



MONITOREO Y ANÁLISIS DE HTHA EN UNIDAD DE HIDROTRATAMIENTO DE NAFTA

*Cornacchiulo, Franco – Strategy & Equipment Reliability - Pan American Energy –
FCornacchiulo@pan-energy.com*

*Tayo Morales, Liliana – Strategy & Equipment Reliability - Pan American Energy -
LTayoMorales@pan-energy.com*

Sinopsis

El objetivo de la planta de hidrotratamiento de nafta es eliminar compuestos de azufre, oxígeno y nitrógeno. Para cumplir este objetivo, se hace reaccionar una carga de hidrocarburos insaturados con hidrogeno a determina temperatura frente a un catalizador. Como resultado de estas reacciones se obtienen hidrocarburos saturados, así como también las siguientes especies: H_2S , NH_3 y H_2O . Dentro de las variables más importantes frente al proceso de hidrotratamiento se encuentran: tipo catalizador, presión parcial de hidrogeno y relación de hidrogeno/hidrocarburo.

Uno de los potenciales mecanismos de daño presentes dentro de las plantas de hidrotratamiento es Ataque por Hidrogeno a Altas Temperaturas (HTHA), entre las variables más importantes a monitorear se encuentran la presión parcial de hidrogeno y temperatura de operación. Donde el resultado a esta exposición seria la reacción de átomos de hidrogeno con el carbono del acero para formar CH_4 , que conllevaría a una decarburización del material, formación de cavidades en la estructura del acero y finalmente a fisuras intergranulares.

Se presenta un caso práctico de aplicación donde se evalúan los límites operacionales para la activación de este mecanismo de daño dentro uno de los circuitos de reacción de la planta de hidrotratamiento, la cual comprende un tren de intercambio, un reactor y cañerías asociadas. Se evaluarán susceptibilidades al daño en función de la curva de Nelson definida para el material correspondiente, la temperatura y presión parcial del hidrogeno de la operación, basándose en lineamientos de API RP 581 y API RP 941.

Introducción

El ataque por hidrógeno a altas temperaturas (HTHA, por sus siglas en inglés) se presenta en aceros al carbono, C-1/2Mo y aceros de baja aleación (Cr-Mo) que se encuentran expuestos a medios con alta presión parcial de hidrógeno y elevadas temperaturas.

El mecanismo por el cual se genera el daño está relacionado con la difusión de hidrógeno atómico a través de la matriz del acero, el mismo reacciona con los carburos de la microestructura formando moléculas de metano.

La decarburización por hidrógeno y posterior formación de metano se puede presentar de dos maneras distintas:

1. Decarburización interna: En medios con elevada presión parcial de hidrógeno (PpH_2) y temperaturas superiores a los $200^\circ C$ (pero por debajo de los $540^\circ C$) el metano no es soluble en la estructura del acero debido al tamaño de la molécula, por tal motivo el mismo se acumula en los bordes de grano, bordes de inclusiones y otras discontinuidades, generando poros y fisuras intergranulares. De esta forma disminuye la resistencia mecánica y la ductilidad del material afectado.
2. Decarburización externa: A muy altas temperaturas (superiores a los $540^\circ C$) y presiones parciales de hidrógeno relativamente bajas, la decarburización se produce a

nivel superficial. De esta forma el metano es expulsado de la estructura del acero, sin generar fisuras. De igual modo, disminuye la resistencia mecánica.

Estos dos tipos de decarburización dependen del material de construcción del componente afectado, la temperatura estimada de operación y presión parcial de hidrógeno. Para determinar límites más allá de los cuales comienza la decarburización (interna o externa) se debe realizar el estudio de la curva de Nelson correspondiente al caso.

Pasos del mecanismo de degradación:

1. $H_2(\text{gas}) \rightarrow 2H$ (Adsorbido en la superficie del metal y dissociado)
2. $2H(\text{Adsorbido}) \rightarrow 2H$ (Disuelto)
3. $H \rightarrow$ Difunde hacia los sitios de reacción con C
4. $Me_xC \rightarrow xMe + C$
5. $C \rightarrow$ Difunde a los sitios de reacción
6. $2H \rightarrow H_2$ (Desorbido)
7. $C \rightarrow C$ (Adsorbido)
8. $2H_2 + C(\text{Adsorbido}) \rightarrow CH_4$

Los pasos 1 y 2 se relacionan con la interacción del hidrógeno molecular con la superficie del acero, adsorción del mismo y disolución en la matriz microestructural del material afectado.

El paso 3 es la difusión del hidrógeno atómico disuelto en el metal hacia los sitios de reacción (bordes de grano, bordes de inclusiones, discontinuidades de la estructura del metal).

El paso 4 contempla la decarburización del acero. Mediante la adición de elementos estabilizadores tales como vanadio, titanio, niobio, cromo o molibdeno se puede reducir la actividad del carbono en solución para de esta forma disminuir la velocidad de decarburización.

El paso 5 es la difusión del carbono generado como producto de la reacción del paso anterior hacia los sitios de reacción con el hidrógeno disuelto en el acero (mencionados en el paso 3).

Del paso 6 al paso 8, ocurren dentro de microporos en bordes de grano, bordes de inclusiones u otras discontinuidades. De esta forma en dichos sitios aumenta la presión del metano, lo que ocasiona la expansión de estos poros y posterior formación de fisuras. La presión del metano es la fuerza impulsora para el crecimiento de las microcavidades.

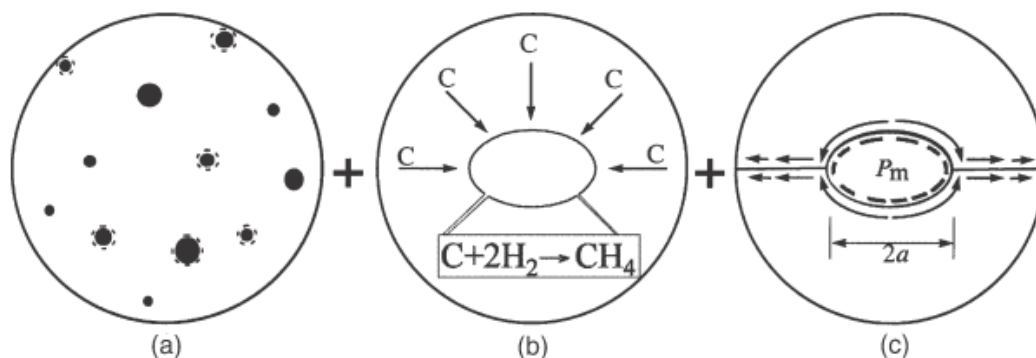


Figura 1: (a) – Disolución de carburos, (b) – Reacción química del carbono con hidrógeno para producir metano, (c) – crecimiento de las cavidades hasta el tamaño crítico de fisura.

Las variables a tener en cuenta en el monitoreo de este mecanismo de daño son las siguientes:

- Microestructura del acero (influyen el contenido de carbono, presencia de elementos formadores de carburos estables, contenido de cromo y molibdeno).
- Deformación plástica (influye en la generación de sitios de reacción para el carbono e hidrógeno).
- Estado tensional (las tensiones generadas o residuales se suman a las generadas por la presión del metano dentro de las cavidades, aumentando la cinética del proceso)
- Resistencia al creep del material (Resistencia al crecimiento de microcavidades)
- Coeficiente de difusión del hidrógeno en el acero. (Facilidad del H para difundir a través de la matriz del acero)
- Estabilidad de los carburos presentes en el acero (Facilidad para la decarburización)
- Temperatura.
- Presión parcial de hidrógeno.

Existen curvas que delimitan las zonas de temperatura y presión parcial de hidrógeno en la cual algunos tipos de aceros son resistentes al HTHA. Las mismas se denominan curvas de Nelson y son empíricas (construidas en base a experiencia pasada).

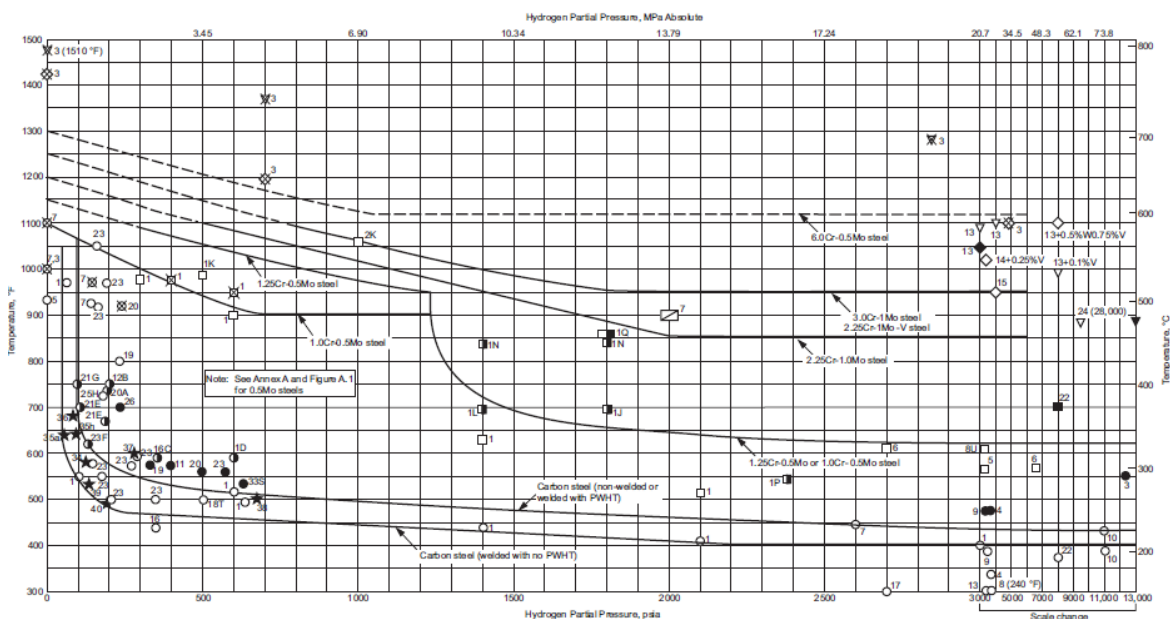


Figura 2: Curvas de Nelson.

Por encima de las curvas que se muestran en la Figura 2 se han registrado fallas previas. Por el contrario, por debajo de las curvas los aceros han tenido una performance satisfactoria.

Asimismo, en la práctica recomendada de API (APR-RP-581 Risk-based inspection Methodology) se define una susceptibilidad al daño aún por debajo de las curvas de Nelson.

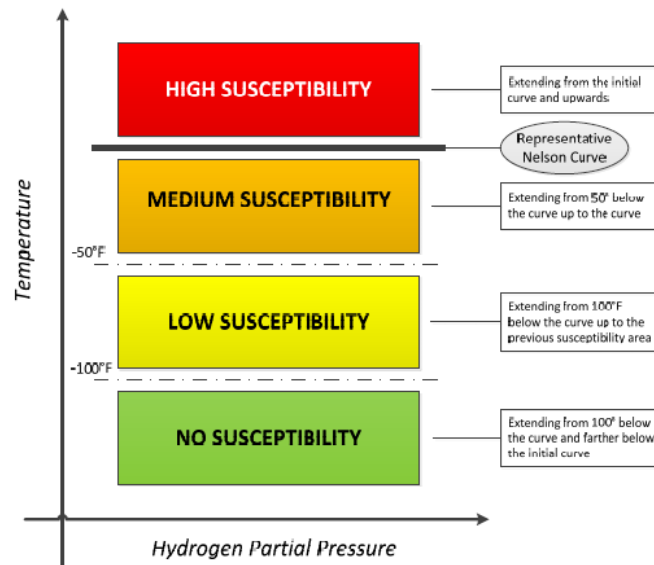


Figura 3: susceptibilidades al daño por debajo de la curva de Nelson.

Desarrollo

Se realiza revisión de límites operativos seguros para el circuito de estudio mencionado en la figura número 4 dentro de la unidad de hidrofinación de nafta, teniendo como fin establecer límites de temperatura para evitar activación de mecanismo de daño de HTHA.

Los parámetros que se tienen en cuenta para realizar el análisis de HTHA son:

- Material de construcción
- Condiciones de operación

En figura 4 se muestra el circuito de estudio.

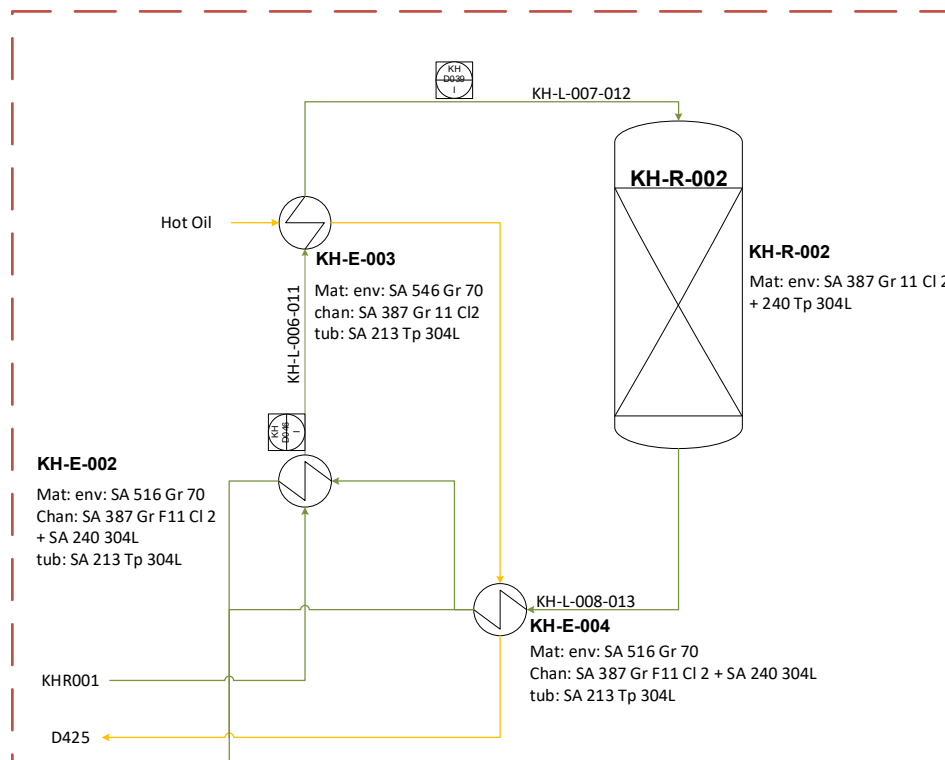


Figura 4: Circuito de estudio

En la siguiente tabla se indican los materiales de construcción de los componentes contemplados en este estudio

Equipo/línea	Componente	Material
KH-L-007	Línea	S.S. TP 347
KH-R-002	Envolvente	SA-387-11 CL 2 + 240 Tp 304L
	Cabezales	SA-387-11 CL 2 + 240 Tp 304L
	Colector de salida	SA-240 Gr. 347
KH-L-008	Línea	S.S. TP 347
KH-E-004	Cabezal	SA-387-11 CL 2 + 240 Tp 304L
	Mazo de Tubos	SA 213 Tp 304L
KH-E-002	Envolvente	SA 516 Gr 70
KH-L-006	Línea	SA-53 Gr B
KH-E-003	Cabezal	SA-387-11 CL 2
	Mazo de Tubos	SA 213 Tp 304L

Tabla 1: Especificación de materiales

Definido el circuito de estudio se establecen las condiciones de operación donde la presión parcial de hidrogeno (P_{H_2}) se estableció como un valor conservador ($24,6 \text{ kg/cm}^2 - 350 \text{ PSI}$). Aplicable para todo el circuito de estudio, estimando que P_{H_2} es igual a la entrada y a la salida del reactor KH-R-002.

Del circuito de estudio se identifican los componentes más susceptibles al mecanismo de daño. KH-E-002 (envolvente del intercambiador de calor) / KH-L-006 (línea de salida por envolvente del intercambiador KH-E-002 y entrada por tubos al intercambiador KH-E-003). Para definir la temperatura de operación del intercambiador KH-E-002 se decidió exportar un histórico de datos de operación contemplados desde enero del 2016 hasta septiembre del 2021 (5 años de operación).

En función de la P_{H_2} y los materiales de construcción se definieron las diferentes temperaturas de susceptibilidad (alta, media, baja y no susceptible según API RP 581) al mecanismo de daño, utilizando las curvas de nelson (según API RP 941). Ver anexo 1 para definición de temperaturas.

Resultados

A continuación, se muestran los resultados que se obtuvieron a partir del análisis del circuito de estudio mencionado anteriormente.

- Para el caso donde se tiene materiales de acero inoxidable no se evalúa ninguna susceptibilidad al mecanismo de daño ya que las curvas de Nelson tienen como máximo aleaciones 6Cr 0,5Mo, donde los aceros inoxidables son superiores a estos tipos de materiales.
- En la tabla No. 2 se muestran los equipos/líneas analizadas y el rango de temperaturas según curva de Nelson con la respectiva susceptibilidad.

Equipo/línea	Temperatura (°C)	Susceptibilidad	Observaciones
KH-R-002 / KH-E-004 / KH-E-003	=>579	Alta	Realizado para el material base / Realizado para el material base del cabezal / Realizado para el material del cabezal
	551	Media	
	523	Baja	
	<523	No susceptible	
KH-E-002 / KH-L-006	=>237	Alta	Realizado para la envolvente/ Realizado para la línea
	210	Media	
	182	Baja	
	<182	No susceptible	

Tabla 2: Resultados de susceptibilidad para diferentes equipos/líneas

Conclusiones

1. Una vez realizado el estudio de susceptibilidad al mecanismo de daño de HTHA en el circuito mencionado, se obtienen los rangos de temperatura y susceptibilidad al daño asociada para los distintos componentes evaluados.
2. Se brinda una guía para el área de procesos / operaciones para operar de manera segura, asegurando no superar el límite definido para susceptibilidad alta en cada caso.
3. Se realizó una actualización de parámetros críticos relacionados al daño por HTHA, asegurando que los mismos se encuentren acordes a lo indicado por normativas API.
4. Se evalúan parámetros y alternativas de diseño para asegurar resistencia al daño por HTHA, dentro de los cuales se encontraron.
 - a. La resistencia al daño incrementa con el agregado de elementos aleantes formadores de carburos estables (Ti, V, Nb, etc.).
 - b. Aceros inoxidables martensíticos (contenido de cromo por encima del 13 % en peso) son resistentes al ataque. Sin embargo, materiales de este tipo son muy susceptibles a otro fenómeno de degradación denominado fragilización por hidrógeno.
 - c. Los aceros inoxidables austeníticos (de la serie 300) son inmunes al ataque por hidrógeno a alta temperatura, debido a su alto contenido de cromo y bajo contenido de carbono).
 - d. El tratamiento térmico post-soldadura (PWHT) aumenta la resistencia al ataque por hidrógeno a alta temperatura.
 - e. Efecto de recubrimientos internos: El bajo coeficiente de difusión del hidrógeno (H) en los aceros inoxidables da como resultado una disminución de la presión efectiva de hidrógeno en el material base (normalmente acero al carbono) durante la operación del equipo.



Bibliografía

- Schlögl et al. evolution of the methane pressure in a standard 2.25Cr–1Mo steel during hydrogen attack, *Acta Materialia* 49 (2001)-2227-2238
- API-RP-941 – steels for hydrogen service at elevated temperatures and pressures in petroleum refineries and petrochemical plants.
- API-RP-581 – Risk-Based Inspection Methodology
- Kappes, M. – 2018 – Apuntes de clase – Instituto de tecnología Sabato – UNSAM / CNEA

Breves CVs

Franco Cornacchiulo

Ingeniero en materiales – Instituto de tecnología Sabato – UNSAM / CNEA

Certificación API 580

Ingeniero de integridad mecánica en Pan American Energy

Trayectoria:

- Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA)
 - Centro atómico Bariloche (CAB)
 - Centro atómico Constituyentes (CAC)
- Fabricación de Aleaciones Especiales (FAE)
- Combustibles Nucleares Argentinos (CONUAR)
- Consultores de Ingeniería Solari y Asoc. (CTI Solari)
- Pan American Energy – Programa de Jóvenes profesionales 2020

Leidy Liliana Tayo Morales

Ingeniera Química – Universidad de América. Bogotá – Colombia

Especialista en Gas – Universidad de Buenos Aires (UBA)

Especialista en Petróleo – Universidad de Buenos Aires (UBA)

Maestría en Gas y Petróleo – Universidad de Buenos Aires (UBA)

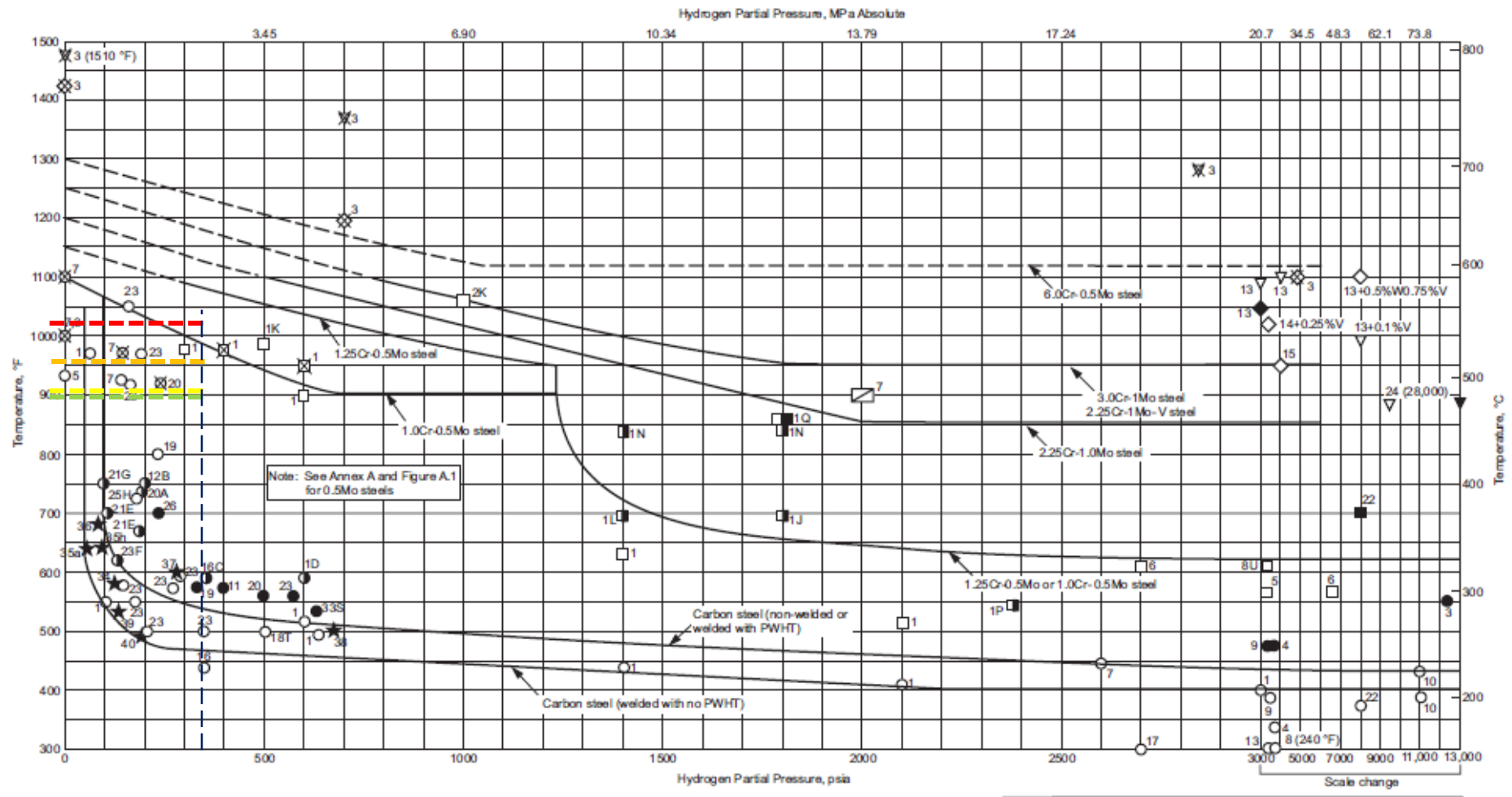
Ingeniero de integridad mecánica en Pan American Energy

Trayectoria:

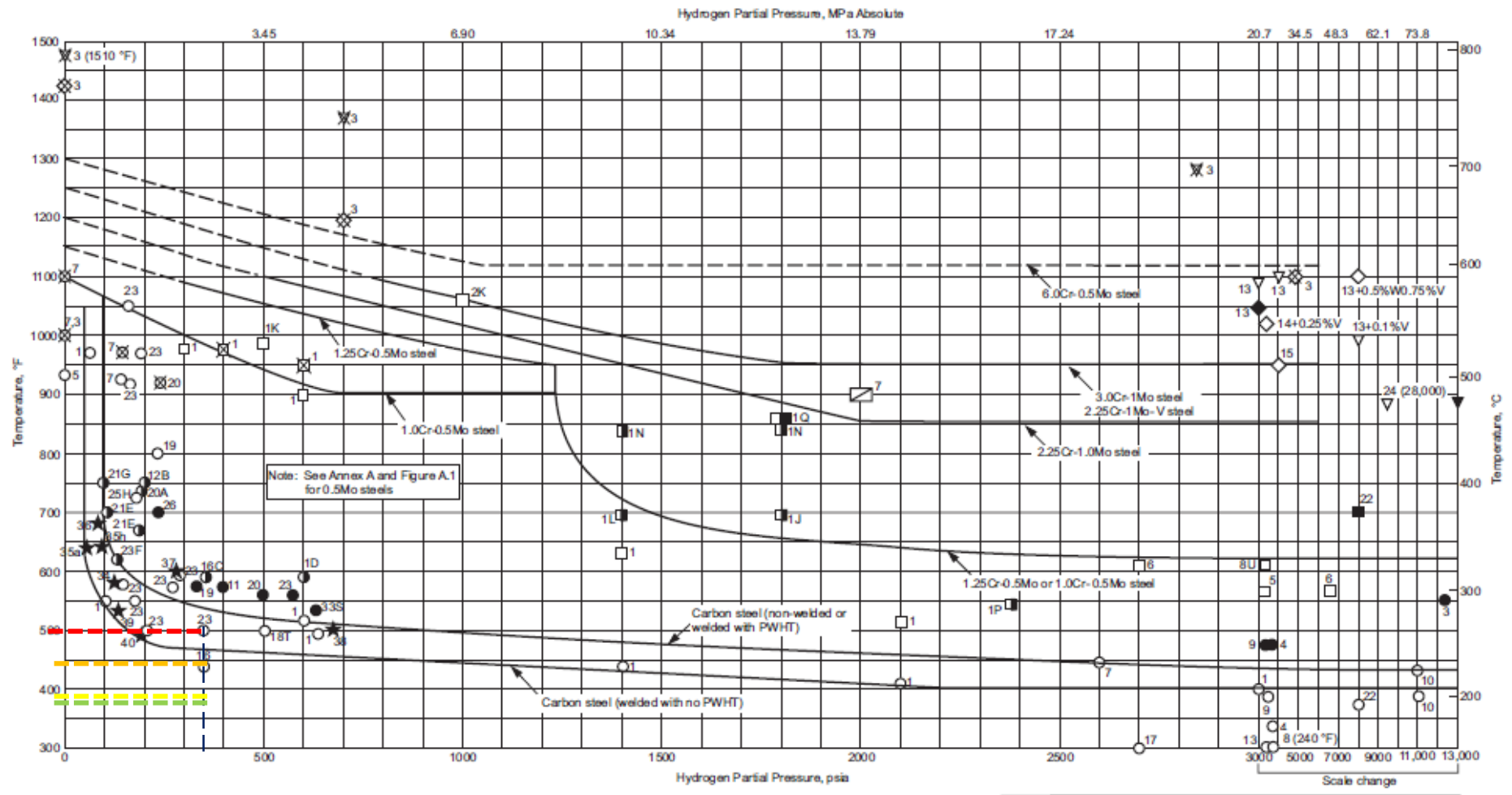
- Laboratorio Farmacéutico Anglopharma
- Moto Mecánica de Argentina (MMA)
- Consultores de Ingeniería Solari y Asoc. (CTI Solari)
- Pan American Energy

Anexo I – Curvas de Nelson

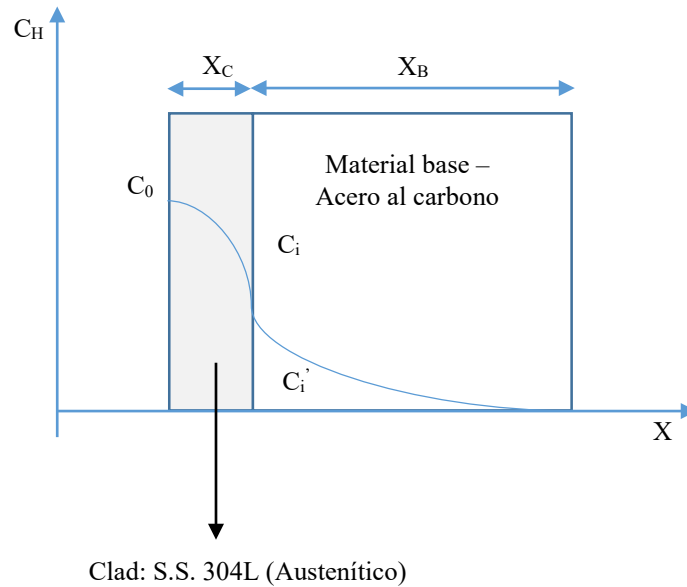
Análisis para material 1,25 Cr 0,5 Mo (material base del KH-R-002, material base del cabezal KH-E-004)



Análisis para material acero al carbono sin tratamiento térmico (envolvente del KH-E-002, para la línea 8"-P0049-KH-A6.2Y y material del cabezal del KH-E-003)



Anexo II – Influencia del Clad de S.S. 304L



- C_0 – Concentración de H en la superficie interna del reactor (sobre el clad)
- C_i – Concentración de H luego del espesor de cladding.
- C'_i – Concentración efectiva de H sobre el material base.
- X_c – Espesor de cladding
- X_B – Espesor del material base

Ley de sieverts

$$C_0 = K_C \sqrt{p(H_2)}$$

- K_C – difusividad del H en el cladding
- $P(H_2)$ – Presión parcial de hidrógeno

Leyes de Fick (Difusión)

$$J_{clad} = -D_{clad} \frac{C_i - C_0}{X_c}$$

$$J_{Base} = D_{base} \frac{C'_i}{X_B}$$

- J_{clad} – Flujo difusional de H en el clad.
- J_{Base} – Flujo difusional de H en el material base.
- D_{clad} – Coeficiente de difusión del H en el clad
- D_{base} – Coeficiente de difusión del H en el material base

Condición de estado estacionario

$$J_{clad} = J_{Base}$$

Por consiguiente:

$$C'_i = \frac{K_C \sqrt{p^B(H_2)}}{\frac{D_B X_C}{D_C X_B} + \frac{K_C}{K_B}}$$

Reemplazando en

$$C'_i = K_B \sqrt{p^B(H_2)}$$

Se obtiene la presión efectiva de hidrógeno que entra en contacto con el material base $\rightarrow$
 $p^B(H_2)$

Datos del caso:

- $T = 300^\circ\text{C}$ (caso conservador)
- $D_B = 10^{-3,75} \text{ cm}^2/\text{s}$
- $D_C = 10^{-7,25} \text{ cm}^2/\text{s}$
- $K_B = 4,6 \cdot 10^{-6}$
- $K_C = 10^{-5}$
- $X_B = 41 \text{ mm}$
- $X_C = 3 \text{ mm}$
- $P(H_2) = 24 \text{ kg/cm}^2$

Reemplazando los datos en la expresión

$$p^B(H_2) = \left(\frac{C'_i}{K_B} \right)^2$$

Se obtiene como resultado

$$p^B(H_2) \cong 0,002 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$$

Teóricamente la presión efectiva de hidrógeno que percibe el material base es prácticamente nula en comparación a la presión parcial de hidrógeno en el interior del reactor (24 kg/cm^2).

Sin embargo, por posibles daños en el recubrimiento interno no se toma en cuenta la acción del cladding frente al mecanismo de HTHA.