposición de etano [74, 75]:

Iniciación

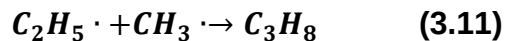
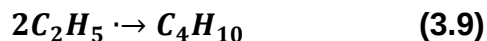
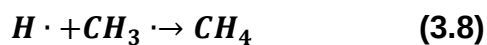


Propagación:



Terminación:





La ruptura de los enlaces C-H y C-C requiere la adición de energía. Los radicales se reestructuran para producir etileno y otros radicales y parte del carbono reacciona para producir coque.

3.1.3 Condiciones del proceso de pirólisis [66, 74, 75].

- Alimentación: en este proceso se usan hidrocarburos livianos de bajo costo como parafinas, naftenos y aromáticos simples. Es recomendable el uso de parafinas, para disminuir la polimerización y la formación de coque.
- Vapor de dilución: incrementa el rendimiento de los productos y reduce la formación de coque al reducir la presión parcial del sistema, disminuye el tiempo de residencia de los gases en los serpentines del horno.
- Temperatura: esta variable influye notablemente en las reacciones del proceso, afectando la estabilidad de los hidrocarburos y descomponiéndolos en hidrógeno, metano, olefinas, y aromáticos. Con la temperatura del proceso de pirólisis se determinan las condiciones límites de diseño que debe tener el material del horno.
- Tiempo de residencia: es el tiempo en el cual se debe alcanzar la temperatura de rompimiento del hidrocarburo. Cuando el tiempo de residencia es muy alto, ocurren reacciones de condensación y se forman moléculas estables como ciclo diolefinas, aromáticos y productos líquidos como la gasolina de pirólisis.

- Enfriamiento de productos: los productos deben enfriarse rápidamente para detener las reacciones, evitando que disminuya la eficiencia del horno y se aumente la tendencia a la coquización.
- Presión: la presión favorece las reacciones de polimerización, por ello se adiciona vapor de dilución para que las presiones parciales de los hidrocarburos sean bajas y la velocidad de reacción sea casi independiente de la presión y disminuya el tiempo de residencia.

3.1.4 Productos y subproductos del proceso de pirólisis. Los productos y subproductos del proceso de pirólisis dependen de factores como el tipo de carga y la temperatura del proceso a la que se llevan a cabo las reacciones, el tiempo de residencia y la presión parcial de los hidrocarburos en el serpentín de la zona de radiación del horno.

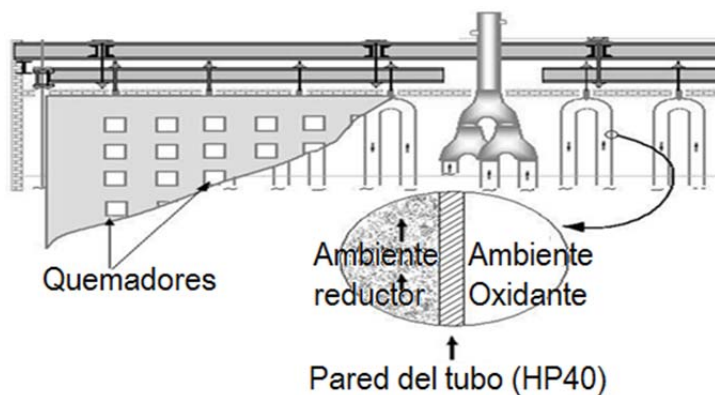
La temperatura del proceso es determinante en la formación de productos y subproductos. A temperaturas superiores al límite de diseño, se promueven reacciones secundarias que pueden generar hidrógeno, metano, acetileno, buteno, benceno, tolueno, xileno, entre otros acompañada de las reacciones de coquización [66, 74, 75].

3.1.5 Hornos de pirólisis. Los hornos de pirólisis generalmente son de geometría tipo cabina con una chimenea, pueden ser cilíndricos o rectangulares. Constan de dos zonas, una zona de precalentamiento de la carga y otra de radiación; el precalentamiento se da en la zona convectiva del horno. Los serpentines de la zona de radiación tienen una orientación vertical y al ser la zona de mayor temperatura, son elaborados con materiales de alta resistencia a la corrosión. La

figura 1, es un esquema de la zona radiante de un horno de pirólisis de etano para producción de etileno.

Las reacciones de pirólisis se llevan a cabo en el interior de los tubos de la zona radiante del horno generando una atmósfera reductora a alta temperatura que favorece la carburización interna del material, mientras que la superficie externa de la tubería se expone a un ambiente oxidante debido al calentamiento que recibe de los quemadores que suministran el calor al proceso. Los quemadores pueden ir instalados en las paredes laterales, en el piso o en el techo del horno, depende del diseñador del equipo.

Figura 1. Zona radiante de un horno de pirólisis de etano para la producción de etileno donde ocurren los fenómenos de carburización.



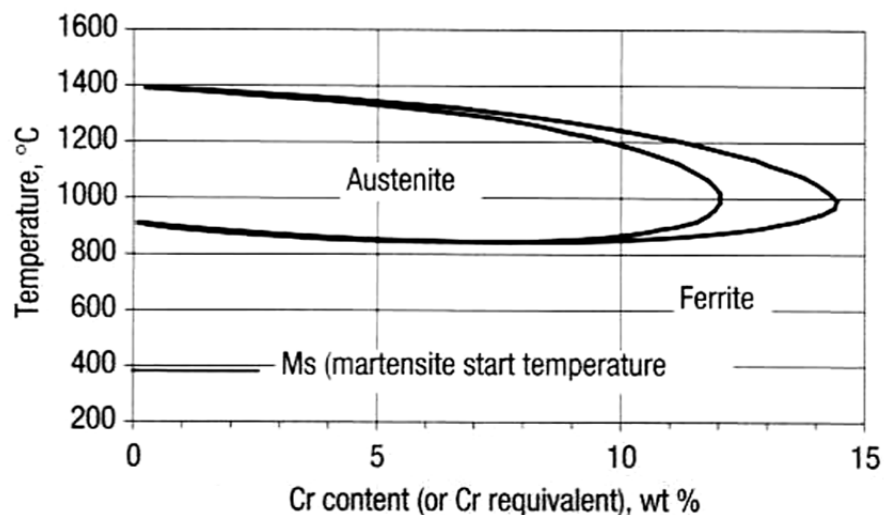
3.1.6 Materiales de alta resistencia. En los procesos de pirólisis, donde se presentan altas temperaturas, se evita el uso de tubería soldada, por ello, para los serpentines de la zona radiante de los hornos de pirólisis suele usarse tubos fundidos centrifugados de aleaciones de alta resistencia como los aceros HK y HP, en este proceso de centrifugado los granos dendríticos se alinean en dirección del diámetro del tubo.

Tanto los aceros HK como HP son austeníticos, empleados comúnmente para la elaboración de tubos que trabajan a temperaturas por encima de 800°C. Es común que la sección final de los serpentines de radiación sea de HP ya que es la zona más caliente del proceso [88].

3.1.6.1 Aceros austeníticos. Los aceros austeníticos presentan una gran resistencia a mecanismos de corrosión a alta temperatura como la carburización y el “metal dusting”, debido al tamaño de grano de la matriz de la aleación, el cual influye significativamente en dicha resistencia. Tamaños de grano pequeños mejoran la resistencia a la difusión de carbono [58].

Los sistemas austeníticos Fe-Cr-Ni son base para diversos tipos de aleaciones de alta resistencia, dependiendo de la cantidad de Cr y Ni presentes, y la adición de otros elementos. En la figura 2, se observa la relación de temperatura contra concentración de cromo en porcentaje en peso, para aceros austeníticos y ferríticos.

Figura 2. Diagrama constitucional de aleaciones Fe-Cr [48].

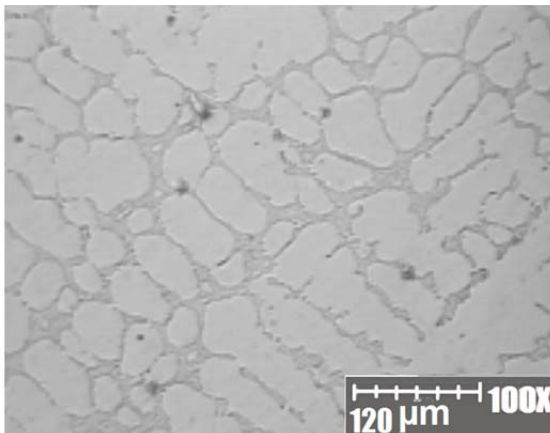


Las aleaciones de la serie H, (letra que denota la alta resistencia del material), son aleaciones que exhiben tiempos largos de servicio en condiciones de elevada temperatura. En esta serie se encuentran las aleaciones [94]:

- HK, con una baja tasa de daño por termofluencia.
- HL, con una alta resistencia en ambientes con azufre.
- HN, usadas en piezas que soportan esfuerzos a altas temperaturas.
- HP, HT, HU, HW y HX son las más comunes en los hornos de procesos a alta temperatura sometidos a ciclos térmicos.

3.1.6.2 Aleación HP40. Las aleaciones tipo HP son resistentes a la oxidación y a la carburación a alta temperatura, en atmósferas entre los 980 y 1100°C. Microestructuralmente están conformadas por carburos primarios dispersos en una matriz austenítica, donde se pueden identificar dendritas delineadas por carburos eutéticos $M_{23}C_6$ y M_7C_3 [49], en la figura 3, se presenta una micrografía del material tipo HP40 (25Cr-35Ni-0,4C-balance Fe), aleación paramagnética que al carburizarse adquiere un comportamiento magnético [69].

Figura 3. Micrografía SEM de la microestructura de la aleación HP40 [69].



Con el fin de mejorar las propiedades mecánicas a alta temperatura de las aleaciones, se adicionan elementos como níquel, niobio, titanio, aluminio entre otros.

3.1.6.3 Efectos de elementos aleantes [64].

- Efecto del carbono: el carbono se adiciona para dar dureza al material. En exceso fragiliza el material, reduce la soldabilidad y la ductilidad.
- Efecto del molibdeno: reduce la carburización al formar carburos de molibdeno.
- Efectos del silicio: modifica la solubilidad de carbono en la aleación.
- Efecto del cerio y hafnio: se adicionan para mejorar la resistencia de la capa de óxido protectora, y para reducir la tasa de carburización ya que sus carburos precipitan en lugares donde interfieren en la difusión de carbono.
- Efectos del niobio, titanio: tienen una mayor tendencia a formar carburos que el cromo, evitando la disminución de cromo disuelto en la matriz de la aleación.
- Efecto del aluminio: favorece la formación de óxidos de gran estabilidad en la superficie de la aleación para formar una capa protectora.
- Efecto del vanadio: aumenta la resistencia a la termofluencia.

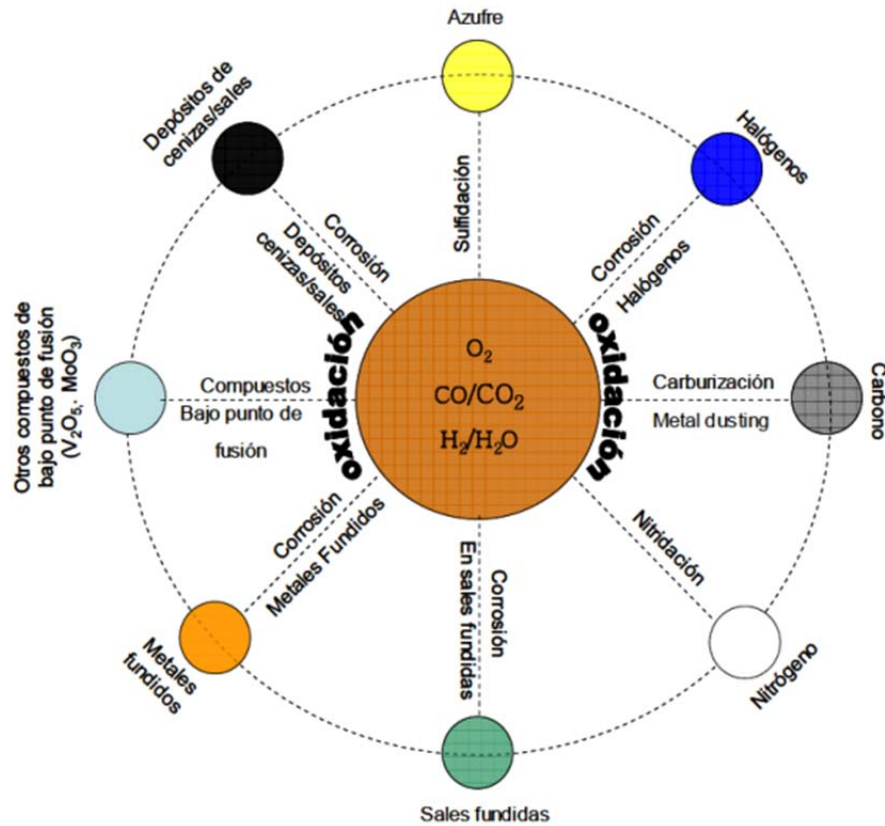
3.2 CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA

La corrosión a alta temperatura tiene gran incidencia en el deterioro de materiales, en el costo final del producto terminado y en la eficiencia, confiabilidad y rentabilidad de los procesos productivos. Los materiales que van a estar expuestos a elevadas temperaturas deben cumplir con ciertos requerimientos, para obtener un buen comportamiento bajo condiciones extremas de corrosión y oxidación. Algunos de los aspectos más importantes que deben ser considerados en un material que va a ser sometido a altas temperaturas son su resistencia química, comportamiento mecánico y sus propiedades físicas. En la mayoría de

las aplicaciones industriales donde se requiere que los materiales operen a elevadas temperaturas se necesita que los componentes tengan una larga vida útil; sin embargo, la integridad de dichos componentes puede estar comprometida por los problemas de corrosión que podrían reducir de forma significativa la vida en servicio de dichos materiales y en muchos casos, se podría producir la degradación total de la pieza con las consiguientes pérdidas económicas ocasionadas por el deterioro de los materiales y por la interrupción de los procesos de producción. No obstante, el estudio de los procesos de corrosión en estos sistemas es complejo de tratar y depende de muchas variables entre ellas el medio agresivo [66, 68].

Los procesos de corrosión, ver figura 4, encontrados en la industria incluyen: la oxidación, carburación, sulfidación, corrosión por depósitos de cenizas o sales fundidas y la oxidación en vapor. En la mayoría de los casos, la actividad del oxígeno es lo suficientemente alta para que la oxidación esté involucrada en los procesos de corrosión. El ambiente fuertemente oxidante involucra altas actividades de oxígeno mientras que el ambiente reductor involucra bajas actividades de oxígeno, y están controladas por las relaciones entre CO/CO_2 o $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ en el medio agresivo. Los medios reductores son generalmente más corrosivos que los oxidantes, porque las capas de óxido protectoras se generan más lentamente. En el caso de la sulfidación, la severidad del medio viene determinada por la actividad del azufre, en la carburación y la nitrificación también es la actividad del carbono y el nitrógeno el factor que controla el proceso.

Figura 4. Diagrama esquemático de los principales procesos de corrosión a elevada temperatura en ambientes industriales [66].



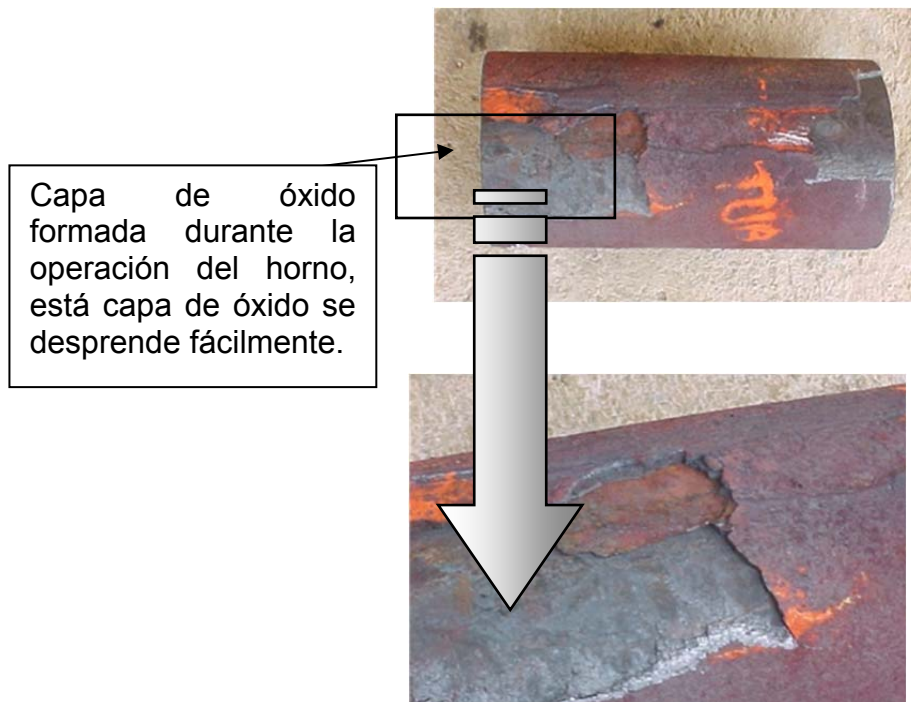
La termodinámica permite predecir, en los fenómenos de corrosión, los compuestos que se pueden formar en condiciones de equilibrio, mientras que la cinética permite determinar la velocidad de crecimiento de las distintas capas sobre la superficie metálica.

3.2.1 Fenómenos de corrosión a alta temperatura. Los diseñadores de un horno de pirólisis no pueden anticipar el comportamiento de un material para todas las condiciones y ambientes. El acero HP40, en condiciones normales de operación en un horno de pirólisis, puede deteriorarse debido a la aparición de

algunos mecanismos de daño como: termo fluencia o creep, oxidación, sulfidación y carburización [103].

3.2.1.1 Oxidación. En este tipo de corrosión, el oxígeno del medio reacciona con los elementos metálicos de la aleación, formando una capa de óxido que luego se desprende, ver figura 5. Los daños por este tipo de corrosión se hacen significativos a temperaturas superiores a 538°C, a mayor temperatura la tasa de pérdida de material se incrementa, ocasionando un adelgazamiento del material [53]. Elementos como el cromo, aluminio, y silicio ayudan a disminuir los efectos de la oxidación [9].

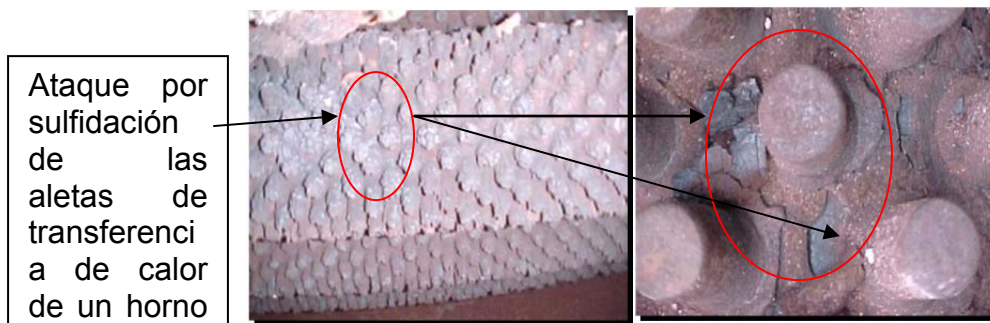
Figura 5. Oxidación de la pared exterior de un tubo de acero al Carbono de un horno de refinación.



3.2.1.2 Sulfidación. La corrosión en el material es el resultado de la reacción de la superficie metálica con componentes de azufre en ambientes de alta temperatura, reacción favorecida por la presencia de hidrógeno en el ambiente, como se observa en la figura 6. Aún cuando no se esté trabajando con compuestos de azufre, éste se hace presente en el proceso debido a que los hidrocarburos contienen H_2S , así como otras especies reactivas producto de la descomposición a alta temperatura de compuestos con este elemento.

El fenómeno de sulfidación se acelera en presencia de impurezas como potasio, cloro y sodio, debido a esto se utilizan aleaciones que contienen cromo, que ayuda a la resistencia a la sulfidación [38, 43].

Figura 6. Sulfidación de la tubería de la zona de convección en un horno de refinación.



3.2.1.3 Metal Dusting [22, 50]. El metal dusting es la forma catastrófica de la carburación, que deteriora el material sometido a altas temperaturas, y se presenta cuando la actividad del carbono en el ambiente es mayor de la unidad, $a_c > 1$. Produce picadura localizada y polvo metálico desgastando el material rápidamente. Normalmente ocurre en un rango de temperatura de operación entre 482 a 810°C, y se ve favorecida por el incremento en la temperatura.

Etapas del mecanismo del daño por metal dusting:

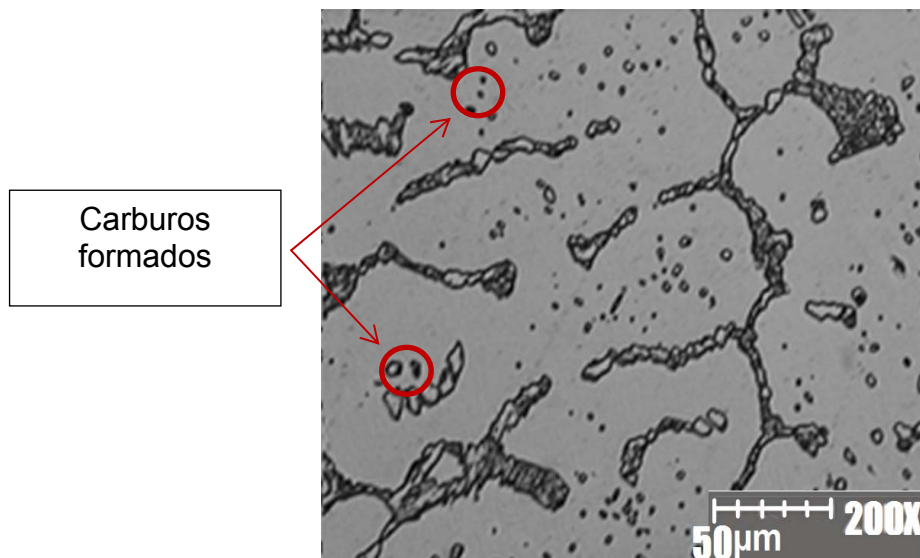
- La saturación de la matriz metálica con carbono.
- Precipitación de carburos en la superficie del metal y en los límites de grano.
- Depósito de grafito de la atmósfera sobre los carburos metálicos en la superficie.
- Descomposición de los carburos metálicos bajo el grafito en partículas metálicas (polvo metálico).
- Depósito de más grafito catalizado por las partículas metálicas en la superficie.

3.2.1.4 Carburización [98]. La carburización es el mecanismo en el cual los átomos de carbono difunden a través de la matriz metálica de un material.

El carbono libre del ambiente difunde hacia el interior del material, y se ve favorecido por factores críticos como:

- Exposición del material a ambientes carburizantes que contienen hidrocarburos, coque, gases ricos en CO, CO₂, CH₄, con baja presión parcial de oxígeno, y una actividad de carbono menor o igual que uno.
- Altas temperaturas: el aumento en la temperatura incrementa la difusión de carbono.
- Inadecuada selección del material: no está diseñado para resistir condiciones carburizantes, por lo cual es de gran importancia la selección del material de los equipos de acuerdo a las condiciones en que va a operar. La figura 7 muestra un material con daño por carburización.

Figura 7. Carburización de un tubo retirado de un horno de etileno.



El carbono difundido puede permanecer en solución o formar carburos [98], los cuales introducen esfuerzos que deforman la estructura del material, el carbono disuelto también modifica las propiedades de la aleación [46]. La precipitación de los carburos se debe a que el ambiente altamente reductor, presente en el interior de los tubos, asocia una presión parcial de oxígeno baja y una alta actividad del carbono, facilitando su difusión y su posterior depósito en el material, alterando la metalurgia de la aleación y favoreciendo las deformaciones plásticas, la fragilización y la magnetización, entre otros, reduciendo finalmente el tiempo de vida del material [52].

3.2.1.4.1 Etapas de la carburización. Para que ocurra la carburización, el material debe estar sometido a condiciones reductoras, donde la actividad de carbono en el ambiente sea mayor a la actividad de carbono en el material y con un valor cercano o igual a uno [2].

En el fenómeno de carburización, ocurren cuatro etapas básicas [56]:

- El depósito de coque sobre la superficie interna del tubo.
- Adsorción de carbono en la superficie del material del tubo.
- Difusión de átomos de carbono a través de la matriz metálica.
- Reacción del carbono difundido con los elementos constituyentes de la aleación y su precipitación en los límites de grano de la misma, en forma de carburos.

3.2.1.4.2 Depósito de coque sobre la superficie interna del tubo. Esta primera etapa garantiza que haya un gradiente de concentración entre la superficie metálica y el ambiente. El contenido inicial de carbono de los aceros austeníticos de alta resistencia a la corrosión es bajo y determinado por el tipo de aleación, como se puede observar en la tabla 1, lo que permite disolver una mayor cantidad de carbono que los aceros ferríticos [28, 56, 78]. Asimismo, las reacciones secundarias del proceso de pirólisis liberan átomos de carbono, que se depositan en la superficie del material, formando una capa de carbono elemental o coque, cuyo grosor aumenta con el tiempo de servicio y con las temperaturas elevadas del proceso.

Tabla 1. Contenido de carbono en aleaciones resistentes a la corrosión a altas temperaturas, dado en porcentaje en peso [94].

ALEACIÓN	HC	HK	HL	HN	HP	HT	HU	HW	HX
COMPOSICIÓN % EN PESO CARBONO	$\leq 0,5$	0,2- 0,6	0,2-0,6	$\leq 0,2$	0,35- 0,75	$\leq 0,1$	0,35 - 0,75	0,35 - 0,75	0,35- 0,75

3.2.1.4.3 Reacciones que implican la liberación de carbono en fase gaseosa.

En la formación de coque ocurre la deshidrogenación continua de los radicales libres de los hidrocarburos, en atmósferas compuestas de hidrocarburos, H₂O vapor, CO₂, y bajo condiciones de alta temperatura. Las tres reacciones que implican la liberación de carbono [22, 64], se observan en la tabla 2, con sus respectiva energía libre de formación, la temperatura **T**, está en grados Kelvin, la constante **A** está dada en J/mol, la constante **B** en J/(mol*K).

Tabla 2. Energía libre de formación para reacciones que producen Carbono en fase gaseosa [103].

REACCIÓN		$\Delta G_f = A + BT \left(\frac{J}{mol} \right)$	
		A	B
LA REACCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS	$CO + H_2 \rightarrow C + H_2O \quad (3.12)$	-134,515	142,37
LA REACCIÓN DE BOUDOUARD	$2CO \rightarrow CO_2 + C \quad (3.13)$	-170,700	174,5
LA REACCIÓN DE DESCOMPOSICIÓN DE HIDROCARBUROS	$CH_4 \rightarrow C + 2H_2 \quad (3.14)$	87,399	-108,74

El comportamiento con respecto a la temperatura de estas reacciones es diferente:

La reacción de descomposición de hidrocarburos (3.14) produce un incremento en la actividad del carbono en condiciones de alta temperatura, mientras las reacciones de gas de síntesis (3.12) y la reacción de Boudouard (3.13) lo hacen a temperaturas inferiores.

De las reacciones anteriores, la reacción de descomposición de hidrocarburos

(3.14), es la de mayor relevancia en el ambiente de pirólisis, determinando la actividad del carbono. Esta reacción implica una secuencia de reacciones en cadena que conllevan a la descomposición final de metano y el radical metilo para formar carbono, como se muestra en la tabla 3.

Tabla 3. Secuencia de reacciones de la descomposición de Metano [4].

REACCIÓN		ENTALPIA DE REACCIÓN
$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_{\text{sol}} + 4\text{H}^-_{\text{gas}}$	(3.15)	$\Delta\text{H} = +396\text{Kcal/mol}$
$4\text{H}^\cdot \rightarrow 2\text{H}_{2(\text{gas})}$	(3.16)	$\Delta\text{H} = -206\text{Kcal/mol}$
$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_{\text{sol}} + 2\text{H}_{2(\text{gas})}$	(3.17)	$\Delta\text{H} = +190\text{Kcal/mol}$

El carbono liberado se deposita en la superficie del material para formar una capa delgada de coque dando inicio a mecanismos que interactúan con el ambiente para formar coque compacto que puede ser considerado grafito, donde el grosor de esta capa depende del tiempo de exposición [4, 5].

3.2.1.4.4. Adsorción de carbono en la superficie del material del tubo. Los materiales de alta resistencia, originalmente cuentan con una capa de óxido protectora en la superficie interna y externa que evita la penetración de carbono. Estas capas pueden ser de óxidos de cromo, silicio o aluminio; en aceros ricos en cromo, el óxido Cr_2O_3 que se forma en la superficie es casi impermeable al carbono, protegiendo el material [52, 56, 28, 65, 78].

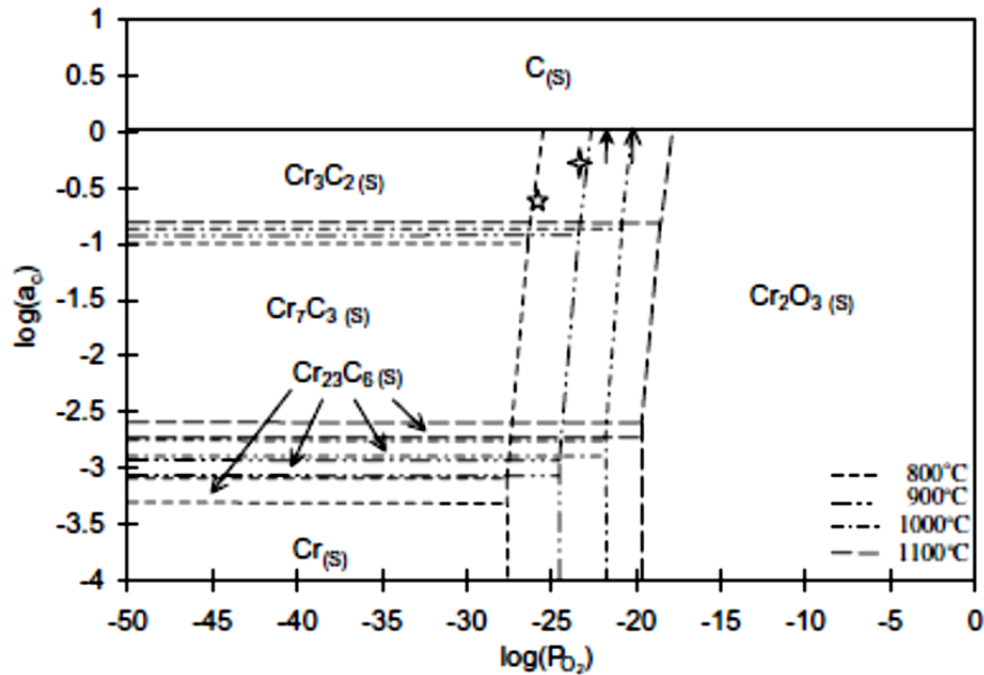
La función de la capa de óxido protectora, es evitar la carburización, ya que los óxidos que la constituyen son casi impermeables al carbono. Sin embargo, bajo condiciones severas de operación, como ocurre en los procesos de pirólisis, la capa se daña, y el ambiente reductor no permite que se regenere. A temperaturas

mayores de 1000°C la presión parcial del oxígeno es baja, de manera tal que contribuye a la disociación de los óxidos que constituyen la capa [101], haciéndola termodinámicamente inestable, permitiendo su descomposición, formando carburos y grietas por las que el carbono empieza a difundir. Bajo estas condiciones la capa no alcanza a restaurarse.

El acero HP40 (25% Cr y 35% Ni), utilizado en los tubos de los hornos de pirólisis de etileno, cuando están expuestos a altas temperaturas, forman una capa externa de espinela (Fe, Mn) Cr_2O_4 y una capa interna de Cr_2O_3 [45]. La solubilidad del carbono en estos óxidos es nula [52] y la penetración del carbono a través del crecimiento de capa de Cr_2O_3 es extremadamente lenta, solamente unas pocas partes por millón alcanzan la fase metálica después de semanas de exposición [52, 100], esta penetración ocurre por difusión de moléculas de carbono a través de los poros, canales o grietas de la capa de óxido; así la carburización es despreciable en el rango de temperatura de 800 y 1000°C, no obstante, si se ha formado una capa de óxido delgada y bien adherida, también hay posibilidades de falla de la capa de óxido, ocasionando la conversión del óxido de cromo en carburos. Esta conversión ocurre en la pared interna de los tubos de pirólisis y se ve favorecida si está cubierta con depósitos de carbono y a altas temperaturas [52, 100],

El diagrama de estabilidad para cromo que se observa en la figura 8, muestra como a temperaturas de 1000 y 1100°C, en un ambiente reductor/carburizante, a baja presión parcial de oxígeno, se dificulta la formación de la capa de Cr_2O_3 .

Figura 8. Diagrama de estabilidad de cromo a diferentes temperaturas [100].



3.2.1.4.5 Termodinámica y fenomenología del proceso de carburización. La termodinámica del fenómeno de corrosión causado por gases carbonosos o hidrocarburos, es consecuencia del gradiente de concentración de carbono en la matriz metálica de la aleación, la cual se describe mediante la primera ley de Fick:

$$J = \left(-D \frac{\delta C}{\delta x} \right) \quad (3.18)$$

El ambiente reductor del proceso de carburización está caracterizado por un bajo potencial de oxígeno y una alta actividad de carbono. La difusión del carbono liberado depende de la temperatura de operación [41], a mayor temperatura hay mayor difusión hacia adentro de la aleación [93].

El carbono depositado termina por difundir hacia el interior de la matriz del material

por fenómenos de difusión en estado sólido, al alcanzar la energía de activación necesaria para el transporte de átomos. La cinética de este proceso es lenta y depende principalmente de la temperatura del proceso [64, 72].

Para que una cantidad de moles de un determinado componente se desplace de una región 2 a una región 1 consideradas homogéneas, debe cumplirse la segunda ley de la termodinámica.

$$d(u - TS) < dw \quad (3.19)$$

Asumiendo que no hay un cambio en la presión ni en el volumen.

Si el sistema es isotérmico la transferencia de masa ocurre sí:

$$(\mu_1 - \mu_2)dn_2 < 0 \quad (3.20)$$

μ_1, μ_2 : Son los potenciales de la especie que difunde en las regiones 1 y 2.

dn_2 : Es el cambio de concentración en la región 2 debido a la difusión desde la región 1. Si este cambio es positivo, significa que la diferencia entre los potenciales es negativa, haciendo que el proceso sea espontáneo ya que la energía libre de Gibbs está dada por:

$$G = \sum_i n_i \mu_i \quad (3.21)$$

Las fallas por carburización ocurren a altas temperaturas y los estudios de carburización han sido realizados generalmente en mezclas CH₄/H₂, donde la actividad del carbono se establece por debajo de las $a_c = 1$, sin depósito de carbono. Otros investigadores han utilizado hidrocarburos, como propileno, en los estudios de carburización; este compuesto, es muy inestable y se descompone sobre la superficie del metal, con depósito de carbono sobre la superficie, en este

caso se considera que la $a_c = 1$ sobre la superficie del metal. La actividad de carbono $a_c = 1$ (en equilibrio con grafito), favorece la difusión de carbono al interior del material produciéndose la carburización.

En atmósferas con $a_c > 1$ donde hay una sobresaturación de carbono (grafito), se produce la corrosión por “metal dusting”, donde los carburos de la superficie se descomponen aún más para formar Fe_3C el cual es un componente inestable que se descompone en hierro y carbono grafitico, la reacción que ocurre es [53, 95]:



3.2.1.4.5.1 Difusión en estado estacionario. La ley de Fick describe la relación entre el flujo y el gradiente de concentración, considerando la difusión en el sentido de la profundidad del material x , sin variación de la concentración con respecto al tiempo:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} = J \left(\frac{\text{Atomos}}{m^2 s} \right) = D \left(\frac{m^2}{s} \right) \frac{\partial C}{\partial x} \left(\frac{\text{Atomos}}{m^3} \frac{1}{m} \right) \quad (3.23)$$

Donde:

J: Flujo o corriente neta de átomos

D: Coeficiente de difusión o de difusividad

$\frac{\partial C}{\partial x}$: Gradiente de la concentración

El gradiente negativo se debe a que la difusión ocurre, desde un ambiente de mayor concentración a uno de menor concentración.

3.2.1.4.5.2 Difusión en estado no estacionario. La difusión implica un cambio en la concentración del soluto con respecto al tiempo, lo que hace necesario un modelo que tome en cuenta dicha variación, como es el caso de la segunda ley de Fick:

$$\frac{dC_x}{dt} = \frac{d}{dx} \left(D \frac{dC_x}{dx} \right) \quad (3.24)$$

Para la solución de la segunda ley de Fick se requiere hacer las siguientes suposiciones [53, 95]:

- La presión parcial del carbono, que es la sustancia que difunde, se mantiene constante.
- La concentración de carbono en la superficie del material antes de empezar a difundir es uniforme e igual a (C_0).
- La difusión se considera solo en la dirección x , la cual es cero en la superficie del material y aumenta a medida que el grosor de éste aumenta.
- El instante inmediato antes de empezar la difusión se toma como cero.
- Una vez iniciada la difusión, la concentración en la superficie permanece constante e igual a (C_s).
- La concentración lejos de la superficie no varía, y es igual a la concentración inicial de la aleación (C_0).

Con las condiciones límites anteriores y para:

- $t=0$ $C=C_0$ a $0 \leq x \leq \infty$
- $t>0$ $C=C_s$ (concentración superficial constante) ; $x=0$
- $C=C_0$ a $x \rightarrow \infty$

Asumiendo que el coeficiente de difusión es independiente de la composición. La solución de la segunda ley de Fick es [79]:

$$\text{erfc} \left[\frac{x}{2(D_t)^{1/2}} \right] = \frac{[C_s - C_x]}{[C_s - C_0]} \quad (3.25)$$

Donde:

C_s: Concentración superficial del elemento en el gas que difunde hacia dentro de la superficie.

C₀: Concentración inicial uniforme del elemento en el sólido.

C_x: Concentración del elemento a la distancia x de la superficie en un tiempo t.

x: Distancia desde la superficie

D: Coeficiente de difusión

t: Tiempo

La ecuación 3.26 es la función de error gaussiana:

$$\text{erf} \left[\frac{x}{2(D_t)^{1/2}} \right] \quad (3.26)$$

La transferencia de masa en estado sólido puede darse por varios mecanismos de difusión, dependiendo de la estructura del sólido y la naturaleza del proceso, que se mencionan a continuación [78]:

- La difusión intersticial: los átomos se trasladan a través de los intersticios de la red cristalina sin desplazar de manera permanente a ningún átomo de la matriz cristalina, lo cual requiere que el tamaño de los átomos que difunden sea pequeño comparado con los de la red.
- La difusión por vacantes o sustitucional: los átomos se desplazan a través del sólido mediante las vacancias debido a que han alcanzado la energía de activación suficiente para hacerlo. La energía es proporcionada por la vibración térmica de los átomos, por lo que al haber un aumento en la temperatura, la difusión por este mecanismo se incrementa.
- La difusión en los límites de grano: los límites de grano ofrecen un camino más rápido de difusión, debido a que los átomos que difunden encuentran menos obstáculos, facilitando su movilidad.

En la carburización los mecanismos más importantes son, el de difusión intersticial y difusión a través de los límites de grano [28].

3.2.1.4.5.3 Los factores que afectan la difusión de carbono.

- Estructura cristalina del sólido: el factor de empaquetamiento de la matriz del

sólido en el que se produce la difusión. La estructura cristalina BCC con un factor de empaquetamiento menor a la estructura FCC, facilita la difusión de elementos como el carbono ya que los espacios interatómicos son más anchos.

- Temperatura: un aumento en la temperatura aumenta la energía de los átomos que difunden así como el número de defectos como vacancias, aumentando la difusividad y la velocidad de las reacciones de formación de carburo
- Tamaño de grano: tamaños de grano pequeño afectan la difusividad ya que el átomo que difunde encontrará más obstáculo en su recorrido hacia el interior de la aleación.
- Imperfecciones cristalinas: imperfecciones en exceso como vacancias facilitan la difusión.
- Concentración de elemento que difunde: a altas concentraciones de átomos de soluto el gradiente es más grande, luego la velocidad de difusión será mayor. En condiciones reductoras como las de los hornos de pirólisis dicha concentración está relacionada con el coque de la superficie interna de los tubos, donde puede considerarse $a_c=1$ (tomando el coque como grafito) [25].

La actividad del carbono para la reacción 3.17, de la tabla 3, que es la de mayor relevancia en el ambiente de pirólisis, puede determinarse mediante la siguiente ecuación [86]:

$$a_c = \exp\left(\frac{-\Delta G}{R \cdot T}\right) * \frac{P_{CH_4}}{(P_{H_2})^2} \quad (3.27)$$

Dónde:

ΔG : Energía libre de reacción

R: Constante de los gases ideales

T: Temperatura (K)

P_{CH_4} : Presión parcial del CH_4 (atm)

P_{H_2} : Presión parcial del H_2 (atm)

Tiempo de exposición: La carburización en aleaciones Fe-Cr-Ni sigue una cinética parabólica para altas temperaturas [44, 67, 72], dependiente del tiempo de exposición. La cinética de carburización interna puede explicarse con la teoría de Wagner, que establece la tasa de precipitación de carburos como:

$$x^2 = 2K_p t \quad (3.28)$$

Donde:

x: Profundidad de la capa carburada

D_c : Difusividad del carbón en el material

K_p : Constante característica del proceso

Los materiales carburizados experimentan una ganancia de peso que varía a través del grosor de la tubería, formando una capa carburizada cuya profundidad se puede determinar con la ecuación anterior. La ganancia de peso se ve afectada por la temperatura ya que un incremento en esta variable implica un incremento en la velocidad de difusión y de formación de carburos. La dependencia de K_p con la temperatura es:

$$k_p = \frac{\varepsilon N_C^{(s)} D_c}{v N_M^{(o)}} \quad (3.29)$$

Dónde:

$N_c^{(s)}$: Concentración de carbono en la superficie del material en equilibrio con la atmósfera

D_c : Coeficiente de difusividad del carbono en la aleación

$N_M^{(o)}$: Concentración de cromo original en la aleación

v : Coeficiente estequiométrico para la reacción de formación del carburo predominante, o razón Cr/C en la fase formada por carburización

ϵ : Constante adimensional.

La aleación de acero HP40 original consta de dendritas rodeadas con carburos primarios $M_{23}C_6$, luego de la exposición a ambientes carburizantes experimenta una ganancia de peso debido al carbono que difunde hacia el interior del material, el cual puede permanecer disperso o reacciona con los elementos metálicos de la aleación para formar carburos.



La carburización en ausencia de una capa de óxido protectora, puede retardarse por el azufre adsorbido, el cual bloquea la superficie del metal impidiendo el ingreso del carbono [44]. El azufre puede ser suministrado por adiciones de H_2S o por otras moléculas precursoras de azufre en la atmósfera. Con el decrecimiento de la temperatura es menor la necesidad de H_2S para la saturación y bloqueo de la superficie. El azufre es efectivo cuando la capa de óxido falla localmente debido al “creep”, fatiga o calentamiento cíclico, ruptura o desprendimiento. De esta forma, los defectos de la capa de óxido pueden superarse por el azufre adsorbido hasta que la capa de óxido se forme nuevamente [18, 83].

La experimentación ha demostrado que se produce la falla de la capa de óxido por “creep”, en presencia de mezclas carburantes y oxidantes CO/H₂/H₂O, puede ocurrir carburización a lo largo de la frontera de grano, seguida de una oxidación y la apertura de grietas en la superficie. La carburización se intensifica con el incremento de la velocidad de “creep”. Se forman carburos en la frontera de grano y dentro del grano [16, 98].

Los tipos de carburos formados en sistemas Fe-Cr bajo ambientes reductores con actividad de carbono igual a uno, son M₂₃C₆ y M₇C₃, se pueden observar en la tabla 4.

Tabla 4 Carburos formados por aleaciones Fe-Cr y Ni-Cr a 1000°C en ambientes con $a_c=1$ [32].

Aleación	$N_{Cr}^{(o)}$	Carburos superficiales	Carburos internos
Ni-Cr	0,11	Ninguno	Ninguno
	0,22	Cr ₃ C ₂	Cr ₇ C ₃
	0,33		Cr ₇ C ₃
Fe-Cr	0,05	Fe ₃ C	M ₇ C ₃
	0,08	Fe ₃ C	M ₇ C ₃
	0,11	M ₇ C ₃	M ₇ C ₃
	0,18	M ₇ C ₃	M ₇ C ₃ + M ₂₃ C ₆
	0,26	M ₇ C ₃	M ₇ C ₃ + M ₂₃ C ₆

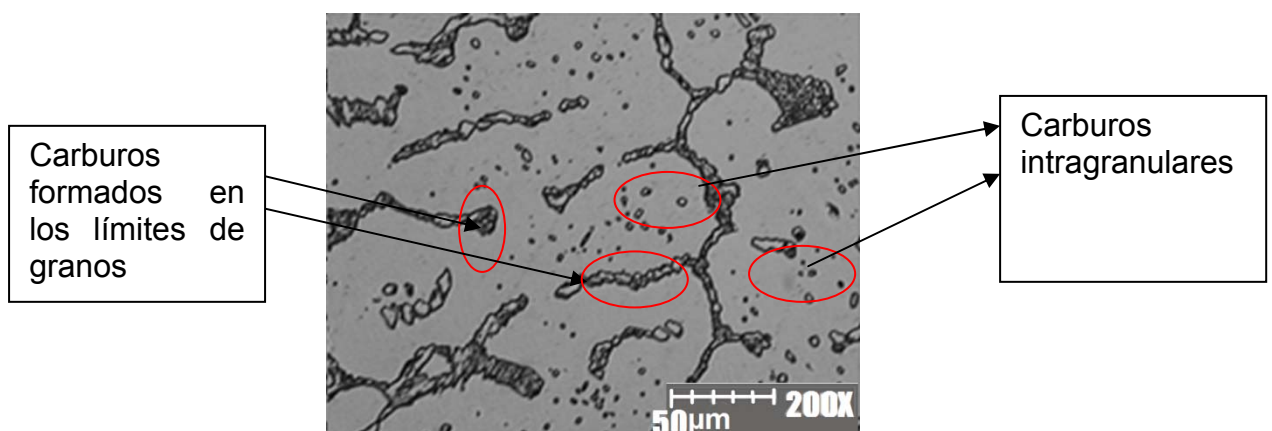
En la zona cercana a la superficie se forman carburos M₇C₃ debido a la abundancia de carbono; en las zonas internas precipitan inicialmente carburos M₂₃C₆, así, a mayor tiempo de exposición, con el incremento en la concentración de carbono y la reducción de cromo debido a la formación de carburos, ocurre la descomposición de los carburos M₂₃C₆ a M₇C₃ [6].

En la matriz se observan precipitaciones de Cr_7C_3 , pero predomina la precipitación de M_{23}C_6 , también se precipita fase sigma Cr-Fe en la matriz la cual está cristalográficamente relacionado con el carburo MC_6 , por lo que la fase sigma puede ser un resultado de la descomposición parcial del carburo M_{23}C_6 durante extensas prolongaciones a elevadas temperaturas.

Las zonas libres de precipitaciones de los lados de los límites de grano son más blandas que la matriz, la cual tiene una alta densidad de carburos duros así como la fase sigma. En condiciones de alta temperatura y bajos esfuerzos en servicio pueden ocurrir deformaciones plásticas altamente localizadas a los lados de los límites de grano, acelerando las fallas intergranulares [49].

Los carburos pueden precipitar en los límites de grano o en los granos de la matriz del material. En la figura 9, se observan carburos que se forman en un material austenítico. Los carburos precipitan entre los granos de la matriz y dentro de la matriz del material.

Figura 9. Carburos formados en un acero HP40.



Precipitación en límites de grano ó intergranular: El carbono difunde principalmente a lo largo de los límites de grano [46], donde precipitan como carburos $M_{23}C_6$ y M_7C_3 . La mayoría de los carburos que aparecen en los límites de grano son del tipo Cr_7C_3 , los cuales se distinguen por una alta densidad de defectos planares [42].

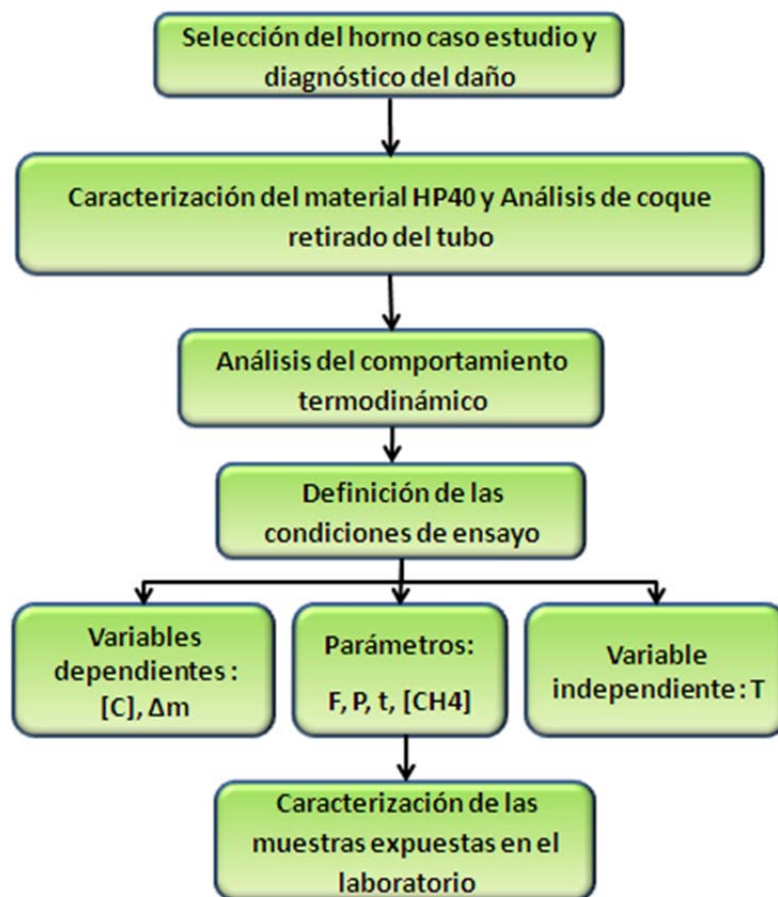
Precipitación intragranular: En los granos de la matriz los carburos $M_{23}C_6$ precipitan principalmente sobre las dislocaciones, formando laminillas delgadas [97]. Los carburos $M_{23}C_6$ luego son transformados en M_7C_3 a medida que difunde más carbono.

Los carburos $M_{23}C_6$ tienen una estructura cúbica centrada en las caras y la orientación en la que precipitan se relaciona con la estructura FCC de la matriz austenítica.

4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En la Figura 10, se observa el diagrama de flujo con las principales etapas utilizadas en la metodología experimental.

Figura 10. Diagrama de flujo de la metodología experimental.



Durante el desarrollo de esta investigación se hizo una revisión de los procesos de Refinación y Petroquímica y sus principales mecanismos de daño, encontrándose

que un problema importante, es el daño por carburización, el cual se presenta significativamente en dos procesos, el proceso de reformado de metano con vapor para producción de hidrógeno y el proceso de pirólisis de hidrocarburos para la producción de etileno, siendo más crítico en el proceso de pirólisis de etano para producción de etileno.

4.1 SELECCIÓN DEL HORNO CASO DE ESTUDIO Y DIAGNÓSTICO DEL DAÑO

Como caso de estudio se seleccionó un horno petroquímico, de pirólisis de etano para producción de etileno, que tiene condiciones más extremas de carburización que el horno del proceso de reformado con metano.

Para el horno de pirólisis, se buscó la documentación sobre las condiciones de operación, los históricos de falla y los mecanismos de daño que presentaba el horno. Se complementó ésta información con las termografías tomadas en campo al horno de pirólisis, con el fin de definir las condiciones reales de operación y de ésta forma, establecer el diagnóstico del daño.

4.2 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL HP40 Y ANÁLISIS DE COQUE RETIRADO DEL TUBO

Para esta investigación se partió de un tubo de acero HP40, retirado de servicio del horno de pirólisis caso de estudio, con 72 000 horas de operación, que estaba obstruido por una gruesa capa de coque. Este coque fue retirado en el laboratorio y se caracterizó junto con el material del tubo mediante ensayos no destructivos y ensayos destructivos.

4.2.1 Ensayos no destructivos

1. Inspección visual: para determinar las zonas del tubo de acero HP40 caso de estudio que pudieran presentar mayor daño, se evaluó la presencia de abombamientos y grietas.
2. Dimensionamiento: se midió el diámetro externo y se comparó con el del tubo original.
3. Prueba cualitativa de magnetismo del material caso de estudio.

4.2.2 Ensayos destructivos

1. Composición química: La composición química del material se determinó mediante la técnica de espectrometría de emisión óptica, con un espectrómetro Baird, según norma ASTM E-415-08.
2. Análisis microestructural: Se realizó mediante la técnica de microscopía óptica, para lo cual las muestras fueron preparadas según la norma ASTM E-3 de 2001 Rv 07, "Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens". Posteriormente, se sometió al ataque electrolítico con ácido oxálico al 10%, a 6V durante 7 segundos y se observó la microestructura del material de acero HP40, que estuvo en servicio, con un microscopio metalográfico de platina invertida marca Reichert-Jung, modelo Mef 39. Al tubo de acero HP40 caso de estudio, también se le realizó análisis microestructural utilizando las técnicas de análisis con microscopía electrónica de barrido con equipo de microanálisis por energía dispersa de rayos X.
3. Dureza Brinell: los ensayos de dureza en escala Brinell – HB, se realizaron bajo condiciones estándar de operación (187,5 Kg / 2,5 mm), con un durómetro Brinell, marca Gnehm Horgen, según norma ASTM E-10-08 "Standard Test

Method for Brinell Hardness of Metallic Materials”.

4. Al coque retirado del tubo se le realizó una inspección visual, dimensionamiento y análisis microestructural utilizando las técnicas de análisis con microscopía electrónica de barrido, con equipo de microanálisis por energía dispersa de rayos X, y difracción de rayos X.

4.3 COMPORTAMIENTO TERMODINÁMICO: SIMULACIÓN TERMODINÁMICA EN EL SOFTWARE COMERCIAL THERMOCALC® Y HSCC®

Con la revisión general del proceso de pirólisis, y de la documentación analizada del horno de pirólisis, se caracterizó la corriente de salida del horno con su composición. Se definieron las condiciones de temperatura, presión, las reacciones del proceso. Posteriormente con estos datos y la caracterización de la aleación, se simuló el comportamiento termodinámico entre el ambiente generado por los gases de pirólisis y el acero HP40 en el software comercial ThermoCalc® y el software comercial HSCC®, como resultado de estas simulaciones se seleccionó el ambiente gaseoso que se utilizó en la experimentación. Estas herramientas computacionales de simulación termodinámica, permiten direccionar la investigación, disminuyendo los tiempos de experimentación y los costos de la misma.

4.4 DEFINICIÓN DE LAS CONDICIONES DE ENSAYO

Las variables consideradas en la termogravimetría continua fueron:

4. 4.1 Variables dependientes.

➤ Concentración de carbono en el acero HP40: la concentración de carbono

original del material es baja pero al ser expuesto a un ambiente carburizante se ve incrementada por la temperatura, tiempo de exposición y características del ambiente, entre otros.

- Masa de la muestra: la variación de la masa de las muestras depende de la cantidad de carbono que ha difundido desde el ambiente al material.

4.4.2 Variables independientes.

- Temperatura: Se establecieron cinco temperaturas de trabajo que cubren el rango de operación del horno.

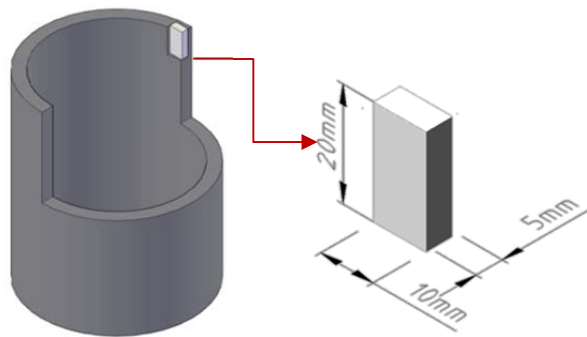
4.4.3 Parámetros

- Velocidad de flujo: con base en pruebas preliminares e información bibliográfica se estableció un flujo de trabajo de 20 ml/min, con el fin de garantizar la interacción entre el gas y la probeta expuesta.
- Presión: se considera que la velocidad de reacción es independiente de la presión y se estableció 1 atmósfera como la presión de trabajo.
- Tiempo: Se revisaron los resultados de pruebas en sistemas similares para definir el tiempo de experimentación que garantizara efectos en el material de estudio.
- Ambiente carburizante: La composición de la mezcla gaseosa, C_0 , a la que se expusieron las probetas, se definió con la ayuda del software termodinámico ThermoCalc® y el software HSCC®.

4.5 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS EXPUESTAS EN EL LABORATORIO

4.5.1 Elaboración de probetas. Una vez retirado el coque del tubo seleccionado, se elaboraron las probetas con una geometría rectangular de dimensiones 20x10x5mm [46]. Las probetas fueron cortadas del tubo de acero HP40 caso base, como se muestra en la figura 11.

Figura 11. Corte y dimensiones de las probetas



4.5.2 Descripción de la balanza termogravimétrica. La balanza termogravimétrica thermax 300, es un equipo de alta precisión preparado para:

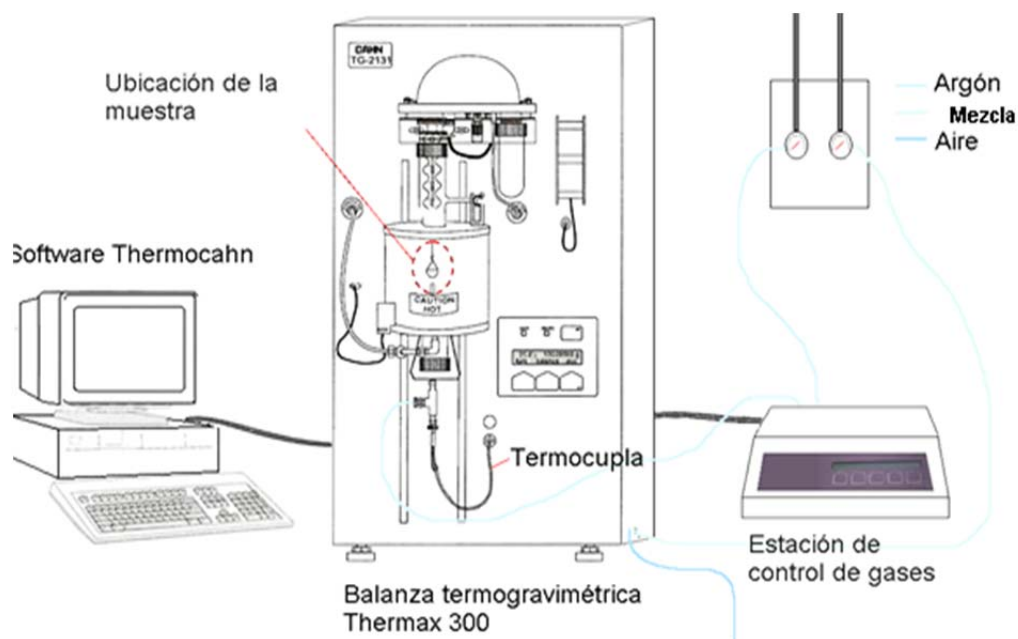
- 1- Calentar la muestra a una velocidad determinada (grados Celsius/minuto).
- 2- Controlar la atmósfera a la que se somete la muestra.
- 3- Medir y guardar simultáneamente el peso de una muestra, la temperatura a la que se somete y el tiempo.

El análisis térmico mide los cambios físicos y químicos que ocurren al material expuesto en el ambiente agresivo simulado en función de la temperatura mientras

que se calienta la muestra. El programa CANH TG permite operar la balanza, programando el “método”, donde se determinan las condiciones de temperatura, flujo de los gases de entrada y tiempo de exposición, que se mantendrán en la experimentación, la estación de gases regula el flujo de los gases que entran al horno de la balanza, y es controlada por el programa CANH TG. El termograma que se obtiene por medio del software del equipo registra la variación de su masa en función del tiempo y la temperatura.

4.5.3 Exposición de las muestras al ambiente carburizante. Las probetas elaboradas a partir del tubo de acero HP40 extraído del horno industrial para pirólisis de etano, fueron expuestas al ambiente carburizante dentro de la balanza termogravimétrica, utilizando el montaje mostrado en la figura 12.

Figura 12. Montaje realizado en la balanza termogravimétrica para simular la atmósfera carburizante.



4.5.4 Ensayos realizados a las probetas expuestas al ambiente carburizante.

Las probetas expuestas al ambiente carburizante en la balanza termogravimétrica, se caracterizaron utilizando las mismas técnicas de análisis y las mismas normas empleadas para caracterizar el material caso de estudio, con el fin de establecer los cambios en el material de acero HP40 caso de estudio.

4.5.4.1 Ensayos no destructivos. Prueba cualitativa de magnetismo del material expuesto a la termogravimetría continua.

4.5.4.2 Ensayos destructivos.

1. Composición química.
2. Análisis microestructural.
3. Dureza Brinell.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Siguiendo la metodología, se analizó la Información obtenida de cada etapa experimental, así como la información obtenida de la simulación, y de la caracterización del coque. Las técnicas de análisis utilizadas fueron complementarias entre sí, y permitieron establecer la relación entre el mecanismo de formación del coque, la difusión en estado sólido y el mecanismo de daño por carburización.

Finalmente se propuso un modelo del mecanismo de daño de carburización para el acero HP40, en un rango de temperaturas entre 850 y 1050°C, a la presión de una atmósfera, en un ambiente reductor de 3% de CH₄.

5.1 SELECCIÓN DEL PROCESO DONDE PUEDE OCURRIR EL MECANISMO DE DAÑO POR CARBURIZACIÓN

La carburización es el mecanismo de daño más importante en el proceso de pirólisis de etano como el más crítico en la industria petroquímica. De acuerdo con la criticidad que se estableció para los mecanismos de carburización, los investigadores Nishiyama y Otsuka, año 2006, consideran el proceso de pirólisis de etano, como el más importante en la industria petroquímica. Ellos afirman que los tubos usados para la pirólisis de etano, sufren corrosiones severas a alta temperatura, debido a que son calentados hasta 1100°C, a su vez están en contacto con mezclas gaseosas de vapor e hidrocarburo. Simultáneamente, el depósito del carbono sobre la superficie del metal, la coquización y la carburización de la aleación de los tubos, pueden deteriorar sus propiedades mecánicas que resultan en fallas de los tubos de los hornos de pirólisis [73].

En la figura 13, Se observa el horno de pirólisis de etano, diseñado para producir 25 000 toneladas métricas/año, de etileno y se obtienen subproductos como el hidrógeno, gas licuado del petróleo y gasolina.

Figura 13. Horno industrial petroquímico de pirólisis de etano para producción de etileno.



Este horno por diseño tiene dos zonas, una de convección y otra de radiación. En la zona de convección se precalienta la alimentación y en la zona radiante ocurren las reacciones de pirólisis térmica. Funciona con 110 quemadores y cuatro serpentines verticales, conformados por 40 tubos.

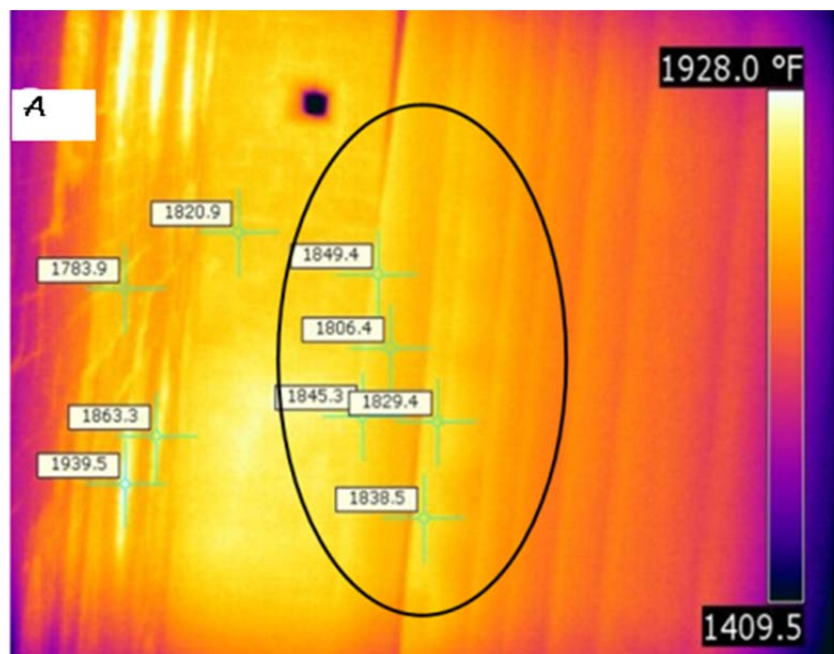
Después de definir el horno petroquímico de pirólisis de etano como caso estudio de la investigación, se recopilaron y analizaron las temperaturas reales de operación obtenidas en campo, por la técnica de termografía.

Las temperaturas de la tubería de acero HP40, no deben superar la temperatura máxima de piel de tubo de 1850°F (1010°C), según norma API 530.

En el caso del horno de estudio, utilizando la técnica de termografía, se comprobaron valores de temperatura cercanos a lo estipulado en la norma API 530. Esto se observa en la figura 14, donde los valores máximos de temperatura de piel de tubo encontrados fueron: 1806,4°F (985,8°C), 1829,4°F (998,6°C) 1838,5°F (1003,6°C), 1845,3°F (1007,4°C), 1849,4°F (1009,7°C).

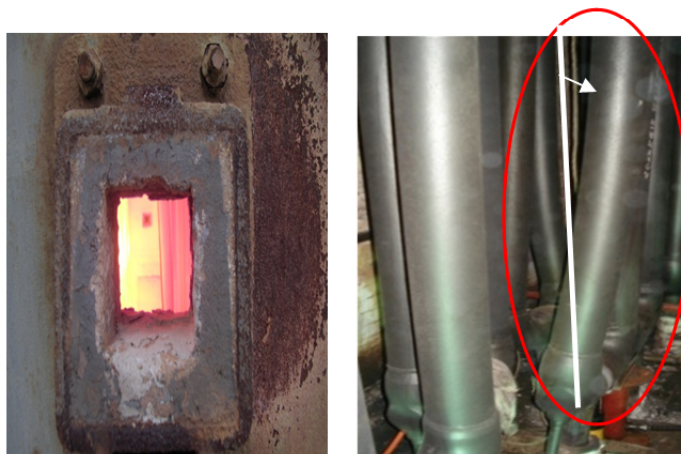
Considerando que el límite superior máximo permisible de temperatura es de 1850°F (1010°C) y para periodos cortos de operación el valor máximo de temperatura es de 1800°F (982°C). La consecuencia de haber operado el equipo por encima de los valores permisibles es la deflectación de los tubos debido a cambios en la microestructura del material y posteriormente la falla de los mismos en operación. Estas altas temperaturas que ha presentado el equipo afectan la vida útil del material HP40 usado en el horno de pirólisis.

Figura 14. Termografía realizada al horno de estudio



En la inspección técnica visual, efectuada al horno internamente, se observó irregularidad en los tubos en la zona de radiación, ocasionados por sobrecalentamiento, incluso en algunos casos es tan severo el sobrecalentamiento que hay abombamiento en algunos tubos, ver figura 15. Este abombamiento y pandeo es originado por la mayor resistencia a la disipación del calor debido a la formación de coque dentro de los tubos, que actúa como un aislante térmico. Esto ocasiona el incremento de la temperatura de la pared de los tubos y se incrementa el consumo de combustible para mantener la temperatura de proceso en el gas de pirólisis. Dependiendo del nivel de calentamiento al que es sometido el tubo, se presenta el fenómeno de termofluencia, y también trae como consecuencia una operación deficiente, en la cual se combina la sobrecarga térmica de los quemadores y un aumento acelerado del espesor del coque y, por ende, una disminución de la vida en útil en servicio de los mismos. El estudio estadístico de las fallas y los perfiles de temperaturas demuestran, exactamente, qué sitios específicos de la zona de radiación alcanzan los máximos valores de temperatura. Debido precisamente a que la distribución de quemadores no es equitativa, ciertas áreas de los tubos en los serpentines son más radiadas que otras.

Figura 15. Inspección visual realizada al horno caso de estudio.

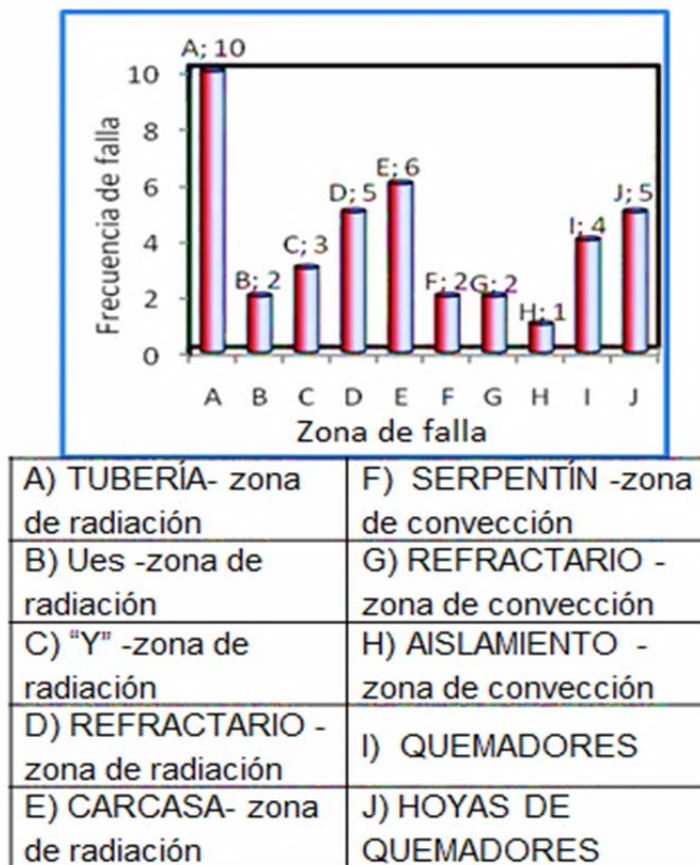


Complementando la información obtenida por la técnica no intrusiva de termografía, se investigaron los históricos de falla, encontrándose daños en la zona de radiación del horno, principalmente en la tubería, también, en la Úes, y “Y” de la zona de radiación, en el refractario y en la carcasa del horno. En la zona de convección del horno se encontró daño en el serpentín, en el refractario y en el aislamiento. También se encontraron fallas repetitivas en los quemadores y en las hoyas de los quemadores. Los tubos presentaron una acción combinada de varios mecanismos de daño, tales como: termo-fluencia, oxidación, fase sigma y carburación en la superficie interna y presentaron magnetismo, que es indicación de daño en la estructura del material.

En el histograma de falla, ver figura 16, se representa la falla y la frecuencia en un período de tiempo de ocho años.

En el caso específico de estudio, la información de las temperaturas reales de operación obtenidas en el horno industrial, mediante la técnica de termografía, y la información real de las fallas ocurridas en el horno, permitieron obtener un diagnóstico real y definir que el principal mecanismo de daño en el horno de pirólisis en la planta industrial es el mecanismo de daño por carburización en los tubos de aleación HP40, ubicados en la zona de radiación, que es la zona expuesta a más altas temperaturas dentro del horno de pirólisis. Estos mecanismos de daño comprometen la integridad del equipo.

Figura 16. Histograma de falla del horno de pirólisis



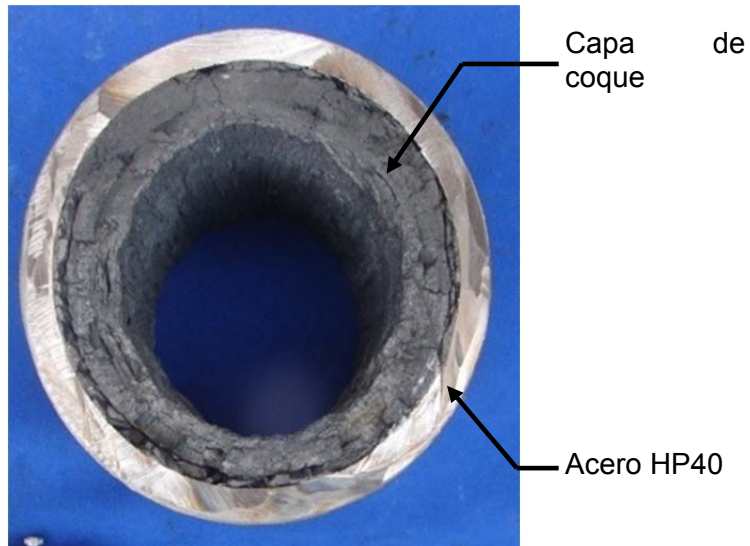
Debido a las altas temperaturas en la zona de radiación, la tubería se fabrica en materiales de gran resistencia a la corrosión como el acero HP40 [90].

5.2 CARACTERIZACIÓN DEL ACERO HP40 RETIRADO DEL HORNO DE PIRÓLISIS DE ETANO TOMADO COMO CASO DE ESTUDIO

Se caracterizó el tubo de acero HP40 retirado de servicio y el coque obtenido del tubo mediante ensayos no destructivos y ensayos destructivos, ver figura 17. La aleación HP40, retirada de servicio y que fue tomada como caso base tenía 72 000 horas de operación y por diseño, su tiempo de operación es de

aproximadamente 11,4 años (100 000 horas), a una temperatura de servicio de 1173K (900°C) Guan et al [60].

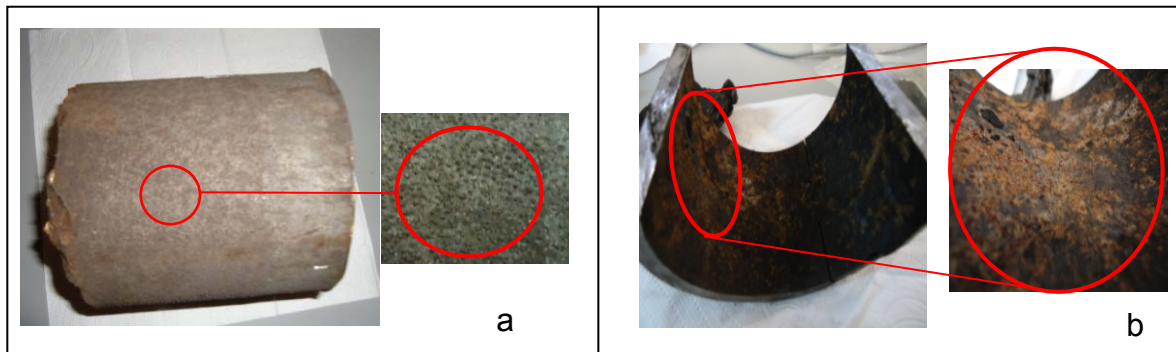
Figura 17. Tubo de acero HP40 con capa de coque que fue retirado del horno caso de estudio. Material de estudio tomado de la planta petroquímica.



5.2.1 ENSAYOS NO DESTRUCTIVOS. Los ensayos no destructivos realizados fueron:

- 1) Inspección visual: El tubo de HP40 analizado presentó oxidación leve en la superficie exterior (figura 18a), no presentó abombamientos, grietas o variación diametral. En el interior del tubo, después de retirar el coque, se observó una superficie no uniforme con desprendimiento de láminas delgadas de orientación heterogénea, figura 18b. La oxidación de la superficie externa del tubo se debe a la exposición del material a la atmósfera generada por los quemadores de la zona de radiación del horno [39].

Figura 18. a) Oxidación de la superficie externa del tubo retirado de servicio, b) Superficie interna del tubo en contacto con el coque.



2) Dimensionamiento: En la tabla 5 se presenta el resultado de las medidas realizadas al tubo base de acero HP40 y al coque que se encontraba dentro del tubo.

Tabla 5. Diámetros y espesores del tubo base y del coque

Diámetro externo (cm)	Espesor del tubo (cm)	Espesor capa de coque (cm)	Diámetro de sección libre (cm)
12,5±0,0001	0,9±0,001	1,8±0,0001	7,1±0,001

3) Magnetización: El material evaluado mostró una respuesta magnética leve que fue mayor en la superficie interna que en la externa, indicando un cambio en la microestructura, ya que la aleación tiene originalmente un comportamiento paramagnético [11]. Dicho cambio se debe a la formación de carburos de cromo con el carbono que ha ingresado desde el ambiente del proceso hacia el interior del material, variando la distribución de cromo en la matriz de la aleación [87].

5.2.2 Ensayos destructivos

- 1) Análisis químico: Con los resultados del análisis químico, ver tabla 6, se verificó que el material de estudio corresponde a un acero HP40, según la norma ASTM A 297 [10, 87] y se evaluó la relación cromo/carbono promedio del material, la cual es más baja en el acero HP40 retirado de servicio que en el acero HP40 nuevo, debido al carbono que ha difundido hacia el interior del material, ver tabla 6.

Tabla 6. Composición del acero HP40 de estudio y según norma ASTM A 297

Elemento %	C	Mn	S	Si	Ni	Cr	Fe
HP40 utilizado en la evaluación	0,541	0,883	0,001	1,050	34,27	24,28	Balance
ASTM A 297 Grado HP40	0,35- 0,75	2,00 Max.	0,04 Max.	2,50 Max.	33,0 – 37,0	24,0 – 28,0	Balance

En la tabla 7 se presenta la comparación de la relación Cr/C entre el material HP40 retirado de servicio y el acero HP40 nuevo.

Tabla 7. Comparación de la relación Cr/C entre el tubo de material HP40 retirado de servicio y el acero HP40 nuevo.

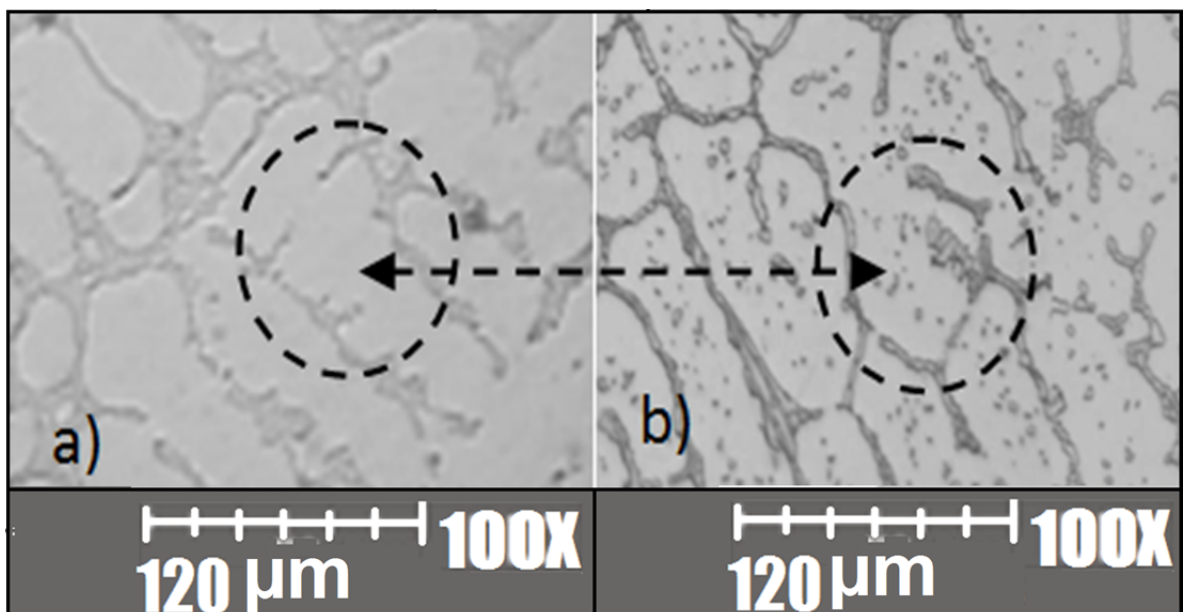
Material	Relación Cr/C
Acero HP40 retirado del horno	44,88
HP40 nuevo	62,5

2) Análisis microestructural: Los resultados obtenidos mediante el microscópio óptico se observan en las figuras 19 y 20.

En las figuras 19a y 19b se muestran las microestructuras de un material HP40 nuevo [64] y la del material retirado de servicio, respectivamente.

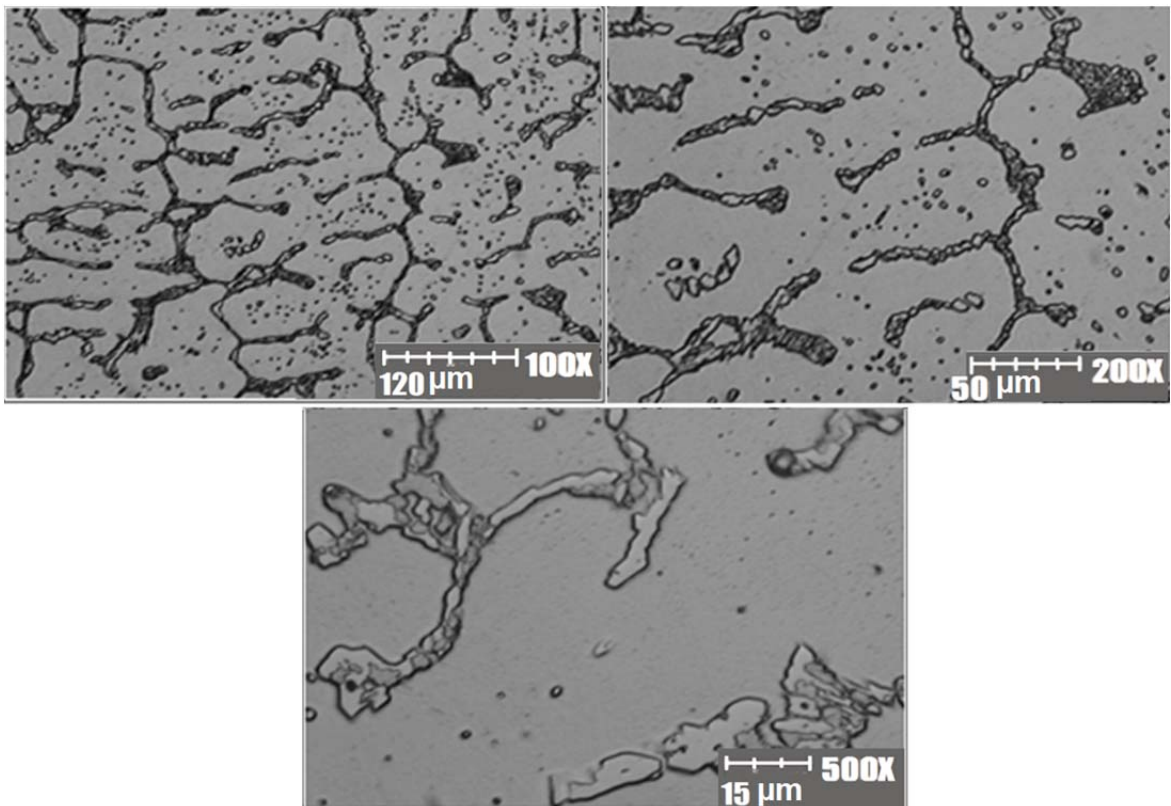
La aleación HP40 retirada de servicio tiene una microestructura formada por una matriz austenítica, hay carburos precipitados que se observan al interior de los granos y que no son propios de la aleación HP40 nueva, como se aprecia en la figura 19a, esto se debe al carbono que ha difundido durante el tiempo de exposición del tubo al ambiente agresivo que se produce dentro del proceso de pirólisis. El carbono depositado sobre la superficie ingresa hacia el interior de la matriz del material por el fenómeno de difusión en estado sólido al alcanzar la energía de activación necesaria para el transporte de átomos. [91].

Figura 19 a) Microestructura de un acero HP40 nuevo, b) Microestructura del acero HP40 retirado de servicio a 100X.



En la figura 20 se observa la microestructura de una sección longitudinal de la zona interna del tubo de acero HP40 retirado de servicio a diferentes aumentos, 100X, 200X y 500X. Se aprecia una microestructura compuesta de una matriz austenítica y partículas de carburos.

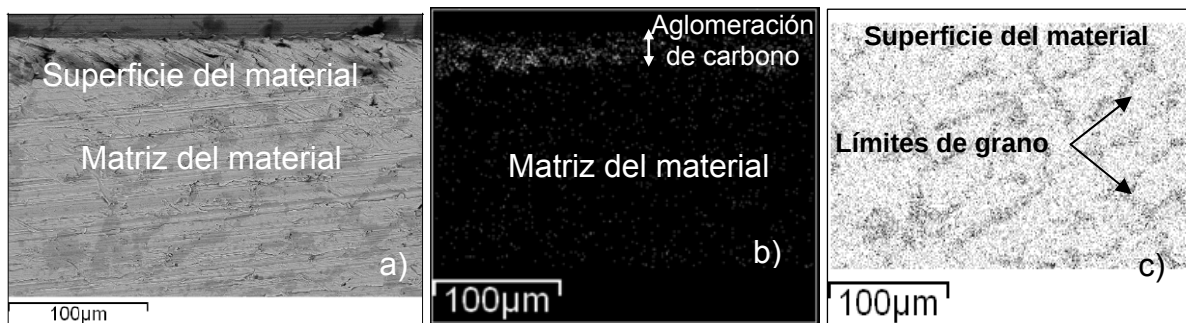
Figura 20. Microestructura del acero HP40 retirado de servicio a diferentes aumentos, 100X, 200X, 500X.



La figura 21 muestra las imágenes obtenidas mediante SEM de una sección transversal del tubo de acero HP40 de estudio. En la figura 21a se muestra una micrografía general del área analizada. En la figura 21b presenta la distribución atómica de carbono, en la que se observa una zona de mayor aglomeración de carbono cerca a la superficie interna del tubo (aglomeración de puntos blancos), debido al carbono que se ha difundido desde el ambiente del proceso hacia el

interior del material. En la figura 21c, en los lugares donde hay mayor concentración de cromo (aglomeración puntos oscuros), hay carburos de este elemento ya que difunde hacia los límites de grano y hacia la superficie externa del material para formar carburos $M_{23}C_6$ y M_7C_3 [55].

Figura 21. Análisis de SEM a) Mapping a 400X, b) Distribución elemental de carbono (puntos blancos), c) Distribución elemental de cromo (puntos oscuros).



3) Análisis de dureza: Cuando el material ha sufrido cambios microestructurales varía su dureza durante el tiempo de servicio [34]. En la tabla 8 se resumen los datos de dureza obtenidos del tubo de acero HP40 retirado de servicio. La dureza promedio para el acero fue de 188 HB, la cual está por encima del valor de la aleación nueva (170 HB) [34], indicando que el material sufrió cambios microestructurales, durante el tiempo que estuvo en servicio, tales como la coalescencia de carburos en los límites de grano que disminuyen la ductilidad del material.

Tabla 8. Dureza superficial del material HP40 de estudio y nuevo.

Muestra	Dureza Brinell (HB)			Promedio
HP40 nuevo [64]	170 en promedio			
HP40 estudio	188	188	189	188

Los análisis realizados determinaron que el tubo se encuentra de manera general en buen estado, al no presentar grietas, abombamientos o deformación diametral. Sin embargo, el material mostró cambios en propiedades físicas como magnetismo y dureza. Estos cambios se deben al carbono que ha difundido desde el ambiente carburizante del proceso hacia el interior del material, donde se precipita en los granos y principalmente en límites de grano, formando carburos de cromo, hierro y níquel. Este proceso genera zonas pobres en elementos como cromo y níquel, los cuales han difundido hasta los lugares en que hay precipitación de carburos. La coalescencia de carburos en los límites de grano y el empobrecimiento de las zonas adyacentes inducen esfuerzos de tensión. De continuar la exposición del material a un ambiente carburizante, los esfuerzos generados por los carburos contribuirán a la formación de microgrietas, y la consecuente disminución en el porcentaje de vida residual del acero [60].

5.3 SIMULACIÓN TERMODINÁMICA EN EL SOFTWARE COMERCIAL HSCC® Y THERMOCALC®

Para definir los valores de las variables requeridas para la simulación termodinámica, fue necesario realizar la revisión del proceso de pirólisis de etano, siguiendo en planta el diagrama del proceso, identificando las corrientes de entrada y salida, caracterizando las corrientes con las condiciones de temperatura, presión, tomando muestras representativas del gas de pirólisis, que fueron

posteriormente analizadas en el laboratorio. El resultado de los análisis cromatográficos se resume en la tabla 9.

Tabla 9. Composiciones típicas, resultado de los análisis realizados a la corriente de salida del horno de pirólisis de etano para producción de etileno

Componente	Composición 1	Composición 2	Composición 3	Composición 4
Hidrógeno (% volumen)	25	30	25	26
Metano (%volumen)	0	3,6	3,5	3,0
Etileno (%volumen)	39,5	32	37,6	38
Etano (%volumen)	34	32,5	32	31
Propano (%volumen)	0,06	0,05	0,05	0,05
Propileno (%volumen)	0,5	0,5	0,5	0,5
Iso-Propano (%volumen)	0,94	1,35	1,35	1,45

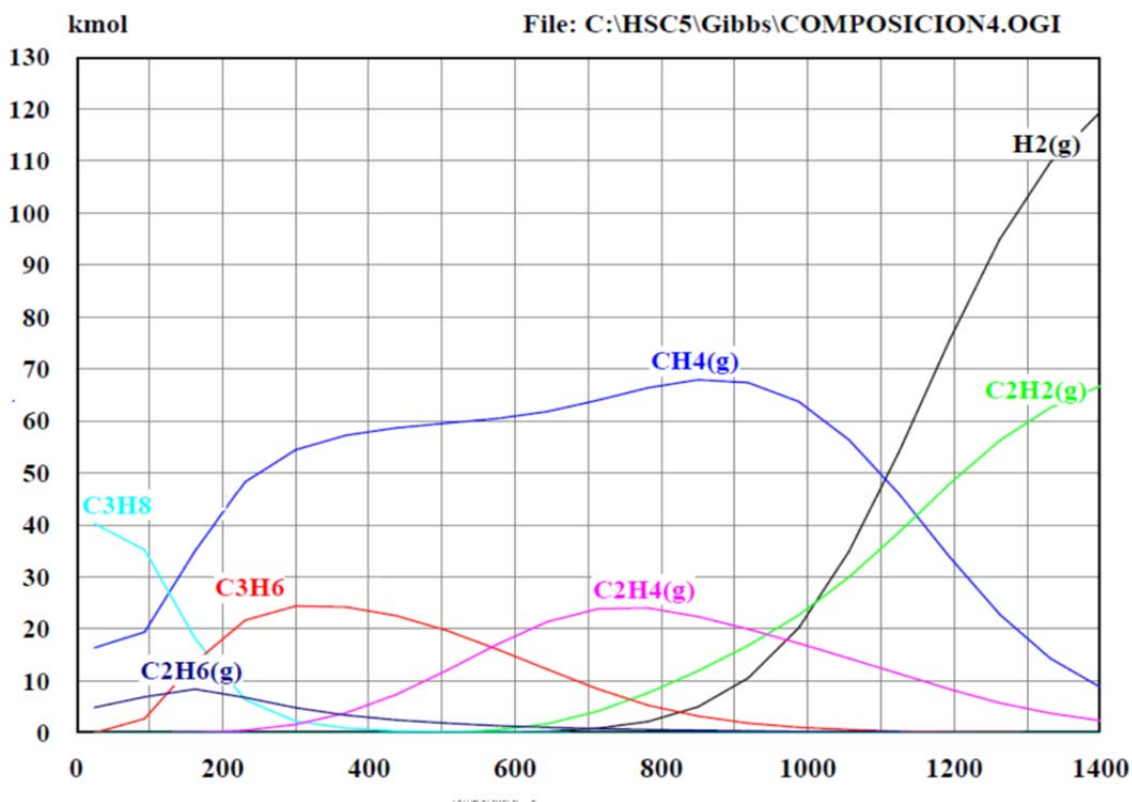
Las cuatro composiciones que se obtuvieron para el gas de pirólisis, son típicas de la corriente de salida del horno de pirólisis a diferentes grados de conversión del etano cuando se pirolisa a etileno. Estas composiciones junto con las condiciones del sistema, presión y temperatura del horno caso de estudio, son las entradas requeridas para simular el comportamiento termodinámico del material HP40 expuesto al ambiente del gas de pirólisis.

Durante esta etapa se realizó la simulación del comportamiento termodinámico de la aleación HP40 en el ambiente de corrosión, utilizando el software HSCC® y el software ThermoCalc®. Del resultado de esta simulación se seleccionó el ambiente

gaseoso carburizante a utilizar en la experimentación en la balanza termogravimétrica.

La figura 22 corresponde a la simulación en el software HSCC® del comportamiento del gas de pirólisis en el rango de temperatura de 0 a 1400°C, donde se calculan las composiciones en el equilibrio de la fase gaseosa.

Figura 22. Simulación que calcula las composiciones en el equilibrio cuando no se incluye al carbono amorfo como un posible producto (fase gaseosa).



Se observa que cerca a los 900°C los únicos hidrocarburos que aumentan su concentración con el incremento de la temperatura son el metano y el acetileno. A

partir de los 900°C la concentración de metano disminuye con el incremento de la temperatura, indicando que por encima de los 900°C la principal reacción es la de descomposición de hidrocarburos. Esto hace posible, que se genere coque por descomposición de los componentes de la carga si no existe un inhibidor que disminuya la formación de coque. La figura 23 muestra la composición en equilibrio de las fases gaseosa y sólida para la reacción de descomposición del metano, verificando que a mayor temperatura, mayor es la tendencia a la formación de carbono en fase sólida, la cual se incrementa más rápidamente por encima de los 700°C. Sin embargo, dentro del listado de hidrocarburos tenidos en cuenta para las simulaciones no se incluyeron algunos aromáticos debido a que tienen una baja presencia en la carga y que estos no intervienen en las reacciones de generación de etileno, solamente, de acuerdo con la bibliografía, pueden ser precursores de coque al generar breas que se depositan sobre las superficie de los tubos del horno.

En la figura 24, se observa la simulación del comportamiento de las fases presentes en la aleación de HP40, en el rango de temperatura de 300 a 1300°C. En el rango de temperaturas de 600°C a 1300°C hay tendencia a la formación del carburo Cr_7C_3 , debido a que las actividades del carbono y el cromo en el material se incrementan con la temperatura. La actividad del carburo Cr_{23}C_6 disminuye, y tiende a transformarse en carburo Cr_7C_3 debido a la abundancia del carbono difundido [23].

Figura 23. Simulación que calcula las composiciones en el equilibrio cuando se incluye al carbono amorfo como un posible producto para la descomposición de los hidrocarburos- Resultado software HSCC ®

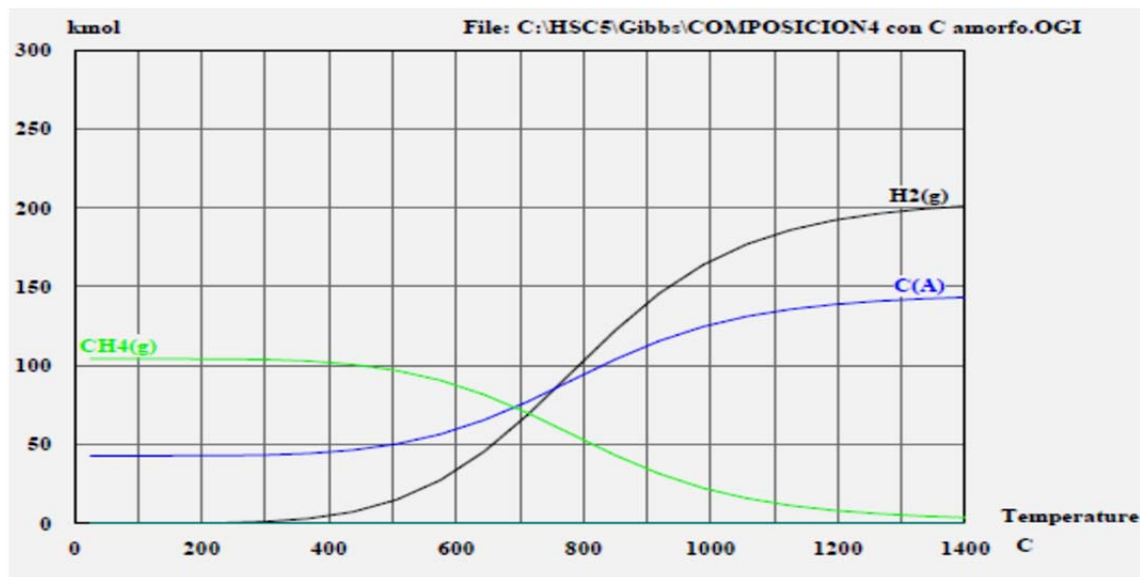
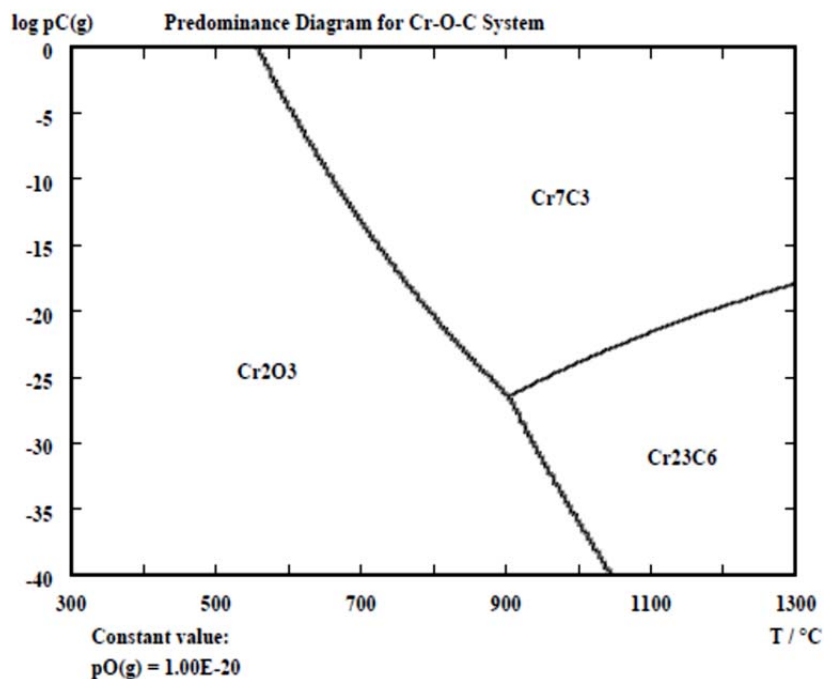


Figura 24. Diagrama de estabilidad de fases Cr-O-C en el rango de temperatura De 300°C a 1300°C, para la aleación HP40. Resultados Software HSCC®



Se simuló el comportamiento de las fases presentes en la aleación en el mismo rango de temperatura considerado para la simulación de las especies gaseosas obteniendo como resultado el diagrama de estabilidad de fases.

En este diagrama se empleó una presión de parcial de oxígeno muy baja y una presión parcial de carbono que variaba desde valores muy bajos hasta la unidad. Valor que se alcanza, una vez se tiene depósito de carbono sobre la superficie del metal. Se consideró que la superficie del metal estaría principalmente constituida por Cr_2O_3 debido a que este compuesto es considerado como el que opone mayor resistencia a la oxidación y carburización en las aleaciones con alto contenido de Cromo como el HP40 [87].

En razón al resultado de la simulación del diagrama de estabilidad de fases y al comportamiento del gas de pirólisis, se determinó que para realizar los experimentos en atmósfera simulada se debía emplear metano ya que su descomposición es función de la temperatura del proceso y que una vez sometido el material a una atmósfera con baja presión parcial de oxígeno y una alta actividad de carbono, los óxidos superficiales de la aleación debían hacerse menos estables haciendo posible el debilitamiento de la red superficial que protegía al material de la entrada de átomos de carbono por el fenómeno de difusión, impulsados por el gradiente de concentración existente entre la atmósfera y la matriz de la aleación.

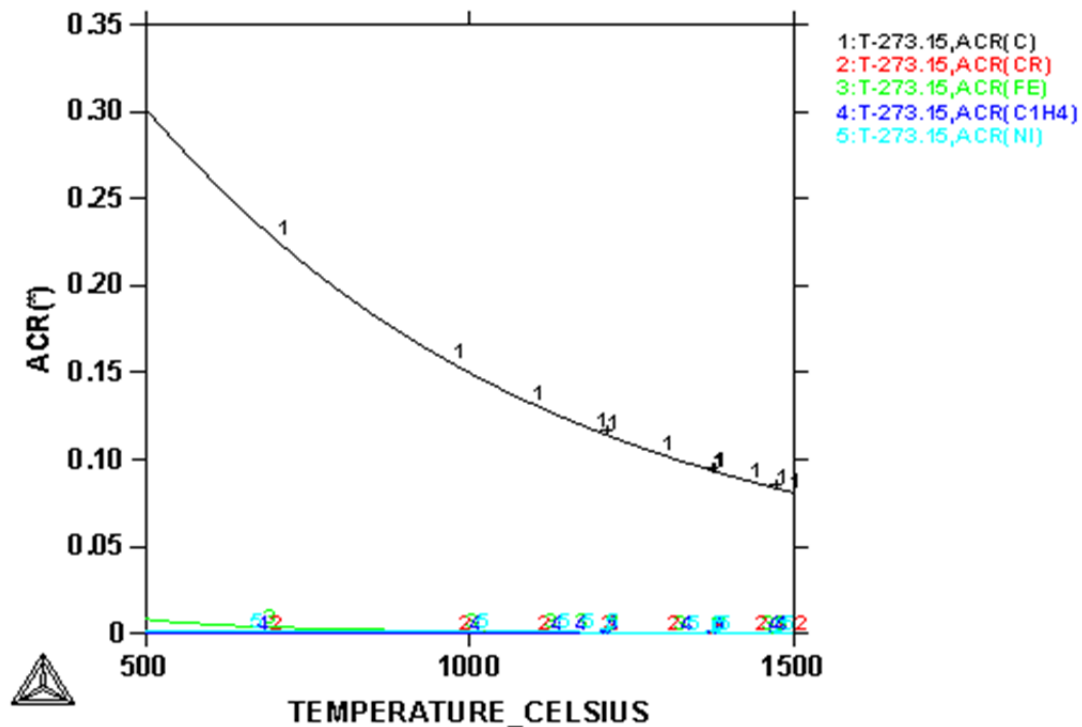
En la tabla A1 del anexo A, se observan los resultados de la actividad de los componentes del acero HP40 en el ambiente de metano variando en el rango de temperatura de 500 a 1500°C. Resultados software Thermocalc, que se grafican en la figura 25.

La figura 25, muestra la variación de la actividad de los componentes del material con la temperatura lo que permite observar que el carbono en solución en la matriz

del material alcanza valores por encima de los valores de actividad que presentan los otros componentes de la aleación.

Figura 25. Diagrama de la actividad de los componentes del acero HP40 en el ambiente de metano variando en el rango de temperatura de 500 a 1500°C.

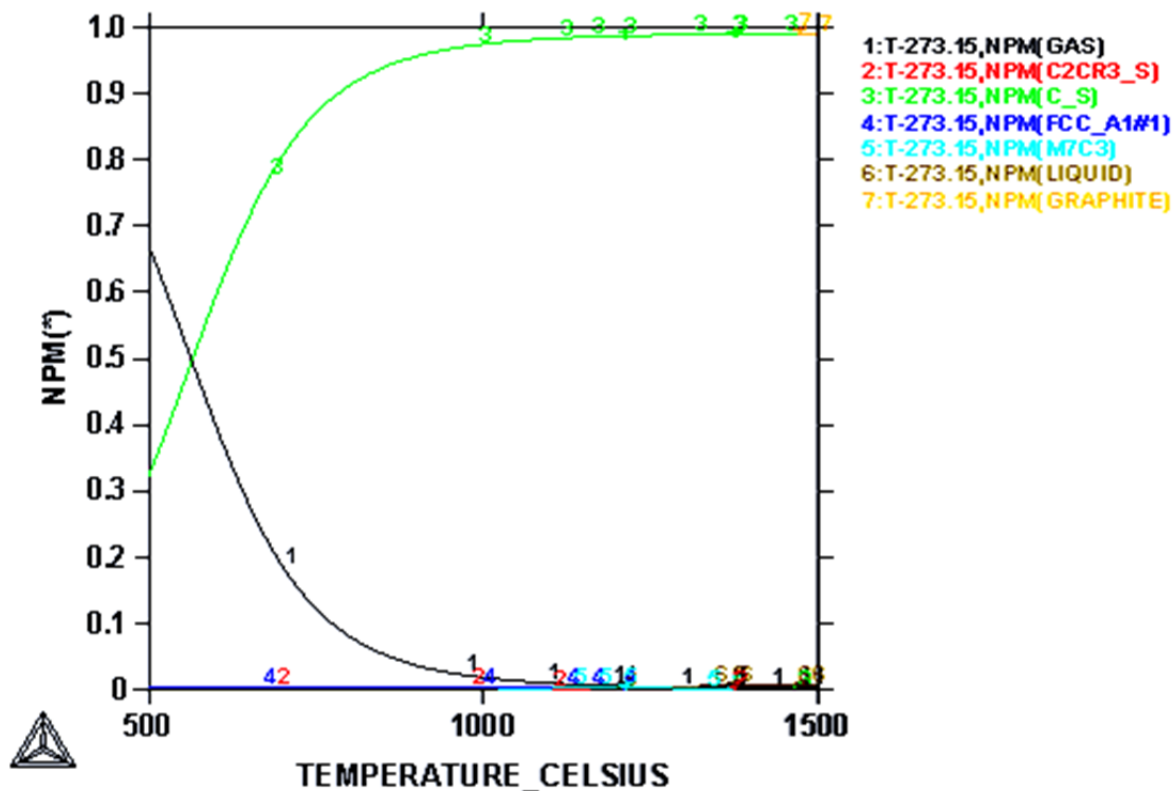
Resultados software Thermocalc®



En la tabla A2 del anexo A, se muestran los resultados de los número de moles para los componentes del material HP40 en el ambiente de metano variando en el rango de temperatura de 500 a 1500°C, que se grafican en la figura 26.

En la figura 26, se observa que el carbono producto de la descomposición de metano se aproxima a su equilibrio con grafito con el incremento de la temperatura.

Figura 26. Diagrama del número de moles para los componentes del material HP40 en el ambiente de metano variando en el rango de temperatura de 500 a 1500°C.

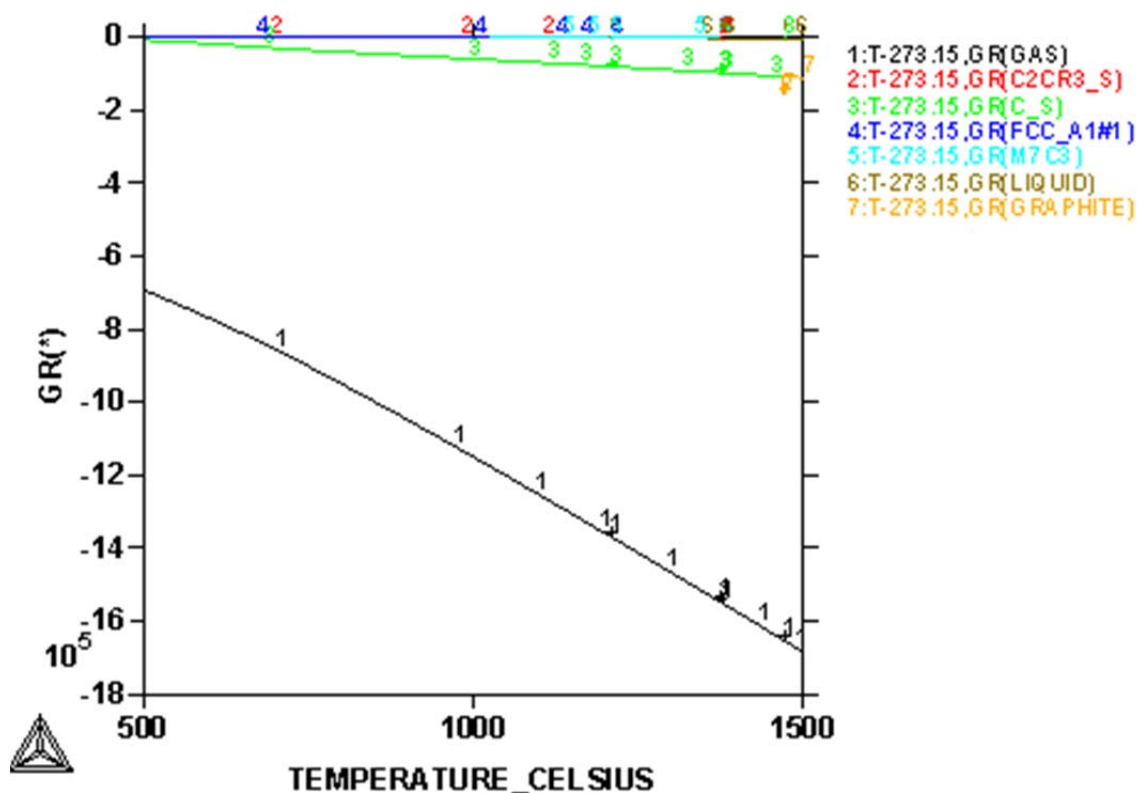


En la tabla A3 del anexo A, se muestran los resultados de la energía libre de Gibbs del sistema conformado por el acero HP40 en el ambiente de metano variando en el rango de temperatura de 500 a 1500°C, que se grafican en la figura 27.

La figura 27, representa las reacciones de generación de carbono en fase gaseosa tienen una energía libre de Gibbs menor que la energía libre del carbón en fase sólida por lo que son más espontáneas en comparación a las reacciones de los otros ambientes, indicando que dicha composición favorece la difusión de carbono

en la aleación HP40 bajo las condiciones de operación. Como se puede observar en la simulación del comportamiento de la aleación HP40 en presencia de una atmósfera de CH₄,

Figura 27. Diagrama de la energía libre de Gibbs del sistema conformado por el acero HP40 en el ambiente de metano variando en el rango de temperatura de 500 a 1500°C.



El análisis de los diferentes diagramas obtenidos en la simulación termodinámica, permiten establecer las especies presentes bajo las condiciones de temperatura, presión y composición del sistema. Los resultados obtenidos direccionan la experimentación y se escoge el gas metano como la atmósfera carburizante a utilizar en la balanza termogravimétrica, con lo que se corroborará que la reacción

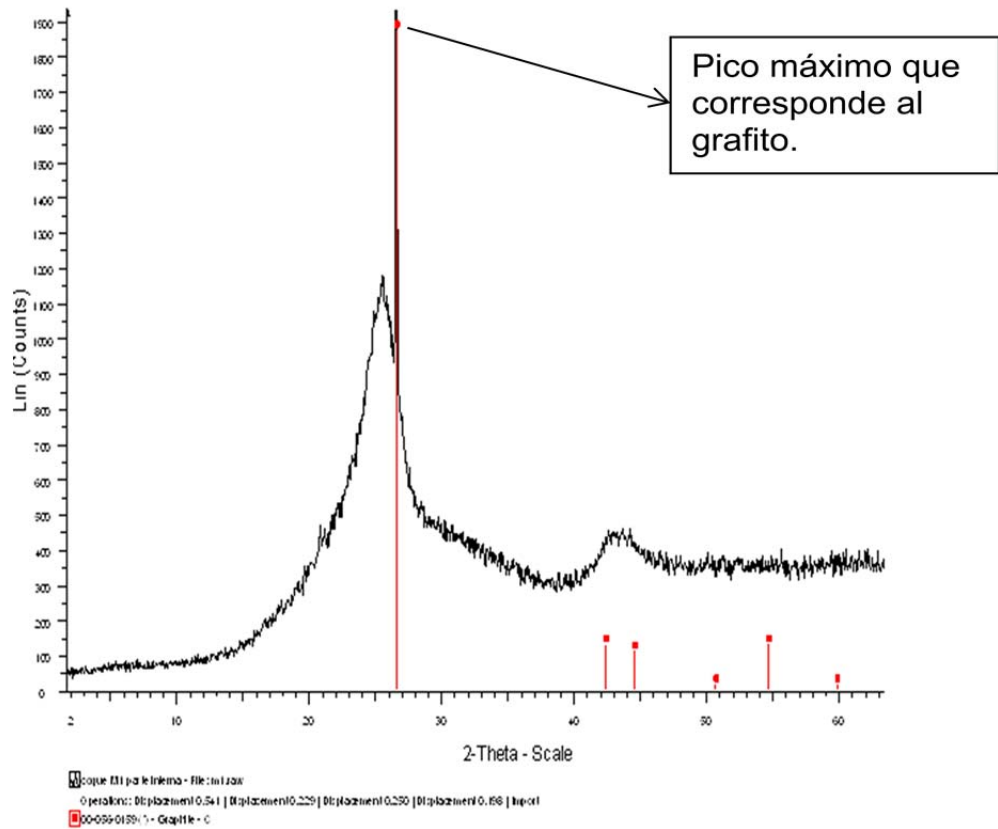
predominante en el mecanismo de daño por carburización es la descomposición del metano y a su vez, que el grado de carburización es función de la temperatura.

5.4. DIFUSIÓN

Se simuló en la balanza termogravimétrica el ambiente gaseoso de un horno de pirólisis de etano para producir etileno, utilizando como corriente de entrada una mezcla denominada C_0 con una composición de 3% de Metano y 97% de Argón, esta mezcla fue obtenida de la simulación termodinámica, y se trabajó con una velocidad de flujo de 20ml/min controlada por una estación de análisis de gases, a cinco diferentes niveles de temperatura: 850, 900, 950, 1000 y 1050°C. El tiempo de exposición en el ambiente carburizante en la balanza termogravimétrica fue de 292 horas y como material de las probetas se utilizó un tubo de acero HP40, que fue retirado de servicio de la zona radiante del horno caso de estudio.

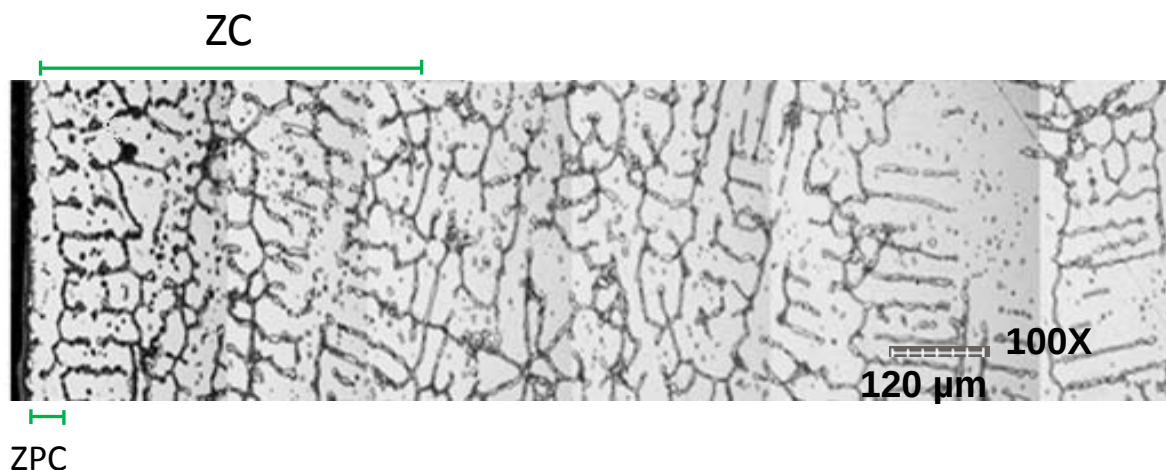
En la figura 28, se muestra el difractograma del coque, el cual presenta grafito que quedó adherido a las muestras de acero HP40 expuestas al ambiente simulado de carburización en la balanza termogravimetría a temperaturas por encima de 900°C. La presencia de grafito garantiza que la actividad del carbono (a_c) sea igual a uno. Lo que garantiza el inicio de las etapas de carburización. [87, 91].

Figura 28. Difractograma del coque que se produce durante la exposición del acero HP40 a ambientes carburizantes a temperaturas por encima de 900°C.



En el ambiente carburizante simulado en la balanza termogravimétrica, a medida que se incrementa la temperatura de exposición, se incrementa la difusión de carbono hacia el interior de la aleación de acero HP40 expuesta, se acelera el deterioro de la capa protectora de óxidos, mostrando una zona carburizada más definida en los análisis metalográficos, ver figura 29.

Figura 29. Metalografía obtenida por microscopía óptica de la aleación HP40 expuesta al ambiente carburizante para la temperatura de 1050°C



Se representa por la sigla ZC la zona carburada y ZPC es la zona pobre en cromo cerca a la superficie carburada.

En la tabla 14 se muestra la relación cromo/carbono, que se determinó mediante análisis químico a la muestra expuesta a un ambiente carburizante gaseoso a la temperatura de 1050°C en la balanza termogravimétrica. Para las temperaturas inferiores no se encontraron variaciones significativas en la relación Cr/C, con respecto a la posición desde la superficie expuesta al ambiente carburizante, hacia el interior de las muestras.

Tabla 10. Relación cromo/carbono

Distancia desde la superficie (mm)	Relación Cr/C Material base de HP40 tomado como base para las pruebas	Relación Cr/C Material de HP40 expuesto al ambiente carburizante
0	44,88	31,44
0,3	44,88	33,44
0,6	44,88	34,63

La zona pobre en cromo formada cerca a la superficie del acero HP40, se debe a que este elemento difunde hacia la superficie externa para formar óxidos y carburos, y hacia los límites de grano para formar carburos. Los óxidos de la zona externa no constituyen una capa uniforme que represente una barrera efectiva, esto facilita la difusión de carbono y el mecanismo de carburización en el material de acero HP40. La difusión de carbono en el material HP40 en un ambiente carburizante, se ve favorecida por las altas temperaturas, y esto también afecta las propiedades mecánicas como la dureza, la cual varía junto con la relación Cr/C, desde la zona de mayor concentración de carbono difundido hasta alcanzar la propiedades del material base.

La relación Cr/C en la zona carburizada (ZC) en el acero HP40 se incrementa a través de la profundidad de la muestra, ya que depende del perfil de concentración de carbono, el cual disminuye hacia el interior del material, siendo menor en la superficie (31,44), que en el material base (44,88) debido a la cantidad de carbono difundido.

De acuerdo con la teoría de Wagner, el crecimiento de la capa carburizada se lleva a cabo mediante una cinética de segundo orden y el transporte de materia a través de la capa está controlado por la difusión de carbono hacia el interior del material, una mayor cantidad de carbono puede ingresar en la aleación sin que el cromo disponible en ella pueda difundir hacia el exterior para generar una capa protectora. Sumado a la baja presión parcial de oxígeno, la capa protectora de óxidos se hace inestable, y en esta condición, la oxidación y recuperación de la capa protectora no es posible.

La simulación de la estabilidad de fases realizada en el software HSCC®, muestra la formación principalmente de carburos de tipo Cr_7C_3 , lo cual se corrobora en las zonas de mayor concentración de carbono difundido, mediante los análisis de microscopía electrónica de barrido-SEM.

En la tabla 11, se presentan los datos de dureza para las muestras expuestas al ambiente carburizante, comparando con los valores de dureza de un HP40 nuevo y el HP40 que se utilizó como base para la experimentación.

Tabla 11. Datos de dureza del acero HP40 nuevo, del HP40 caso de estudio sin haber sido expuesto al ambiente carburizante y el material de acero HP40 después de haber sido expuesto en la balanza termogravimétrica a tiempos de 292 horas y diferentes temperaturas.

<i>Muestra</i>	<i>Dureza Brinell (HB)</i>			<i>Promedio</i>
<i>HP40 nuevo</i>	<i>170</i>			
<i>HP40 base para la experimentación</i>	<i>188</i>	<i>188</i>	<i>189</i>	<i>188</i>
<i>TG 900°C</i>	<i>178</i>	<i>176</i>	<i>176</i>	<i>177</i>
<i>TG 950°C</i>	<i>187</i>	<i>182</i>	<i>191</i>	<i>187</i>
<i>TG 1000°C</i>	<i>180</i>	<i>183</i>	<i>184</i>	<i>182</i>
<i>TG 1050°C</i>	<i>192</i>	<i>194</i>	<i>200</i>	<i>195</i>

La dureza se incrementa en las zonas de mayor abundancia de carbono y va disminuyendo hacia el interior del material expuesto donde hay una menor concentración de carbono difundido. Así mismo, con el incremento de la temperatura, los valores de dureza superficial del material aumentan, debido a que la temperatura favorece la difusión de carbono y la formación de carburos en la matriz de la aleación [88].

5.5 ANÁLISIS DE LOS DATOS TERMOGRAVIMÉTRICOS

En la figura 30 se graficaron los datos obtenidos en la balanza termogravimétrica, para la máxima temperatura de exposición al ambiente carburizante que corresponde a 1050°C. La gráfica muestra la variación de la masa de la muestra con respecto al tiempo de exposición [27]. La ecuación 5.1 describe como se relacionan la ganancia de masa por unidad de área, la constante K_p y el tiempo de exposición [48, 37]:

$$X^2 = 2K_p t \quad (5.1)$$

Se calculó la ganancia de peso por unidad de área al cuadrado (X)². Se linealizó la ecuación 5.1 para determinar a las diferentes temperaturas de exposición el valor de la constante cinética de crecimiento de la capa carburada, K_p . Estos valores obtenidos experimentalmente para K_p se compararon con los valores de K_p reportados en la literatura para el acero HP40 dados en la tabla 16, donde se puede observar un incremento del valor de K_p con la temperatura [37] y los valores hallados para el coeficiente de difusión del carbono en el acero HP40 a las temperaturas de trabajo, 850, 900, 950, 1000, 1050°C.

Figura 30. Ganancia de peso en la balanza termogravimétrica a 1050°C con el tiempo

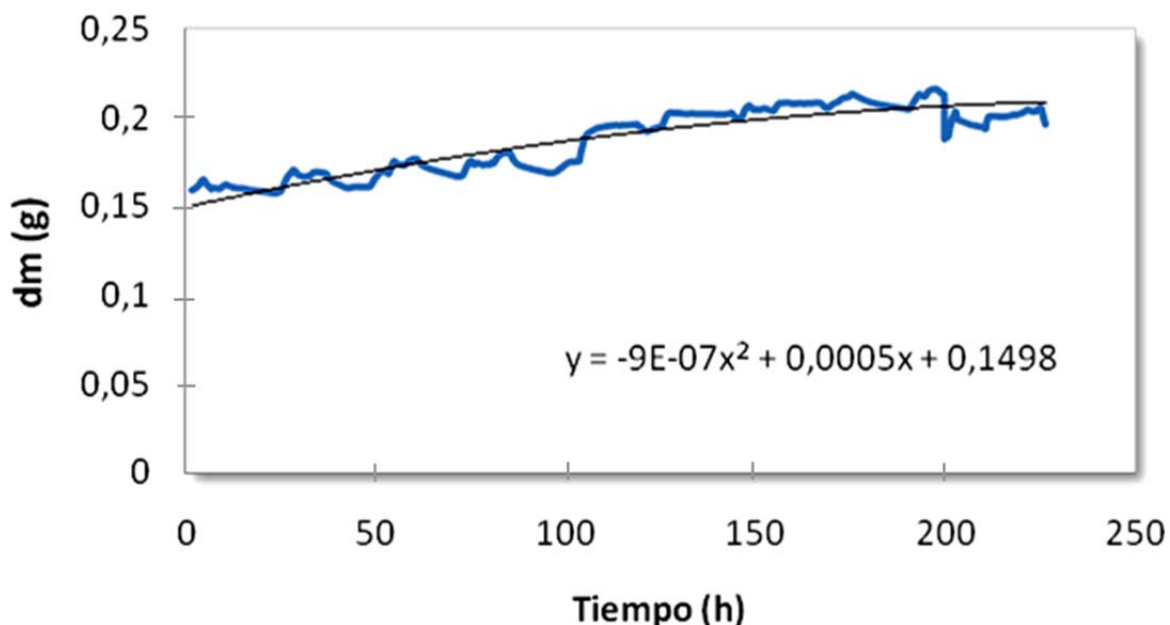


Tabla 12. Valores de la constante cinética de crecimiento de la capa carburada, Kp, a las diferentes temperaturas de experimentación del acero HP40 comparado con los datos teóricos reportados en la bibliografía y el valor del coeficiente de difusión del carbono

Temperatura (°C)	Kp (gm ² /cm ⁴ h)	Referencia	R	Dc (cm ² /s)
700	0,045E-7	[35]	--	--
800	0,404E-7	[35]	--	--
850	3,55E-7	[35]	--	--
850	2,71E-8	Calculado	0,86	4,267E-10
900	3,16E-8	Calculado	0,91	4,97E-10
950	1,25E-7*	Calculado	0,87	1,96E-9*
1000	11,25E-7*	Calculado	0,91	1,77E-8*
1050	31,3E-7*	Calculado	0,93	4,92E-8 ¹

*Valores calculados con los datos experimentales

Utilizando la ecuación 5.2, donde:

$$k_p = \frac{\varepsilon N_c^{(s)} D_c}{v N_M^{(o)}} \quad (5.2)$$

Dónde:

$N_c^{(s)}$: Concentración de carbono en la superficie del material en equilibrio con la atmósfera;

D_c : Coeficiente de difusividad del carbono en la aleación

$N_M^{(o)}$: Concentración de cromo original en la aleación;

v : Coeficiente estequiométrico para la reacción de formación del carburo predominante, o razón Cr/C en la fase formada por carburización

ε : Constante adimensional.

K_p : Constante cinética de crecimiento de la capa carburada,

Con el valor de la constante cinética de crecimiento de la capa carburada, K_p , se determinó el coeficiente de difusión de carbono para las temperaturas de exposición, como se observa en tabla 16 [47, 89].

Consideraciones:

1- $N_c^{(s)}$: La concentración de carbono en la superficie debido al carbono sólido depositado se considera como uno, que es cuando se forma el grafito.

2- $N_M^{(o)}$: La concentración de Cromo es 24,28%, y se determinó por los análisis químicos realizados al material de acero HP40 base.

3- v : el valor del coeficiente estequiométrico es 7/3 [19], considerando que el carbono que ha difundido forma carburos Cr_7C_3 , que son los precipitados más estables posibles.

4- ε : el valor de la constante adimensional es uno [47].

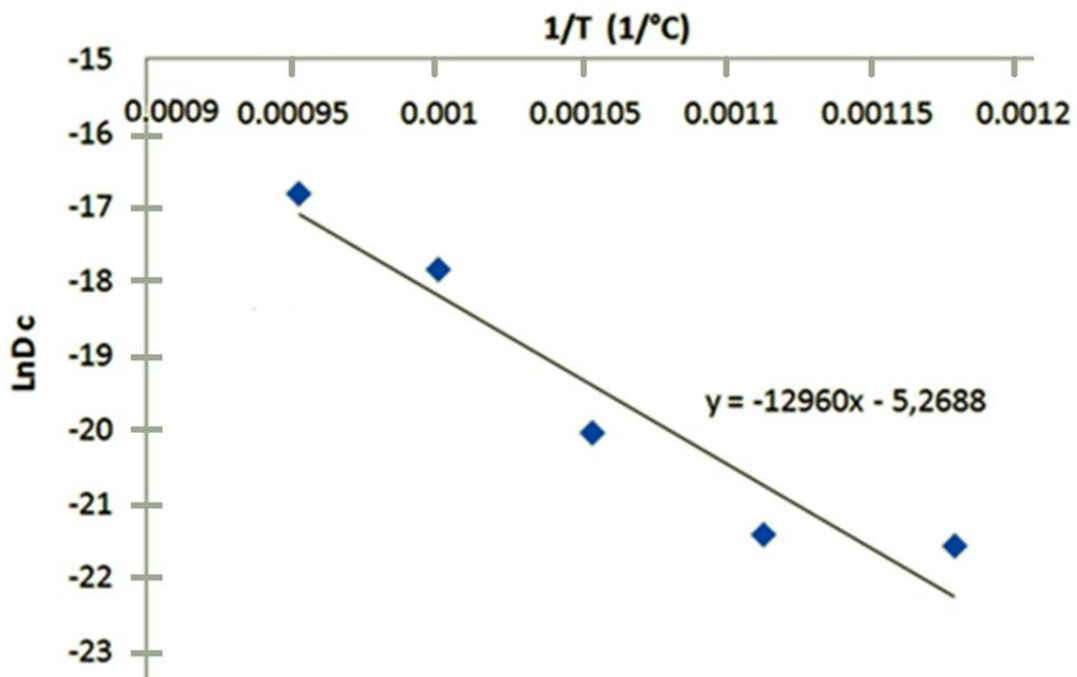
En la figura 31 se graficó la linealización de la ecuación 5.3; con los valores determinados para el coeficiente de difusión de carbono y se determinó la energía de activación para la difusión de carbono en el acero HP40.

$$D(T) = D_0 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} * e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (5.3)$$

$\ln D_0$, es el corte con el eje y la pendiente se obtiene de $-Q/R$, donde Q , es la energía de activación.

Se determinó el valor de la energía de activación, en 107,75 kJ/mol, y la constante de difusión de carbono D_0 es $5,14 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$. El valor del coeficiente de difusión de carbono en la austenita reportado en la literatura es de $3,3\text{E}-8 \text{ cm}^2/\text{s}$ [26].

Figura 31. Linealización de la ecuación tipo Arrhenius para el coeficiente de difusión. Como el logaritmo tiene valores negativos, el eje x y su escala se encuentran en la parte superior de la gráfica.



Reemplazando los valores encontrados, en la ecuación 5.3 se obtiene una expresión para la difusión de carbono en la aleación HP40 en función de la temperatura:

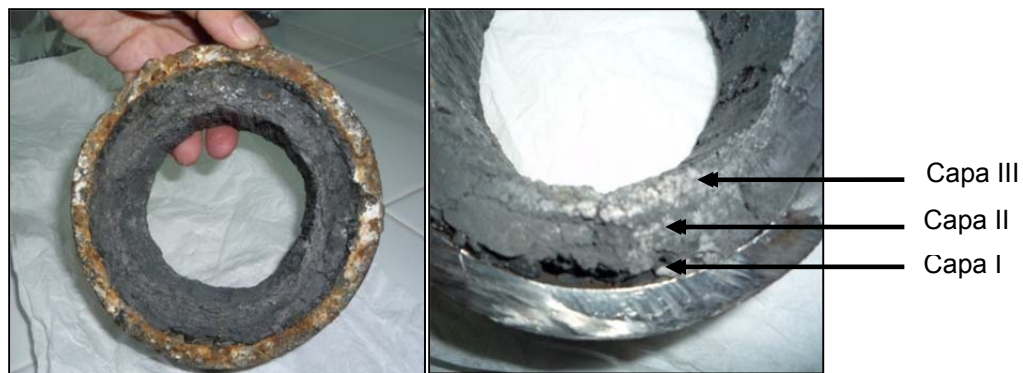
$$D(T) = 5,14 \times 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} * e^{-\frac{107.75 \text{ kJ/mol}}{RT}} \quad (5.4)$$

Cuando se incrementa la temperatura aumenta el coeficiente de difusión de carbono, esto se debe a que una mayor cantidad de átomos de carbono alcanzan la energía de activación, que en este caso es de 107,75 kJ/mol, y es el valor mínimo requerido para que empiece a difundir a través de la matriz del material de acero HP40.

5.6 CARACTERIZACIÓN DEL COQUE PRODUCIDO EN EL HORNO CASO ESTUDIO

Se realizó el análisis del coque industrial extraído de la tubería de HP40 del horno de pirólisis para la producción de etileno. En la figura 32 se puede observar formación de coque industrial formado dentro del horno de pirólisis.

Figura 32. Coque formado en los tubos de un horno de etileno durante el proceso de pirólisis de etano.



De manera general, el coque tenía una apariencia laminar con tres capas diferenciables a simple vista, como se observa en la figura 32.

La primera capa es la que está cerca a la superficie del tubo denominada capa I, seguida por una capa intermedia, capa II y la capa en contacto con el proceso de pirólisis, capa III. Las capas I y III son porosas, mientras que la capa intermedia es compacta y dura. El espesor de cada capa fue medido con un calibrador digital, estos datos se presentan en la tabla 13, junto con el diámetro externo del tubo y la sección libre en la parte de proceso de la tubería.

Tabla 13. Dimensiones de la tubería, espesores del coque y de sus capas.

OD del tubo de HP40 (cm)	Espesor del tubo (cm)	Espesor total del coque (cm)	Diámetro de sección libre (cm)	Espesor capa I (cm)	Espesor capa II (cm)	Espesor capa III (cm)
12,5±0.01	0,9±0.01	1,8±0.3	7,1±0.3	0,67±0.1	0,57±0.1	0,56±0.1

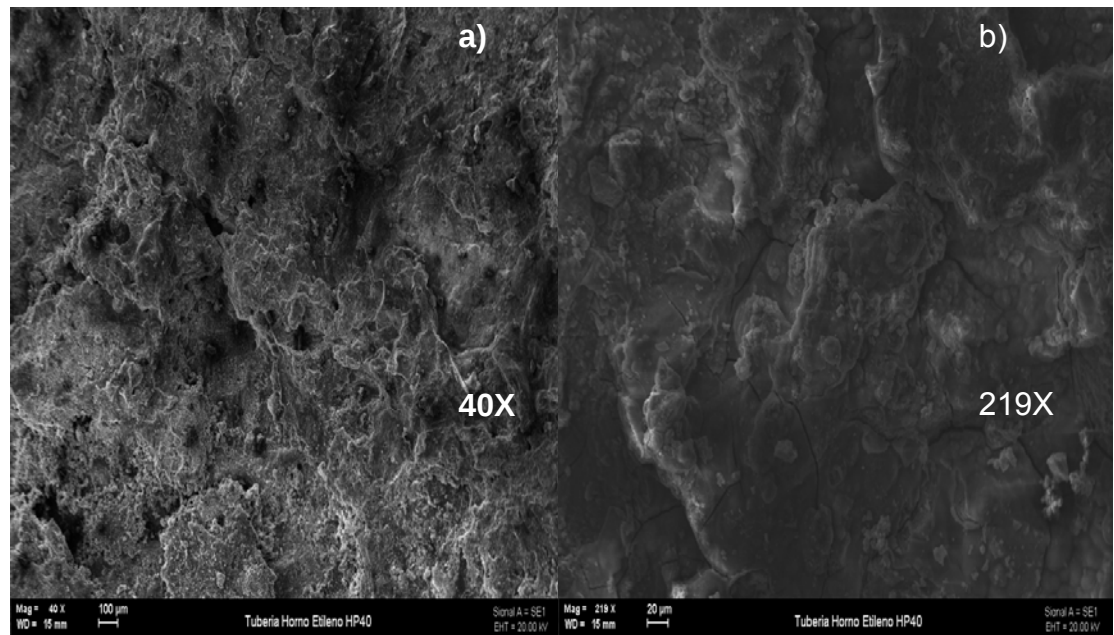
Con el fin de caracterizar las tres capas diferenciables en el coque se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido -SEM, a continuación se presentan imágenes de baja ampliación con el fin de mostrar la morfología general, junto con los espectros de composición elemental correspondientes a la muestra, se presentan también imágenes más ampliadas de zonas de interés y el análisis de composición elemental en la zona analizada.

CAPA I

La primera capa en contacto con el tubo presentó áreas diferenciadas no homogéneas, porosas y compactas, como se puede apreciar en la fotografía tomada al coque extraído del tubo de HP40 caso de estudio, ver figura 33.

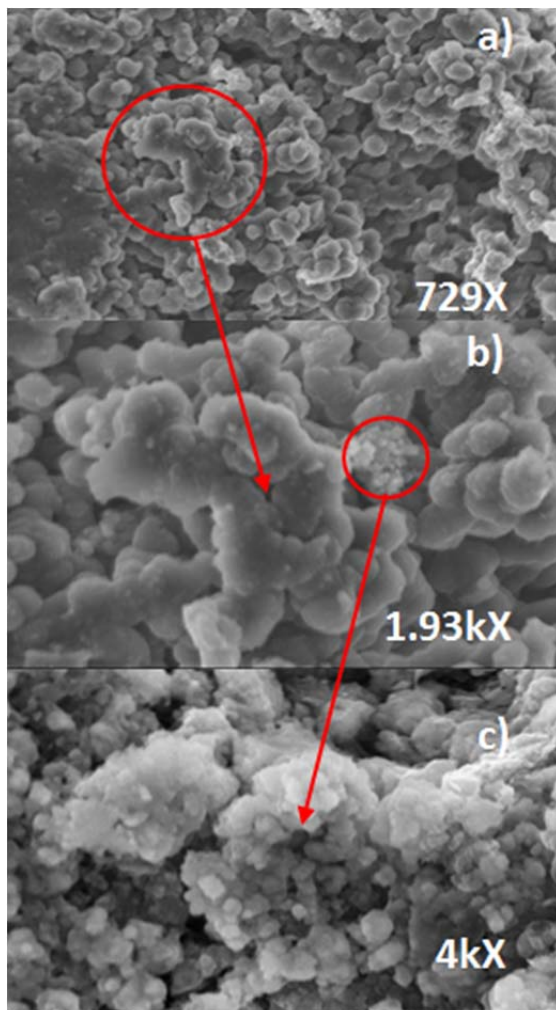
Con la técnica de SEM, se puede observar el detalle de estas zonas en la figura 33a y 33b.

Figura 33a y 33b. Imágenes obtenidas mediante SEM de la capa I del coque retirado del tubo caso de estudio. En a) se observa una zona porosa y en (b) una zona compacta.



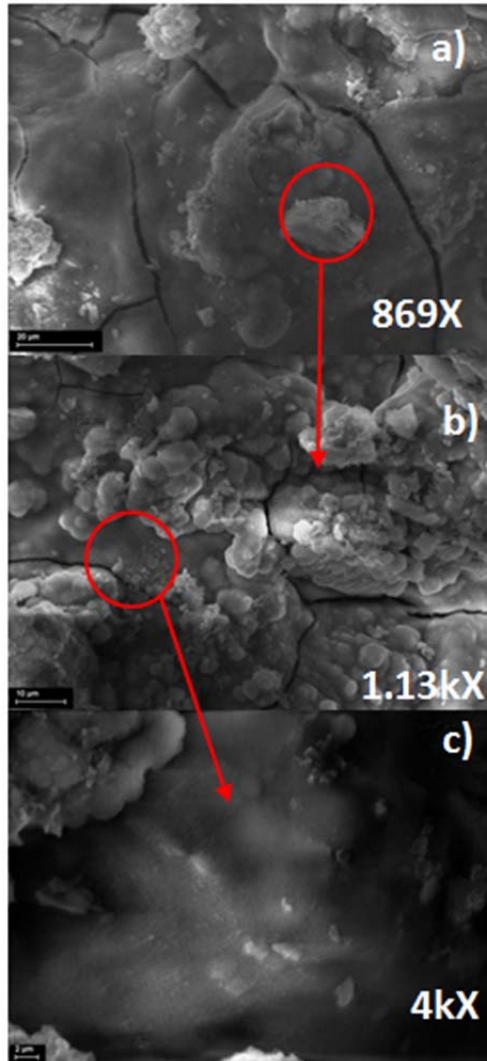
La zona porosa presenta una aglutinación de esferas y gránulos irregulares como se muestra en las figuras 34a, 34b, 34c.

Figura 34. a) Magnificación de la zona porosa característica de la capa I a 729X, b) Ampliación de la figura 34a, a 1,93kX, c) Ampliación de la figura 34b a 4 kX.



En la figura 35, se muestra que la zona compacta está formada por placas lisas sobre las que se observa aglutinamiento de esferas y gránulos amorfos. Característica de la capa I.

Figura 35. a) Magnificación de la zona compacta de la capa I a 868X, b) ampliación a 1,13 kX de la figura 35a, c) ampliación de la figura 35b a 2,61 kX.



La capa I está compuesta no solo de carbono amorfo sino que incluye zonas con hierro, níquel, cromo y en menor proporción aluminio, silicio y azufre, con abundante oxígeno que presumiblemente se encuentra formando óxidos con los metales presentes que se han desprendido de la superficie del acero. Los espectros de composición elemental de la figura 36 permiten ver una mayor presencia de oxígeno y metales en la zona compacta que en la zona porosa.

Un análisis de la morfología general del coque mediante SEM, muestra una constitución amorfa aglomerada con diferentes elementos como hierro (7%), trazas de cromo, sus óxidos y mayor cantidad de carbono disponible para la difusión a través de la aleación metálica, tabla 14.

Figura 36. Espectros de composición de las zonas a) compacta y b) porosa en la capa I.

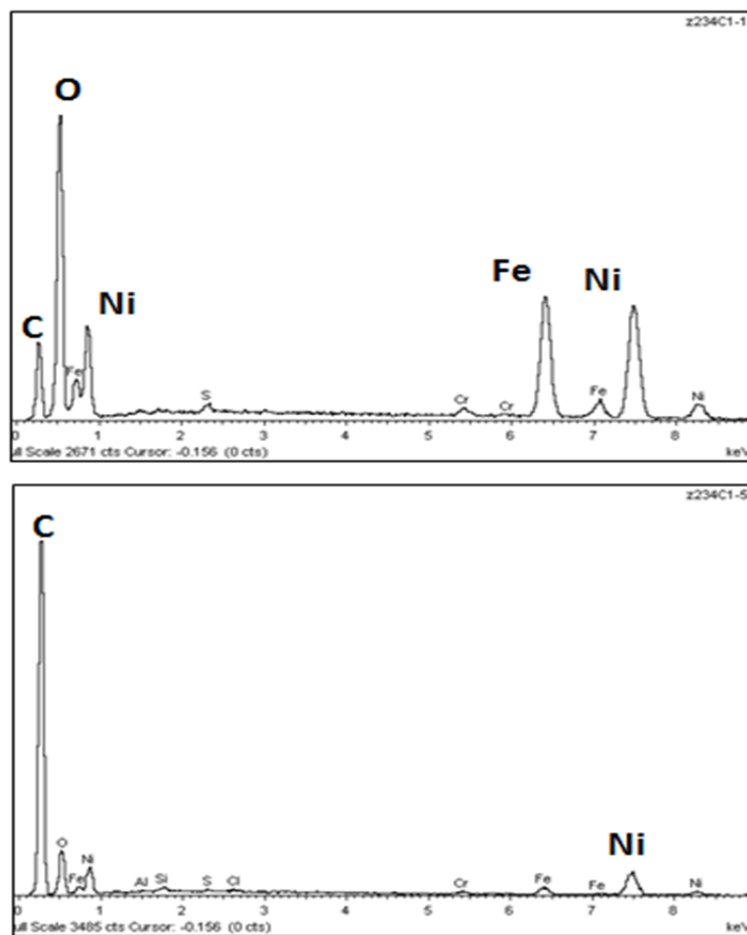


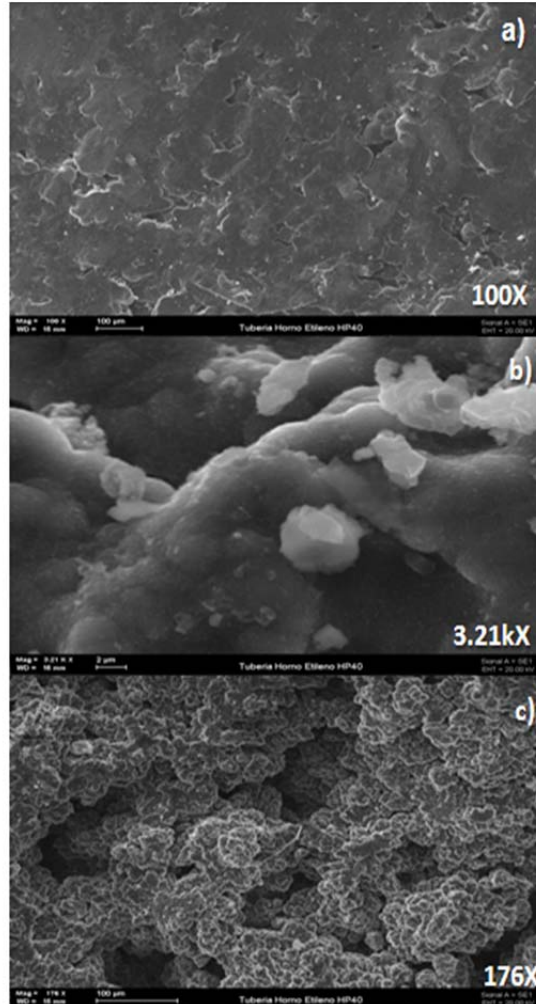
Tabla 14. Composición general de una muestra de coque

Elemento	Porcentaje en peso
C	93±1
Fe	7±1
Cr	Trazas

CAPA II

La capa de coque II, exhibe una matriz más sólida y compacta que la capa I, de apariencia áspera, sin presencia de metales y con pocos aglutinamientos de partículas esféricas e irregulares atrapadas entre la matriz del coque, figura 37a, 37b, 37c.

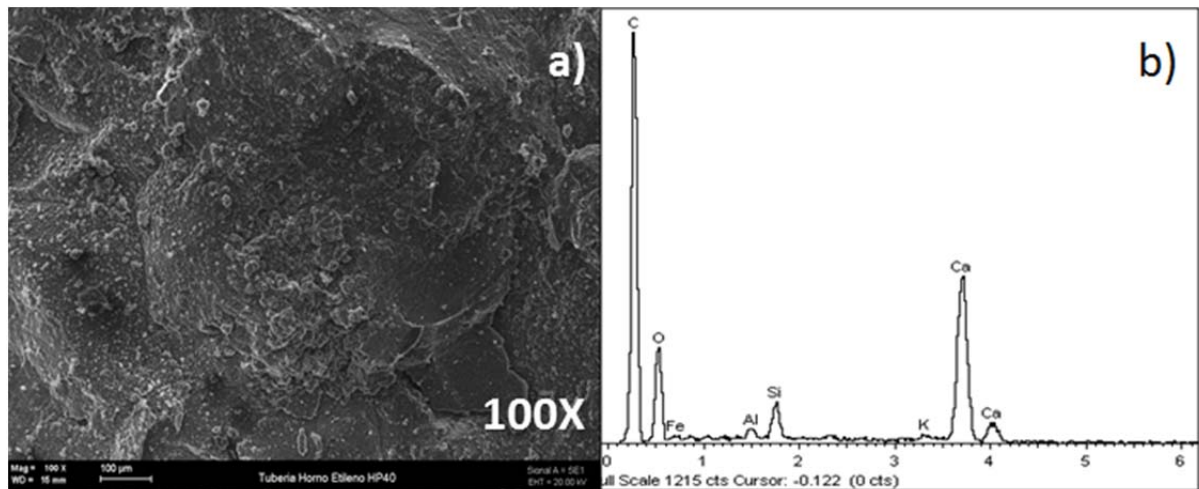
Figura 37. a) Aspecto general de la capa II de coque, 100X, b y c) partículas esféricas y gránulos irregulares, con una ampliación de 3,21kX y 176X respectivamente.



CAPA III

La capa que permanece en contacto con los gases del proceso fue la última en formarse durante la operación del horno, tiene una apariencia áspera con descamaciones y presencia de partículas esféricas e irregulares de coque, figura 38a, con contenido de calcio y más porosa que la capa intermedia, figura 38b.

Figura 38 a) Micrografía de la capa III de coque. b) Espectro elemental de la capa III.



5.7 RELACIÓN ENTRE EL COQUE, LAS VARIABLES DE PROCESO Y LA CARBURIZACIÓN

Diversos autores explican que el coque se forma mediante tres mecanismos durante los procesos de pirólisis para la producción de etileno.

Mecanismo I: el coque es catalizado por las partículas metálicas que se liberan en la descomposición de los carburos de la superficie del material de la tubería [80,17], este mecanismo se presenta a temperaturas entre los 400 a 1050°C.

Mecanismo II: Los aromáticos producidos en las reacciones secundarias del proceso se condensan y se deshidrogenan, produciendo pequeñas gotas de brea y partículas de coque [5]. Este mecanismo ocurre a temperaturas mayores a 700°C.

Mecanismo III: Este mecanismo es la más importante fuente de coque, cuyos precursores son aromáticos e insaturados, olefinas como acetileno y butadieno

[63, 80]. Este mecanismo ayuda a engrosar los filamentos producidos con el mecanismo I y el coque esférico del mecanismo II.

En el caso del coque analizado, en ninguna de las tres capas de coque se encontraron partículas filamentosas que indiquen la formación de coque catalizado por metales, aunque al interior del coque se hallaron metales que podrían haber servido como catalizadores.

La morfología encontrada indica que el coque fue formado mediante los mecanismos II y III. Con el mecanismo II se formaron las partículas esféricas e irregulares a temperaturas del proceso por encima de los 700°C, debido a la abundancia de carbono libre en la atmósfera del proceso y a las reacciones de pirólisis, así como la presencia de precursores de coque como acetileno, etileno, propileno, butadieno y olefinas aromáticas que hacen que el mecanismo III sea el más importante en la formación del coque durante el proceso de pirólisis.

La importancia relativa de cada uno de los anteriores mecanismos de formación de coque, depende de las condiciones de operación, la carga y tipo de hidrocarburos y el tipo de reactor utilizado.

Esto se pudo comprobar, mediante la verificación de los análisis cromatográficos realizados a las corrientes gaseosas, donde se logró tener completamente identificados todos los tipos de hidrocarburos presentes en el gas de pirólisis, sobre todo los acetilenos (Dienas) y otros insaturados que son importantes en las ecuaciones cinéticas de la formación de coque (polimerización y condensación). El acetileno, es promotor de coque en los serpentines de reacción y en esta investigación, se determinó la presencia de acetileno desde un 0,02 a 0,19 % en peso. En nuestro ambiente agresivo de gases de pirólisis, no se detectó la presencia de propadieno y metil-acetileno, estos compuestos aunque sea en trazas, aumentan más la formación de coque. Aunque son difíciles de detectar y

pueden estar enmascarados entre los gases de pirólisis como propano y propileno.

Los materiales de alta resistencia como el HP40 cuentan con una capa uniforme de óxido protectora que evita la carburización [8, 103]; sin embargo, bajo condiciones severas de operación, la capa se daña, y el ambiente del proceso no permite que se regenere.

Los elementos metálicos presentes en el coque provienen de la superficie metálica [82], se desprenden cuando se daña la capa de óxido protectora durante el proceso de pirólisis.

Al simular el ambiente carburizante en la balanza termogravimétrica, se encontró evidencia de la degradación de la capa de óxido protectora. Los análisis de DRX realizados a los depósitos carbonáceos obtenidos durante este proceso, mostraron la presencia fases cristalinas. Dentro de las fases cristalinas se encontraron como componentes principales óxido de cromo tipo eskolaita (Cr_2O_3) y óxido de hierro tipo magnetita (Fe_3O_4). La eskolaita constituye el mineral mayoritario y representa contenidos del 60% en peso. Mientras la magnetita constituye el componente secundario y representa contenidos del 35% en peso. En “Otros” se agrupan otras fases cristalinas presentes en menor proporción o de baja cristalinidad que se encuentran enmascarados por los minerales mayoritarios, en este caso no se reveló ningún compuesto conocido. Como se observa en la tabla 15.

Tabla 15. Descripción de las fases cristalinas analizadas en el material particulado que se formó en el proceso de carburización en la balanza termogravimétrica.

Nombre del compuesto	Fórmula	%Peso
Eskolaíta	Cr_2O_3	60
Óxido de Hierro	Fe_3O_4	35
Otros		5

La información obtenida de los análisis con DRX, indica el desprendimiento de la capa de óxido protectora del acero HP40 (tubo extraído de la planta), expuesto a las condiciones del proceso de pirólisis y al ambiente carburizante en la balanza termogravimétrica. Los óxidos se hacen inestables y reaccionan con el carbono disponible en forma de coque [86] dando lugar a carburos entre el metal y la capa de óxido, lo que lleva al descascaramiento de la superficie del tubo de acero HP40 en contacto directo con la capa de coque.

En la superficie del tubo de HP40 de estudio con coque adherido, ver figura 39, se encontraron dos zonas diferenciables, la zona A, con componentes cristalinos como magnetita, sulfuro de hierro de tipo pirrotita, y carbonato hidróxido de níquel con hierro hidratado tipo reevesita. En la zona B, se encontraron componentes cristalinos como hematita, pirrotita, óxido de hierro y carburo de cromo.

Figura 39. Superficie interna del tubo en contacto con el coque



En la tabla 16 se observa que la reevesita constituyó el componente más abundante en el metal, 50% en peso, mientras que la pirrotita y la magnetita representan contenidos del 15 y el 30% en peso respectivamente.

Tabla 16. Componentes cristalinos que se encontraron con el análisis de DRX realizado al tubo de acero HP40 en contacto directo con la capa de coque, zona A.

Nombre del compuesto	Formula	%Peso
Magnetita	$\text{Fe}+2\text{Fe}_2+3\text{O}_4$	30
Pirrotita	Fe_7S_8	15
Reevesita	$\text{Ni}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	50
Otros		<5

En la tabla 17 se observa que el carburo de cromo constituyó el componente más abundante en el acero HP40 con coque adherido, 70% en peso, mientras que la hematita, pirrotita, y el óxido de hierro representan contenidos del 10%, 5%, y el 15% en peso respectivamente.

Tabla 17. Componentes cristalinos que se encontraron con el análisis de DRX realizado al tubo de acero HP40 en contacto directo con la capa de coque, zona B.

Nombre del compuesto	Formula	%Peso
Carburo de cromo	Cr_3C_2	70
Óxido de hierro	Fe_3O_4	15
Hematita	$\text{Ni}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	10
Pirrotita	Fe_7S_8	<5

La reacción de descomposición de hidrocarburos es la de mayor incidencia en la actividad del carbono a altas temperaturas [81]. Este carbono liberado queda disponible para que se lleve a cabo la formación de coque en el interior de los tubos del horno de pirólisis.

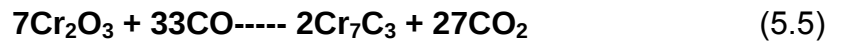
Del análisis de las zonas de la aleación, en contacto, permiten establecer que la superficie metálica está reaccionando con los elementos del medio como el carbono debido a la ausencia de una capa de óxido protectora. Cuando la capa de óxido protectora se ha dañado, el carbono depositado como coque puede difundir al interior del acero debido al gradiente de concentración de carbono entre el coque y el material, este es el fenómeno de corrosión por carburización [11].

5.8 MECANISMO DE DETERIORO POR CARBURIZACIÓN

En el proceso de cracking de etileno, los hidrocarburos gaseosos generan un ambiente carburizante cuya criticidad depende de las condiciones particulares del proceso y de la operación de los mismos hornos. Los ambientes severos de carburización encontrados en la industria petroquímica se caracterizan por ser de tipo reducido, a bajo potencial de oxígeno y alta actividad de carbono. El carbono

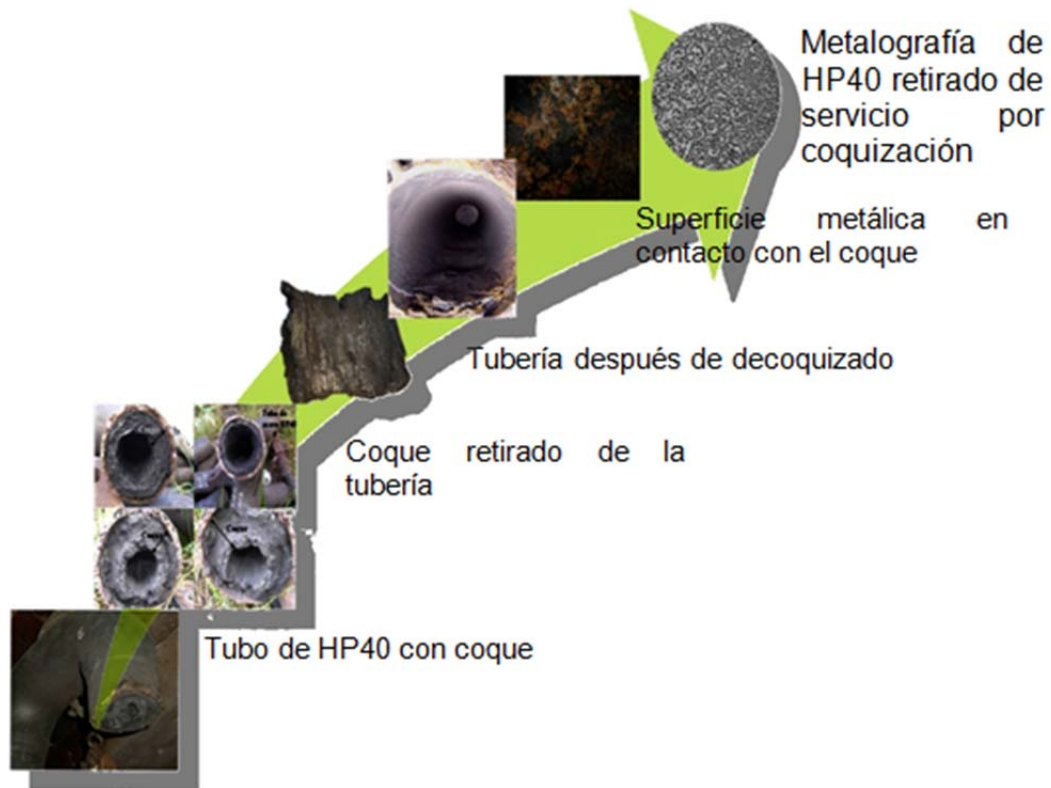
generado por las reacciones difunde dentro del material del tubo y su velocidad depende de la temperatura de operación y de la precipitación de varios tipos de carburos ricos en cromo.

En el ambiente reductor aparecen los carburos del tipo Cr_7C_3 (estructura hexagonal), que se caracteriza por una alta densidad y se forma a partir de la siguiente reacción:



La capa de carburo adherida a la superficie del tubo actúa como aislante térmico requiriendo mayores temperaturas para mantener la misma temperatura dentro del gas de proceso disminuyendo la vida útil del material y generando el fenómeno de termofluencia. Así mismo, la fragilización intergranular por formación de redes de carburos que se forman en los límites de grano e impiden también que se desarrolle la capa protectora de óxido, debido a la disminución del cromo y que permite que el carbono se difunda y el carburo de cromo sigue creciendo por difusión hacia dentro del material. En la figura 40 se puede observar el coque formado en el interior de los tubos y su efecto en la superficie metálica del tubo.

Figura 40. Coque presente en el interior de los tubos y su efecto en la superficie metálica del tubo.



El análisis realizado en la investigación está en la misma dirección que los estudios de los autores O. Joos, R. Molins, J. Furtado, S. Wastiaux, quienes tuvieron como objetivo estudiar los efectos de la temperatura y el aire a presión atmosférica en la estabilidad microestructural de un acero HP40 e identificar las transformaciones de fase que se llevan a cabo en estado sólido, tales como la disolución, y re-precipitación de carburos. Tales investigaciones encontraron que la desestabilización de carburos primarios puede ser el resultado de la difusión intergranular de cromo de la matriz a la superficie en contacto con la atmósfera y que la difusión de carbono conduce a una pérdida de los carburos intergranulares. De acuerdo a los resultados ellos afirman que la oxidación y los fenómenos de decarburación están estrechamente vinculados [59].

El horno caso de estudio estuvo sometido a sobrecalentamiento, paradas y arrancadas, lo que ocasiona cambios en la microestructura que afectan la resistencia a la fluencia en condiciones de servicio, esto está de acuerdo con lo que investigó H. M. Tawancy, quien en su trabajo de investigación, “degradación de la resistencia mecánica de los tubos de los hornos de pirólisis por carburización a alta temperatura en una planta petroquímica” [91], determinó que en los tubos de los hornos de pirólisis se formaban tres zonas distintas con diferentes microestructuras a través de la pared del tubo: una capa densa de carburos cerca de superficie interna, una fina capa de óxido cerca de superficie exterior y entre las dos superficies la matriz del material.

Los tubos estaban sometidos a sobrecalentamiento externo por los quemadores, es decir las superficies exteriores de los materiales están expuestas a condiciones oxidantes, y las superficies interiores están en contacto con los hidrocarburos que pasan en el interior de los tubos a altas temperaturas, generándose una atmósfera de carburación. Las microestructuras originales de las aleaciones con alto contenido de cromo y níquel consisten en una matriz austenítica, que cuando están expuestas a altas temperaturas presentan disolución de carburos principales y la formación de carburos secundarios precipitados desde la matriz altamente sobresaturada. Estos carburos se depositan a lo largo de los límites de grano durante la operación del horno, y se identificaron los tipos de carburo como Cr_{23}C_6 en la superficie exterior y en la superficie interna y Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 . El estudio microestructural de un corte transversal en la pared de la parte delgada del tubo, mostró un alto contenido de carbono de 3,8% en peso en la superficie interior y en la superficie externa de 0,85% en peso.

La termodinámica de los dos fenómenos de corrosión, carburización y metal dusting, causados por gases carbonosos o hidrocarburos, es consecuencia de la transferencia del carbono a la matriz metálica del acero. En hidrocarburos el carbono se transfiere según la siguiente reacción:

$$C_xH_y = y/2H_2 + xC \quad (5.6)$$

5.9 RELACIÓN ENTRE EL MECANISMO DE FORMACIÓN DE COQUE, LAS VARIABLES DEL PROCESO DE PIRÓLISIS DE ETANO Y EL MECANISMO DE DAÑO POR CARBURIZACIÓN.

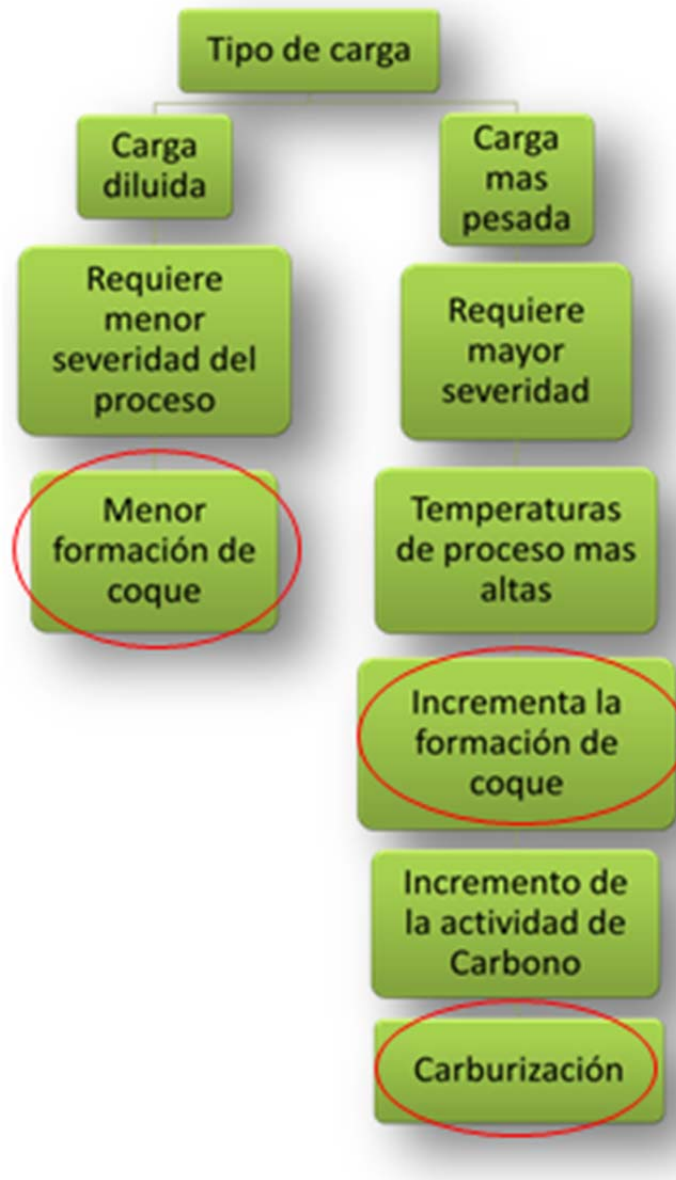
La carburización es un mecanismo de difusión, que ocurre principalmente a través de los bordes de grano y esta relacionada principalmente con la temperatura, a mayor temperatura hay mayor grado de carburización. De forma similar, la formación de coque se origina por las condiciones de operación (presión, temperatura, flujo, tiempo de residencia etc.) y de ahí la importancia de mantener el control de las variables de proceso para evitar que la carburización y la coquización se vuelvan problemas críticos.

El problema de coquización y carburización, se asocia claramente con los siguientes parámetros del proceso:

1. Calidad de la carga ver figura 41.

La calidad de la carga influye directamente en el mecanismo de formación de coque. El procesamiento de cargas pesadas incrementa la formación de coque, se incrementa la actividad de carbono y se produce el mecanismo de daño por carburización. Caso contrario del procesamiento de cargas diluidas, que disminuyen la tendencia de la formación de coque.

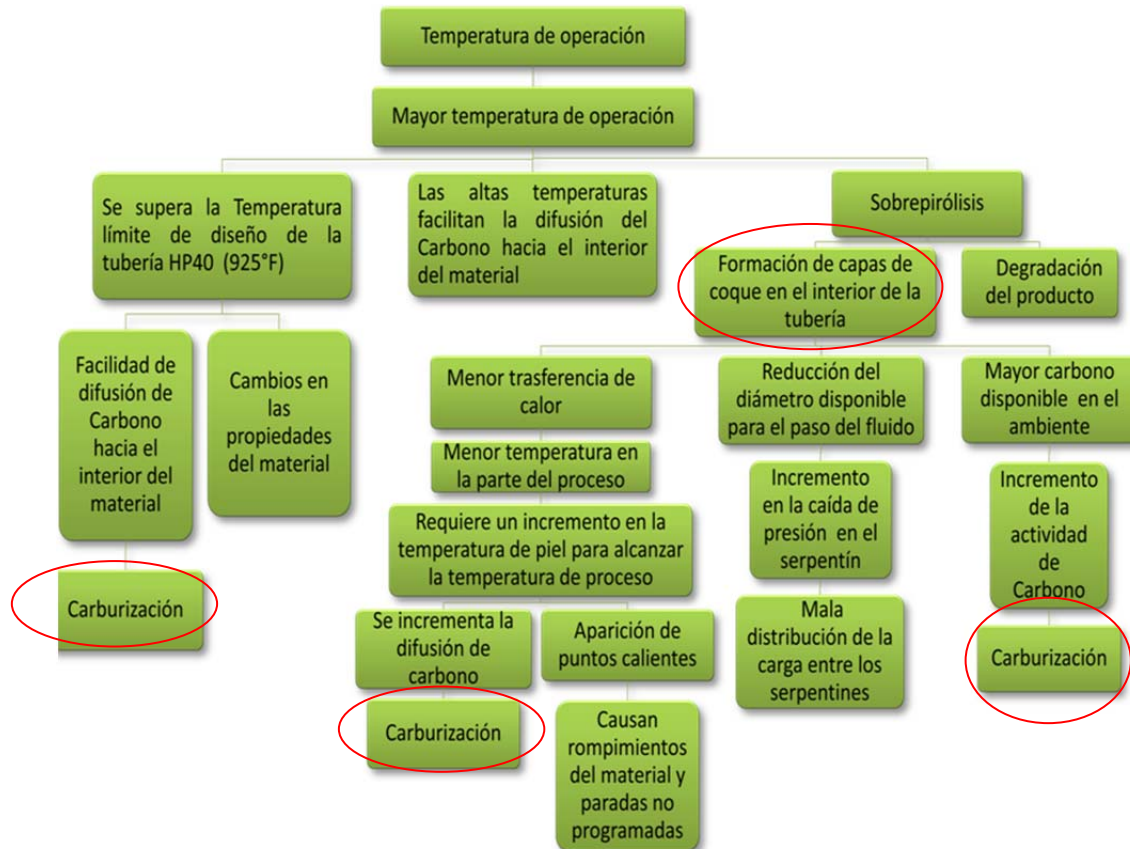
Figura 41. La calidad de la carga del proceso de pirólisis de etano y su relación con el fenómeno de coquización y el mecanismo de carburización.



2. Temperaturas de reacción, ver figura 42.

Las altas temperaturas facilitan la difusión del carbono hacia el interior del material, esto incrementa la formación de coque, reduce la transferencia de calor, incrementa la actividad del carbono y ocasionan daño por carburización.

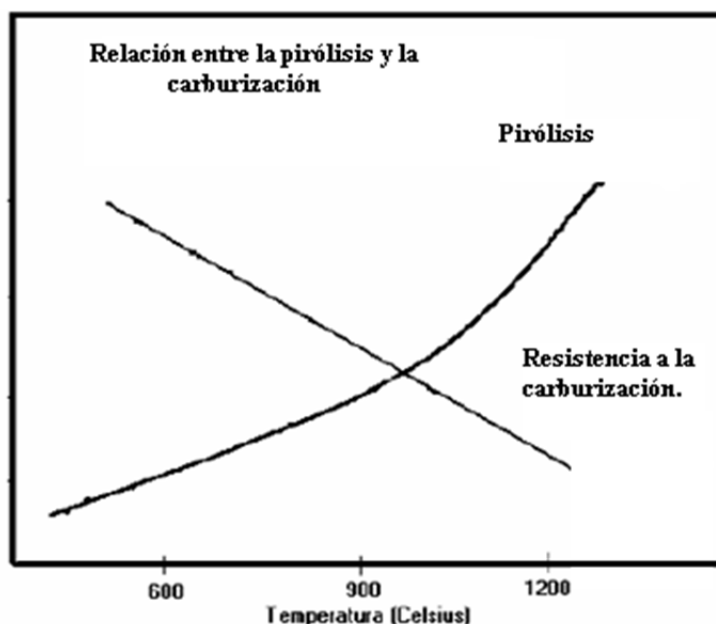
Figura 42. La temperatura del proceso de pirólisis de etano y su relación con el fenómeno de coquización y el mecanismo de carburización.



En esta misma vía, el investigador Luciano Biehl, encontró que la carburización presenta una dependencia directa con la temperatura. Las temperaturas altas favorecen la carburización, esto se debe a que la difusión del carbono es un proceso térmicamente activado. Por lo tanto, las temperaturas más bajas son las más indicadas para disminuir el ataque a los tubos por carburización. Sin embargo, los procesos de pirólisis se ven favorecidos con el aumento de temperatura, una temperatura considerada ideal para el proceso de pirólisis va de 1000 a 1100°C.

En la figura 43 se muestra un gráfico de la relación existente entre la pirólisis y la carburización [19], a mayor temperatura de pirólisis disminuye la resistencia a la carburización.

Figura 43. Relación existente entre la pirólisis y la carburización.



La composición de los carburos que se forman en el proceso de pirólisis depende de la temperatura del proceso, como se observa en la tabla 22.

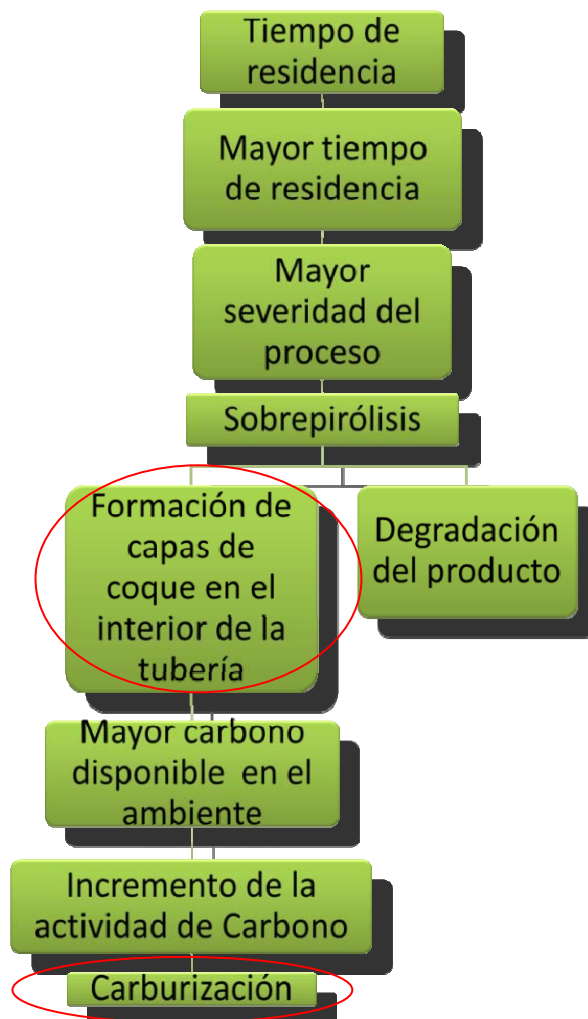
Tabla 18 Variación estequiométrica de los carburos, en función de la temperatura.

Temperatura (K)	Tipo de carburos	Variación estequiométrica
1073	M_7C_3 $M_{23}C_6$	$Cr_{3,4}Fe_{3,6}C_3$ $Cr_{10,2}Fe_{12,3}C_3$ - $Cr_{16,6}Fe_{5,5}Ni_{0,6}C_6$
1123	M_7C_3 $M_{23}C_6$	$Cr_{3,3}Fe_{3,2}C_3$ - $Cr_{3,9}Fe_{3,1}C_3$ $Cr_{7,9}Fe_{14,7}Ni_{0,4}C_6$ - $Cr_{16,5}Fe_{5,9}Ni_{0,6}C_6$
1223	M_7C_3 $M_{23}C_6$	$Cr_{7,7}Fe_{14,5}Ni_{0,5}C_6$ $Cr_{14,1}Fe_{9,3}Ni_{0,6}C_6$

3- Tiempo de residencia, ver figura 44.

A mayor tiempo de residencia del proceso de pirólisis de etano, mayor severidad del proceso que ocasiona la formación de coque, se incrementa la actividad del carbono y la formación de carburos.

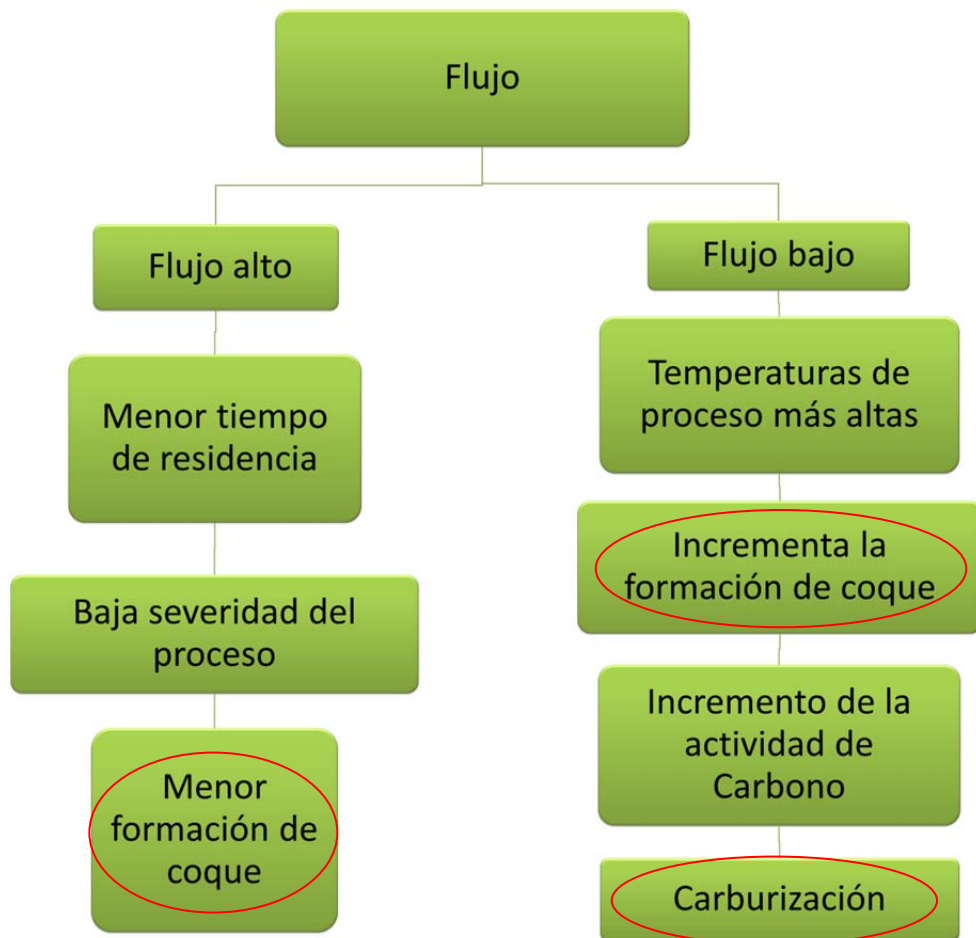
Figura 44. El tiempo de residencia del proceso de pirólisis de etano y su relación con el fenómeno de coquización y el mecanismo de carburización.



4. Valor del flujo, ver figura 45

En el proceso de pirólisis de etano, a menor flujo de carga mayor tiempo de residencia, y asociado con temperaturas de procesos altas, se incrementa la formación de coque, se incrementa la actividad de carbono y se genera el mecanismo de daño por carburización.

Figura 45 El valor del flujo en el proceso de pirólisis de etano y su relación con el fenómeno de coquización y el mecanismo de carburización.



5.10 MODELO DE MECANISMO DEL FENÓMENO DE CARBURIZACIÓN PROPUESTO

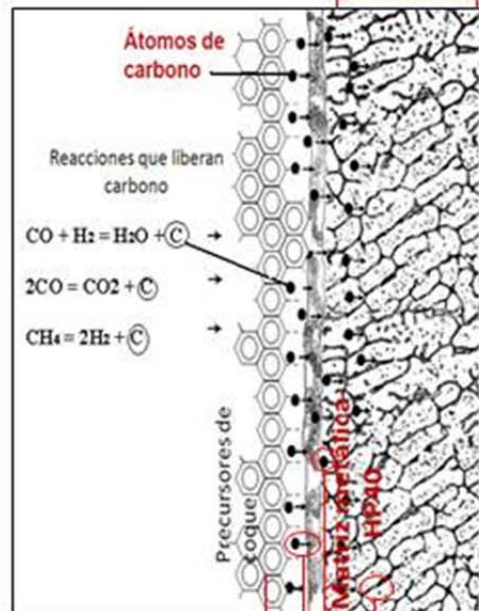
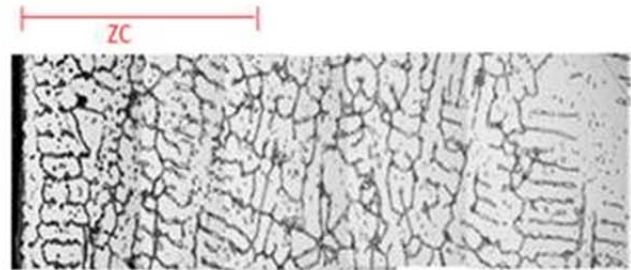
Los análisis realizados al tubo de acero HP40 que fue retirado del proceso y los análisis de las probetas expuestas en el laboratorio, hechas del mismo material, junto con la información del proceso real de carburización, permitieron determinar los parámetros cinéticos y de difusión para este proceso en particular. Esta información obtenida en la investigación, De acuerdo con todas las evidencias obtenidas de la investigación, se propone el modelo mecanístico del daño por carburización de la aleación HP40 dentro del ambiente agresivo del horno de pirólisis de etano para producir etileno, reproducido en una balanza termogravimétrica a temperaturas entre 850 y 1050°C y presión de una atmósfera, como se observa en la figura 46. El mecanismo propuesto está completamente acorde con los autores Wolf, H.J Grabke, H.P. Schmidt [98], que describen el mecanismo de carburización en cuatro etapas fundamentales que son:

1. Depositación de coque sobre la superficie interna del tubo
2. Adsorción de carbono en la superficie del material del tubo
3. Difusión de átomos de carbono a través de la matriz metálica
4. Reacción del carbono difundido con los elementos constituyentes de la aleación y precipitación en los límites de grano, en forma de carburos.

Figura 46. Etapas del fenómeno de carburización

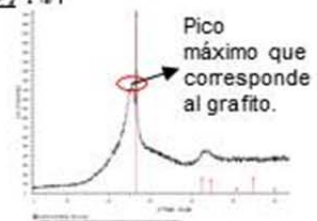


Desprendimiento de material adherido a las probetas, después de 950 °C se pudo determinar que sus fases cristalinas estaban constituidas por dos tipos de óxidos, 60% de Cr_2O_3 (Eskolaite) y 35% de Fe_3O_4 (óxido de Hierro). Esto significa el desprendimiento de la capa protectora de óxido. Lo cual permite la etapa 3 de la carburización-Difusión de los átomos de Carbono hacia la matriz metálica.



la aleación HP 40 expuesta al ambiente carburizante para la temperatura de 950°C hasta 1050°C muestra la evolución de las zonas carburadas, haciéndose más notorias en las temperaturas más altas. Comprobando la etapa 4 de la carburización, que es la reacción del carbono difundido con los elementos constituyentes de la aleación y su precipitación en los límites de grano en forma de carburos.

1. Depositación de coque sobre la superficie interna del tubo
2. Adsorción de carbono en la superficie del material del tubo
3. Difusión de átomos de carbono a través de la matriz metálica
4. Reacción del carbono difundido con los elementos constituyentes de la aleación y precipitación en los límites de grano, en forma de carburos



El Coque que quedó adherido a la probeta de acero HP40 expuesto al ambiente simulado de carburización en la balanza termogravimetría a temperaturas por encima de 900°C, presentó un pico de Grafito. La presencia de grafito garantiza que la ac=1. Permitiendo la etapa 1 y 2 del mecanismo de carburización.

5.10.1 Evidencias obtenidas en la experimentación:

1-El precursor de coque en el laboratorio se formó principalmente a partir de la reacción de descomposición del metano. Se pudo comprobar con el coque, que quedó adherido a la probeta de acero HP40 expuesta al ambiente simulado de carburización en la balanza termogravimétrica a temperaturas por encima de 900°C, que había presencia de grafito. La presencia de grafito garantiza que la $a_c = 1$, esta actividad del carbono es igual a la unidad siempre que exista depósito de carbono sobre la superficie del material y es el inicio de las etapas de carburización [87, 91]: La etapa 1, formación de depósito de coque sobre la superficie interna del tubo y la etapa 2, que es la adsorción de carbono en la superficie del material del tubo.

En la superficie del acero, ocurre una reacción de disociación de moléculas en átomos y iones (carbono) que alcanza el equilibrio con la superficie metálica, cuando la actividad=1

2-Deterioro de la capa de óxido: para que el carbono difunda, debe vencer la barrera de la capa de óxido de cromo. En la experimentación dentro de la balanza termogravimétrica, a partir de la temperatura de 950°C, se observó el desprendimiento de material de acero HP40 expuesto al ambiente simulado de carburización. Al realizar el análisis por Difracción de rayos X, se pudo determinar que sus fases cristalinas estaban constituidas por dos tipos de óxidos, 60% de Cr_2O_3 (Eskolaíta) y 35% de Fe_3O_4 (óxido de Hierro). Dicho material se obtuvo de las pruebas realizadas en los ensayos. Esto significa el desprendimiento de la capa protectora de óxidos, era lo esperado según la simulación termodinámica y garantiza que se dé la tercera etapa de la carburización, que se caracteriza por la difusión de átomos de carbono a través de la matriz metálica.

3-Cambios en la microestructura. La microestructura de la aleación HP40 expuesta al ambiente carburizante para la temperatura de 950 hasta 1050°C, muestra la evolución de las zonas carburadas, haciéndose más notorias en las temperaturas más altas, comprobando la etapa 4 de la carburización que es la reacción del carbono difundido con los elementos constituyentes de la aleación y precipitación en los límites de grano en forma de carburos.

Otra evidencia de la carburización en la aleación HP40 expuesta a un ambiente carburizante gaseoso a la temperatura de 1050°C en la balanza termogravimétrica, es el cambio de la relación cromo/carbono, que se determinó mediante análisis químico a la muestra. Para las temperaturas inferiores a ésta temperatura no se encontraron variaciones significativas en la relación Cr/C, con respecto a la profundidad del material, como se mostró en la tabla 11.

La zona pobre en cromo formada cerca a la superficie del acero HP40, se debe a que este elemento difunde hacia la superficie externa para formar óxidos y carburos, y hacia los límites de grano para formar carburos. Los óxidos de la zona externa no constituyen una capa uniforme que represente una barrera efectiva, esto facilita la difusión de carbono y el mecanismo de carburización en el material de acero HP40. La relación Cr/C en la zona carburizada (ZC) en el acero HP40 se incrementa a través de la profundidad de la muestra, ya que depende del perfil de concentración de carbono, el cual disminuye hacia el interior del material, siendo menor en la superficie (31,44), que en el material base (44,88), debido a la abundancia de carbono difundido.

La simulación de la estabilidad de fases realizada en el software HSCC®, muestra la formación principalmente de carburos de tipo Cr_7C_3 , lo cual se corrobora en las zonas de mayor concentración de carbono difundido, mediante los análisis de microscopía electrónica de barrido-SEM. El autor Luciano Biehl [19], encontró que

hasta 1073°C se presentan carburos del tipo M_7C_3 y $M_{23}C_6$, en esta investigación se encontraron los del primer tipo Cr_7C_3 .

Según Ruchuan Yin (quien estudió la carburización que ocurre en los tubos de cracking térmico para producción de etileno, en ambientes reductores con bajo potencial de oxígeno y alta actividad de carbono, utilizando aleaciones comerciales como, HK40, HP40, aleación 800 y 802, etc.) [102], estas aleaciones fueron investigadas en especies carburantes CH_4-H_2 , $CO-H_2-H_2O$ y $CO-CO_2$. Este investigador afirma que la carburización puede inhibirse en estas aleaciones en el rango de temperatura 800 a 1000°C si se forma una capa óxido de cromo estable, adherida y continua.

Por encima de los 1050°C, las aleaciones pierden la capa protectora de óxido y el óxido de cromo se convierte en carburo de cromo, los carburos de cromo formados (Cr_7C_3 o Cr_3C_2) son termodinámicamente más estables que el Cr_2O_3 . Sin capa de óxido protectora, se difunde el carbono hacia adentro de la aleación y se forman carburos internos (M_7C_3 y $M_{23}C_6$) a lo largo de los límites de grano y en interiores de grano.

Lo anterior es similar a lo que encontramos en esta investigación, sin embargo el desprendimiento de la capa de óxido de cromo del material de acero HP40 expuesto al ambiente simulado de carburización se observó a partir de los 950°C, y la presencia de carburos de tipo Cr_7C_3 en 1050°C.

En la tabla 11, se presentaron los datos de dureza para las muestras expuestas al ambiente carburizante de la balanza termogravimétrica, comparando con los valores de dureza de un HP40 nuevo y el HP40 que se utilizó como base para la experimentación. Se observa el incremento de la dureza con la temperatura, para la máxima temperatura, 1050°C, se obtuvo 195 HB. Esto se debe a la precipitación de los carburos en los límites de grano.

Los resultados obtenidos en ésta investigación, fueron obtenidos a partir de la simulación termodinámica, de la cual se obtuvo la información necesaria para analizar la interacción entre la aleación de HP40 y el ambiente agresivo de pirólisis y permitió establecer que el CH_4 , era el gas que más podía generar carburización en el rango de temperatura de 800 a 1050°C a una presión de una atmósfera. En comparación con los métodos tradicionales de experimentación, la simulación termodinámica fue una guía adecuada para realizar la experimentación.

6. IMPACTOS

Impactos científicos y tecnológicos del proyecto en las entidades participantes

a. Formación de recursos humanos en investigación, nuevas tecnologías y en gestión tecnológica

➤ El desarrollo del proyecto permitió la formación de 2 estudiantes de pregrado y están en ejecución tres proyectos más para la formación de 2 estudiantes de pregrado y 1 magister. Total 4 estudiantes de pregrado y uno de maestría.

➤ La temática de corrosión a alta temperatura es relevante en la industria de refinación y petroquímica debido al impacto sobre los costos de operación. Por esta razón se debe tener un grupo de personas que se vinculen a nuevos proyectos, creando las bases para la transferencia tecnológica en tres aspectos principales:

1. Recubrimientos y barreras anti difusionales.
2. Simulación termodinámica de antiguas y nuevas aleaciones en ambientes agresivos a alta temperatura.
3. Evaluación de antiguas y nuevas aleaciones expuestas a ambientes de corrosión a alta temperatura simulados en el laboratorio.

➤ El fortalecimiento en Ecopetrol, de la línea de investigación en la temática de corrosión a alta temperatura en conjunto con el Grupo de Investigación en corrosión-GIC de la UIS, constituye un potencial importante para realizar innovación y desarrollo tecnológico, logrando avances y aplicaciones concretas sobre las aplicaciones ya existentes en la industria de refinación y petroquímica.

➤ Se gestionaron propuestas con empresas reconocidas internacionalmente en el tema de combustión, para actualizar tecnológicamente los hornos de pirólisis y los sistemas de combustión, quemadores, hoyas y refractarios.

b. Registro y documentación técnica del Know-How

- Con el conocimiento generado en ésta investigación se realizaron procedimientos para ensayos de carburización en medio sólido y en medio gaseoso, y se utilizó la termogravimetría continua para definir los parámetros de difusión de carbono en la aleación HP40 expuesta a un medio carburizante.
- Se hizo vigilancia tecnológica sobre las tecnologías de inspección por métodos intrusivos y no intrusivos para hornos de pirólisis y reformado, con el fin de definir el grado de daño de los hornos de reformado y de pirólisis, nuevas aleaciones y recubrimientos usados en los diferentes procesos de refinación y petroquímica. La documentación técnica y científica recopilada en esta investigación, permite estudiar las potencialidades técnicas y económicas para aplicarlas en los procesos ya existentes.

c. Desarrollo de cambios en el diseño del proceso

Dada la importancia que tiene el tipo de carga y las condiciones de proceso, se pueden desarrollar simulaciones que puedan predecir el comportamiento del sistema conformado por diferentes aleaciones, y cargas de diferente naturaleza química, para posteriormente ser evaluadas en planta piloto y escaladas a la planta industrial.

d. Consolidación de capacidades para realizar actividades de I&D en el tema de Corrosión a alta temperatura.

Con este proyecto se generó conocimiento explícito y tácito que serán divulgados a la comunidad científica y que contribuyen a elevar el nivel en este tema de gran interés.

- Grupos de I&D

En esta temática de Corrosión a alta temperatura, es recomendable que participen diferentes grupos de investigación a nivel nacional e internacional, que integren diversas áreas del conocimiento, tales como Ingeniería Química, Mecánica. Física, Química y Metalúrgica.

Se requiere apoyar los programas de posgrados que tienen como objetivo el generar una masa crítica de profesionales al interior y exterior de Ecopetrol que permitan desarrollar e implementar nuevas tecnología para la solución de los problemas relacionados con transferencia de calor e integridad de hornos.

- Dotación de laboratorios de I&D o de calidad y plantas piloto

Se Impulsó la infraestructura e instalaciones experimentales del laboratorio de corrosión a alta temperatura del ICP, que podrá ser utilizado para trabajos de investigación de los grupos involucrados en el proyecto.

Impactos sobre la productividad y competitividad de la entidad beneficiaria o el sector relacionado

a. Mejoramiento de la productividad y la calidad

Los resultados generados que contribuirán a mejorar la productividad de la entidad beneficiaria son:

- Las propuestas de mejoras del estado de integridad de hornos y mejoras a los sistemas de medición (flujo de gas, temperatura, etc) y control en los hornos, que permiten evaluar la eficiencia real del proceso y la eficiencia de la combustión, para tomar decisiones cuando se quiera hacer actualización tecnológica, además permite trabajar el equipo en condiciones seguras, mejorando la producción y disminuyendo el impacto ambiental.

b. Regiones y comunidades beneficiadas por el proyecto

- Se utilizó como estrategia innovadora las redes de conocimiento, con el fin de generar valor agregado a los documentos e información mediante el debate en conjunto entre las personas que se enfrentan a un problema y se buscó en inteligencia colaborativa darle solución
- Fortalecimiento de la red de conocimiento en procesos en combustión de la entidad patrocinadora, Ecopetrol a través de expertos nacionales e internacionales, que manejan el tema de corrosión a alta temperatura en hornos.
- La realización de convenios con universidades nacionales e internacionales para realizar tesis de pregrado y posgrado, y trabajos de investigación con miras a obtener patentes o productos tecnológicos relacionados con las áreas de conocimiento de corrosión a alta temperatura, ecoeficiencia y ambiental.
- La pasantías de doctores en campo en la planta petroquímica de etileno, generando lazos de conocimiento con universidades nacionales e internacionales en el tema de combustión y corrosión a alta temperatura, que sirvieron para generar espacios interactivos entre expertos y aprendices.

Impactos sobre el medio ambiente y la sociedad.

- a. Reducción en el consumo de energía, en el consumo de recursos naturales, reducción en la generación de emisiones, vertimientos y residuos sólidos y mejoramiento de la calidad del medio ambiente

En las empresas del sector petroquímico, se deben aplicar controles en las emisiones atmosféricas para garantizar que se mantengan dentro de los límites establecidos por la ley. Para la entidad patrocinadora-Ecopetrol, uno de los

principales elementos que aborda la responsabilidad social, es el tema ambiental. Y tratándose de aplicaciones como los hornos de proceso es imperativo el buen control de las emisiones de emisiones atmosféricas para garantizar que se mantengan dentro de los límites establecidos por la ley. Para el cumplimiento de estos estándares, Ecopetrol busca tecnologías para la disminución de formación de coque. Al reducirse la formación de coque se reduce apreciablemente el consumo de combustibles fósiles como el gas combustible, disminuye la generación de emisiones y la disminución de residuos sólidos por el proceso de decoquizado.

Otros impactos

1. Gestión del conocimiento e inteligencia colaborativa

Se promovió el liderazgo y empoderamiento de los procesos a través de la capacitación en campo y en aula del personal a cargo de los hornos de pirólisis.

Este trabajo de investigación sirvió para construir conocimiento en un ambiente de inteligencia colaborativa, permitiendo a sus integrantes crecer juntos y acortar la curva de aprendizaje de los más nuevos.

A través del espacio virtual que tiene la red de procesos de combustión de Ecopetrol en la intranet institucional, y utilizando las herramientas informáticas se difundieron las lecciones aprendidas y la creación de foros virtuales, entorno al tema del proceso de pirólisis, integridad de hornos y formación de coque.

2. Perspectivas de nuevos trabajos.

Para continuar el estudio de los mecanismos de daño en aleaciones expuestas a los ambientes carburizantes a altas temperaturas se proponen los siguientes

trabajos:

- Evaluar la adición de inhibidores que eviten la destrucción de la capa de óxidos de la superficie del material, así como investigar posibles barreras de difusión de carbono que sean estables en las condiciones de operación del horno de pirólisis de etano para la producción de etileno y que disminuyan la formación de la capa de coque al interior de los tubos del horno.
- Se propone evaluar nuevos materiales y recubrimientos a alta temperatura para tubería de radiación, nuevos refractarios y aislantes para los hornos. Que presentan limitaciones cuando se trata de incrementar la eficiencia de los hornos, sin que haya incrementos en las pérdidas de calor.
- Evaluar a escala piloto nuevas cargas para los hornos de pirolisis para producción de etileno, cargas líquidas y cargas gaseosas, y su impacto sobre la carburización y la coquización.
- Se proponen investigaciones aplicadas, con el aprovechamiento de la cámara de combustión del ICP, con el fin de evaluar diversas alternativas tecnológicas en quemadores de alta eficiencia y baja producción de NOx, dado que los quemadores son el elemento clave en la combustión y puede crear problemas de corrosión a alta temperatura si están mal seleccionados o mal instalados. Además permite tener sistemas de combustión más eficientes que mejoran la integridad estructural del equipo.
- Se requiere desarrollar la capacidad y las competencias técnicas necesarias para la construcción de hornos de proceso y sus sistemas principales articulando la academia y las empresas de la industria nacional.
- Se deben estandarizar los procedimientos de evaluación de daños en hornos,

de tipo destructivo y no destructivo, las metodologías de evaluación de integridad para hornos de pirólisis y metodologías de ensayos de carburización para aleaciones austeníticas.

- Definir programas de inspección y mantenimiento del horno de pirólisis y sus sistemas asociados: quemadores, refractarios, registros de aire, sistemas de protección y sistemas de monitoreo de las principales variables del proceso de pirólisis de etano para producción de etileno.

7. CONCLUSIONES

- Se identificó la carburización como el mecanismo de daño más crítico que ocurre y con mayor frecuencia de falla en la tubería de HP40 del horno de estudio, utilizando los datos estadísticos de los históricos de las variables del proceso, los históricos de falla y las temperaturas reales de operación.
- El cambio en el comportamiento magnético y el incremento en la dureza del acero HP40 con 72 000 horas de trabajo, se debe a cambios microestructurales y estructurales del material como consecuencia de la redistribución del cromo y a la formación de nuevas fases al interior de la aleación.
- Los componentes cristalinos como magnetita, sulfuro de hierro de tipo pirrotita, y carbonato hidróxido de níquel, e hierro hidratado tipo reevesita, encontrados en la superficie del acero HP40 que estuvo en contacto directo con el coque, permite concluir que la superficie metálica está reaccionando con los elementos del medio como el carbono debido a la ausencia de una capa de óxido protectora.
- A temperaturas comprendidas entre 850 y 1050°C, en una atmósfera pirolítica, la energía de activación para que ocurra la difusión de átomos de carbono hacia el interior del acero HP40 es de 107,75 kJ/mol. El valor del coeficiente de difusión de carbono en el acero HP40 D_0 es $5,14 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$. El valor del coeficiente de difusión de carbono en la austenita reportado en la literatura es de $3,3\text{E}-8 \text{ cm}^2/\text{s}$. Estos valores hallados para el coeficiente de difusión de carbono y la energía de activación están en el orden de magnitud de los datos correspondientes encontrados en la literatura.
- En la simulación termodinámica realizada en el software Thermocalc se determinó la descomposición del metano como la reacción predominante en el

mecanismo de daño por carburización, ya que en condiciones del proceso a temperaturas superiores a los 700°C, los hidrocarburos presentes en la carga se fragmentan en moléculas más livianas como metano, mediante reacciones en cadena que liberan carbono en fase gaseosa.

➤ En condiciones de temperaturas desde 850 a 1050°C y una atmosfera pirolítica de 97% argón-3% metano, los óxidos de la capa protectora del acero HP40 (Cr_2O_3 y Fe_3O_4) se hacen inestables, permitiendo que la capa se dañe. Estos óxidos se desprenden del material y se encuentran como fases cristalinas (60% Cr_2O_3 , 35% Fe_3O_4), en los residuos carbonáceos obtenidos durante la exposición a tales condiciones.

➤ El coque producido durante el proceso de pirólisis de etano para la producción de etileno fue formado mediante la condensación y deshidrogenación de los aromáticos producidos en las reacciones secundarias del proceso y las reacciones de los precursores de coque como insaturados y olefinas (acetileno, butadieno) que liberan carbono en forma gaseosa, el cual se deposita sobre que coque ya formado, engrosándolo.

➤ La metodología de investigación utilizada para estudiar el problema planteado, permite evaluar a futuro diferentes cargas al horno de pirólisis para producción de etileno y establecer su relación con la formación de coque y evaluar el daño que pueda ocurrir en los tubos de los hornos con diferentes tipos de aleaciones. Estableciendo la relación entre la transferencia de calor, el daño por carburización, la difusión en estado sólido y el mecanismo de formación de coque. Los resultados de ésta investigación y las recomendaciones son aplicables para hornos de reformado y de pirólisis. Los datos obtenidos del proceso real de carburización y del proceso de coquización, permiten validar modelos teóricos propuestos por otros investigadores.

BIBLIOGRAFIA

- 1 AGUADO J. M. Minimize furnace tubes carburization. Hydrocarbon processing. 2006, September; Vol.85, No.9, p. 43-48.
- 2 AGUILAR J., ORTIZ U., CAVAZOS J., VIRAMONTES R. Carburización de aleaciones HP40+Nb y AISI 304 bajo mezclas CH₄, CO₂, CO, H₂, H₂O. XVII Simposio Nacional de Siderurgia, Instituto Tecnológico de Morelia Morelia, Mich. Nov. 1995, pp. 23.1-23.12
- 3 ALBERTSEN, j. Z. Experimental and theoretical investigations of metal dusting corrosion in plant exposed nickel-based alloys. Thesis (doctor of philosophy). Norwegian university of science and technology, 2007.
- 4 ALBRIGHT L. F., MAREK. J. C. Análisis de coque producido en hornos de etileno: aproximación a mejoras en el proceso.
- 5 ALBRIGHT L. F., MAREK. J. C. Mechanistic model for formation of coke in pyrolysis units producing ethylene.
- 6 ALECIO D., LANZ C., JUAN A. Microestructura y propiedades a altas temperaturas en el acero hp40 modificado. Universidad nacional del sur. Argentina.2004.
- 7 ALVAREZ J., MELO D. Protective coatings against metal dusting. Surface & Coatings Technology 203 (2008) 422–426.
- 8 ALVAREZ, J. MELO, D. Protective coatings against metal dusting. Surface & coatings technology 203 (2008) p.p 422–426.
- 9 AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. The damage mechanisms affecting fixed equipment in the refining industry. Primera edicion, american petroleum institute, pp. Diciembre 2003, 144.
- 10 ASTM A-297de 1997 (r-20003) standard specification for steel castings, iron-chromium and iron-chromium-nickel, heat resistant, for general application.
- 11 ASTM AMERICAN SOCIETY FOR MATERIALS, (1985). En: metal handbook, properties and selection: stainless steel. Edition.vol 3.
- 12 ASTM E – 415-08 standard test method for atomic emission vacuum spectrometric analysis of carbon and low-alloy steel1.

- 13 ASTM E 10-08 “standard test method for brinell hardness of metallic materials”.
- 14 ASTM E-3 de 2001rv 07 “standard practice for preparation of metallographic specimens”.
- 15 ASTM E384-10e2. Standard test method for knoop and vickers hardness of materials.
- 16 ASTM G79-83. Standard practice for evaluation fo metals exposed to carburization. Outubro 1996.
- 17 BAKER R. T., harris, p. S.in chemistry and physics of carbon; walker, p. L., thrower, p. A., eds.; marcel dekker: new york, 1978; vol. 1.
- 18 BARNES J., CORISH J., NORTON J.F. oxidation of metals vol 26 (1986) 333.
- 19 BIEHL L.V. estudo da carburização de tubos de fe-cr-ni aplicados emfornos de pirólise. 144f. Tese (doutoradoemengenharia de materiais) - programa de pós-graduaçãoemengenharia de minas, metalúrgica e materiais (ppgem). Universidade federal do rio grande do sul, porto alegre, 2002.
- 20 BUENO E., SALMADOR M.P. Knowledge management in the emerging strategic business process; journal of knowledge management, vol 7, nº 3, pp.1-25. 2003.
- 21 BUENO E., SALMADOR M.P., ORDÓÑEZ P. Towards an integrative model of business, knowledge and organizational learning processes, international journal of innovation and learning, forthcoming. 2003.
- 22 BÜHLER H.E., RAHMEL A., SCHÜLLER H.J. ARCH eisenhüttenwes. Vol 38 (1967) 223.
- 23 CAMP, E, PHILLIPS; C, GROSS L, corrosion of 18-8 alloy furnace tubes in high temperature vapour phase cracking service, corr., vol. 1, p.149-160,1945.
- 24 CARBUCOAT, memorias de la conferencia sobre revestimientos contra carburização, porto alegre: ufrgs 9-10 de agosto de 2004.
- 25 CAVAZOZ J. L. Comportamiento de los aceros refractarios aisi 304 y hp40+nb sometidos a altas temperaturas y una atmósfera oxi-carburizante. Universidad autónoma de nuevo león, méxico, 1993.
- 26 COMMANDRE J. M., SALVADOR S. Lack of correlation between the properties of a petroleum coke and its behavior during combustion. Fuel processing technology 86, p. 795-808, 2005.

- 27 COMMUNITYINTELLIGENCE LTD (2002). Radical innovation with communities of practice. Unpublish white paper. Version. 03.05.21.
- 28 CRANK, J. The mathematics of diffusion. Second edition. New york: oxford university press, 1994, 400p.
- 29 DAVENPORT T., PRUSAK L. Working knowledge. How organizations manage what they know. Harvard business press, n° 1, pp. 67-88. 1997.
- 30 DI GABRIELE F., STOTT F. H., LIU Z. Effect of experimental conditions on the metal dusting phenomenon in several commercial nickel-base alloys. Materials and corrosion, v. 58, issue 2 , p. 81 – 86, 2007.
- 31 DIAZ W., VASQUEZ C., SERNA A. Comparation of 9 cr-1mo grade t9 between service and theoretical depth carburized layer. Universidad industrial de santander-icp, bucaramanga. 2004.
- 32 DORADO, C.A, modelamiento y simulación del proceso de carburación en aleaciones fe-9cr-1mo modificado en ambientes con hidrocarburos a altas temperaturas. tesis de maestría, universidad industrial de santander, 2004.
- 33 DUPEN B. M., MORRAL J. E., LAW C.C. finite element modeling of carburizing for alloy steels. Creative use of bearing steels, astm stp 1195, j. J. C. Hoo, ed., american society for testing and materials, philadelphia, 1993, pp. 61-68.
- 34 EBERLE F., WYLIE R. D. Corrosion, 1959, no.12, vol. 15, pp. 622t-626t).
- 35 ECOPETROL S.A., instituto colombiano del petróleo icp, laboratorio de microscopia electrónica, instituto colombiano del petróleo, (2010), informe 10000048 id0146 t67 10 103-ecp, piedecuesta.
- 36 ENNIS P.J., QUADAKKERS W.J., high chromium martensitic steels-microstructure, properties.
- 37 FARRELL, ET AL. Characterization of a carburized surface layer on an austenitic stainless steel. Journal of nuclear materials 343, p.123-133, 2005.
- 38 FORSETH S., KOFSTAD P. Werkst. Korros. Vol. 46 (1995) 201.
- 39 FRARKAS D., DELGADO J. Diffusion modeling of the carburization process instainless steels. Scripta Metallurgica. Mexico, Pergamon press ltdVol. 17, pp. 261-264, 1983.
- 40 FURTADO H.C., MAY I. High temperature degradation in power plants and refineries. Materials research, v. 7, n.1, p. 103-110, 2004.

- 41 GEIGER G., POIRIER D. Transport phenomena in metallurgy. Usa: addison-wesley, 1973, p. 429-544.
- 42 GRABKE H. J. Carburization. A high temperature corrosion phenomenon. Usa: mti, publication no. 52, 1998, p. 170.
- 43 GRABKE H. J. Definition and preparation of gas atmospheres. In: guidelines for methods of testing and research in high temperature corrosion. London: the institute of materials, 1995, p. 63-81.
- 44 GRABKE H.J, MÖLLER R., schnaas a. Werkst. Korros. Vol 30 (1979) 794.
- 45 GRABKE H.J, OHLA K., PETERS J., WOLF I. Werkst. Korros. 34 (1983) 495.
- 46 GRABKE H.J. Carburization, carbide formation, metal dusting, coking. Materiali in tehnologie, 36, p. 297-305, 2002.
- 47 GRABKE H.J. mechanisms and prevention of corrosion in carbonaceous gases. Materials science form. V. 369-372, p.101-108, 2001.
- 48 GRABKE H.J. supersaturation of iron with nitrogen, hydrogen or carbon and the consequences. Mtaec9, 38 (5), p. 211-221, 2004.
- 49 GRABKE H.J., SCHNAAS A. Alloy 800, in w. Betteridge et al. (eds). North-holland, amsterdam, 1978, pp. 195-211.
- 50 GRABKE H. J., MULLER-LORENZ M., SCHNEIDER A. Carburization and Metal Dusting on Iron ISIJ International, Vol. 41 (2001), Supplement, pp. s1-s8.
- 51 GUINET, M.; MAGNOUX, P.; chemistry of coke formation. Applied catalysis a: general, 212, p.83-96, 2001.
- 52 HALL, D. Et al. Factors effecting carburization behavior of cast austenitic steels. Materials performance, january, 1985, p. 25-26.
- 53 HAN S., YOUNG D.J. Oxidation – nitridation of Ni-Cr-Al alloys. Materials research, v. 7 n.1, p.11-16, 2004.
- 54 HOLLAND M. L., de BRUYN H. J.: international journal of pressure vessels and piping, 1996, no.1-3, vol. 66, pp. 125-133.
- 55 JACQUET P., ROUSSE D. R., GILLES B., LAMBERTIN M. A novel technique to monitor carburizing processes. Materials Chemistry and Physics. 77 (2002) 542–551.

- 56 JEFFCOAT P. J., THORLEY, A. W. The influence of carburization on the structure and mechanical properties of a 9cr-1mo ferritic steel. Liquid metal and engineering technology, bnes, london, 1984, p. 489-496.
- 57 JIMENEZ H., STAIA M. H., PUCHI E. S. Mathematical Modeling of a Carburizing Process of a SAE 8620h Steel. Surface and Coatings Technology 120–121 (1999) 358–365.
- 58 JONES R. T., BAUMERT K. L. METAL DUSTING - AN OVERVIEW OF CURRENT LITERATURE. NACE International 2001. Paper N° 01372. PP. 23
- 59 JOOS O, MOLINS R, FURTADO J, WASTIAUX S. The effect of temperature on the microstructural stability of an hp40 alloy. Corrosion 2007, march 11 - 15, 2007 , nashville, Tennessee.
- 60 KAISHU G., HONG X., WANG Z., (2005), quantitative study of creep cavity area of hp40 furnace tubes. En: nuclear engineering and design, vol. 235, pp. 1447-1456.
- 61 KAYA A.A., KRAUKLIS P., YOUNG D.J. Microstructure of hk40 alloy after high temperature service in oxidizing/carburizing environment, i. Oxidation phenomena and propagation of a crack, material characterization, vol. 49, 1, 2002, p.11 – 21.
- 62 KOCHMANSKA A., KUBICKI, J., KOCHMANSKI P. Carbon diffusion protective al-si coatings on high temperature creep resistant cast steel. Materials science , n.2, v. 12, p.120-123, 2006.
- 63 KOPINKE F.D., ZIMMERMANN G., REYNIERS G. C., AND FROMENT G. F. Relative rates of coke formation from hydrocarbons in steam cracking of naphtha. Ind. Eng. Chem. Res., 32, 1, 56-60. (1993)
- 64 LAY, G. Y. High temperature corrosion of engineering alloys. Metals park, ohio: asm, 1990, p. 49-68; 114-117.
- 65 LEDJEFF K., RAHMEL A., SHORR M.: werkst. Korros. 30 (1979) 11.
- 66 LÓPEZ A., VILLORA G. Pirólisis de hidrocarburos: el proceso de pirólisis con vapor modelos cineticos. Universidad de murcia, 1989, pp. 21.
- 67 MATEUS J., FORERO J. Informe: ensayos de laboratorio a dos tuberías metálicas. Ecopetrol s.a., instituto colombiano del petróleo, laboratorio de ingeniería de materiales. 2010.
- 68 MIRABAL E., MOLINA C. Fireside carburization of stainless steel furnace tubes 1999.
- 69 MITCHELL D.R.G., YOUNG D.J., KLEEMANN w. Mat. & corr. 49 (1998)

70 MOREIRA M.F., SILVEIRA T.S., ALMEIDA L.H., FERREIRA L.A. carburação de ligas resistentes ao calor em atmosfera composta por hidrogênio e metano. In. Coteq, 6, 2002. Anais.... Conferência sobre tecnologia de equipamentos. Salvador, 2002.

71 NAN X., MONCEAU D., YOUNG D., FURTADO J.. High temperature corrosion of cast heat resisting steels in co+co₂ gas mixtures. Corrosion science. Volume 50, issue 8, august 2008, pages 2398-2406.

72 NAWANCY Y.V. Degradation of mechanical strength of pyrolysis furnace tubes by high-temperature carburization in a petrochemical plant. Elsevier 2009.

73 NISHIYAMA Y., OTSUKA N., KUDO T. Metal dusting behaviour of cr–ni steels and ni-base alloys in a simulated syngas mixture. Corrosion science 48, p. 2064-2083, 2006.

74 NORTON JF. Carburization in high temperature process plant materials. Luxembourg: commission of the european communities; 1981. P. 43 [publication no. Eur 7773].

75 ORTUÑO A. Introduccion a la química industrial. Reverte s.a., vicepresidencia refinación y petroquímica gerencia complejo barrancabermeja. Manual de descripción de procesos de la unidad de etileno. Documento institucional ecopetrol, pp 1- 43.

76 PATTERSON, J, ON Carbon and other deposits from the gases of blast furnaces in cleveland”, j. Iron institute, no 1, london, pp. 85-100,1876.

77 PRANGE, F.A, “corrosion in a hydrocarbon conversion system”, corr., vol 15, no. 12 pp.619t- 621t ,1959.

78 PRIMO YUFERA E. Química orgánica básica y aplicada de la molécula a la industria. Reverte s.a., tomo 1, 1996, pp. 138.

79 RAVESTEIN M.H.: Corrosion 97, paper no. 496, nace int. Houston, texas 1997.

80 REYNIERS G.C., FROMENT G.F., KOPINKE F.D. Coke formation in the thermal cracking of hydrocarbons: modeling of coke formation in naphtha cracking. Ind. Eng. Chem. Res., 33, 2584-2590. (1994).

81 RICE F.O., HERZFELD K.F., j. Am. Chem. Soc., 56, 284 (1934).

82 SALARI D., NIAEI A., REZA M. S., NABAVI R. Coke formation reduction in the steam cracking of naphtha on industrial alloy steels using sulfur-based inhibitors ., international journal of chemical reactor engineering, vol. 8, 2010, articulo a130.

- 83 SCHNAAS A., GRABKE H.J. Oxidation of metals 12 (1978) 387.
- 84 SCHNEIDER A., INDEN G. Carbon diffusion in cementite (Fe_3C) and ϵ -carbide (Fe_5C_2), *calphadv.* 31, issue 1, p. 141-147, 2007.
- 85 SELLY-BROWN, J. And Duguid P. (1991): "organizational learning and communities of practice: towards a unified view of working, learning and innovation", *organization science*, 2, 40-57.
- 86 SERNA, J.A, Oxidación, carburación y sulfidación de aleaciones ferríticas, Fe-9Cr-1Mo modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550 y 750 °C. Tesis de doctorado, Universidad Industrial de Santander, 2004.
- 87 SILVA I.C., REBELLO J.M.A., BRUNO A.C., JACQUES P.J., NYSTEND B., DILLEE J, (2008), Structural and magnetic characterization of a carburized cast austenitic steel. *Em: Scripta Materialia* 59 (2008) 1010–1013.
- 88 SILVEIRA, T. F. Carburização em tubos de aço inoxidável austenítico da família HP fundidos por centrifugação. 206f. Dissertação (mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - COPPE, universidade federal do rio de janeiro, rio de janeiro, 2002.
- 89 SILVEIRA, T. F. A.; SILVEIRA, T. L.; ALMEIDA, H. A.; MOREIRA, M. F. Microestrutura de tubos de forno de pirólise desativados após 91.000h de operação - resultados da metalografia ótica. In: *coteq*, 6, 2002. Anais.... Salvador: agosto, 13p. 2002.
- 90 TAWANCY H.M. (1993) Structure and properties of high-temperature alloys: applications of analytical electron microscopy. Dhahran (Saudi Arabia): Kfupm. Press.
- 91 TAWANCY, H. M. (2009), Degradation of mechanical strength of pyrolysis furnace tubes by high-temperature carburization in a petrochemical plant. *En: engineering failure analysis*, vol. 10.1016, pp. 1-8.
- 92 TERRY B., WRIGHT J., HALL D. A model for prediction of carburization in steels for ethylene production furnaces. *Institution of corrosion science & technology*, 48. Vol 29, No. 6, pp. 717-734, 1989.
- 93 VALENCIA, A. Termodinámica metalúrgica-cinética y difusión. Universidad de Antioquia, Medellín, 1984, p. 476-511.
- 94 VOICU R., ANDRIEU E., POQUILLON D., FURTADO J., LACAZE J., Microstructure evolution of HP40-Nb alloys during aging under air at 1000°C. *Materials characterization* (2009). doi:10.1016/j.matchar.2009.04.007

- 95 WEIMINGAO, KONG L., LONG J. M., HODGSON P. D. Measurement of the mass transfer coefficient at workpiece surfaces in heat treatment furnaces. Elsevier 2008.
- 96 WENGER, E ET AL (2002) Cultivating communities of practice. Harvard business press. Boston, ma.
- 97 WOLF I., GRABKE H.J Solid state commun. 54 (1985) 5-10.
- 98 WOLF I., GRABKE H.J, SCHMIDT H.P. Oxidation of metals vol 29 (1988) 289.
- 99 YIN R. Cyclic and isothermal exposures of 310ss to 10%ch₄/h₂ carburizing gas mixture at high temperatures. Materials science and engineering a 391 19–28, 2005.
- 100 YIN R. Carburization of 310 stainless steel exposed at 800–1100 °C in 2%ch₄/h₂ gas mixture. Septiembre de 2003.
- 101 YIN R. Cyclic and isothermal exposures of 310ss to 10%ch₄/h₂ carburizing gas mixture at high temperatures. Junio de 2004.
- 102 YIN, R.C. carburization performance of incoloy 800ht in ch₄/h₂ gas mixtures. Materials science and engineering a, 380 p.281–289, 2004.
- 103 YOUNG D. High temperature oxidation and corrosion of metals. Elsevier corrosion series. 2008. 574 p.
- 104 ZHANG J., SCHNEIDER A., INDEN G. Initiation and growth of iron metal dusting in CO–H₂–H₂O gas mixtures. En Corrosion science. Abril 2008, Volumen 50, issue 4, p. 1020-1034.

ANEXOS

Anexo A: datos calculados por el software thermocalc.

Tabla A1. Resultados de la actividad de los componentes del acero HP40 en el ambiente de metano variando en el rango de temperatura de 500 a 1500°C.

T (°C)	ACR(C)	ACR(CR)	ACR(Fe)	ACR(C1H4)	ACR(NI)
1500	0,08087265	1,34E-04	1,80E-04	2,07E-18	2,84E-04
1,498,618	0,08100037	1,35E-04	1,80E-04	2,09E-18	2,85E-04
1,488,618	0,08193245	1,40E-04	1,86E-04	2,19E-18	2,92E-04
1,478,618	0,08287814	1,45E-04	1,91E-04	2,29E-18	3,00E-04
1,468,618	0,08383767	1,51E-04	1,97E-04	2,40E-18	3,07E-04
1,468,618	0,08383767	1,51E-04	1,97E-04	2,40E-18	3,07E-04
1,468,618	0,08383767	1,51E-04	1,97E-04	2,40E-18	3,07E-04
1,468,618	0,08383767	1,51E-04	1,97E-04	2,40E-18	3,07E-04
1,459,787	0,0846968	1,56E-04	2,02E-04	2,50E-18	3,14E-04
1,449,787	0,08568304	1,61E-04	2,08E-04	2,62E-18	3,22E-04
1,439,787	0,08668384	1,68E-04	2,14E-04	2,75E-18	3,30E-04
1,429,787	0,08769943	1,74E-04	2,21E-04	2,88E-18	3,39E-04
1,419,787	0,08873008	1,81E-04	2,28E-04	3,02E-18	3,47E-04
1,409,787	0,08977606	1,88E-04	2,35E-04	3,16E-18	3,56E-04
1,399,787	0,09083763	1,95E-04	2,42E-04	3,32E-18	3,66E-04
1,389,787	0,09191506	2,03E-04	2,49E-04	3,48E-18	3,75E-04
1,379,787	0,09300864	2,10E-04	2,57E-04	3,65E-18	3,85E-04
1,379,787	0,09300864	2,10E-04	2,57E-04	3,65E-18	3,85E-04
1,373,329	0,09372355	2,12E-04	2,65E-04	3,77E-18	3,92E-04
1,373,329	0,09372355	2,12E-04	2,65E-04	3,77E-18	3,92E-04
1,369,533	0,09414696	2,12E-04	2,69E-04	3,84E-18	4,00E-04
1,369,533	0,09414696	2,12E-04	2,69E-04	3,84E-18	4,00E-04
1,362,924	0,09489004	2,13E-04	2,76E-04	3,96E-18	4,10E-04
1,352,924	0,09602839	2,14E-04	2,88E-04	4,16E-18	4,26E-04
1,342,924	0,09718396	2,14E-04	3,01E-04	4,37E-18	4,42E-04
1,332,924	0,09835704	2,16E-04	3,13E-04	4,58E-18	4,59E-04
1,322,924	0,09954796	2,17E-04	3,25E-04	4,82E-18	4,76E-04
1,312,924	0,100757	2,18E-04	3,38E-04	5,06E-18	4,94E-04
1,302,924	0,1019846	2,19E-04	3,51E-04	5,31E-18	5,13E-04
1,292,924	0,1032309	2,21E-04	3,65E-04	5,58E-18	5,32E-04

Tabla A1. (continuación)

T (°C)	ACR(C)	ACR(CR)	ACR(FE)	ACR(C1H4)	ACR(NI)
1,282,924	0,1044963	2,22E-04	3,79E-04	5,87E-18	5,51E-04
1,272,924	0,1057812	2,24E-04	3,93E-04	6,17E-18	5,71E-04
1,262,924	0,1070859	2,26E-04	4,08E-04	6,49E-18	5,92E-04
1,252,924	0,1084108	2,27E-04	4,23E-04	6,82E-18	6,13E-04
1,242,924	0,1097562	2,29E-04	4,38E-04	7,18E-18	6,36E-04
1,232,924	0,1111225	2,31E-04	4,54E-04	7,55E-18	6,58E-04
1,222,924	0,1125101	2,33E-04	4,71E-04	7,94E-18	6,82E-04
1,212,924	0,1139193	2,35E-04	4,88E-04	8,36E-18	7,06E-04
1,212,924	0,1139193	2,35E-04	4,88E-04	8,36E-18	7,06E-04
1,206,914	0,1147768	2,27E-04	5,41E-04	8,62E-18	6,77E-04
1,206,914	0,1147768	2,27E-04	5,41E-04	8,62E-18	6,77E-04
1,200,826	0,1156537	2,29E-04	5,51E-04	8,90E-18	6,85E-04
1,190,826	0,1171121	2,33E-04	5,66E-04	9,37E-18	6,97E-04
1,180,826	0,1185934	2,37E-04	5,82E-04	9,86E-18	7,10E-04
1,170,826	0,1200981	2,41E-04	5,99E-04	1,04E-17	7,23E-04
1,160,826	0,1216265	2,45E-04	6,16E-04	1,09E-17	7,36E-04
1,160,826	0,1216265	2,45E-04	6,16E-04	1,09E-17	7,36E-04
1,153,396	0,1227777	2,46E-04	6,39E-04	1,14E-17	7,39E-04
1,143,396	0,1243485	2,47E-04	6,70E-04	1,20E-17	7,42E-04
1,133,396	0,1259442	2,48E-04	7,04E-04	1,26E-17	7,46E-04
1,123,396	0,1275652	2,50E-04	7,39E-04	1,33E-17	7,49E-04
1,113,396	0,129212	2,51E-04	7,75E-04	1,41E-17	7,51E-04
1,103,396	0,1308852	2,52E-04	8,14E-04	1,48E-17	7,54E-04
1,093,396	0,132585	2,53E-04	8,54E-04	1,56E-17	7,56E-04
1,083,396	0,1343121	2,54E-04	8,96E-04	1,65E-17	7,58E-04
1,073,396	0,1360669	2,55E-04	9,40E-04	1,74E-17	7,60E-04
1,063,396	0,1378498	2,57E-04	9,87E-04	1,84E-17	7,61E-04
1,053,396	0,1396615	2,58E-04	0,001035457	1,94E-17	7,62E-04
1,043,396	0,1415023	2,59E-04	0,001086689	2,05E-17	7,63E-04
1,033,396	0,1433729	2,59E-04	0,001140516	2,16E-17	7,63E-04
1,023,396	0,1452737	2,60E-04	0,001197088	2,28E-17	7,63E-04
1,023,396	0,1452737	2,60E-04	0,001197088	2,28E-17	7,63E-04
1020	0,1459261	2,61E-04	0,00120949	2,33E-17	7,68E-04
1010	0,1478682	2,61E-04	0,001246858	2,46E-17	7,83E-04
1000	0,1498418	2,62E-04	0,001285529	2,60E-17	7,98E-04
990	0,1518475	2,63E-04	0,001325559	2,75E-17	8,13E-04
980	0,1538857	2,64E-04	0,001367003	2,90E-17	8,28E-04

Tabla A1. (continuación)

T (°C)	ACR(C)	ACR(CR)	ACR(FE)	ACR(C1H4)	ACR(NI)
970	0,1559571	2,64E-04	0,001409925	3,07E-17	8,44E-04
960	0,1580623	2,65E-04	0,001454388	3,24E-17	8,60E-04
950	0,1602017	2,65E-04	0,00150046	3,43E-17	8,76E-04
940	0,1623761	2,65E-04	0,001548213	3,63E-17	8,93E-04
930	0,1645859	2,66E-04	0,001597723	3,84E-17	9,10E-04
920	0,1668319	2,66E-04	0,00164907	4,06E-17	9,27E-04
910	0,1691145	2,66E-04	0,00170234	4,29E-17	9,44E-04
900	0,1714345	2,66E-04	0,001757621	4,54E-17	9,62E-04
900	0,1714345	2,66E-04	0,001757621	4,54E-17	9,62E-04
890	0,1737924	2,66E-04	0,001815009	4,80E-17	9,80E-04
880	0,1761888	2,66E-04	0,001874606	5,08E-17	9,99E-04
870	0,1786245	2,66E-04	0,001936518	5,37E-17	0,001017594
860	0,1811	2,66E-04	0,00200086	5,68E-17	0,001036701
850	0,183616	2,65E-04	0,002067752	6,00E-17	0,001056123
840	0,186173	2,65E-04	0,002137323	6,35E-17	0,001075859
830	0,1887719	2,64E-04	0,002209709	6,71E-17	0,001095906
820	0,1914132	2,64E-04	0,002285057	7,09E-17	0,00111626
810	0,1940975	2,63E-04	0,002363523	7,49E-17	0,001136916
800	0,1968255	2,62E-04	0,002445272	7,91E-17	0,00115787
790	0,199598	2,61E-04	0,002530482	8,35E-17	0,001179114
780	0,2024155	2,60E-04	0,002619342	8,80E-17	0,001200639
770	0,2052786	2,59E-04	0,002712055	9,28E-17	0,001222436
760	0,2081881	2,58E-04	0,002808839	9,78E-17	0,001244492
750	0,2111446	2,56E-04	0,002909928	1,03E-16	0,001266796
740	0,2141487	2,55E-04	0,003015572	1,08E-16	0,00128933
730	0,2172011	2,53E-04	0,003126039	1,14E-16	0,001312078
720	0,2203024	2,51E-04	0,003241622	1,19E-16	0,00133502
710	0,2234532	2,49E-04	0,003362632	1,25E-16	0,001358132
700	0,2266541	2,47E-04	0,003489407	1,30E-16	0,001381389
690	0,2299058	2,45E-04	0,003622312	1,36E-16	0,001404762
680	0,2332087	2,43E-04	0,003761743	1,42E-16	0,001428218
670	0,2365635	2,40E-04	0,003908129	1,47E-16	0,00145172
660	0,2399707	2,38E-04	0,004061938	1,52E-16	0,001475228
650	0,2434308	2,35E-04	0,004223677	1,58E-16	0,001498694
640	0,2469443	2,32E-04	0,004393901	1,62E-16	0,001522067
630	0,2505117	2,29E-04	0,004573219	1,67E-16	0,00154529
620	0,2541335	2,26E-04	0,004762298	1,70E-16	0,001568296

Tabla A1. (continuación)

T (°C)	ACR(C)	ACR(CR)	ACR(FE)	ACR(C1H4)	ACR(NI)
610	0,25781	2,23E-04	0,004961873	1,74E-16	0,001591014
600	0,2615415	2,19E-04	0,005172756	1,76E-16	0,001613361
590	0,2653284	2,16E-04	0,005395847	1,78E-16	0,001635245
580	0,2691711	2,12E-04	0,005632152	1,78E-16	0,001656562
570	0,2730696	2,08E-04	0,005882794	1,78E-16	0,001677194
560	0,2770241	2,04E-04	0,006149039	1,77E-16	0,001697007
550	0,2810348	2,00E-04	0,006432325	1,75E-16	0,001715848
540	0,2851017	1,96E-04	0,006734292	1,72E-16	0,001733542
530	0,2892248	1,92E-04	0,007056834	1,68E-16	0,001749885
520	0,2934038	1,87E-04	0,007402153	1,63E-16	0,00176464
510	0,2976387	1,83E-04	0,007772847	1,57E-16	0,001777529
500	0,301929	1,78E-04	0,008172017	1,51E-16	0,001788222

Tabla A2. Resultados del número de moles para los componentes del material HP40 en el ambiente de metano variando en el rango de temperatura de 500 a 1500°C.

T (°C)	NPM(GAS)	NPM(LIQUID)	NPM(C2CR3_S)	NPM(C_S)	NPM(FCC_A1#1)	NPM(GRAPHITE)	NPM(M7C3)
1500	0,002360238	0,007278087	0	0	0	0,9903617	0
1,498,618	0,002360735	0,00727708	0	0	0	0,9903622	0
1,488,618	0,002368203	0,007269459	0	0	0	0,9903623	0
1,478,618	0,002382403	0,007261309	0	0	0	0,9903563	0
1,468,618	0,001704377	0,005143599	0	0	0	0,993152	0
1,468,618	0,002403243	0,007252692	0	0	0	0,990344	0
1,468,618	0,002403243	0,007252692	0	0	0	0,990344	0
1,468,618	0,002403243	0,007252692	0	0,990344	0	0	0
1,459,787	0,002427116	0,007244739	0	0,9903281	0	0	0
1,449,787	0,002460299	0,007235392	0	0,9903043	0	0	0
1,439,787	0,0025	0,007225727	0	0,9902743	0	0	0
1,429,787	0,002546231	0,007215784	0	0,990238	0	0	0
1,419,787	0,002599027	0,007205599	0	0,9901954	0	0	0
1,409,787	0,002658453	0,007195206	0	0,9901463	0	0	0

Tabla A2. (continuación)

T (°C)	NPM(GAS)	NPM(LIQUID)	NPM(C2CR3_S)	NPM(C_S)	NPM(FCC_A1#1)	NPM(GRAPHITE)	NPM(M7C3)
1,399,787	0,002724602	0,007184633	0	0,9900908	0	0	0
1,389,787	0,002797595	0,007173905	0	0,9900285	0	0	0
1,379,787	0,002877586	0,007163045	0	0,9899594	0	0	0
1,379,787	0,002877586	0,007163045	0	0,9899594	0	0	0
1,373,329	0,002933041	0,007065895	9,48E-05	0,9899063	0	0	0
1,373,329	0,002933041	0,007065895	9,48E-05	0,9899063	0	0	0
1,369,533	0,002967054	0,006852921	0	0,989883	0	0	2,97E-04
1,369,533	0,002967054	0,006852921	0	0,989883	0	0	2,97E-04
1,362,924	0,003028835	0,006641411	0	0,9898289	0	0	5,01E-04
1,352,924	0,003128618	0,006348806	0	0,9897395	0	0	7,83E-04
1,342,924	0,003236245	0,006085935	0	0,9896408	0	0	0,00103697
1,332,924	0,003352027	0,005849406	0	0,9895329	0	0	0,001265624
1,322,924	0,003476319	0,005636158	0	0,9894156	0	0	0,001471933
1,312,924	0,003609515	0,005443463	0	0,9892886	0	0	0,001658471
1,302,924	0,003752053	0,005268904	0	0,9891515	0	0	0,001827522
1,292,924	0,003904422	0,005110358	0	0,9890041	0	0	0,0019811
1,282,924	0,00406716	0,004965968	0	0,9888459	0	0	0,002120969
1,272,924	0,00424086	0,004834114	0	0,9886764	0	0	0,002248671
1,262,924	0,004426176	0,004713388	0	0,9884949	0	0	0,00236555
1,252,924	0,004623824	0,004602564	0	0,9883008	0	0	0,002472777
1,242,924	0,00483459	0,004500577	0	0,9880934	0	0	0,00257137
1,232,924	0,005059335	0,0044065	0	0,9878719	0	0	0,002662217
1,222,924	0,005299	0,004319526	0	0,9876354	0	0	0,002746092
1,212,924	0,005554615	0,00423895	0	0,9873828	0	0	0,002823672
1,212,924	0,005554615	0,00423895	0	0,9873828	0	0	0,002823672
1,206,914	0,005716378	0	0	0,9874345	0,003145867	0	0,003703232
1,206,914	0,005716378	3,49E-15	0	0,9874345	0,003145867	0	0,003703232
1,200,826	0,005886806	0	0	0,9872684	0,00315169	0	0,003693077
1,190,826	0,006181814	0	0	0,9869805	0,003161119	0	0,00367659
1,180,826	0,006496772	0	0	0,9866725	0,003170386	0	0,003660338

Tabla A2. (continuación)

T (°C)	NPM(GAS)	NPM(LIQUID)	NPM(C2CR3_S)	NPM(C_S)	NPM(FCC_A1#1)	NPM(GRAPHITE)	NPM(M7C3)
1,170,826	0,00683318	0	0	0,986343	0,003179496	0	0,003644315
1,160,826	0,007192675	0	0	0,9859903	0,003188456	0	0,003628516
1,160,826	0,007192675	0	0	0,9859903	0,003188456	0	0,003628516
1,153,396	0,007475793	0	1,46E-04	0,9857121	0,003249382	0	0,003417227
1,143,396	0,00787991	0	3,37E-04	0,9853145	0,003330002	0	0,003138222
1,133,396	0,008312438	0	5,25E-04	0,9848888	0,003409297	0	0,002864643
1,123,396	0,008775669	0	7,09E-04	0,9844325	0,003487537	0	0,002595727
1,113,39	0,0092721	0	8,89E-04	0,983943	0,003564989	0	0,0023307
1,103,396	0,009804523	0	0,001066343	0,9834183	0,003641915	0	0,002068925
1,093,396	0,01037591	0	0,001241288	0,9828547	0,003718578	0	0,001809583
1,083,396	0,01098958	0	0,001414154	0,982249	0,003795243	0	0,001551979
1,073,396	0,01164916	0	0,001585366	0,9815979	0,003872181	0	0,001295379
1,063,396	0,01235864	0	0,001755351	0,9808973	0,003949671	0	0,001039029
1,053,396	0,01312239	0	0,001924549	0,9801429	0,004028002	0	7,82E-04
1,043,396	0,01394523	0	0,002093415	0,9793299	0,00410748	0	5,24E-04
1,033,396	0,01483243	0	0,002262424	0,9784532	0,004188431	0	2,64E-04
1,023,396	0,01578984	0	0,002432081	0,9775069	0,004271201	0	0
1,023,396	0,01578984	0	0,002432081	0,9775069	0,004271201	0	0
1020	0,01613201	0	0,002434816	0,9771648	0,004268386	0	0
1010	0,0171936	0	0,002442761	0,9761034	0,00426023	0	0
1000	0,01834141	0	0,002450541	0,9749558	0,004252278	0	0
990	0,0195835	0	0,002458157	0,9737138	0,004244527	0	0
980	0,02092871	0	0,002465611	0,9723687	0,004236976	0	0
970	0,02238683	0	0,002472903	0,9709107	0,004229623	0	0
960	0,02396865	0	0,002480034	0,9693288	0,004222468	0	0
950	0,02568607	0	0,002487007	0,9676114	0,004215508	0	0
940	0,02755221	0	0,00249382	0,9657452	0,004208741	0	0
930	0,02958157	0	0,002500475	0,9637158	0,004202165	0	0
920	0,03179012	0	0,002506975	0,9615071	0,004195779	0	0
910	0,03419547	0	0,002513319	0,9591016	0,004189579	0	0

Tabla A2. (continuación)

T (°C)	NPM(GAS)	NPM(LIQUID)	NPM(C2CR3_S)	NPM(C_S)	NPM(FCC_A1#1)	NPM(GRAPHITE)	NPM(M7C3)
900	0,03681703	0	0,00251951	0,9564799	0,004183564	0	0
900	0,03681703	0	0,00251951	0,9564799	0,004183564	0	0
890	0,03967619	0	0,002525547	0,9536206	0,004177732	0	0
880	0,04279646	0	0,002531433	0,9505	0,00417208	0	0
870	0,04620366	0	0,002537168	0,9470926	0,004166606	0	0
860	0,04992614	0	0,002542754	0,9433698	0,004161307	0	0
850	0,05399494	0	0,002548192	0,9393007	0,004156181	0	0
840	0,05844392	0	0,002553482	0,9348513	0,004151225	0	0
830	0,06331003	0	0,002558627	0,9299849	0,004146437	0	0
820	0,0686333	0	0,002563627	0,9246613	0,004141814	0	0
810	0,07445707	0	0,002568484	0,9188371	0,004137354	0	0
800	0,08082794	0	0,002573198	0,9124658	0,004133054	0	0
790	0,08779575	0	0,00257777	0,9054976	0,004128911	0	0
780	0,09541345	0	0,002582202	0,8978794	0,004124922	0	0
770	0,1037368	0	0,002586494	0,8895556	0,004121086	0	0
760	0,1128241	0	0,002590648	0,8804678	0,004117399	0	0
750	0,1227354	0	0,002594664	0,8705561	0,004113858	0	0
740	0,1335315	0	0,002598544	0,8597596	0,004110462	0	0
730	0,1452733	0	0,002602288	0,8480173	0,004107207	0	0
720	0,1580201	0	0,002605897	0,8352699	0,00410409	0	0
710	0,1718281	0	0,002609372	0,8214614	0,00410111	0	0
700	0,1867484	0	0,002612715	0,8065406	0,004098263	0	0
690	0,2028247	0	0,002615926	0,7904639	0,004095546	0	0
680	0,2200906	0	0,002619006	0,7731974	0,004092958	0	0
670	0,2385677	0	0,002621956	0,7547199	0,004090495	0	0
660	0,2582622	0	0,002624777	0,7350249	0,004088155	0	0
650	0,279163	0	0,00262747	0,7141236	0,004085935	0	0
640	0,301239	0	0,002630037	0,6920472	0,004083832	0	0
630	0,3244378	0	0,00263248	0,6688479	0,004081843	0	0
620	0,3486849	0	0,002634798	0,6446003	0,004079967	0	0

Tabla A2. (continuación)

T (°C)	NPM(GAS)	NPM(LIQUID)	NPM(C2CR3_S)	NPM(C_S)	NPM(FCC_A1#1)	NPM(GRAPHITE)	NPM(M7C3)
610	0,3738832	0	0,002636994	0,6194016	0,0040782	0	0
600	0,3999141	0	0,002639069	0,5933703	0,004076539	0	0
590	0,4266396	0	0,002641026	0,5666444	0,004074981	0	0
580	0,4539051	0	0,002642866	0,5393785	0,004073524	0	0
570	0,4815433	0	0,00264459	0,5117399	0,004072164	0	0
560	0,5093786	0	0,002646202	0,4839043	0,004070899	0	0
550	0,5372317	0	0,002647704	0,4560508	0,004069725	0	0
540	0,5649253	0	0,002649098	0,428357	0,00406864	0	0
530	0,5922875	0	0,002650388	0,4009945	0,004067639	0	0
520	0,6191572	0	0,002651575	0,3741245	0,004066721	0	0
510	0,6453867	0	0,002652664	0,3478947	0,004065881	0	0
500	0,6708448	0	0,002653657	0,3224365	0,004065116	0	0

Tabla A3. Resultados de la energía libre de Gibbs del sistema conformado por el acero HP40 en el ambiente de metano variando en el rango de temperatura de 500 a 1500°C.

T (°C)	GR(GAS)	GR(LIQUID)	GR(C2CR3_S)	GR(C_S)	GR(FCC_A1#1)	GR(GRAPHITE)	GR(M7C3)
1500	-16853,99	-2,332,186	0	0	0	-1,069,813	0
1,498,618	-16838,75	-2,329,042	0	0	0	-1,068,495	0
1,488,618	-16728,48	-2,306,336	0	0	0	-1,058,958	0
1,478,618	-16618,34	-2,283,721	0	0	0	-1,049,425	0
1,468,618	-16508,32	-2,261,195	0	0	0	-45363,89	0
1,468,618	-16508,32	-2,261,195	0	0	0	-1,039,895	0
1,468,618	-16508,32	-2,261,195	0	0	0	-1,039,895	0
1,468,618	-16508,32	-2,261,195	0	-1,039,895	0	0	0
1,459,812	-16411,54	-2,241,432	0	-1,031,505	0	0	0
1,449,812	-16301,76	-2,219,076	0	-1,021,984	0	0	0
1,439,812	-16192,1	-2,196,809	0	-1,012,468	0	0	0
1,429,812	-16082,58	-2,174,632	0	-1,002,958	0	0	0
1,419,812	-15973,17	-2,152,545	0	-993,455	0	0	0
1,409,812	-15863,9	-2,130,547	0	-9,839,595	0	0	0
1,399,812	-15754,75	-2,108,639	0	-974,472	0	0	0

Tabla A3. (continuación)

T (°C)	GR(GAS)	GR(LIQUID)	GR(C2CR3_S)	GR(C_S)	GR(FCC_A1#1)	GR(GRAPHITE)	GR(M7C3)
1,389,812	-15645,73	-2086,82	0	-964,993	0	0	0
1,379,812	-15536,83	-2065,09	0	-9,555,233	0	0	0
1,379,812	-15536,83	-2065,09	0	-9,555,233	0	0	0
1,373,333	-15466,35	-2,027,916	-236,282	-9,489,323	0	0	0
1,373,333	-15466,35	-2,027,916	-236,282	-9,489,323	0	0	0
1,369,528	-15424,98	-1962,57	-1,41E-11	-9,459,768	0	0	-8,014,835
1,369,528	-15424,98	-1962,57	0	-9,459,768	0	0	-8,014,835
1,362,924	-15353,22	-1,894,419	0	-9,397,731	0	0	-1,341,464
1,352,924	-15244,67	-1,799,671	0	-9,302,552	0	0	-2,077,851
1,342,924	-15136,25	-1,714,056	0	-9,206,158	0	0	-2,726,341
1,332,924	-15027,96	-1,636,503	0	-910,882	0	0	-3,297,258
1,322,924	-14919,8	-1,566,051	0	-9,010,759	0	0	-3,799,849
1,312,924	-14811,77	-1,501,851	0	-8,912,164	0	0	-4,242,318
1,302,924	-14703,88	-1,443,156	0	-8,813,188	0	0	-4,631,889
1,292,924	-14596,11	-1,389,312	0	-8,713,962	0	0	-4,974,882
1,282,924	-14488,49	-1339,75	0	-8,614,594	0	0	-5,276,808
1,272,924	-14380,99	-1,293,977	0	-8,515,169	0	0	-5,542,455
1,262,924	-14273,63	-1,251,565	0	-8,415,762	0	0	-5,775,983
1,252,924	-14166,41	-1212,14	0	-8,316,436	0	0	-5,980,998
1,242,924	-14059,33	-1,175,382	0	-8,217,238	0	0	-6,160,634
1,232,924	-13952,39	-1,141,008	0	-8,118,212	0	0	-6,317,617
1,222,924	-13845,59	-1,108,776	0	-8,019,391	0	0	-6,454,318
1,212,924	-13738,93	-1,078,471	0	-7,920,804	0	0	-6,572,809
1,212,924	-13738,93	-1,078,471	0	-7,920,804	0	0	-6,572,809
1,206,914	-13674,89	0	0	-8,031,653	-8,522,969	0	-8,558,475
1,206,914	-13674,89	0	0	-8,031,653	-8,522,969	0	-8,558,475
1,200,824	-13610,07	0	0	-7,972,597	-8,490,684	0	-8,486,796
1,190,824	-13503,73	0	0	-7,875,767	-8,437,031	0	-837,035
1,180,824	-13397,54	0	0	-7,779,127	-838,262	0	-8,255,455
1,170,824	-13291,49	0	0	-7,682,679	-832,748	0	-814,208
1,160,824	-13185,6	0	0	-7,586,421	-8,271,641	0	-8,030,197
1,160,824	-13185,6	0	0	-7,586,421	-8,271,641	0	-8,030,197
1,153,395	-13107,03	0	-302,952	-7,514,887	-836,868	0	-750,638
1,143,395	-13001,4	0	-6,963,158	-7,418,892	-849,201	0	-6,823,933
1,133,395	-12895,93	0	-1,074,272	-7,323,253	-8,607,717	0	-6,165,552
1,123,395	-12790,62	0	-1,438,011	-7,227,985	-8,716,563	0	-5,529,249

Tabla A3. (continuación)

T (°C)	GR(GAS)	GR(LIQUID)	GR(C2CR3_S)	GR(C_S)	GR(FCC_A1#1)	GR(GRAPHITE)	GR(M7C3)
1,113,395	-12685,47	0	-1,788,657	-7,133,102	-8,819,274	0	-491,315
1,103,395	-12580,48	0	-2,127,284	-7,038,619	-8,916,538	0	-4,315,465
1,093,395	-12475,66	0	-2,454,917	-6,944,546	-9,009,018	0	-3,734,483
1,083,395	-12371,01	0	-2,772,549	-6,850,894	-9,097,351	0	-3,168,549
1,073,395	-12266,53	0	-3,081,145	-6,757,673	-9,182,162	0	-2,616,053
1,063,395	-12162,22	0	-3,381,652	-6,664,891	-9,264,062	0	-2,075,416
1,053,395	-12058,1	0	-3,675,008	-6,572,558	-9,343,661	0	-154,507
1,043,395	-11954,16	0	-3,962,149	-6,480,681	-9,421,567	0	-1,023,448
1,033,395	-11850,4	0	-4,244,024	-6,389,268	-949,84	0	-5,089,643
1,023,395	-11746,84	0	-4,521,597	-6,298,327	-9,574,794	0	-1,38E-11
1,023,395	-11746,84	0	-4,521,597	-6,298,327	-9,574,794	0	0
1020	-11711,72	0	-4,512,892	-6,265,159	-9,533,419	0	0
1010	-11608,42	0	-448,699	-6,167,613	-9,412,256	0	0
1000	-11505,32	0	-4,460,702	-6,070,253	-9,292,117	0	0
990	-11402,43	0	-443,404	-5,973,059	-917,299	0	0
980	-11299,76	0	-4,407,017	-5,876,006	-9,054,861	0	0
970	-11197,31	0	-4,379,645	-5,779,068	-8,937,721	0	0
960	-11095,09	0	-4,351,936	-5,682,215	-8,821,556	0	0
950	-10993,1	0	-4,323,903	-5,585,416	-8,706,354	0	0
940	-10891,36	0	-4,295,558	-5,488,635	-8,592,105	0	0
930	-10789,88	0	-4,266,913	-5,391,834	-8,478,796	0	0
920	-10688,66	0	-4,237,982	-5,294,972	-8,366,415	0	0
910	-10587,71	0	-4,208,774	-5,198,002	-8,254,952	0	0
900	-10487,05	0	-4,179,303	-5,100,875	-8,144,396	0	0
900	-10487,05	0	-4,179,303	-5,100,875	-8,144,396	0	0
890	-10386,69	0	-4,149,581	-5,003,537	-8,034,735	0	0
880	-10286,64	0	-4,119,619	-490,593	-7,925,959	0	0
870	-10186,92	0	-4,089,428	-4,807,992	-7,818,057	0	0
860	-10087,54	0	-4,059,022	-4,709,655	-7,711,018	0	0
850	-9,988,531	0	-402,841	-4,610,847	-7,604,833	0	0
840	-9,889,897	0	-3,997,605	-4,511,491	-7,499,492	0	0
830	-9,791,664	0	-3,966,618	-4,411,508	-7,394,985	0	0
820	-9,693,853	0	-3,935,459	-4,310,811	-7,291,302	0	0
810	-9,596,488	0	-390,414	-4,209,314	-7,188,436	0	0
800	-9,499,594	0	-3,872,671	-4,106,925	-7,086,378	0	0
790	-9,403,196	0	-3,841,064	-4,003,553	-6,985,117	0	0

Tabla A3. (continuación)

T (°C)	GR(GAS)	GR(LIQUID)	GR(C2CR3_S)	GR(C_S)	GR(FCC_A1#1)	GR(GRAPHITE)	GR(M7C3)
780	-9,307,325	0	-3,809,328	-3,899,106	-6,884,647	0	0
770	-9212,01	0	-3,777,474	-3,793,494	-678,496	0	0
760	-9,117,279	0	-3,745,512	-3,686,633	-6,686,047	0	0
750	-9,023,168	0	-3,713,454	-3,578,445	-6,587,903	0	0
740	-8,929,707	0	-3,681,308	-3,468,863	-649,052	0	0
730	-8,836,932	0	-3,649,085	-3,357,837	-639,389	0	0
720	-8,744,875	0	-3,616,794	-3,245,335	-6,298,009	0	0
710	-8,653,569	0	-3,584,447	-3,131,352	-620,287	0	0
700	-8,563,047	0	-3,552,051	-3,015,912	-6,108,467	0	0
690	-8,473,339	0	-3,519,618	-2,899,075	-6,014,794	0	0
680	-8,384,472	0	-3,487,156	-2,780,945	-5,921,848	0	0
670	-8,296,472	0	-3,454,676	-2,661,671	-5,829,622	0	0
660	-8,209,357	0	-3,422,187	-2,541,455	-5,738,113	0	0
650	-8,123,146	0	-3,389,698	-2,420,549	-5,647,316	0	0
640	-8,037,848	0	-335,722	-2,299,265	-5,557,228	0	0
630	-7,953,466	0	-3,324,762	-2,177,963	-5,467,846	0	0
620	-7870	0	-3,292,333	-2,057,056	-5,379,166	0	0
610	-7,787,441	0	-3,259,944	-1,936,998	-5,291,185	0	0
600	-7,705,777	0	-3,227,604	-1,818,274	-5,203,901	0	0
590	-7,624,989	0	-3,195,323	-1,701,393	-5,117,312	0	0
580	-7,545,051	0	-3,163,112	-1,586,869	-5,031,417	0	0
570	-7,465,938	0	-313,098	-1,475,207	-4,946,215	0	0
560	-7387,62	0	-3,098,936	-1,366,893	-4,861,704	0	0
550	-7,310,064	0	-3,066,992	-1,262,374	-4,777,887	0	0
540	-7,233,238	0	-3,035,158	-1,162,048	-4,694,763	0	0
530	-7157,11	0	-3,003,444	-1,066,254	-4,612,334	0	0
520	-7,081,649	0	-2,971,861	-9,752,686	-4,530,603	0	0
510	-7,006,826	0	-2,940,418	-8,892,945	-4,449,574	0	0
500	-6,932,613	0	-2,909,127	-8,084,662	-4,369,253	0	0