



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ANÁLISIS DE LOS MECANISMOS DE DAÑO QUE
INTERVIENEN EN EL DESGASTE DE UN
REACTOR EN UN PROCESO DE
HIDRODESULFURACIÓN**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

JUAN MISAEL RAMÍREZ RANGEL



MÉXICO, D.F. 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**ANÁLISIS DE LOS MECANISMOS DE DAÑO QUE INTERVIENEN EN EL
DESGASTE DE UN REACTOR EN UN PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN**

Presidente

Dr. Rafael Herrera Nájera

Vocal

Dr. Martín Rivera Toledo

Secretario

Dr. José Gilberto Cardoso Mohedano

1^{er} Suplente

M.I. Carlos Álvarez Maciel

2^o Suplente

Dr. Modesto Javier Cruz Gómez

Asesor

Dr. José Gilberto Cardoso Mohedano

Supervisor Técnico

Dr. Modesto Javier Cruz Gómez

Sustentante

Juan Misael Ramírez Rangel

ANÁLISIS DE LOS MECANISMOS DE DAÑO QUE
INTERVIENEN EN EL DESGASTE DE UN REACTOR
EN UN PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN

Juan Misael Ramírez Rangel

Índice general

Lista de figuras	VII
Lista de tablas	X
Resumen	1
1. Introducción	2
1.1. Antecedentes	3
1.2. Objetivos	5
1.2.1. Objetivo General	5
1.2.2. Objetivos Particulares	5
1.3. Hipótesis	6
1.3.1. Hipótesis de trabajo:	6
1.3.2. Hipótesis nula:	6
2. Marco Teórico	7
2.1. Refinación	7
2.1.1. Destilación Atmosférica	7
2.1.2. Destilación al Vacío	7
2.1.3. Hidrotratamiento	8
2.1.4. Isomerización	8
2.1.5. Reformación de Naftas	8

2.1.6. Crackeo Catalítico o Desintegración Catalítica Fluida (FCC)	8
2.1.7. Alquilación	8
2.1.8. Endulzamiento y Recuperación de Azufre	9
2.2. Hidrotratamiento	10
2.2.1. En que consiste el hidrotratamiento	11
2.2.1.1. Hidrodesulfuración	12
2.2.1.2. Hidrodesnitrogenación	13
2.2.1.3. Hidrodesoxigenación	15
2.2.1.4. Hidrodesmetalización	16
2.2.1.5. Catalizadores para el hidrotratamiento	17
2.2.2. La importancia del hidrotratamiento en el petróleo	18
2.3. Variables del Hidrotratamiento	19
2.3.1. Efecto de la temperatura	19
2.3.2. Efecto de la presión	19
2.3.3. Efecto del espacio-velocidad (LHSV)	20
2.3.4. Efecto de la relación hidrógeno/hidrocarburo (H_2/HC)	21
2.4. Descripción del proceso	21
2.4.1. Sección de Alimentación	21
2.4.2. Sección de Reacción	23
2.4.3. Sección de Fraccionamiento	24
2.4.4. Sección de Compresión de Hidrógeno de Reposición	25
2.4.5. Sección de Regeneración de Aminas	26
2.5. Reactores Químicos	27
2.5.1. Rapidez de reacción	30
2.5.2. Reactor de flujo pistón adiabático	31
2.6. Corrosión	32

2.6.1. Tipos de corrosión	32
2.6.1.1. Por acciones físicas o químicas	32
Agrietamiento por corrosión bajo tensión.	32
Corrosión erosiva.	33
Corrosión por cavitación.	33
2.6.1.2. Con base al medio atacante	33
Corrosión por ácidos.	33
Corrosión atmosférica	33
Corrosión biológica	33
2.6.1.3. Con base en la morfología del ataque	34
Corrosión galvánica.	34
Corrosión por deterioro uniforme.	34
Corrosión por picado.	34
Corrosión por grietas.	34
Corrosión intergranular.	34
2.6.1.4. Con base a los mecanismos de reacción	34
Oxidación directa.	34
Corrosión electroquímica.	35
2.7. Reactores de Hidrotratamiento	35
2.8. Inspección de los Reactores	36
2.9. Teoría general de catalizadores	37
2.9.1. Manejo del Catalizador	37
2.9.1.1. Preparación y Procedimiento para la Carga del Reactor	38
2.9.1.2. Descarga del catalizador	39
2.9.1.3. Manejo del catalizador gastado	40
Regulaciones.	40

Salud, ambiente y seguridad.	40
Inspeccionar el sellado de cada tambor antes de ser transportado. . . .	40
Pretratamientos para el catalizador gastado antes de su transporte. . .	40
Regeneración Ex Situ.	41
Recuperación de metales.	41
2.10. Reactor de Hidrodesulfuración R-11001	41
2.10.1. Tipo de catalizador empleado en el reactor R-11001	42
2.10.2. Diseño del reactor de hidrodesulfuración	42
2.10.3. Materiales del reactor de hidrodesulfuración	45
3. Metodología	47
3.1. Norma DG-SASIPA-IT-00204 Rev. 7	47
3.1.1. La medición preventiva de espesores	49
3.1.2. Delta de espesor	50
3.2. SIMECELE	51
3.3. Norma API RP 571	55
3.4. Análisis Estadístico	58
3.4.1. La Prueba de Normalidad	58
3.4.1.1. Distribución Gaussiana	58
3.4.1.2. La Prueba de Normalidad D'Agostino - Pearson (ómnibus K2)	58
3.4.1.3. El significado del valor de P de una prueba de normalidad	59
3.4.2. Análisis de la varianza	60
3.4.2.1. Los componentes de la varianza	60
3.4.3. Análisis Unilateral de la varianza por jerarquías de Kruskal-Wallis	63
3.4.4. Análisis Post Hoc	64
3.4.5. Procedimiento de comparaciones múltiples de Dunn	65

3.4.6. Omega al cuadrado (ω^2)	66
4. Resultados	67
4.1. Los datos de medición de espesores	67
4.1.1. Niveles de medición	71
4.1.1.1. Distribución de frecuencias (Histograma)	74
4.1.2. Delta de espesor de los niveles de medición	75
4.2. Prueba de Normalidad D'Agostino-Pearson	79
4.3. Análisis de varianza de Kruskal-Wallis	80
4.4. Comparaciones múltiples de Dunn	81
5. Análisis de Resultados y Conclusiones	84
5.1. Análisis de Resultados y Discusión	84
5.2. Conclusiones	89
A. Datos de la medición de espesores	92
B. Niveles reportados por el SIMECELE	96
C. Mecanismos de daño descritos por la API RP 571	98
C.1. Sulfidation/Sulfuración	98
C.2. Wet H_2S Damage/Daños por H_2S Húmedo	99
C.2.1. Ampollamiento por Hidrógeno	99
C.2.2. Agrietamiento Inducido por Hidrógeno (HIC)	99
C.2.3. Agrietamiento Inducido por Hidrógeno Orientado a Tensión (SOHIC)	99
C.2.4. Agrietamiento por sulfuro bajo tensión (SSC)	100
C.3. Creep-Stress Rupture/Fluencia-Rotura por Tensión	100

C.4. High Temperature H_2/H_2S Corrosion/Corrosión por Alta Temperatura H_2/H_2S	101
C.5. Polythionic Acid Stress Corrosion Cracking/Agrietamiento por Corrosión Bajo Tensión de Ácido Politiónico	101
C.6. Naphtenic Acid Corrosion/Corrosión por Ácido Naftenico	102
C.7. Ammonium Bisulfide Corrosion/Corrosión por NH_4HS	102
C.8. Ammonuim Chloride Corrosion/Corrosión por NH_4Cl	103
C.9. HCl Corrosion/Corrosión por HCl	104
C.10.High Temperature Hydrogen Attack/Ataque por Hidrógeno a Alta Temperatura	104
C.11.Temper Embrittlement/Fragilización por Temple	105
C.12.Erosion/Erosion–Corrosion/Erosión/Erosión–Corrosión	106
C.13.Amine Cracking/Agrietamiento por Amina	107
C.14.Chloride Stress Corrosion Cracking/Agrietamiento por Corrosión Bajo Tensión por Cloruros	108
C.15.Hydrogen Embrittlement/Fragilización por Hidrógeno	108
C.16.Short Term Overheating–Stress Rupture/Sobrecalentamiento a Corto Plazo–Rotura por Tensión	109
C.17.Brittle Fracture/Rotura Frágil	110
C.18.Sigma Phase–Chi Embrittlement/Fase Sigma–Fragilización Chi	111
C.19.Reheat Cracking/Agrietamiento por Recalentamiento	112
C.20.Amine Corrosion/Corrosión por Amina	113
C.21.Corrosion Under Insulation (CUI)/Corrosión Bajo Aislamiento	114

Índice de figuras

1.1. Obra Civil en Hidrodesulfuradora de Gasóleos PEMEX.	4
2.1. Esquema General de Refinación.	9
2.2. Catalizador de Co-Mo para hidrodesulfuración.	17
2.3. Efecto de las variables en el proceso de hidrodesulfuración.	20
2.4. Esquema General de una Planta Hidrodesulfuradora.	22
2.5. Diagrama de la cebolla	28
2.6. Los tres tipos de reactores ideales: (a) Reactor discontinuo; (b) Reactor de flujo pistón; (c) Reactor de mezcla completa	29
2.7. Perfil de temperatura a través del PFR	31
2.8. Esquema de carga de catalizador en el reactor de hidrotratamiento	43
3.1. Medición de espesor por ultrasonido.	47
3.2. Representación territorial de algunos centros de trabajo de PEMEX	53
3.3. Evolución del SIMECELE	55
3.4. Distribución Gaussiana	58
3.5. Asimetría	59
3.6. Curtosis	59
4.1. Localización de los puntos medidos en el cuerpo del reactor	68
4.2. Diseño mecánico del reactor de hidrodesulfuración R-11001	69

4.3. Puntos medidos en el cuerpo del reactor	72
4.4. Promedio de los espesores medidos por nivel \pm error estándar de la media (mils).	73
4.5. Histograma	75
4.6. Delta de espesor de los puntos medidos en todo el cuerpo del reactor	77
4.7. Promedio de los delta de espesores medidos por nivel \pm error estándar de la media (mils).	78
4.8. Niveles en los que existen diferencias significativas entre medias.	83
5.1. Mapa de soldaduras e inspección del reactor de hidrosulfuración	90
A.1. Reporte del SIMECELE de los datos de medición de espesores	95
B.1. Reporte del SIMECELE del reactor de hidrosulfuración	97
C.1. Sulfuración	98
C.2. Ampollamiento	99
C.3. Fluencia	100
C.4. PASCC	101
C.5. NAC	102
C.6. Corrosión por Bisulfuro de Amonio	103
C.7. HTHA	105
C.8. Erosión-corrosión en un codo	106
C.9. Erosión-corrosión en el rodete de una bomba	107
C.10. Agrietamiento por amina	107
C.11. CI-SCC	108
C.12. Falla tipo fishmouth	110
C.13. Fallas por rotura frágil	111
C.14. Fase Sigma	111

C.15.Falla por recalentamiento	112
C.16.Surco por amina	113
C.17.Corrosión Bajo Aislamiento	114
C.18.Corrosión Bajo Aislamiento	114

Índice de tablas

2.1. Principales elementos que contaminan el petróleo y sus métodos de tratamiento. . . .	11
2.2. Compuestos azufrados con mayor presencia en el petróleo y sus destilados intermedios.	12
2.3. Compuestos nitrogenados en el petróleo	15
2.4. Compuestos con O_2 con mayor presencia en el petróleo y sus destilados intermedios. .	16
2.5. Requerimientos de catalizador para el reactor de hidrotratamiento	42
2.6. Condiciones de operación del reactor de hidrotratamiento	44
2.7. Especificaciones de materiales usados en un reactor de hidrodesulfuración.	46
3.1. Número de puntos de medición dependiendo del perímetro	50
3.2. Mecanismos de daño en una unidad de hidrotratamiento	57
3.3. Mecanismos de daño en un reactor de hidrotratamiento.	58
4.1. Medidas de tendencia central en los niveles del cuerpo del reactor.	71
4.2. Tabla de intervalos de distribución de frecuencias	74
4.3. Medidas de tendencia central del delta de espesor de los niveles del cuerpo del reactor.	76
4.4. Resultados de la prueba de normalidad	79
4.5. Resultados de la prueba de análisis de varianza de Kruskal-Wallis	80
4.6. Fragmento de la tabla de comparaciones múltiples de Dunn	81

Resumen

En este trabajo se presenta el desarrollo de una metodología complementaria al SIMECELE (Sistema Integral de Medición y Control de Espesores en Líneas y Equipos) para la evaluación de la integridad mecánica de un reactor trifásico de hidrodesulfuración a partir de los datos de medición de espesores.

La metodología de cálculo planteada se basa en la existencia de una sola medición de espesores y análisis estadístico (ANOVA) de éstos datos, el análisis se lleva a cabo con la ayuda de Prism 6.0 un software utilizado para análisis estadístico. El análisis consiste en obtener una media aritmética por cada una de las placas que conforman el cuerpo del reactor que en teoría deben de ser iguales, pero van cambiando con su interacción en el proceso. Si el reactor tuviese un desgaste homogéneo en todas las placas que conforman el envolvente, no existiría alguna variación en las medias, pero si las medias varían, entonces existe algún tipo de desgaste localizado provocado por alguna condición del proceso la cual contribuya con ciertos mecanismos de daño.

La norma API RP 571 describe los mecanismos de daño en los procesos de refinación como la destilación atmosférica, el crackeo catalítico, la alquilación, el hidrotratamiento, entre otros. En la sección de hidrotratamiento se mencionan los daños en líneas y equipos, incluidos los reactores de hidrotratamiento. Con base en ésta norma y en los datos obtenidos por los inspectores que realizan las mediciones de espesores en campo de acuerdo a la norma DG-SASIPA-IT-00204 Rev. 7, se realiza un análisis de un reactor de hidrodesulfuración para determinar los mecanismos presentes y de mayor importancia dentro del reactor que intervienen en su deterioro y/o desgaste.

La finalidad de este trabajo es identificar las zonas críticas dentro del reactor para poder hacer una mejor inspección en este tipo de equipos que garantice la seguridad industrial dentro de los procesos de hidrotratamiento.

Capítulo 1

Introducción

Los procesos de refinación del petróleo en México han ido evolucionando y mejorando por la necesidad de obtener productos de mejor calidad, al mismo tiempo son requeridas condiciones de operación más seguras. La seguridad industrial sirve para que los procesos químicos sean llevados a cabo sin que haya daños sociales, económicos y ambientales. Sin embargo, poder tener condiciones seguras de operación en las plantas químicas ha sido un proceso evolutivo complejo que ha llevado mucho tiempo establecer; se requiere el análisis de muchos de los factores que involucran al proceso y la capacitación del personal que vaya a operar la planta. El mantenimiento preventivo y correctivo en las plantas químicas también es parte de las acciones que se deben tomar en cuenta en la seguridad de las plantas.

Dentro de los diversos procesos de refinación del petróleo está el de hidrodesulfuración, el cual es de gran importancia debido a que en éste se reduce la cantidad de azufre presente en el petróleo desde su extracción en el subsuelo. Alta concentración de azufre en el petróleo produce corrosión y desgaste en las líneas y equipos de los procesos de refinación. Además, al reducir la concentración del azufre se pueden prevenir daños en los motores de los automóviles y la disminución de la contaminación ambiental. La cuestión ambiental es la principal razón por la cual se aplican los procesos de hidrodesulfuración, ya que la emisión de compuestos azufrados a la atmósfera cada vez está más sancionada por la normatividad.

En la actualidad, la demanda de productos derivados del petróleo ha ido aumentando a causa del incontrolado crecimiento demográfico, pero al ser el petróleo un recurso no renovable, encontrarlo y extraerlo resulta cada día más difícil. Las fracciones de petróleo son extraídas con más impurezas y

estructuras moleculares más complejas, por esto su tratamiento resulta más difícil ya que también contiene mayor cantidad de azufre. Por lo tanto, el proceso de hidrodesulfuración adquiere relevancia en la refinación del petróleo.

El proceso de hidrodesulfuración catalítica adquirió auge debido a la necesidad de eliminar el azufre orgánico y las impurezas presentes en las diversas fracciones del petróleo. La eliminación de dichos compuestos azufrados se efectúa por medio de la reacción de estos compuestos con hidrógeno en presencia de un catalizador selectivo en un reactor de lecho fijo.

En los reactores de hidrodesulfuración ocurren diversas reacciones como la desulfuración, la desnitrogenación, la desoxigenación, la saturación de olefinas, entre muchas otras. A causa de estas reacciones y otros factores, los reactores de hidrodesulfuración están expuestos a un constante deterioro, por lo cual es importante conocer y predecir las causas del desgaste en los reactores, esto ayuda a la preservación del equipo por más tiempo, además de una condición segura en la operación del mismo.

1.1. Antecedentes

En 1885 se realizaron las primeras investigaciones sobre desulfuración de las fracciones de petróleo sobre un catalizador de óxido de cobre, pero no fue sino hasta los 80's que los procesos de hidrodesulfuración se hicieron más atractivos con la aparición de la reformación catalítica, ya que el hidrógeno podía conseguirse a un precio razonablemente barato (1.0 - 3.6 USD/kg aproximadamente¹). Rodríguez Otal (1994) explica que la idea era eliminar el azufre, un compuesto extremadamente corrosivo cuya presencia incrementaba los costos de producción, disminuía la susceptibilidad de las gasolinas al plomo y que al reducir la concentración de azufre mejoraba notablemente la calidad de los productos obtenidos.

Después de la Segunda Guerra Mundial, con la introducción de los catalizadores de platino al mercado para la reformación catalítica, la hidrodesulfuración de las naftas y el hidrotratamiento en general se vuelven procesos indispensables para evitar el envenenamiento de catalizadores. En aquel entonces las unidades de hidrotratamiento utilizaban catalizadores a base de óxidos o sulfuros de metales como el Cobalto (Co), el Hierro (Fe), el Niquel (Ni), el Molibdeno (Mo) y el Wolframio (W),

¹<http://www.astronautix.com/props/loxlh2.htm>

soportados sobre bauxita o tierras de Fuller, pero poco a poco se fueron desarrollando los catalizadores que dominarían el procesos por más de 20 años, los catalizadores de molibdato de cobalto sulfurado sobre γ - *alumina*, los cuales tenían una vida larga (varios años de operación) y podían soportar varias regeneraciones.



Figura 1.1: *Obra Civil en Hidrodesulfuradora de Gasóleos PEMEX.*

En México, las primeras unidades de hidrotreatmento que fueron instaladas en la refinería de Minatitlán (Fig. 1.1) entraron en operación en 1964 y cinco años después todas las refinerías de PEMEX estaban dotadas con unidades de hidrotreatmento. A pesar de que a nivel mundial el número de unidades de hidrodesulfuración aumentaba, sólo el hidrotreatmento de naftas (el cual proporcionaba la carga a la reformación) se consideraba indispensable. El hidrotreatmento del resto de las fracciones de petróleo continuaba siendo operado bajo la idea de eliminar el azufre por corrosivo, obtener productos de mejor calidad y para disminuir el impacto ambiental de la combustión de los hidrocarburos (Rodríguez Otal, 1994; Paz Paredes, 2004).

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo General

Analizar los factores que intervienen en el desgaste y deterioro de un reactor de lecho fijo a tres fases en un proceso de hidrodesulfuración.

1.2.2. Objetivos Particulares

- Identificar las zonas con mayor desgaste en un reactor en un proceso de hidrodesulfuración y sus posibles causas.
- Distinguir las unidades de control en el reactor de acuerdo a las condiciones de operación.
- Determinar el origen de los mecanismos de desgaste en las unidades de control identificadas.
- Hacer una análisis estadístico ANOVA de los datos de medición de espesores.
- Evaluar áreas de oportunidad² de la norma DG-SASIPA-IT-00204 Rev. 7 *Guía para el Registro, Análisis y Programación de la Medición Preventiva de Espesores*.
- Hacer una comparación de los daños identificados en el reactor y los mecanismos de daño que presenta la norma API 571 *Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry* (Análisis de los Mecanismos de Daño en Equipos Fijos en la Industria de la Refinación).

²Actividades necesarias para completar o dar cumplimiento a un requisito establecido

1.3. Hipótesis

En ésta tesis se presentan dos hipótesis como en la mayoría de los análisis estadísticos, la primera es la hipótesis de investigación o de trabajo que es una proposición tentativa con base en términos observables y medibles, la segunda es la hipótesis nula que niega o refuta la hipótesis de trabajo.

1.3.1. Hipótesis de trabajo:

Los espesores en el cuerpo del reactor varían de acuerdo a la localización del punto de medición y a las condiciones de reacción. El reactor no debe ser considerado una sola unidad de control porque tiene zonas donde las condiciones de concentración, temperatura y presión varían dependiendo de la región del reactor que se este observando.

1.3.2. Hipótesis nula:

El desgaste en todo el reactor es más o menos homogénea, por lo tanto, debe ser considerado como un único circuito, con una sola unidad de control como establece la norma DG-SASIPA-IT-00204 Rev. 7: *Todo equipo de proceso en la industria de la refinación debe ser considerado como un único circuito, ya que en éste no existe un cambio de concentración que afecte la rapidez de corrosión. Así mismo, si el equipo contiene algún recubrimiento (lining, clad u overlay) que cubra en su totalidad todo el interior del equipo, éste debe ser considerado una sola unidad de control. Sin embargo, si solo está cubierto parcialmente, deben considerarse 2 o más unidades de control (la parte recubierta y la parte sin recubrimiento).*

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1. Refinación

La refinación del petróleo crudo es un proceso de conversión, en el cual un conjunto de procesos y operaciones necesarias se aplican con la finalidad de obtener componentes útiles y adecuarlos a las necesidades de la sociedad como productos terminados, aplicando tecnología de la manera más económica posible. El proceso de hidrodesulfuración adquiere mucha importancia en la refinación del petróleo como se puede apreciar en la figura 2.1, por lo tanto, es importante describir un esquema global de la refinación del petróleo y las partes que este mismo conlleva.

Los procesos más importantes en la refinación del petróleo son descritos por Self (2000) de la siguiente manera:

2.1.1. Destilación Atmosférica

- Objetivo: Separar el petróleo crudo en diversos cortes de acuerdo a los puntos de ebullición.
- Productos principales: Gas de refinería, gas licuado de petróleo (LPG), nafta, turbosina, queroseno, gasóleos (ligeros y pesados) y un residuo que corresponde a los residuos más pesados que no se evaporan.

2.1.2. Destilación al Vacío

- Objetivo: Separar finamente los compuestos pesados del residuo de la destilación atmosférica.
- Productos principales: Gasóleos, grasas, aceites, lubricantes, asfalto y residuos de vacío.

2.1.3. Hidrotratamiento

- Objetivo: Reducir las concentraciones de azufre, nitrógeno y compuestos aromáticos presentes en las fracciones del petróleo.
- Productos principales: Hidrocarburos libres de azufre, sulfuro de hidrógeno, amoniaco.

2.1.4. Isomerización

- Objetivo: Convertir las parafinas de corte ligero, en isoparafinas a través de reacciones de isomerización, para aumentar el número de octanos.
- Productos principales: Naftas de alto octanaje (gasolina), hidrógeno.

2.1.5. Reformación de Naftas

- Objetivo: Modificar la estructura química de los compuestos que integran las naftas (corte pesado), con el fin de aumentar el número de octanos.
- Productos principales: Naftas de alto octanaje (gasolina), hidrógeno.

2.1.6. Crackeo Catalítico o Desintegración Catalítica Fluida (FCC)

- Objetivo: Convertir los hidrocarburos pesados de cadenas largas existentes en los gasóleos de vacío a hidrocarburos ligeros de cadenas cortas, con los que se puede producir gasolina. De modo que la producción de este combustible en las refinerías sea mayor.
- Productos principales: Gasolina, gas seco (metano y etano) y fracciones de 3 a 5 átomos de carbono que pueden ser utilizados en la producción de éteres.

2.1.7. Alquilación

- Objetivo: Producir una fracción de petróleo cuyas características, tanto físicas (alto octanaje), como ambientales (baja presión de vapor y reactividad fotoquímica) generen uno de los componentes más importantes, la gasolina reformulada.
- Productos principales: Gasolina reformulada de alta calidad.

2.1.8. Endulzamiento y Recuperación de Azufre

- Objetivo: Eliminar el sulfuro de hidrógeno (H_2S) que acompaña al gas que se separa en la destilación atmosférica y en el proceso de hidrotratamiento, con el fin de reducir las emisiones de azufre durante el quemado de dicho producto como combustible de la propia refinería. A este gas con alto contenido de azufre se lo conoce como gas amargo.
- Productos principales: Ácido sulfhídrico, LPG libre de H_2S (gas LPG dulce), azufre elemental.

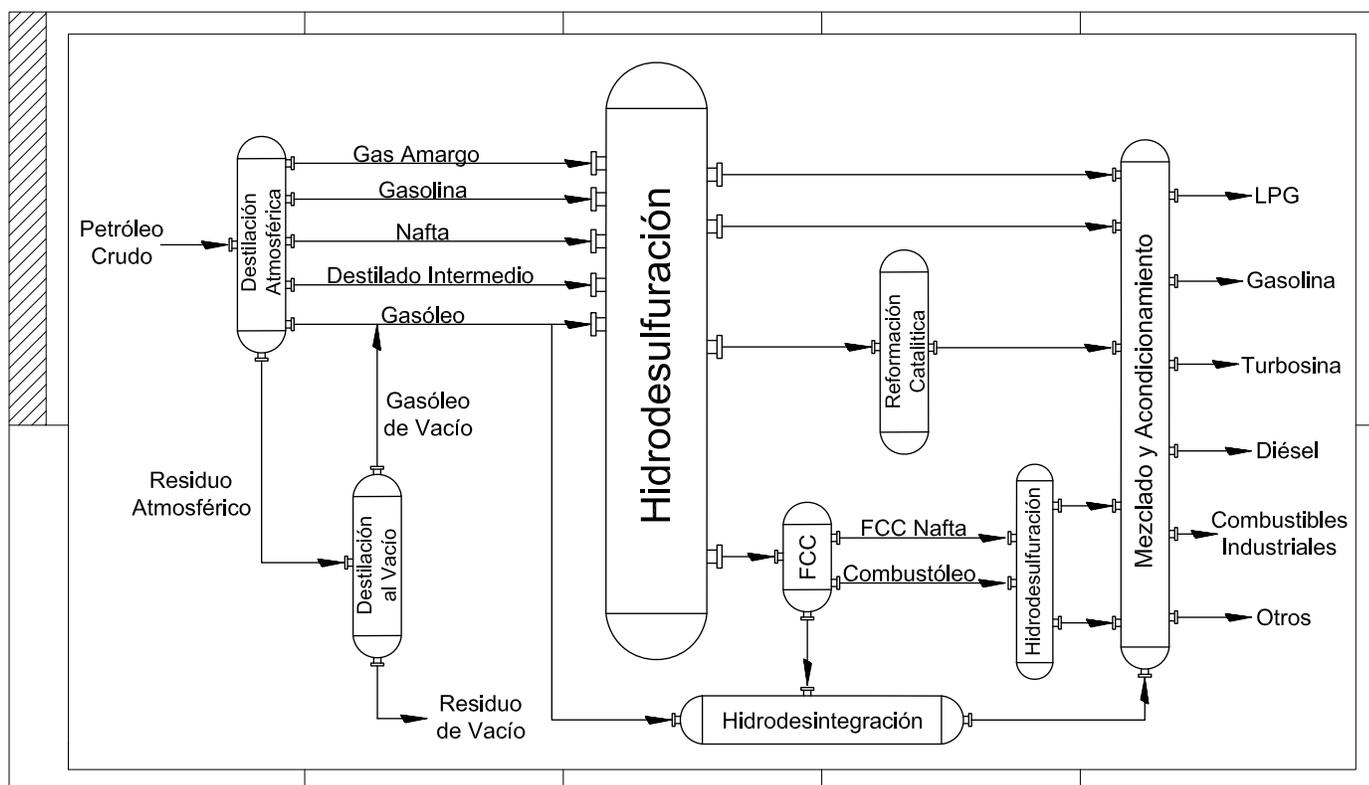


Figura 2.1: Esquema General de Refinación.

Thompson (1980) explica que el primer proceso de refinación es la destilación atmosférica, donde las fracciones destiladas de petróleo son separadas por medio de corrientes laterales. Esto es con base a sus puntos de ebullición, como se menciona anteriormente los productos obtenidos son: gas amargo,

naftas, destilados intermedios, gasóleo y residuo atmosférico; cada uno a su vez tiene cierta proporción de contaminantes que tiene que ser removidos. Mientras mas pesada sea la fracción obtenida (con mayor peso molecular) la concentración de azufre presente también será mayor.

La fracción más ligera es la corriente de gas amargo, esta corriente es una mezcla de sulfuro de hidrógeno (H_2S), dióxido de carbono (CO_2), hidrocarburos ligeros y vapor de agua, esta corriente pasa por una sección de hidrodesulfuración y posteriormente se separan los hidrocarburos especialmente aquellos que constituyen al gas licuado de petróleo (LPG). Los demás compuestos se envían al proceso Claus para la recuperación de azufre.

Otra corriente que también pasa por una sección de desulfuración es la de la gasolina, para después ser mezclada y acondicionada con aditivos para su comercialización. La corriente de naftas es así mismo desulfurada y pasa a una unidad reformadora cuyo propósito es mejorar su número de octano. Los destilados intermedios (querosina y turbosina) pasan a un proceso de desulfuración para posteriormente utilizarlas como combustibles. Mientras que la corriente de gasóleo pesado se utiliza principalmente para la producción de diésel (Chávez-Reyes, 2002).

De este modo se hace notar la importancia de los procesos de hidrodesulfuración, ya sean naftas, gasóleo pesado o diésel, este proceso, con el mezclado y acondicionamiento adicional de los diferentes efluentes, ayuda a la obtención de combustibles de mejor calidad y que principalmente cumplan con las especificaciones establecidas en la normatividad.

2.2. Hidrotratamiento

La química de la hidrodesulfuración catalítica aún no es bien comprendida aunque la hidrodesulfuración de los destilados del petróleo ha sido practicada industrialmente por años. El tema sigue siendo un área olvidada de investigación, aunque ha habido un reciente surgimiento en el desarrollo de procesos motivados por las normas de control de la contaminación del aire que requiere combustibles con bajo azufre. Los desarrollos se centran en el procesamiento de alimentaciones de alto peso molecular, incluyendo aceites residuales (Schuit and Gates, 1973).

El hidrotratamiento es un proceso con hidrógeno que se aplica a fracciones de petróleo en presencia de catalizadores específicos y selectivos. Durante este proceso, Ramírez (1981) menciona que se reduce considerablemente la cantidad de compuestos sulfurados en forma de H_2S , N_2 , diolefinas y otros. En

el proceso se depositan sobre el catalizador, carbón y metales que compiten con los compuestos de azufre por los sitios activos del catalizador, disminuyendo así su actividad durante el tratamiento. Esto obliga a combinarlos o regenerarlos constantemente para restablecer su actividad.

El nivel de hidrodesulfuración depende de varios factores, entre ellos la naturaleza de la fracción de petróleo a tratar (composición y compuestos de azufre), la selectividad y actividad del catalizador empleado (concentración de sitios activos, propiedades del soporte, etc.). La hidrodesulfuración depende también de las condiciones de reacción (presión, temperatura, relación hidrógeno/hidrocarburo, etc.) y del diseño del proceso. Es importante mencionar que el H_2S debe ser continuamente removido porque es un inhibidor de las reacciones de hidrodesulfuración y envenena el catalizador.

Algunos de los compuestos azufrados más difíciles de desulfurar son los tiofenos, los sulfuros y los mercaptanos. Al aumentar el peso molecular de la fracción de petróleo que se procesa, aumenta la proporción de tiofenos, conocidos como elementos refractarios. Lo importante del hidrotratamiento es que al remover el azufre contenido en los hidrocarburos, se evitan problemas como (Cruz, 2005):

- Corrosión de los equipos y líneas de proceso.
- Disminución de la calidad del producto terminado.
- Envenenamiento de los catalizadores de procesos contiguos.
- Contaminación atmosférica cuando se emplean los productos terminados como combustibles.

2.2.1. En que consiste el hidrotratamiento

El hidrotratamiento, es un proceso que utiliza hidrógeno para romper enlaces entre los hidrocarburos y los contaminantes presentes en las fracciones de petróleo. La tabla 2.1 muestra los principales contaminantes y el proceso involucrado para su eliminación de los compuestos de petróleo:

Elemento contaminante	Proceso utilizado para su eliminación
Azufre	Hidrodesulfuración
Nitrógeno	Hidrodesnitrogenación
Oxígeno	Hidrodesoxigenación
Algunos metales	Hidrodesmetalización

Tabla 2.1: Principales elementos que contaminan el petróleo y sus métodos de tratamiento.

2.2.1.1. Hidrodesulfuración

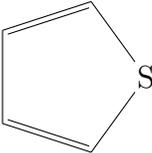
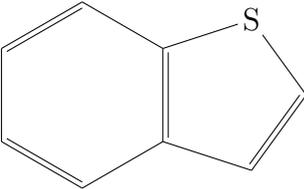
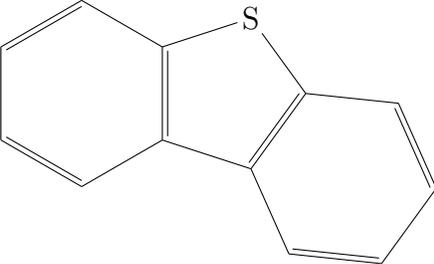
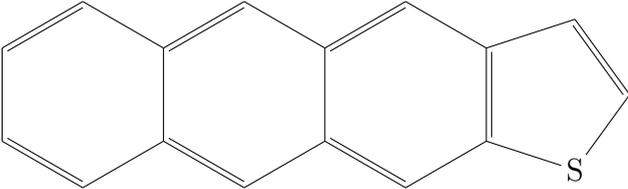
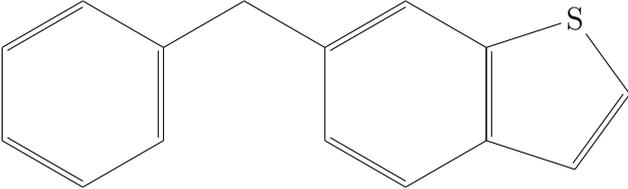
Compuesto	Estructura
Tioles	RSH
Disulfuros	$RSSR^-$
Sulfuros	RSR^-
Tiofenos	
Benzotiofenos	
Dibenzotiofenos	
Benzonaftotiofenos	
Benzolbenzotiofenos	

Tabla 2.2: *Compuestos azufrados con mayor presencia en el petróleo y sus destilados intermedios.*

El azufre es el elemento con mayor presencia en el petróleo crudo, principalmente en el maya.¹

¹Para exportación, en México se preparan tres variedades de petróleo crudo:

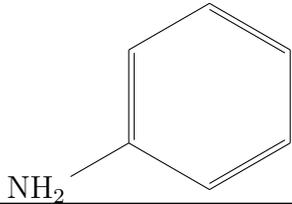
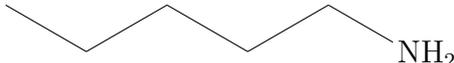
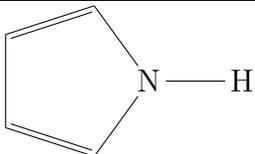
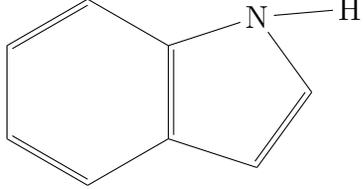
- Olmeca: Superligero con densidad de 39.3 grados API y 0.8% de azufre en peso.
- Istmo: Ligero con densidad de 33.6 grados API y 1.3% de azufre en peso.
- Maya: Pesado con densidad de 22 grados API y 3.3% de azufre en peso.

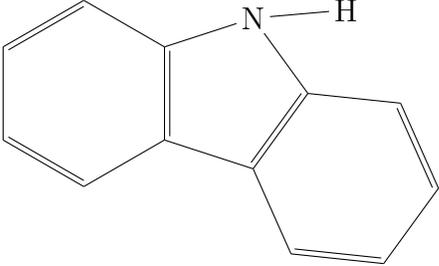
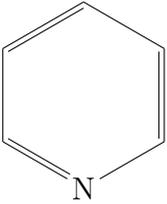
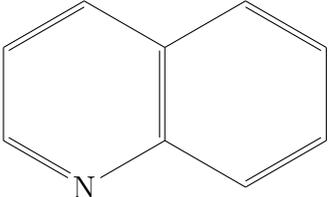
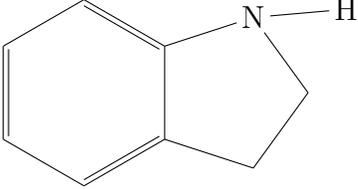
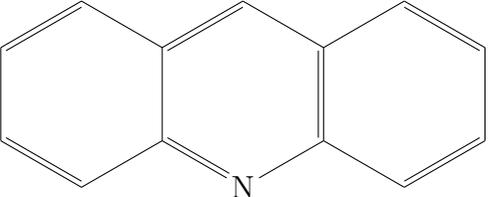
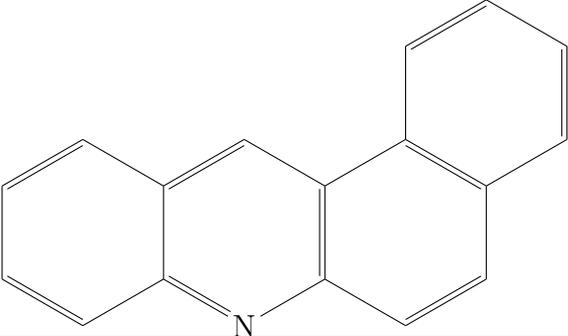
La mayoría del azufre en el petróleo se encuentra orgánicamente enlazado y muy poco como sulfuro de hidrógeno o azufre elemental. El azufre se encuentra mayormente como derivados de benzotiofeno, dibenzitiofeno, benzonaftiofeno y pentiofeno como se observa en la tabla 2.2 (Cerrillo, 2003). El proceso de hidrodesulfuración (HDS) consiste en romper estas moléculas que contienen azufre para poder separarlo de las fracciones de petróleo en proceso de refinamiento.

2.2.1.2. Hidrodesnitrogenación

Parte del hidrotratamiento implica también la hidrodesnitrogenación (HDN). Este proceso sirve para romper los enlaces que contienen nitrógeno (Tabla 2.3).

Qu (2002) explica que los compuestos que contienen nitrógeno se dividen en heterocíclicos y no heterocíclicos. Las aminas alifáticas y nitrilos son compuestos no heterocíclicos y se desnitrogenan fácilmente al igual que los derivados de la anilina.

Compuesto	Fórmula	Estructura
Compuestos no heterocíclicos		
Anilina	$C_6H_5NH_2$	
Pentilamina	$C_5H_{11}NH_2$	
Compuestos heterocíclicos no básicos		
Pirrol	C_4H_5N	
Indol	C_8H_7N	
Sigue en la página siguiente.		

Compuesto	Fórmula	Estructura
Carbazol	$C_{12}H_9N$	
Compuestos heterocíclicos básicos		
Piridina	C_5H_5N	
Quinolina	C_9H_7N	
Indolina	C_8H_9N	
Acridina	$C_{13}H_9N$	
Benzacridina	$C_{17}H_{11}N$	
Sigue en la página siguiente.		

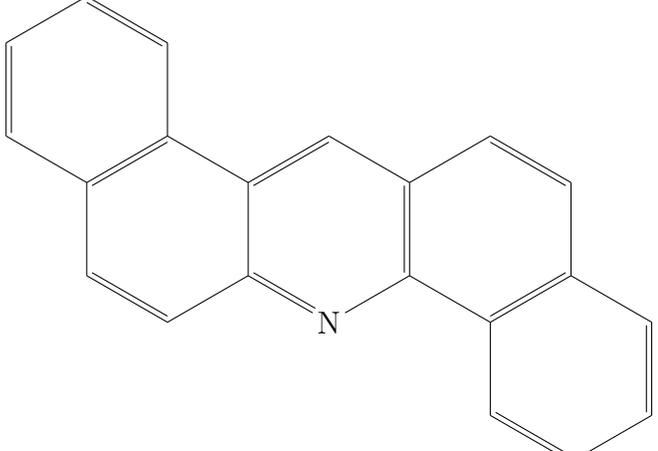
Compuesto	Fórmula	Estructura
Dibenz(c,h)acridina	$C_{21}H_{13}N$	

Tabla 2.3: *Compuestos nitrogenados en el petróleo*

Los compuestos heterocíclicos son los que se encuentran en mayor cantidad y al igual que los compuestos azufrados son más difíciles de remover, estos se dividen en compuestos heterocíclicos básicos y no básicos. Los compuestos no básicos consisten en cadenas heterocíclicas de cinco miembros como el pirrol, indol, carbazol, etc. Mientras que los compuestos básicos incluyen cadenas heterocíclicas de seis miembros como la piridina, quinolina, acridina, etc.

Las similitudes entre la hidrodesulfuración y la hidrodesnitrogenación son muchas, pero lo más importante es que los catalizadores usados en estos procesos deben tener una alta actividad para la saturación aromática, lo cual es el primer paso indispensable en la hidrodesulfuración (Dyer, 1988; Qu, 2002).

2.2.1.3. Hidrodesoxigenación

La hidrodesoxigenación (HDO) ocurre simultáneamente con la hidrodesulfuración y la hidrodesnitrogenación durante el tratamiento catalítico. La hidrodesoxigenación no se considera tan importante como las dos anteriores, ya que la cantidad de oxígeno presente es baja. Algunas estructuras de compuestos oxigenados pueden verse en la tabla 2.4.

Compuesto	Fórmula	Estructura
Sulfóxidos	$RSOR'$	
Sulfonas	RSO_2R'	
Alquilsulfonatos	RSO_4R'	
Ácidos Sulfónicos	RSO_3H	

Tabla 2.4: *Compuestos con O_2 con mayor presencia en el petróleo y sus destilados intermedios.*

2.2.1.4. Hidrodesmetalización

Muchos metales son encontrados en el petróleo, algunos de los más abundantes son sodio (Na), calcio (Ca), magnesio (Mg), aluminio (Al), hierro (Fe), vanadio (V) y níquel (Ni). Éstos normalmente están en forma de sales inorgánicas solubles en agua, como en el caso del cloruro de sodio o en forma de compuestos organometálicos, como en el caso del hierro, vanadio y el níquel, o en forma de sales de ácidos carboxílicos, como en el caso del calcio y el magnesio. Los compuestos organometálicos están usualmente concentrados en las más pesadas fracciones y en los residuos de petróleo. Sin embargo, durante el proceso de refinación, algunos de los compuestos organometálicos volátiles son encontrados en las fracciones más ligeras. La presencia de altas concentraciones de compuestos de vanadio en las naftas usadas como alimentación en la reformación catalítica produce envenenamiento permanente del catalizador. Estas alimentaciones deben ser hidrotratadas no solamente para reducir los metales venenosos, sino también para desulfurar y desnitrógenar los compuestos de azufre y nitrógeno (Al-Sahlawi, 1992).

Para remover los compuestos metálicos se requieren las reacciones del proceso de desmetalización en combinación con las reacciones de hidrogenación, seguida por el rompimiento de enlaces y deposición de los metales sobre la superficie del catalizador.

2.2.1.5. Catalizadores para el hidrotratamiento

Los catalizadores desarrollados para el hidrotratamiento son heterogéneos. El catalizador consiste en una mezcla de metales de transición (agente activo) colocados sobre la superficie de un soporte. Las reacciones tienen lugar entre el agente activo y los reactantes siempre y cuando exista una buena distribución del agente activo y de poros sobre el área superficial del soporte, si estos parámetros son satisfechos se facilita el fenómeno de la difusión y el acceso de los reactantes para que la reacción de hidrotratamiento se lleve a cabo. La superficie aprovechable de contacto entre el catalizador y los reactantes es de varios cientos de metros cuadrados por gramo de catalizador. El soporte más utilizado es el de alúmina (Al_3O_3) u óxido de silicio (SiO_2).



Figura 2.2: Catalizador de Co-Mo para hidrodesulfuración.

Los catalizadores para hidrotratamiento están típicamente compuestos por sulfuros de metales de transición (Mo o W) promovidos químicamente con Co o Ni y soportados en γ - *alumina*, muchas veces mezcladas con silicio. Generalmente el molibdeno en forma de óxido es el componente activo, aunque un segundo metal como el cobalto o el níquel (en forma de óxido también) son utilizados

para incrementar la actividad del catalizador actuando como un promotor. La adición de fósforo (P) aumenta la actividad de los catalizadores Ni-Mo para la hidrogenación. Mientras que los sulfuros de Co y Ni proveen una baja hidrodesulfuración por sí mismos, cuando se combinan con Mo se aumenta la actividad específica del Mo. Los catalizadores Co-Mo como el que se muestra en la figura 2.2 son generalmente más activos para la hidrodesulfuración, mientras que los de Ni-Mo para la hidrogenación.

Las regulaciones ambientales relacionadas a la emisión de contaminantes (azufre y nitrógeno) provenientes de combustibles, han llevado al desarrollo de mejores catalizadores que puedan llevar a cabo un buen hidrotratamiento, por ejemplo, $NiMo/Al_2O_3$, $CoMo/Al_2O_3$, NiW/Al_2O_3 , siendo $CoMo/Al_2O_3$ el más usado en la industria y el punto de comparación para otros catalizadores en diversos hidroprocesamientos (Lewandowski and Sarbak, 1997; Pawelec et al., 1997).

2.2.2. La importancia del hidrotratamiento en el petróleo

El diésel, las naftas y los gasóleos son combustibles derivados del petróleo con un rango muy amplio de utilidades. Por ejemplo, el gasóleo es utilizado para la circulación de vehículos pesados de carga, servicio ligero, automóviles, autobuses, embarcaciones, maquinaria agrícola, comercial y de construcción (motores Diésel). Éstas máquinas son responsables de la tercera parte de las emisiones de dióxido de azufre (SO_2) que se generan de la combustión del diésel dentro del motor.

El azufre se encuentra presente en los combustibles en forma de tiofenos y mercaptanos, que generan anhídrido sulfuroso (SO_2) y anhídrido sulfúrico (SO_3) que en una combustión a más de $100^\circ C$ se transforma en ácido sulfuroso (H_2SO_3) o ácido sulfúrico (H_2SO_4). Cuando se reduce la concentración de azufre en el diésel, se reducen las emisiones de dióxido de azufre al ambiente, mejora la visibilidad y la reducción de los precursores de la lluvia ácida.² El problema de la lluvia ácida se extiende cuando el agua ácida se filtra en la tierra y forma sales tóxicas de metales como el mercurio, cobre y arsénico que son solubles en agua. Las sales llegan a depósitos acuíferos y en los procesos de potabilización es muy difícil de eliminar. Por esta razón se busca la forma de minimizar el contenido de azufre en el diésel a 10 ppm (sin azufre), para ello las compañías petroleras mundiales dentro de sus procesos de refinamiento del crudo, utilizan y buscan las mejoras al hidrotratamiento.

²Fenómeno provocado por el azufre, que en presencia con el ozono, rayos ultravioleta y humedad, se convierte en ácido sulfúrico y se precipita con la lluvia.

2.3. Variables del Hidrotratamiento

En el hidrotratamiento las condiciones de operación dependerán del tipo de carga a tratar, pero se debe considerar como regla general que la severidad de tratamiento debe incrementarse cuando aumenta la temperatura media de destilación de la carga, ya que la concentración de compuestos de azufre difíciles de remover también incrementa, esto tiene como consecuencia una modificación en las variables involucradas en el proceso, por ejemplo, la temperatura y la presión. A las naftas se le aplican las condiciones menos severas de hidrotratamiento, seguidas por los destilados intermedios y las más severas para las fracciones pesadas.

Paz Paredes (2004) apoyado del Instituto Mexicano del Petróleo describe en su tesis las variables de operación de mayor importancia que influyen considerablemente en el buen funcionamiento tanto del catalizador como de la planta. Las principales variables son temperatura (T), presión (P), espacio-velocidad (LHSV) y la relación hidrógeno/hidrocarburo (H_2/HC); la figura 2.3 muestra el comportamiento de cada una de ellas.

2.3.1. Efecto de la temperatura

La temperatura es un factor muy importante ya que esta variable incrementa directamente la severidad del hidrotratamiento. El aumento en las velocidades de reacción, incrementa el depósito de carbón sobre la superficie del catalizador y acorta el tiempo de vida del mismo. Lo más recomendable es mantener la temperatura lo más baja posible pero manteniendo el nivel de actividad requerido, y así poder mantener la cantidad de carbón sobre el catalizador al mínimo y retardar la desactivación del mismo. Sin embargo, la temperatura se debe incrementar progresivamente para compensar la pérdida de actividad por agotamiento del catalizador.

2.3.2. Efecto de la presión

Cuando se incrementa la presión en el proceso, hasta cierto grado aumenta la remoción de azufre, nitrógeno, oxígeno, la conversión de aromáticos y la saturación de olefinas. Así mismo, se favorece la disminución del depósito de carbón sobre el catalizador debido a la alta presión parcial de hidrógeno, esencial para lograr exitosamente las reacciones de hidrodesulfuración.

El efecto de la presión está directamente relacionado con la relación H_2/HC .

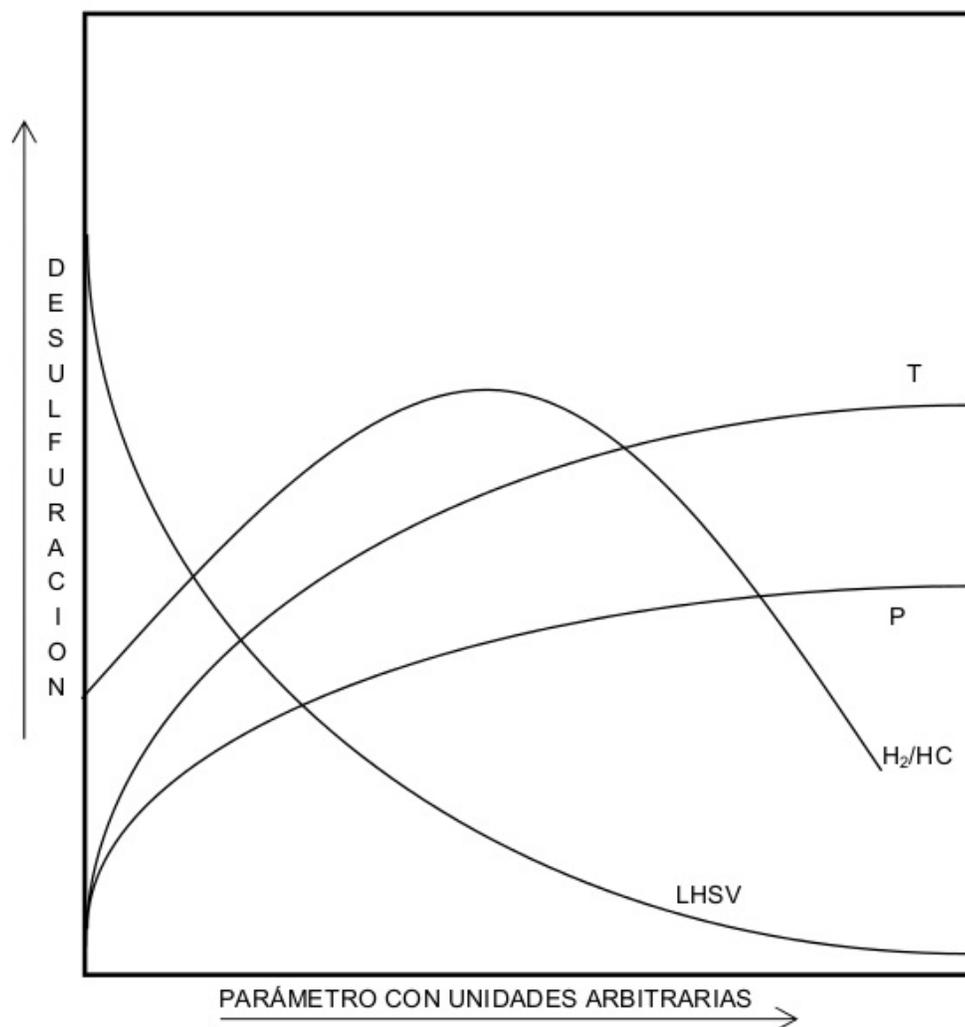


Figura 2.3: Efecto de las variables en el proceso de hidrodesulfuración.

2.3.3. Efecto del espacio-velocidad (LHSV)

El grado de hidrotratamiento se puede incrementar hasta cierto punto cuando se disminuye el espacio-velocidad, siempre y cuando las demás variables se mantengan constantes. Esto se debe a que se aumenta el tiempo de residencia en el reactor, pero cuando se opera con un LHSV bajo resulta difícil controlar la temperatura de reacción por el carácter exotérmico de las reacciones, del mismo modo se favorece el depósito de carbón en el catalizador. Aumentar el LHSV trae como consecuencia una disminución en el grado de hidrotratamiento y por lo tanto, en la intensidad de las reacciones catalíticas, de esta forma el consumo de hidrógeno disminuye.

2.3.4. Efecto de la relación hidrógeno/hidrocarburo (H_2/HC)

Un valor mayor de la relación H_2/HC resulta en un menor depósito de carbón sobre el catalizador, aumentando con ello la vida de éste; dependiendo de las condiciones de operación y los contaminantes contenidos en la carga. La presión parcial de hidrógeno aumenta la velocidad de reacción, sobre todo cuando las cargas contienen compuestos pesados de azufre que incrementan el consumo de hidrógeno. En algunos diseños de reactores de hidrodesulfuración se puede usar la inyección de hidrógeno a lo largo del reactor para compensar el consumo del mismo y mantener la relación H_2/HC en un nivel constante, además de usarse como medio de enfriamiento (quench).

2.4. Descripción del proceso

El proceso de la planta hidrodesulfuradora está diseñado para procesar (endulzar³) una mezcla ya sea de naftas, diésel, gasóleos, etc., para mejorar su calidad, disminuyendo el contenido de impurezas con las finalidades de producir un refinado que genere altos rendimientos y de mejor calidad. La figura 2.4 representa las secciones que conforman una planta hidrodesulfuradora, de las cuales destaca la sección de reacción, ya que ésta es la sección principal de la planta:

- Sección de alimentación
- Sección de reacción
- Sección de fraccionamiento
- Sección de compresión de hidrógeno de reposición
- Sección de regeneración de amina

2.4.1. Sección de Alimentación

La alimentación proviene de otras plantas existentes o de tanques de almacenamiento para ser enviados posteriormente a un tanque de balance de carga, previo paso por un sistema de filtrado de alimentación de carga. El tanque de balance debe estar diseñado para separar el agua que pudiera

³Endulzar significa quitar el azufre de alguna fracción de petróleo.

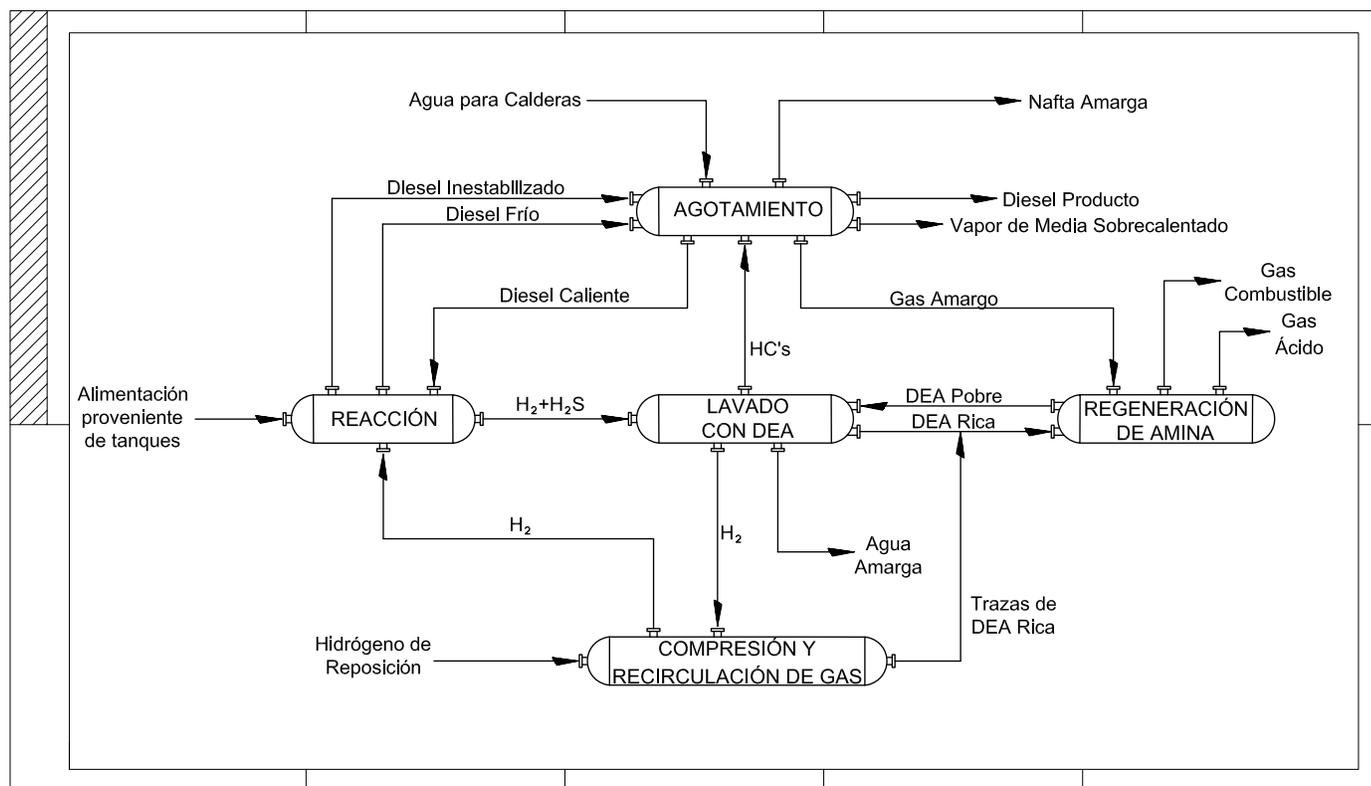


Figura 2.4: Esquema General de una Planta Hidrodesulfuradora.

estar presente en las corrientes de carga. La temperatura en la alimentación al tanque debe mantenerse constante, por lo que se deben disponer de cambiadores de calor.

La mezcla de alimentación de este tanque se envía mediante bombas de carga de alimentación a precalentamiento en el cambiador efluente del reactor/carga de alimentación. Posteriormente se mezcla con hidrógeno del gas de recirculación y se calienta en el cambiador de alimentación del reactor/efluente del reactor. Para conseguir la temperatura final de entrada al reactor de desmetalización, esta corriente eleva su temperatura en un calentador a fuego directo.

2.4.2. Sección de Reacción

En el reactor de desmetalización (o reactor de guardas de sílice) los metales presentes en la carga son removidos y atrapados mediante un catalizador. Después de la desmetalización, la carga se mezcla con hidrógeno de recirculación y se envía al reactor de hidrot ratamiento, donde ocurren las reacciones de desulfuración, desnitrificación, así como otras reacciones de hidrogenación. La temperatura en el reactor de hidrod esulfuración se incrementa conforme la carga fluye a través del reactor ya que las reacciones que ahí se llevan a cabo son altamente exotérmicas, por lo cual, el catalizador del reactor de hidrot ratamiento está dividido en tres camas para limitar los incrementos excesivos de temperatura.

La descarga del compresor de gas de recirculación, es dividida en tres corrientes. La primera es el antibombeo (spillback) para proteger por sobrecarga al compresor. La segunda va al reactor de hidrod esulfuración como gas de enfriamiento (quench) que se alimenta entre las camas para reducir la temperatura de la corriente de salida de cada cama. Así mismo, se combina con la corriente de entrada al reactor de hidrot ratamiento para mantener el perfil de presión parcial de hidrógeno requerido. La tercera, se mezcla con hidrógeno de reposición se precalienta en un intercambiador de calor y posteriormente se une a carga fresca precalentada de la unidad.

El efluente del reactor de hidrot ratamiento se envía, previo enfriamiento mediante intercambiadores de calor, a un separador de alta presión caliente, el cual separa la mezcla en dos fases; vapores y los hidrocarburos líquidos que serán enviados como alimentación a la fraccionadora. La corriente de hidrocarburo gaseoso del separador de alta presión es enfriada y parcialmente condensada por el intercambiador de gas de reciclo/vapor del separador de alta presión; antes de pasar por el aerorrefrigerante y al enfriador HHPS Vapor Trim. En esta etapa se inyecta agua de lavado en la línea, para disolver las sales de amonio formadas a partir del H_2S y NH_3 producidos en la reacción catalítica y prevenir así la formación de depósitos en los tubos de los intercambiadores al enfriar el efluente del reactor. La corriente obtenida es dirigida al separador frío de alta presión, la función de este separador es separar el vapor (exceso de hidrógeno), el hidrocarburo líquido y el agua amarga.

El gas (hidrógeno) del separador de alta presión frío se envía al absorbedor de amina a alta presión, donde es puesto en contacto a contracorriente con una solución de DEA⁴ para remover el H_2S producido como resultado de la reacción de hidrod esulfuración. El gas de recirculación que sale

⁴Dietanolamina

del absorbedor de amina se envía al tanque de succión del compresor de gas de recirculación con una pureza del hidrógeno del 95 %. Si es necesario, algo del gas de recirculación puede ser purgado del sistema para eliminar un incremento de no condensables en la recirculación. Los hidrocarburos líquidos del separador de alta presión frío y del separador de alta presión caliente son mezclados y precalentados en un intercambiador de calor y enviados al tanque de alimentación a la fraccionadora.

2.4.3. Sección de Fraccionamiento

En el tanque de alimentación a la fraccionadora inicialmente se realiza una expansión flash. El vapor de este tanque es enviado al fraccionador. El líquido es bombeado a un calentador que incrementa la temperatura de la alimentación antes de entrar al fraccionador.

La fraccionadora de carga es una torre que mediante vapor de agotamiento fracciona la carga, los productos obtenidos dependen de la fracción de petróleo que se esta hidrodesulfurando, por ejemplo en una planta hidrodesulfuradora de gasóleos la carga se fracciona en gas, nafta, diésel y gasóleo producto, incluyendo los no condensables.

Los fondos del fraccionador son el producto que se alimenta regularmente como carga a las unidades catalíticas FCC, este producto es bombeado hacia intercambiadores de calor y un enfriador de producto para disminuir la temperatura de esta corriente y poder enviarla a almacenamiento, previo paso a través de un tanque coalescedor en el cual se elimina cualquier residuo de agua que pueda traer esta corriente.

La corriente lateral de salida de la torre fraccionadora es dividida en dos, una parte es recirculada a la torre, la otra se envía directamente al agotador donde se usa vapor de media presión para llevar a cabo el agotamiento en esta torre. Los hidrocarburos livianos que salen por el domo del agotador son recirculados a la torre fraccionadora y los fondos son bombeados hacia el aerofriador de producto y al segundo enfriador de producto, para posteriormente enviarlos al coalescedor de producto con el fin de eliminar el agua contenida en esta corriente, antes de su salida al L.B. para su almacenamiento.

El vapor obtenido en los domos de la torre es condensado, enfriado y enviado al tanque de domos del fraccionador donde se separan el gas residual, el agua amarga y las naftas. Una parte de las naftas de tanque de domos del fraccionador es enviada, por control de nivel, al L.B como nafta producto, mientras que el resto es bombeado como reflujo a la torre fraccionada a través de las bombas de nafta

producto. Al tanque de domos del fraccionador llegan las corrientes de gas residual del tanque flash de agua ácida y del tanque flash de amina rica. Los vapores no condensados del tanque de domos del fraccionador son comprimidos en dos etapas en el compresor de gas residual, al salir de la primera etapa de compresión pasan por el enfriador y el tanque de la primera etapa; los vapores que aún no ha condensado entran nuevamente al compresor a una segunda etapa de compresión, al salir pasan por el enfriador de la segunda etapa, aquí una parte de los vapores que no condensaron son recirculados a la corriente de alimentación de gases residuales hacia el tanque de domos del fraccionador, la otra parte al tanque de la segunda etapa. Los hidrocarburos condensados de los tanques de la primera y la segunda etapa se regresan al tanque de domos del fraccionador y el gas residual comprimido es alimentado a la absorbidora de amina de baja presión. En el absorbedor de amina de baja presión, se separa el H_2S contenido en la corriente de alimentación, por medio de una solución de dietanolamina pobre alimentada en contracorriente procedente de la sección de regeneración de aminas. La corriente de gas dulce (sin H_2S), es enviada al enfriador de gas residual y luego al pote de condensado del absorbedor de amina de baja presión. El gas combustible dulce es enviado a L.B. al sistema de gas combustible de la refinería.

2.4.4. Sección de Compresión de Hidrógeno de Reposición

El sistema de compresión de hidrógeno de reposición dispone de tres compresores, cada uno tiene una capacidad de 50 % de la capacidad de operación. Normalmente, operan dos y un tercero está de reserva. Cada compresor de hidrógeno de repuesto tiene sus propios tanques separadores y enfriadores. La línea de “spillback” y los enfriadores son comunes para las tres maquinas.

La función de estos compresores es aportar el hidrógeno necesario que se consume en la planta y mantener la presión parcial en el reactor, inyectándolo a la salida del compresor de gas de recicló.

Los compresores de hidrógeno de reposición pueden operar con hidrógeno de alta pureza (99.9 % mol) de la planta de hidrógeno, y por corto tiempo, cuando la planta opera a capacidad reducida, con hidrógeno del 89 % mol de la unidad de reformado, en este último caso es conveniente discontinuar la alimentación craqueada y trabajar con 75 % de carga virgen para que haya menos consumo de hidrógeno y tratar de mantener la pureza del gas de recicló cercana al 89 %, ya que esto nos afecta la presión parcial del hidrógeno en el reactor y por consiguiente aumenta la posibilidad de depósito de carbón sobre el lecho catalítico del reactor.

2.4.5. Sección de Regeneración de Aminas

El procedimiento para la preparación de DEA pobre de repuesto se lleva a cabo en un tanque donde se suministra una solución de DEA con una concentración del 99% en peso vía manguera o bien con contenedores portátiles, la DEA y el condensado se mezclan en el depósito y se bombea según se requiera al tanque, por medio de la bomba de drenaje de DEA, hasta alcanzar una concentración de amina pobre en tanque de 35% en peso. De aquí la amina es enviada a tres destinos diferentes previa mezcla en un mezclador estático con una corriente de agente antiespumante. El primer destino es la absorbidora de amina de baja presión, el segundo destino es el tanque de flash de amina rica y el tercero, es el tanque de almacenamiento de amina pobre.

Para mantener la calidad de la disolución de DEA, una parte del flujo de DEA se recircula al tanque, pasando a través de un sistema de filtros. El primer filtro, el filtro primario de DEA pobre, elimina los sólidos, productos de degradación de DEA o partículas procedentes de la circulación de la amina. El segundo filtro, el filtro de carbón activado, es un lecho de carbón diseñado para eliminar hidrocarburos solubles o arrastrados en la DEA pobre. El tercer filtro, el filtro secundario de DEA pobre, está diseñado para atrapar sólidos finos o partículas de carbón que pueden estar en la disolución debido a las microroturas del lecho de carbón.

Del tanque de almacenamiento, la amina pobre se envía a la absorbidora de amina de alta presión, donde al ponerse en contacto los gases de reciclo del tanque, absorbe el H_2S producido en las reacciones de desulfuración, y sale por el fondo de la absorbidora como amina rica. Esta corriente junto con la amina rica del tanque de succión es enviada al tanque flash de amina rica, donde es separado el gas residual y la amina rica pasa al tanque flash de amina rica.

En el absorbedor de amina de baja presión, la amina pobre procedente de la sección de regeneración es alimentada en contracorriente para separar el H_2S contenido en el gas residual. La corriente de gas dulce (sin H_2S), es enfriada y luego enviada al pote de condensados, la amina rica resultante por el fondo es mezclada con solución de amina rica saliente del absorbedor de amina de baja presión. Las corrientes de amina rica del absorbedor de amina de baja y de alta presión se envían al tanque flash de amina rica donde se produce una expansión, liberando el H_2S contenido en la amina rica. Los vapores de hidrocarburos resultantes, ricos en H_2S , se ponen en contacto con la corriente de amina pobre procedente del tanque de DEA pobre, obteniendo gas dulce casi libre de H_2S . La amina rica

producto es enviada a la regeneradora de amina, previo precalentamiento en el intercambiador DEA pobre/DEA rica. La amina regenerada ó amina pobre que se obtiene como fondo de la regeneradora de aminas, es enfriada en serie con un intercambiador y con el aerofriador de DEA pobre, y enviada finalmente de regreso al tanque de DEA pobre.

Los vapores de domo de la torre se condensan. Esta mezcla de H_2S y agua condensada fluye hacia el tanque de reflujo de domos donde el vapor y el agua se separan. El condensado del tanque de reflujo de la regeneradora es bombeado como reflujo a la torre, introduciéndose sobre el plato superior de la regeneradora. Una pequeña cantidad de esta corriente de reflujo es mezclada con solución de inhibidor de corrosión y es inyectada a línea del vapor del domo de la regeneradora de amina. Los vapores de gas ácido son enviados a la unidad recuperadora de azufre ó en caso de rechazo al sistema de desfogue ácido, lo mismo ocurre con el gas dulce resultante del tanque flash de amina rica.

Los hidrocarburos líquidos contenidos en la amina circulante deben ser separados y eliminados del sistema hacia un sistema cerrado de drenes de hidrocarburos. Por lo cual, por rebose se separa a un pequeño compartimiento en el tanque de reflujo de domos, cualquier hidrocarburo líquido ligero que pueda arrastrar el agua condensada. Los hidrocarburos ligeros tanto del tanque de reflujo de domos como del tanque flash de amina rica se drenan al tanque de drenaje de hidrocarburos del sistema cerrado de drenajes. Parte del hidrocarburo recuperado de este tanque es reenviado a la corriente de carga de alimentación al tanque de balance de carga inicial.

2.5. Reactores Químicos

Un reactor químico es un equipo o recipiente en donde se lleva a cabo al menos una reacción química, bajo esta definición se puede afirmar que los reactores químicos están en todas partes, por ejemplo, nuestros cuerpos, la fotosíntesis de las plantas, la combustión, el salitre en nuestras casas, etc. El reactor químico es el corazón de la producción de gran parte las industrias químicas, seguido por los procesos de separación y/o concentración, en la figura 2.5 se aprecia como el reactor esta al centro y de éste se derivan todos los demás requerimientos del proceso, el conocimiento de la cinética química y el diseño de los reactores es lo que distingue al ingeniero químico de los otros ingenieros.

La selección de un sistema de reacción que opere de modo seguro y de manera eficiente, podría ser la clave del éxito o fracaso económico de una planta química; por ejemplo, si un sistema de

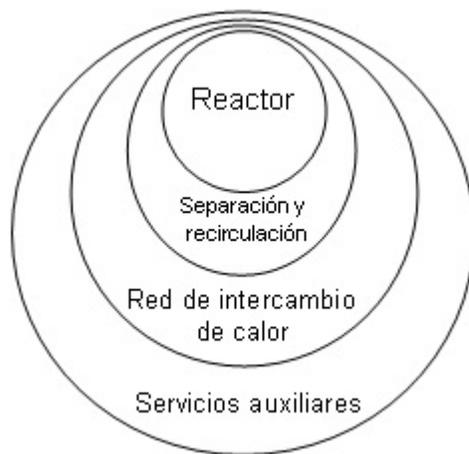


Figura 2.5: *Diagrama de la cebolla*

reacción genera gran cantidad de un producto no deseado, la purificación y separación subsecuente del producto principal hará que el proceso no sea económicamente atractivo.

Un reactor puede tener todas las formas físicas que uno crea conveniente, desde simples tubos hasta otros muy complejos llenos de diversos accesorios de seguridad. La versatilidad de los reactores químicos los ha llevado a tener una gran variedad de clasificaciones:

▪ **Por la forma de obtener la producción:**

1. Reactores por Lotes (Batch)
2. Reactores Semicontínuos
3. Reactores Continuos
 - Reactores continuos de mezcla completa (CSTR)
 - Reactores tubulares (PFR)
 - Reactores de lecho móvil
4. Reactores continuos con recirculación

▪ **Por la forma de efectuar la reacción química:**

1. Reactores homogéneos
2. Reactores heterogéneos

3. Reactores no catalíticos

4. Reactores catalíticos

- Reactores catalíticos de lecho fijo
- Reactores catalíticos de lecho fluidizado
- Reactores enzimáticos o biorreactores

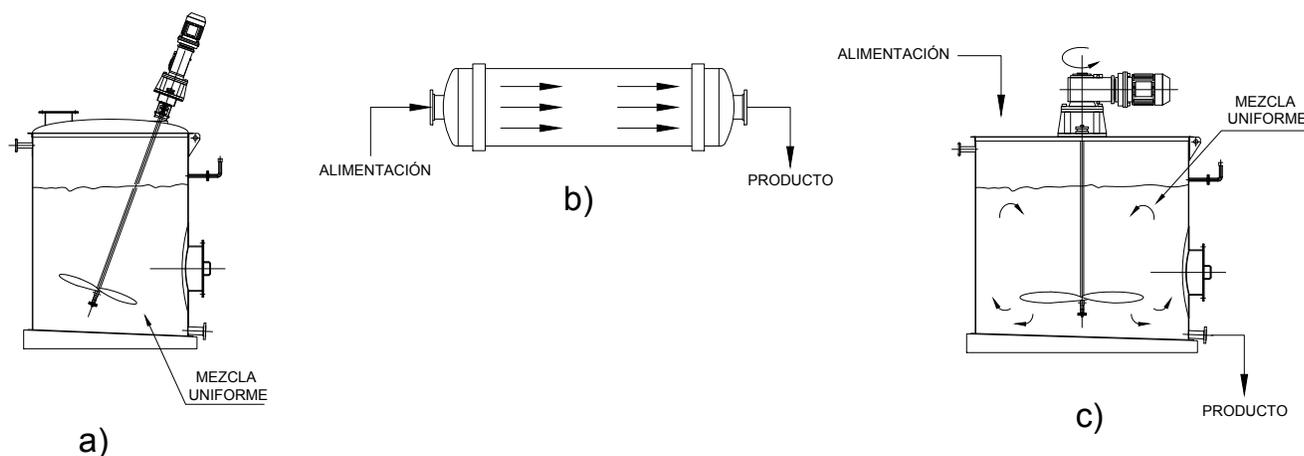
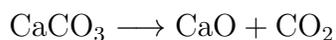


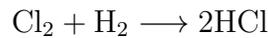
Figura 2.6: Los tres tipos de reactores ideales: (a) Reactor discontinuo; (b) Reactor de flujo pistón; (c) Reactor de mezcla completa

Cada uno de estos reactores es diseñado y acondicionado para reacciones específicas y a veces únicas dependiendo de las necesidades del mercado y del capital disponible para su puesta en marcha o aplicación. El estudio principal acerca de los reactores, es el cambio químico, cambio que puede ser identificado en base a su identidad química. La primer forma de cambio químico es la **descomposición**, que se lleva a cabo cuando una molécula se divide en otras más pequeñas, átomos o radicales.

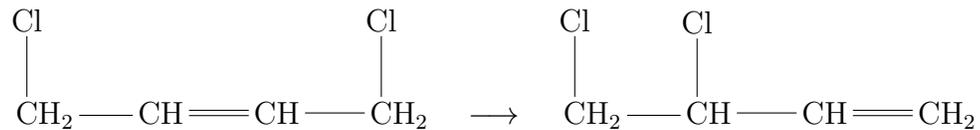


La segunda forma es la **combinación** ó **síntesis**, ésta se realiza cuando una molécula o átomo se une

con otra especie para formar un compuesto nuevo.



Y la tercera es conocida como **isomerización**, en este tipo de reacción no se efectúa ninguna descomposición externa o adición a otra, es simplemente un cambio de configuración estructural.



En los reactores se llevan a cabo muchos de estos tipos de reacción y otros quizá desconocidos hasta ahora (Ramírez, 2011; Fogler, 2008).

2.5.1. Rapidez de reacción

La probabilidad y el tiempo para que ocurra una reacción depende de muchos factores, entre ellos la **rapidez de reacción** es una de las más importantes, ya que de ésta depende la velocidad de formación o desaparición de una especie, es decir, representa el número de moles de las especies transformadas por unidad de tiempo en una unidad de volumen. La rapidez de reacción por sí misma, es una función de las propiedades de la materia reaccionante, por ejemplo, la concentración de los componentes, temperatura, presión, tipo de catalizador (en caso de haberlo), para un punto en el sistema y es independiente el tipo de sistema de reacción en el cual se este llevando a cabo, ya sea un Batch o un CSTR. Sin embargo, puesto que las propiedades de los materiales que reaccionan pueden variar con la posición en el reactor, la rapidez de reacción, es función de la posición desde un punto a otro dentro del sistema.

$$\mathbb{R} = g(\text{Composicion}) * k(\text{Temperatura})$$

$$g = f(\text{Reactivos, Productos, Catalizador}) * h(\text{Procesos de transferencia})$$

$$\mathbb{R}_i = f(T, S_s, z_i, C_i, \dots)$$

Donde:

T = Temperatura

S_s = Superficie Específica

z = Posición

C = Concentración

2.5.2. Reactor de flujo pistón adiabático

Se hace énfasis en el reactor de flujo pistón por que es el tipo de reactor que se analiza en este trabajo. Este reactor está aislado, es decir, en teoría no existe transmisión de calor con el exterior. Esto hace que a lo largo del reactor se produzca un aumento o disminución de temperatura en el caso de que tengamos reacciones exotérmicas o endotérmicas respectivamente. Aparecen entonces perfiles de temperatura T a través de la longitud L del reactor como puede verse en la figura 2.7.

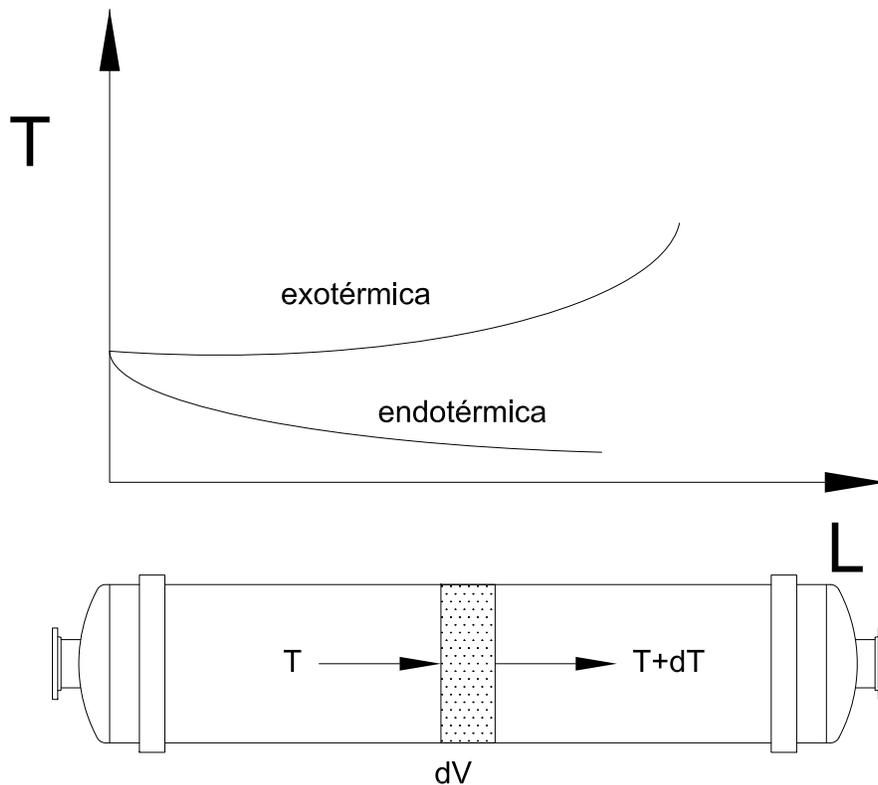


Figura 2.7: Perfil de temperatura a través del PFR

En cualquier caso la temperatura varía al aumentar la longitud L del reactor. Del mismo modo,

variará la conversión y por lo tanto se necesita resolver conjuntamente los valores del balance de masa y de calor (Ramírez, 2011; Fogler, 2008).

2.6. Corrosión

Corrosión es el ataque destructivo de un metal por reacción química o electroquímica con el entorno. El deterioro por causas físicas no es llamado corrosión, se describe como erosión, excoiación o desgaste. En algunos casos, el ataque químico acompaña el deterioro físico, los cuales son descritos por los siguientes términos: corrosión-erosión, desgaste corrosivo o corrosión por fricción. Oxidación aplica a la corrosión del hierro o aleaciones base hierro con formación de productos de corrosión que consiste en gran medida en óxido férrico hidratado. Metales no férricos, por lo tanto, se corroen, pero no se oxidan (Revie, 2008).

2.6.1. Tipos de corrosión

La corrosión puede presentarse de muchas formas y pueden ser también muchas las causas por las que se originan algunos tipos de corrosión, Philip A. Schweitzer (2003) menciona algunos de ellos, los cuales pueden ser:

- Por acciones físicas o químicas.
- Con base al medio atacante.
- Con base en la morfología del ataque.
- En base a los mecanismos de reacción

2.6.1.1. Por acciones físicas o químicas

Agrietamiento por corrosión bajo tensión. El agrietamiento o rotura por corrosión bajo tensión, SCC (*Stress Corrosión Cracking*), se refiere a la combinación entre los efectos de las tensiones internas y la corrosión específica que actúa en el entorno del metal y que al final originan una rotura. El ataque que sufre la superficie del metal por SCC es generalmente muy pequeño, pero las grietas aparecen claramente localizadas y se propagan a lo largo de la sección del metal.

Corrosión erosiva. La corrosión erosiva es la aceleración de la velocidad de desgaste por corrosión en el metal debido al movimiento relativo de un fluido corrosivo y una superficie metálica, mientras más rápido sea el movimiento del fluido corrosivo, más severo será el desgaste. La corrosión erosiva se puede ver por la aparición de surcos, valles, hoyos, entre otras configuraciones dañinas sobre la superficie del metal, las cuales identifican el avance y la dirección del fluido corrosivo. El metal es removido de la superficie como iones disueltos o como producto sólidos de corrosión; así, mientras la erosión es un efecto físico, meramente mecánico, la corrosión erosiva es una combinación de un efecto físico y una reacción ya sea química o electroquímica.

Corrosión por cavitación. La corrosión por cavitación es una forma especial de la erosión y se muestra como la formación y colapso de burbujas de vapor en un líquido cercano a la superficie del metal. Este tipo de daño ocurre en superficies donde ocurren cambios de presión y existe un líquido fluyendo a alta velocidad, si el fluido es corrosivo se incrementa la severidad del daño.

2.6.1.2. Con base al medio atacante

Corrosión por ácidos. Como su nombre lo indica, este tipo de corrosión ocurre cuando existe un medio ácido que interacciona químicamente con los iones metálicos y el grado de corrosión dependerá de la concentración ácida del medio. Un ejemplo, es la hidrogenación del acero al carbón para formar metano y descarbonizar el acero, esto provoca la formación de huecos y burbujas sobre la superficie del metal atacado.

Corrosión atmosférica La corrosión atmosférica es el tipo de corrosión que produce mayor cantidad de daños y en mayor proporción. La mayoría de los metales están expuestos a la atmósfera que los ataca con oxígeno y agua, la severidad de este tipo de corrosión aumenta cuando están presentes sales, sulfuros y otros contaminantes atmosféricos.

Corrosión biológica La corrosión microbiológica ocurre cuando hay bacterias, esto ocurre más frecuentemente en tuberías. Las bacterias se incrustan en las paredes del metal para formar sus colonias y una vez establecidas se protegen con una película viscosa que los protege de los inhibidores y biocidas, por lo que la capa debe ser removida mecánicamente.

2.6.1.3. Con base en la morfología del ataque

Corrosión galvánica. Se manifiesta cuando metales distintos que poseen potenciales electroquímicos diferentes se ponen en contacto directo o por medio de un conductor eléctrico, la reacción electroquímica provoca la degradación del metal menos resistente a la corrosión.

Corrosión por deterioro uniforme. Desgaste en toda el área superficial que ocurre a la misma velocidad ya sea por una reacción química o electroquímica que actúa uniformemente sobre el metal expuesto. De este modo, se puede predecir la pérdida de material en un cierto periodo de tiempo, una vez definida una rapidez de desgaste. Este tipo de corrosión es la esperada en todos los equipos de proceso.

Corrosión por picado. Es un ataque localizado que se caracteriza por tener hoyos en la superficie metálica, ésta es una de las formas más destructivas de ataque, ya que pueden hacer fallar toda la estructura. Es difícil detectar los hoyos debido a su pequeño tamaño o porque algunos son cubiertos por los productos de otro tipo de corrosión, también es difícil detectar el grado de picado debido a la diversidad de profundidades y cantidad de hoyos que puede haber debido al material y las condiciones similares.

Corrosión por grietas. Corrosión electroquímica localizada que se presenta como hendiduras en superficies protegidas donde pueden existir estancamientos, esta corrosión esta muy presente bajo juntas, remaches, pernos y tornillos, entre válvulas y sus asientos, bajo depósitos porosos, etc. Las grietas se producen con mayor probabilidad en sistemas de aleaciones.

Corrosión intergranular. Es un deterioro por corrosión localizada y/o adyacente a los límites de grano de una aleación. Si un metal se corroe uniformemente bajo condiciones ordinarias, los límites de grano serán un poco más reactivos que la matriz, pero si las condiciones cambian, las regiones del límite de grano podrían ser más reactivas, resultando en corrosión intergranular que minimiza la resistencia de la aleación e incluso la desintegración en los bordes del grano.

2.6.1.4. Con base a los mecanismos de reacción

Oxidación directa. Ocurre cuando el metal entra en contacto directo con el medio atacante, los átomos metálicos reaccionan químicamente con la sustancia agresiva deteriorando el material. Este

tipo de corrosión es un fenómeno normal en los metales expuestos a gases y vapores calientes dentro de los equipos o tuberías de la industria química.

Corrosión electroquímica. Éste es el mecanismo de actuación de las pilas electroquímicas donde la disolución metálica ocurre en la región anódica, sin embargo, en la región catódica no hay ataque, lo que produce un desgaste irregular. La corrosión electroquímica se lleva a cabo cuando los metales se hallan en contacto con medios de conductividad electrolítica, como el agua, las soluciones salinas o la simple humedad de la atmósfera y los suelos.

La diferencia entre ambos mecanismos de reacción se encuentra en que la corrosión electroquímica requiere siempre la presencia de un electrolito para llevarse a cabo, a diferencia de la oxidación directa que no requiere de la presencia de este electrolito.

2.7. Reactores de Hidrotratamiento

Regularmente un reactor de hidrotratamiento se encuentra después del reactor de guardas de sílice o mejor conocido coloquialmente como reactor de desmetalización⁵. Después de la desmetalización, la carga se envía al reactor de hidrotratamiento donde ocurren reacciones de desulfuración. La temperatura en el reactor de hidrodesulfuración se incrementa conforme la carga fluye a través del reactor, ya que las reacciones que ahí se llevan a cabo son exotérmicas. El catalizador del reactor de hidrotratamiento está dividido en tres camas para limitar los incrementos de temperatura. El gas de recirculación rico en hidrógeno es inyectado como “quenched” entre las camas para reducir la temperatura de la corriente de salida de cada cama para tener una temperatura cercana a la temperatura de entrada al reactor. La inyección de gas de reciclo también sirve para mantener el perfil de presión parcial de hidrógeno requerido. Debido a que la actividad del catalizador va declinando durante la operación de la planta será necesario incrementar periódicamente el perfil de temperatura de operación del reactor de hidrotratamiento.

Se le denomina reactor de hidrotratamiento o hidrodesulfuración por estar basado en el uso de hidrógeno que reacciona con los compuestos de azufre presentes en los hidrocarburos para formar ácido sulfhídrico; en un procesamiento posterior, este compuesto se convierte en azufre elemental

⁵En el reactor de desmetalización, los metales presentes en la carga son removidos y atrapados mediante un catalizador de desmetalización especial.

sólido que tiene una importante aplicación industrial. En el proceso ocurren reacciones adicionales que permiten complementar el tratamiento al eliminar también compuestos nitrogenados, convertir las olefinas en compuestos saturados y reducir el contenido de aromáticos. El hidrotratamiento requiere de altas presiones y temperaturas, y la conversión se realiza en un reactor químico con catalizador sólido constituido por γ - *alumina* impregnada con molibdeno, níquel y cobalto.

El reactor de hidrodesulfuración es el equipo más importante de la planta, ya que como se ha mencionado con anterioridad, es aquí donde se llevan a cabo las reacciones que rompen los enlaces entre los hidrocarburos enlazados con azufre, nitrógeno, oxígeno y algunos metales. A través del diseño mecánico del reactor de hidrodesulfuración se puede hacer un análisis general acerca de los daños que podría tener en el transcurso de su vida útil.

2.8. Inspección de los Reactores

Se debe hacer una inspección de los reactores cuando estén vacíos (después de la prueba hidrostática). Únicamente a personal especializado se le permitirá la inspección ya sea antes del cargado del catalizador o bien después de haberse descargado, así como la entrada al reactor bajo atmósfera inerte. Esto significa que el personal operativo tendrá oportunidad de inspeccionar el reactor externamente.

Una vez que la entrada al reactor es segura, se deberá de inspeccionar los internos, las tuberías de drene de catalizador (deberán inspeccionarse por posibles rompimientos en soldaduras, deformaciones bloques y otros daños), las tuberías y conexiones de quencheo o enfriamiento (espesores y presencia de juntas). Será necesario verificar la limpieza, remover obstrucciones en las boquillas de quencheo, o acumulación de otro material extraño. También, se debe inspeccionar el calafateo⁶ de los tubos y la malla de las rejillas del catalizador por posibles aberturas por las que pueda fluir el catalizador en los internos. En general no deben existir separaciones mayores de 1.2 mm.

Limpiar cualquier basura o cascarilla que pueda encontrarse en el reactor. La experiencia muestra que durante el cargado del catalizador, los espárragos y tuercas en los internos del reactor puede acumular suficiente finos de catalizador que provoque una adhesión del ensamblado. Por esta razón, se deben de limpiar los espárragos y tuercas antes de ensamblarse y utilizar un lubricante tal como Molykote o Felpro C-100 (el cual no envenena al catalizador). Una vez que se han inspeccionado

⁶Calafatear es un término utilizado para describir el sellado de juntas o costuras con la finalidad de prevenir o detener fugas.

los internos del reactor y todo está en orden y antes de cargar el catalizador, se debe corroborar visualmente que no haya agua en las paredes del reactor. No se debe cargar el catalizador si existe presencia de agua, así mismo se deberá evitar la atmósfera húmeda.

2.9. Teoría general de catalizadores

Los reactores deben ser aislados y abiertos para ser cargados con el catalizador. Los catalizadores se cargarán bajo atmósferas de nitrógeno. Esta operación sólo se debe hacer por personal especializado.

Los catalizadores empleados en esta unidad han sido sulfhidrados Ex Situ (sulfhidratos fuera del reactor), y es por eso que reciben el nombre de presulfhidrados. La utilización del catalizador presulfhidrado Ex Situ puede ahorrar tiempo durante el inicio de la operación y asegurar una alta actividad del mismo al minimizar las posibilidades de reducción del óxido de metal, de acuerdo a las indicaciones del fabricante. También simplifica el procedimiento de inicio y elimina el manejo de productos químicos de sulfuración peligrosos, que frecuentemente tienen olor. El mecanismo de activación Ex Situ llevado a cabo por el fabricante del catalizador consiste en transformar los óxidos de metal catalíticos en una variedad de oxisulfuros de metal complejos. Al mismo tiempo, aproximadamente un tercio de los metales se transforman completamente en sulfuros del metal.

2.9.1. Manejo del Catalizador

Durante la carga, el catalizador debe mantenerse seco para evitar cualquier degradación mecánica. Una vez que el catalizador ha sido inspeccionado y todo está en orden, hay que eliminar cualquier atmósfera de aire húmedo, instalando una manguera conectada al fondo de reactor de tal manera que fluya el nitrógeno. Esta purga con nitrógeno se hace para desplazar al aire húmedo hacia la cabeza del reactor. Purgar con nitrógeno las líneas de quench hasta las válvulas de control de temperatura. Se necesitará gas inerte seco para la carga y descarga del catalizador.

El catalizador se contendrá en bidones que deberán cubrirse con plástico durante la carga del catalizador, el cual no debe exponerse a vapor de agua, lluvia, niebla o humedad de las torres de enfriamiento, ni a largos períodos de tiempo a la atmósfera del aire. En atmósfera inclemente se recomienda proteger suficientemente la entrada del reactor con el objetivo de proteger el catalizador y durante períodos de lluvia fuerte, es prudente cerrar el reactor y posponer la carga. El soporte del catalizador se cargará a través de una manguera dado que sólo se necesita una pequeña cantidad

de soporte del catalizador. Dicho soporte debe ser nivelado apropiadamente para asegurarnos de que no hay pérdidas de presión o canalización de caudal. Para los peligros asociados al material del catalizador, se debe consultar la Hoja de Datos de Seguridad del Material.

2.9.1.1. Preparación y Procedimiento para la Carga del Reactor

Antes de cargar el catalizador en cada reactor, deberán verificarse los siguientes puntos:

- a. Aislar el reactor con juntas ciegas.
- b. Que los elementos internos de la parte inferior del reactor estén en su posición.
- c. Que el reactor se encuentre completamente limpio y seco.
- d. Cuidar que los tambores de catalizador y bolas inertes no se rueden ni se golpeen para evitar su rotura.
- e. Las bolas inertes y el catalizador deben colocarse en el reactor por medio de mangas de lona que lleguen hasta el nivel de llenado para evitar una caída violenta.
- f. Deberá evitarse efectuar estas maniobras en tiempo lluvioso, debido a que el catalizador pudiera hidratarse ya que éste es higroscópico.
- g. Se recomienda introducir una ligera corriente de nitrógeno (atmósfera inerte) por el fondo del reactor para evitar la entrada de humedad durante el cargado.
- h. Si el personal va a entrar al reactor, proteger al catalizador de las pisadas usando tablas limpias para pararse. El personal debe protegerse con equipo adecuado, tal como sistema de respiración y lentes de seguridad.
- i. Colocar las bolas inertes y el catalizador en las cantidades indicadas de acuerdo al dibujo del reactor. Las canastas de distribución, en caso de ser utilizadas, deben instalarse antes de colocar la carga total, después completar el nivel de catalizador y colocar las últimas capas de bolas de material inerte.
- j. Después del cargado, verificar nuevamente los internos del reactor, en seguida cerrarlo, reinstalar sus tuberías y eliminar las juntas ciegas.

k. Dejar el catalizador sometido a atmósfera inerte de N_2 .

El método más utilizado para llevar el catalizador al tope de los reactores es a través de tolvas las cuales son llenadas previamente a nivel de suelo. El reactor se cargará mediante la forma “carga densa”. Este modo de cargar tiene la ventaja de distribuir el caudal de un modo uniforme, ayudando también a prolongar el tiempo de operación del catalizador. Este método de carga permite que se introduzca una mayor cantidad de catalizador. En general, hay algunas diferencias en los procedimientos típicos de carga con manga y carga densa.

El catalizador debe cargarse uniformemente y a ras. Incluso, en este procedimiento, será necesario nivelar el lecho después de alcanzar la altura de catalizador deseada. Cuando el reactor es cargado hay que tener cuidado y no perturbar la capa soporte de bolas cerámicas ya que se podrían originar agujeros a través de los cuales se puede producir la migración del lecho del catalizador.

2.9.1.2. Descarga del catalizador

Cuando se alcanza el ciclo de vida del catalizador, o se necesita su regeneración fuera de la unidad, es necesario descargarlo. Como una guía general se recomienda lo siguiente:

- a. Efectuar el procedimiento normal de parada.
- b. Asegurarse de que los hidrocarburos líquidos han sido eliminados del catalizador.
- c. Enfriar el reactor a 45°C , despresurizarlo y purgar el sistema de reacción con nitrógeno.
- d. Vaciar el catalizador, previamente enfriado, en bidones utilizando una boquilla de vaciado que se encuentra en el fondo de cada lecho del catalizador del reactor.
- e. Asegurarse de que los bidones tienen aislamiento o una bolsa interna para el transporte del catalizador.
- f. Primero llenar los bidones y el material de aislamiento con nitrógeno, para minimizar el contacto del catalizador con el aire.
- g. Para protección frente a auto-ignición, introducir un pequeño bloque de hielo seco al bidón antes de ser sellado.

Las principales razones para el vaciado del catalizador son:

- I. Agotamiento del catalizador (para su regeneración o eliminación).
- II. Reparación y mantenimiento del reactor.
- III. Inspección necesaria para verificar el rendimiento del catalizador (el catalizador es devuelto al reactor después de la extracción de partículas pequeñas, así como del catalizador roto; una vez que ha sido protegido es cargado de nuevo en el sistema).

Principalmente hay dos opciones para vaciar el catalizador: vaciado húmedo y vaciado seco, aunque otro método que ha sido muy utilizado en refinerías es la extracción al vacío. El vaciado húmedo del catalizador es utilizado cuando el catalizador no va a volver a ser empleado otra vez; mientras que en el vaciado seco, éste puede ser reutilizado, una vez que haya sido regenerado. Industrialmente, la práctica más común es usar el vaciado húmedo, sólo cuando el catalizador está cerca del fin de su ciclo de vida.

2.9.1.3. Manejo del catalizador gastado

El manejo de catalizador gastado, involucra los siguientes aspectos clave:

Regulaciones. Las regulaciones emitidas por la EPA (Emergency Protection Agency) listan a los catalizadores de hidrotratamiento como desechos peligrosos.

Salud, ambiente y seguridad. Se recomienda manejar todos los catalizadores como si fueran pirofóricos, y mantener el catalizador gastado lejos de los combustibles. Asegurarse que la cuadrilla encargada de la descarga esté debidamente entrenada y supervisada. Utilizar las etiquetas adecuadas para su transporte.

Inspeccionar el sellado de cada tambor antes de ser transportado.

Pretratamientos para el catalizador gastado antes de su transporte.

- a. Si es posible, regenerar el catalizador antes de descargarse.
- b. Humedecer el catalizador vaciado con una solución de Na_2CO_3 en el caso del vaciado en seco.

- c. Oxidar el catalizador en pilas de 1 - 2 pies de alto sobre placas (monitorear la temperatura, ardiendo sin llama, las 24 horas durante 1 a 3 meses utilizando agua para sofocar los puntos calientes). De esta manera es transportado en camiones de volteo.
- d. Mezclar el catalizador húmedo con un 20 - 25 % de cemento Portland para cubrir la superficie y aislarlo del oxígeno.

Regeneración Ex Situ. Quemar el carbón entre 400 y 500°C durante 1-2 horas, enfriar y cribar los finos. De esta forma está listo para su empaque y transporte.

Recuperación de metales. Las opciones son las fundiciones hidrometalurgia o la pirometalurgia. En la hidrometalurgia el catalizador es tostado en aire y lixiviado (con un ácido o base). En la pirometalurgia, el catalizador es tostado en aire y fundido. Los metales son enviados para su recuperación y la escoria se envía como desecho o para la elaboración de ladrillos.

2.10. Reactor de Hidrodesulfuración R-11001

El reactor es tubular, de lecho empacado en tres camas individuales cargadas de catalizador Syncat 20 Trilobe, catalizador Ni-Mo específico para la desulfuración y desnitrificación de gasóleos, la finalidad de dividir el reactor en 3 lechos es debido a que las reacciones que tiene lugar en el R-11001 son exotérmicas y pueden llegar a causar severos daños en el reactor. La temperatura aumenta a través de cada lecho. Por tal razón, cada lecho está separado del siguiente por una sección de enfriamiento individual “quench”, alimentada con gas hidrógeno de recicló, el cual enfría y redistribuye los reactantes, permitiendo controlar la temperatura y la velocidad de la reacción. Las cantidades de gas de recicló necesarias (basadas en hidrógeno 100 %) para cada lecho son aproximadamente por cada metro cúbico de alimentación fresca:

- Entrada Reactor: $251 Nm^3/m^3$
- Segundo lecho: $326 Nm^3/m^3$
- Tercer lecho: $318 Nm^3/m^3$

Cada lecho cuenta con un indicador de presión diferencial para supervisar el grado de ensuciamiento a través de cada lecho catalítico y a través del reactor. Con el fin de monitorear la temperatura

de reacción a través de los lechos catalíticos el R-11001 cuenta con termopares de superficie (skin thermocouples) ubicados a diferentes alturas de cada lecho y en el fondo del reactor. Las indicaciones de temperatura de los termopares localizados a la entrada de los lechos 1 y 2 son promediadas para regular la cantidad de gas de enfriamiento requerido para los lechos 2 y 3. Durante operación normal, la temperatura de reacción se puede ver incrementada a expensas del ciclo de vida del catalizador, para compensar la pérdida de actividad primaria, causada por la formación de depósitos (laydown) de coque sobre su superficie. El gas hidrógeno de reciclaje inyectado a la mezcla efluente de los lechos 1 y 2, controla la temperatura de entrada a los lechos catalíticos 2 y 3 manteniendo la suficiente presión parcial de hidrógeno para reducir la formación de depósitos de coque en el catalizador.

2.10.1. Tipo de catalizador empleado en el reactor R-11001

El catalizador empleado en el reactor de hidrodesulfuración R-11001 es Tipo - Syncat 20 con una carga inicial de 478.8 m^3 sobre un soporte de catalizador activo Tipo - Criterion 855 MD (19 mm), 834 HC (8 mm), 815 HC (4.8 mm) o 514 SH (8 mm) esferas con una carga inicial de 41.1 m^3 . El catalizador se utiliza en dos tamaños diferentes, los requerimientos de cada tamaño de catalizador para el reactor se puede ver en la tabla 2.5.

Catalizador	Volumen (m^3)
Syncat 20 (2.5 mm)	24.72
Syncat 20 (1.3 mm)	454.01

Tabla 2.5: *Requerimientos de catalizador para el reactor de hidrotratamiento*

Parte del empaquetamiento del reactor corresponde a bolas inertes Tipo-Inerte, esferas cerámicas no porosas de $\frac{1}{4}$ “, $\frac{1}{2}$ ” diámetro que son cargadas inicialmente con un volumen de 30 m^3 .

Todos estos elementos forman parte del lecho catalítico del reactor de hidrodesulfuración, los cuales se distribuyen entre las tres camas de forma similar. En la figura 2.8 se muestra el esquema de carga de catalizador en el reactor de la unidad.

2.10.2. Diseño del reactor de hidrodesulfuración

Los materiales sometidos a presión para fabricación de Recipientes a Presión, Torres, y Reactores estarán de acuerdo con las especificaciones de materiales reflejadas en ASME II parte A, Parte B

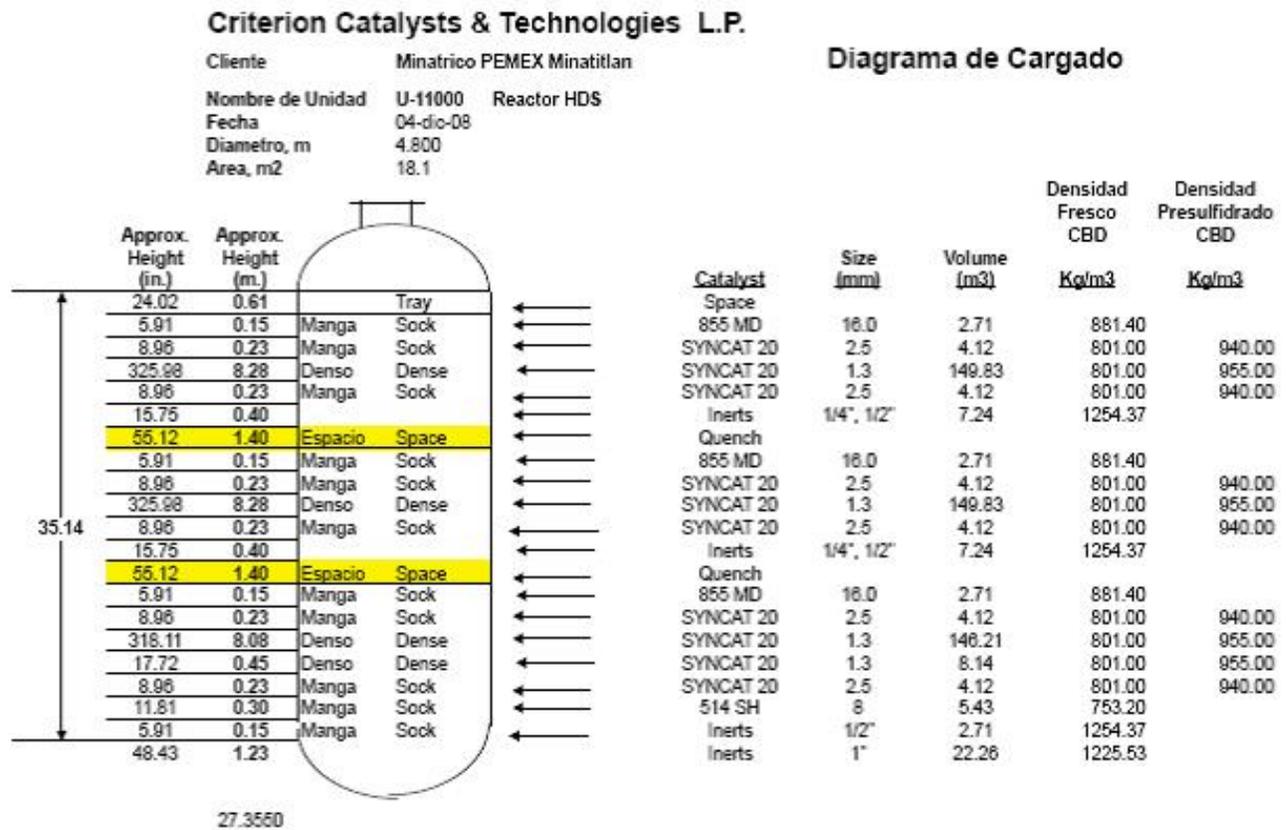


Figura 2.8: Esquema de carga de catalizador en el reactor de hidrotratamiento

y Parte C y así mismo cumplirán los requerimientos suplementarios derivados de la aplicación del código de diseño, de las condiciones de servicio, especificaciones y de hojas de datos.

El reactor de hidrodesulfuración es un recipiente a presión, por lo cual su diseño mecánico de construcción fue diseñado con base a la normatividad del Código ASME VIII Div.2 con Ed. 2001 y Add03 para establecer los materiales que deben ser utilizados. Es un reactor no sujeto a fuego directo el cual debe diseñarse, fabricarse, suministrarse, probarse, inspeccionarse y operarse con base a las hojas dadas y especificaciones por parte de los licenciadores⁷ de acuerdo a las condiciones del proceso en las que se quiera usar.

Los recipientes que manejan hidrógeno a alta presión y temperatura como son entre otros, los

⁷Especificación IMP-512-ET-06 para el reactor de hidrodesulfuración aquí estudiado y/o recipientes a presión de aleación.

reactores de hidrosulfuración, se fabrican generalmente con alguna aleación al Cr-Mo (la familia de aceros inoxidables son el resultado de este tipo de aleaciones), con revestimiento por soldadura de acero inoxidable austenítico. En ciertas condiciones de operación de los equipos, el hidrógeno se disuelve en los aceros durante el servicio y puede causar daños en el metal base como fracturas inducidas, ataque por hidrógeno y desprendimiento del revestimiento por soldadura. Este equipo es considerado crítico y se debe diseñar, fabricar y probar con las mejores condiciones y procedimientos de fabricación a fin de evitar riesgos y peligro ante el hidrógeno. Los diseños y fabricación se debe complementar con el API- RP-941 y API-RP-934 para materiales que trabajan con hidrógeno, H_2S , aminas y aguas amargas.

La tolerancia mínima por sobre-espesor para corrosión de recipientes, será: Acero al carbón 3.2 mm, de baja aleación 1.6 mm, inoxidable austenítico 0.0 mm, a menos que se indique por necesidades del servicio o proceso, una tolerancia mayor a éstos.

Donde se señala revestimiento por soldadura (weld overlay) o por revestimiento integral (clad), incluyendo las boquillas, con el material indicado en las hojas de datos, el aporte del recubrimiento por medio de láminas unidas por soldadura al metal base (lining), es estrictamente prohibido.

Respecto al reactor de hidrotratamiento la tabla 2.6 muestra los parámetros y condiciones que se tuvieron en cuenta en el diseño del mismo.

Reactor de Hidrotratamiento	
LHSV, hr^{-1}	0.7
Presión operación*, $kg/cm^2 g$	138
Presión parcial de H_2 , $kg/cm^2 g$	min 115
WABT** SOR, °C	366
WABT** EOR, °C	406
Temperatura entrada SOR, °C	min 341
Temperatura salida EOR, ° C	máx. 415
Rate gas tratamiento SOR, Nm^3/m^3	251
* reactor entrada	
** WABT = Temperatura Lecho Promedio Peso	

Tabla 2.6: Condiciones de operación del reactor de hidrotratamiento

Sobre el empleo de materiales de construcción y la problemática de corrosión el diseño se basa en la experiencia de Lummus, con base al Manual del Reactor.

2.10.3. Materiales del reactor de hidrosulfuración

Hosoi (1987) en el *International Stainless Steel Forum* explica que el termino de aceros inoxidable es usado para describir un familia de materiales ingenieriles de extrema versatilidad, los cuales son seleccionados primeramente por su propiedades resistentes al calor y la corrosión.

Todos los aceros inoxidable contienen principalmente Fierro (Fe) y un mínimo de 10.5 % de Cromo. El cromo reacciona con oxígeno y la humedad en el medio para formar una protectora, adherente y coherente película de óxido que se desarrolla en toda la superficie del material. Esta película de óxido (conocido como pasiva o capa límite) es muy delgada (2-3 nanometros). La capa pasiva sobre aceros inoxidable exhibe una propiedad realmente extraordinaria, ya que cuando ocurre un daño, por ejemplo erosión, esta se repara así misma ya que el cromo en el acero reacciona rápidamente con oxígeno y humedad para reformar la capa de óxido.

Incrementar el contenido de cromo más allá del mínimo de 10.5 % otorga una mayor resistencia a la corrosión. La resistencia a la corrosión mejora y se amplia el rango de sus propiedades con la adición de 8 % o más de Níquel (Ni). La adición de molibdeno incrementa la resistencia a la corrosión (en particular, corrosión por picaduras), mientras el nitrógeno incrementa la resistencia mecánica y realza la resistencia a picaduras.

La familia de aceros inoxidable tiene varias ramas, las cuales son diferenciadas de muchas maneras, por ejemplo, en términos de sus áreas de aplicación, por los elementos de aleación usados en su producción, o quizá de manera más exacta, por las fases metalúrgicas presentes en sus estructuras microscópicas:

- Ferríticos
- Martensíticos
- Austeníticos
- Duplex (consisten en la mezcla de ferríticos y austeníticos)

Dentro de esos grupos, existen varios "grados" de aceros inoxidable definidos de acuerdo a su rango de componentes. Cada rango debe ser utilizado para la obtención de las propiedades deseadas (resistencia a la corrosión y/o resistencia al calor y/o maquinabilidad).

El reactor de hidrosulfuración fue hecho con aceros austeníticos⁸ porque presentan una resistencia a la corrosión superior que los aceros ferríticos y martensíticos.

Los materiales principales usados en la construcción del reactor de hidrosulfuración de gasóleos son SA-182 Gr. F347 para la boquilla de alimentación de la carga gasóleo-hidrógeno, SA-336 Gr. F22 para el resto de las boquillas y SA-387 Gr. 22 para las placas que forman el cuerpo del reactor. La composición química de cada uno de estos materiales austeníticos se resumen en la tabla 2.7.

Sección del Reactor	Boquilla de alimentación principal (Gasóleo-Hidrógeno)	Boquillas	Placas del Cuerpo
Especificación	SA-182	SA-336	SA-387
Grado	F347*	F22	22
Elementos	Composición (%)		
Carbono	0.08	0.05-0.15	0.05-0.15
Manganeso	2.00	0.30-0.60	0.30-0.60
Fósforo	0.045	0.025	0.035
Azufre	0.030	0.025	0.035
Sicilio	1.00	0.50	0.50
Niquel	9.0-13.0
Cromo	17.0-20.0	2.00-2.50	2.00-2.50
Molibdeno	...	0.90-1.10	0.90-1.10
Columbio	No menos de 10 veces el carbono contenido y no más de 1.10 %

Tabla 2.7: Especificaciones de materiales usados en un reactor de hidrosulfuración.

⁸Consisten de Cr (16-26%), Ni (6-12%) y Fe. Otros elementos (e.g. Mo) deberán ser adheridos o modificados de acuerdo a las propiedades deseadas produciendo otros grados que son definidos en las normas.

Capítulo 3

Metodología

En este capítulo se exponen los métodos utilizados para el análisis de los espesores medidos y la manera en la que fue analizada la serie de datos tomados con el medidor de espesores por ultrasonido Krautkramer DMS 2. Así mismo, se presentan las herramientas estadísticas usadas para el manejo de estas mediciones que ayudan a establecer un criterio sobre la validez y comportamiento de la medición.

El objeto a estudiar en el presente trabajo es la integridad mecánica de un reactor de una planta hidrodesulfuradora, soportado en la teoría basada en la API RP 571 Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry, (American Petroleum Institute, 2011) sobre los mecanismos de daño que se pueden encontrar en una situación real, con apoyo de la inspección y reporte visual del SIMECELE y su respectiva medición de espesores basada en la norma DG-SASIPA-IT-00204 Rev. 7 (PEMEX, 2010).

3.1. Norma DG-SASIPA-IT-00204 Rev. 7

La medición de espesores en la industria petrolera se basa en la norma DG-SASIPA-IT-00204 Rev. 7 (PEMEX, 2010), ésta norma indica la metodología para detectar y evaluar las afectaciones a la integridad física de tuberías y equipos en general, con el objetivo de evitar las fallas de los mismos.



Figura 3.1: *Medición de espesor por ultrasonido.*

Por lo tanto, con la finalidad de estandarizar el lenguaje la norma establece los siguientes conceptos:

4.1. Circuito: *Se considera como «circuito», el conjunto de líneas y equipos que manejen un fluido de la misma composición, pudiendo variar en sus diferentes partes las condiciones de operación.*

4.2. Unidad de control: *Los circuitos se deben dividir en «unidades de control», estas últimas se definen como secciones de circuitos que tengan una rapidez de corrosión más o menos homogénea tal como de 0 a 8 mpa¹, de 8 a 15 mpa, de 15 >mpa.”*

Con estas definiciones se analizan los equipos y las tuberías de proceso, se establecen los circuitos y las unidades de control necesarias. En el caso de los equipos la norma establece los siguientes criterios para definir las unidades de control:

9.5.2.2. *En el caso de equipos:*

a. *Cuando en un recipiente, las velocidades de desgaste se puedan considerar homogéneas, o bien, éstas sean menores de 15 milésimas de pulgada por año (15 mpa), se debe considerar como unidad de control el recipiente entero.*

...

e. *Los recipientes y torres con forro interior anticorrosivo (lining, clad u overlay, pinturas, refractarios, etc.) considerarlas como una sola unidad de control. Cuando éste recubrimiento sea parcial, tomar dos unidades de control: zona protegida y zona sin protección.*

...

g. *Puede haber recipientes horizontales o verticales con zonas donde se concentra la corrosión, por ejemplo: acumuladores donde hay zona líquida y zona de vapores, o bien, interfases donde por la elevada velocidad de desgaste en una de ellas, conviene dividir en varias unidades de control el equipo.”*

Los incisos **b** y **c** hablan sobre las inspecciones a intercambiadores de calor, el inciso **d** trata sobre torres de destilación con rapidez de desgaste crítico y el inciso **f** comprende a los tanques de almacenamiento atmosféricos, esferas y esferoides. Como no son equipos involucrados en el presente

¹milésimas de pulgada por año

trabajo se omitió la información que respecta a esos incisos. De este modo se trabaja solamente con la información que involucra al reactor de hidrodesulfuración en estudio.

En el caso de los equipos la norma no es clara ya que en los incisos **e** y **g** del punto **9.5.2.2.** pueden existir ambos en un mismo equipo. Es decir, el inciso **e** dice que un equipo con recubrimiento interno completo debe considerarse una sola unidad de control, pero el inciso **g** dice que si hay zona de líquidos y vapores donde se concentra la corrosión debe dividirse en varias unidades de control; en un equipo con recubrimiento interno completo y zona de líquidos y vapores no se especifica como se debe proceder en la selección u/o división de unidades de control.

En las mediciones de espesores que fueron realizadas por los inspectores de campo, ellos consideraron el reactor de hidrodesulfuración como un circuito, con una sola unidad de control de acuerdo al punto **e** de la norma, ya que el reactor tiene recubrimiento overlay en todo su interior. Pero ellos no consideraron que el punto **g** establece que si existen zonas donde se concentra la corrosión (zona de vapores y líquidos que también existen dentro del reactor), lo más conveniente sea dividir en varias unidades de control.

En este trabajo se realiza la revisión de los datos para determinar que es lo más conveniente para la correcta inspección del reactor aquí estudiado y evitar las contrastaciones que presentan los incisos **e** y **g** de la norma DG-SASIPA-IT-00204 Rev. 7.

3.1.1. La medición preventiva de espesores

La medición preventiva de espesores debe realizarse en líneas y equipos de proceso con ayuda del isométrico y/o el dibujo del equipo, éste mismo dibujo debe indicar claramente las soldaduras y la localización de los niveles de medición² dándoles un número consecutivo lógico y que además debe contener un recuadro con las características de los materiales de construcción, condiciones de operación, espesor original y límite de retiro correspondiente como información mínima.

El número de puntos de medición estará en función del diámetro de la torre o recipiente de acuerdo a la tabla 3.1. La norma establece que si el equipo completo o alguna de sus secciones tiene recubrimiento interno, donde éste exista, los puntos de medición por nivel deben ser la mitad de los correspondientes al diámetro de acuerdo al cuadro, pero en ningún caso menor de 4 puntos.

²**Nivel de medición.** Es el conjunto de posiciones de medición de espesores de pared que se deben efectuar en un mismo sitio de una tubería o equipo.

Número de puntos/perímetro				
Perímetro				Puntos por nivel
Desde		Hasta		
cm.	plg.	cm.	plg.	
menor	menor	300	118	4
301	118.5	400	157	6
401	158	600	236	8
601	237	800	315	12
801	315.5	1200	472	16
1201	473	mayor	mayor	24

Tabla 3.1: *Número de puntos de medición dependiendo del perímetro*

Con base en el párrafo anterior, el reactor de hidrodesulfuración debe tener 24 puntos de medición por nivel, pero debido a que tiene overlay en todo el interior, solo se consideran 12 puntos de medición (la mitad) por nivel.

La norma establece que se debe realizar la primera medición de espesores y la siguiente debe realizarse al año siguiente, de esta forma el Programa de Medición de Espesores utilizado en el software SIMECELE realizará un análisis estadístico para generar el desgaste máximo, la vida útil estimada, la fecha de la próxima medición y la fecha de retiro probable de cada unidad de control.

En el anexo A de la norma DG-SASIPA-IT-00204 Rev. 7, el punto **A17** dice que en unidades de control con temperaturas superiores a 300 °C se debe de considerar realizar la medición en un paro de planta para que los datos sean confiables.

3.1.2. Delta de espesor

Con el objetivo de estudiar el desgaste dentro del reactor, se define un delta de espesor. Este delta de espesor es la diferencia entre el espesor nominal y el espesor correspondiente de la primer medición y en este estudio la única medición de espesores en el reactor realizada hasta el momento.

$$\text{Delta de espesor} = \text{Espesor nominal} - \text{Espesor medido} \quad (3.1)$$

Todos los espesores tienen unidades de milipulgadas (mils). Esta ecuación simplemente es una parte de la ecuación de velocidad de desgaste que esta contenida en la norma DG-SASIPA-IT-00204

Rev. 7 en la sección **11.3.2.d**³, que no puede ser utilizada en este trabajo ya que no se cuenta con dos mediciones de espesores que ayuden a determinar una velocidad de desgaste en un tiempo determinado. El objetivo del delta de espesor pretende cuantificar el material degradado ocasionando la pérdida de espesor en las placas que conforman el envoltente del reactor si involucrar el factor tiempo, y determinar el desgaste que ha sufrido el reactor para saber si se encuentra cerca del límite de retiro o algún posible emplazamiento.

3.2. SIMECELE

El Sistema Integral de Medición y Control de Espesores en Líneas y Equipo (El SIMECELE, desarrollado por la facultad de Química de la UNAM) es un software que aprovecha las nuevas tecnologías, para la administración y control de la información, así como las actividades relacionadas con la Integridad Mecánica de los equipos y tuberías de proceso en las instalaciones de PEMEX Refinación, con la finalidad de hacer cumplir su estricta normatividad.

SIMECELE es un software en el cual se pueden censar las instalaciones de PEMEX dividiéndolas en Refinerías, Terminales de Almacenamiento y Reparto, Terminales de Operación Marítima y Portuaria y Sistema de Transporte por Ductos; cada una de éstas a su vez tiene subdivisiones por plantas o terminales divididos en circuitos y en unidades de control para el manejo de la información.

La información es cargada al SIMECELE yendo de lo general hacia lo particular para poder trabajar con los circuitos y unidades de control adecuadamente, para cada circuito y unidad de control se debe alimentar las condiciones de operación máximas y de diseño, la especificación de los materiales utilizados, especificaciones mecánicas del equipo o tubería, la corrosión permisible, el rango de operación y el servicio. Después de establecer lo anterior se tiene que cargar la inspección punto por punto con ayuda del isométrico y/o dibujo del equipo y la fecha de dicha inspección.

³La velocidad de desgaste por punto debe calcularse de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$d = \frac{ei - ef}{ff - fi} \quad (3.2)$$

Donde:

d = Velocidad de desgaste del punto [mpa].

ff = Fecha de la medición mas reciente - ef [años].

fi = fecha de medición anterior - ei [años].

ei = espesor obtenido en la fecha fi [mils].

ef = espesor obtenido en la fecha ff [mils].

Se requieren de dos inspecciones con un tiempo de un año entre ellas como lo indica la norma DG-SASIPA-IT-00204 Rev. 7 para que el SIMECELE pueda hacer los cálculos correspondientes y arrojar resultados como la velocidad de desgaste por punto (d), velocidad de desgaste promedio (Dprom) y la velocidad máxima ajustada (Dmax). El SIMECELE también calcula un Limite de Retiro (Lr) e identifica el espesor más bajo encontrado en la última medición (e_k) y la fecha de esta medición (f_k) con la finalidad de determinar la Vida Útil Estimada (VUE), Fecha de Próxima Medición (FPME) y Fecha de Retiro Probable (FRP). La metodología de estos cálculos se puede consultar en la sección 11 (Análisis estadístico formal) de la norma DG-SASIPA-IT Rev. 7 (PEMEX, 2010).

El SIMECELE indica con tres colores sus resultados, verde, amarillo y rojo; el verde indica que todo funciona con normalidad, el amarillo que el espesor esta cerca del límite de retiro y debe tenerse en alerta y el rojo que ese circuito esta fuera de norma y requiere un emplazamiento urgente.

El SIMECELE surgió como una oportunidad de mejora después de la realización de algunos Análisis de Riesgos (Hazop's) y Análisis de los Incidentes (Causa-Raíz), ya que al contar con un sistema informático de manejo de expedientes de inspección técnica se cumplía con la recomendación de la Auditoría del Reaseguro Internacional en materia de Integridad Mecánica y de este modo evitar la pérdida y daños de los expedientes de inspección, debido al manejo diario.

El desarrollo e investigación para el SIMECELE se llevo a cabo a través de una exploración del estado del arte, mejoras prácticas de inspección y tecnologías informáticas de punta aplicables. Los primeros prototipos del SIMECELE surgen en el 2004 de la necesidad de mejora, ya que un sistema informático para manejar expedientes de inspección técnica ayudaría a analizar las causas y evitar incidentes en las instalaciones. En el 2005, gracias a la Auditoria del Reaseguro Internacional en la Refinería de Salamanca se obtienen los recursos para desarrollar la primera versión de producción del SIMECELE (Cruz Campa, 2013).

Durante el periodo 2006-2008 cada refinería y centro de trabajo trato de atender las inspecciones de integridad mecánica a su manera: SISCALIB en Tula, SIPCOR en Cadereyta, E2MIL en Madero, UltraPIPE en Minatitlan y Salina Cruz; y el SIMECELE en Salamanca. En el 2009 la norma DG-SASIPA-IT-204-1 oficializa el SIMECELE en instalaciones y centros de trabajo de PEMEX:

“9.6. Programa general de medición preventiva de espesores.

9.6.1. Se debe mantener actualizado un programa de medición de espesores, utilizando

el software **SIMECELE** o equivalente que contenga como mínimo la información del Programa de Medición de Espesores establecido de acuerdo al formato DG-SASIPA-IT-0204-1.

9.6.2. En dicho programa la fecha de próxima medición de espesores (FPME) se deberá filtrar en la base de datos **SIMECELE...**⁴



Figura 3.2: Representación territorial de algunos centros de trabajo de PEMEX

De esta manera el SIMECELE se vuelve el sistema oficial para medición y control de espesores en líneas y equipos de PEMEX Refinación e inicia su implementación en sus centros de trabajo:

- 6 refinerías (200 plantas aproximadamente)
- 77 Terminales de Almacenamiento y Reparto
- Terminales de Operación Marítima y Portuaria
- Instalaciones Superficiales de Ductos

⁴Extracto de la norma DG-SASIPA-IT-00204-1 Rev. 7

La implementación de un sistema a los centros de trabajo de PEMEX Refinación en todo el país es una tarea que requiere una serie de pasos y una adecuada coordinación entre los centros de trabajo siguiendo la normatividad. Los pasos generales de implementación por planta/instalación son:

1. Recopilación de información y censos de Unidades de Control validados contra los Diagramas de Flujo de Proceso.
2. Dibujo de los isométricos de líneas y diagramas de equipos de inspección en AutoCad (con integración al SIMECELE).
3. Verificación de los dibujos en campo y levantamiento de unidades desactualizadas.
4. Alta de las unidades de control en el SIMECELE.
5. Empate y captura de información histórica de construcción, operación e inspección.
6. Carga de documentación de soporte.

PEMEX se beneficia con el SIMECELE cumpliendo las recomendaciones del Reaseguro Internacional con los subsecuentes ahorros por primas del seguro. Además, de una disminución en la frecuencia y gravedad de los incidentes, a través de la detección y prevención de fallas en equipos y líneas que manejan o transportan sustancias peligrosas. También realiza el análisis estadístico (vidas útiles estimadas y fechas de próxima inspección) y los reportes de calibración en mínimo tiempo de acuerdo a la normatividad interna, así mismo, se tiene acceso a los diagramas técnicos (isométricos, DFP's y DTI's) desde cualquier centro de trabajo a través de la intranet de PEMEX.

El SIMECELE también tiene interface con equipos de medición de espesores por ultrasonido: Krautkramer DMS-2, Olympus 37-DLPlus y 38-DLPlus; y otros en proceso de integración. Todo esto sirve para el cálculo de los límites de retiro de forma automática basado en los datos de la especificación de materiales y las condiciones de diseño.

Una vez que se termine de instalar, cargar y dejar funcionando el SIMECELE en su totalidad, es posible actualizar, mejorar o agregar nuevas funciones al sistema de acuerdo a nuevas necesidades de PEMEX, por lo tanto, se pronostica que sea un proyecto con un ROI (Rate Of Investment) muy alto (Cruz Campa, 2013).

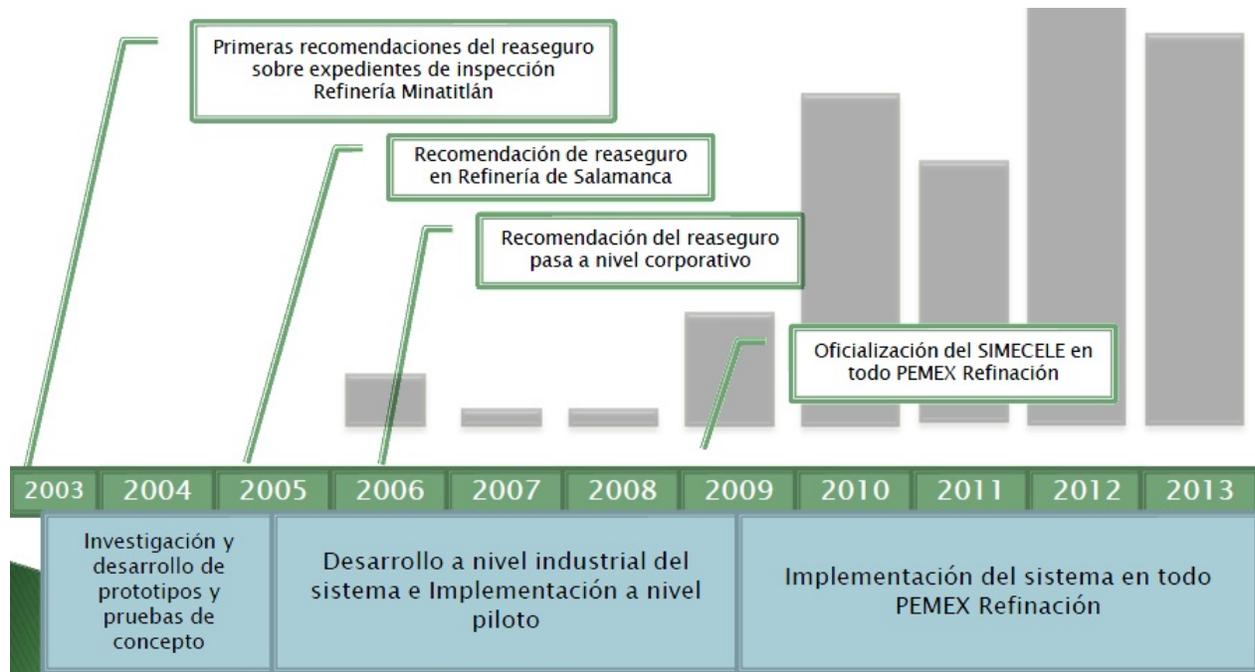


Figura 3.3: Evolución del SIMECELE

3.3. Norma API RP 571

El código ASME (American Society of Mechanical Engineers) y el API (American Petroleum Institute) proveen las reglas para el diseño, fabricación, inspección y pruebas de nuevos recipientes presurizados, sistemas de tuberías y tanques de almacenamiento, desarrollados para demostrar la integridad estructural de un servicio y evaluar las fallas o daños.

El American Petroleum Institute (2011) proporciona una guía general sobre los mecanismos de daño que afectan a los materiales comúnmente utilizados en la industria petrolera y química; esto se presenta en la norma API RP 571 *Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry* (Mecanismos de Daño que afectan a los Equipos Fijos en la Industria de la Refinación). Para esto, primero se debe identificar el tipo de falla y la causa del daño en base a otras normas como API 579-1⁵ o la ASME FFS-1 (Fitness for Service) y la API RP 580⁶ con un estudio RBI

⁵La norma API 579-1. Aptitud para el Servicio (Fitness for Service) proporciona evaluaciones cuantitativas de ingeniería para demostrar la integridad estructural de un componente y para identificar el tipo de falla y la causa del daño.

⁶La norma API RP 580. Inspección Basada en Riesgo se encarga de la correcta identificación de los mecanismos de daño de los componentes que contienen defectos u otras formas de deterioro.

(Risk-Based Inspection). Cuando se lleva a cabo un estudio FFS o RBI es importante determinar la o las causas del daño, el deterioro observado o anticipado y; la probabilidad y grado de los demás daños que podrían ocurrir en el futuro.

El objetivo principal es identificar las causas probables de daños, desarrollar estrategias de inspección e identificar los programas de monitoreo. Las causas fundamentales de los principales daños podrían ser a causa de un diseño inadecuado, ya sea en la selección de los materiales y los detalles de diseño o la interacción con condiciones/medios agresivos a los que el equipo está sujeto durante su servicio normal o durante periodos transitorios. Un factor importante que complica un estudio FFS o RBI para equipos de refinación y petroquímica es que las condiciones de las interacciones material/ambientales son extremadamente variadas. Las refinerías y plantas químicas contienen muchas unidades de procesamiento diferentes, cada una con sus propias combinaciones de agresivas corrientes de proceso y condiciones de presión-temperatura.

En general, los siguientes tipos de daños son encontrados en equipos petroquímicos:

- Pérdida general o local de metal debido a corrosión y/o erosión.
- Agrietamiento en superficies unidas.
- Agrietamiento subsuperficial.
- Formación de microfisuras/microhuecos.
- Cambios en las estructuras metalúrgicas.

Cada uno de estos tipos de daño pueden ser causados por uno o múltiples mecanismos de daño. En adición, cada uno de esos mecanismos de daño ocurre bajo muy específicas combinaciones de materiales utilizados, entornos de proceso y condiciones de operación. Por ejemplo, para las unidades de hidrotratamiento que es la estudiada en éste trabajo, la API RP 571 indica la presencia de los mecanismos de daño expuestos en la tabla 3.2.

Estos mecanismos de daño se encuentran distribuidos en todas las líneas y equipos del proceso de hidrotratamiento de acuerdo a la norma API RP 571, teniendo en consideración que cada equipo o línea puede tener uno o más de estos mecanismos dependiendo de la etapa del proceso que se

Mecanismos de daño para hidrotreatmento que informa API RP 571	
Sulfidation	Sulfidación o Sulfuración
Wet H_2S Damage (Blistering)	Daños por H_2S Húmedo (Ampollamiento)
Creep/Stress Rupture	Rotura por Tensión/Fluencia
High Temp H_2/H_2S Corrosion	Corrosión por Alta Temperatura de H_2/H_2S
Polythionic Acid Cracking	Agrietamiento por Ácido Politiónico
Naphthenic Acid Corrosion	Corrosión por Ácido Nafténico
Ammonium Bisulfide Corrosion	Corrosión por Bisulfuro de Amonio
Ammonium Chloride Corrosion	Corrosión por Cloruro de Amonio
HCl Corrosion	Corrosión por Ácido Clorhídrico (HCl)
High Temperature Hydrogen Attack	Ataque por Hidrógeno a Alta Temperatura
Temper Embrittlement	Fragilización por Temperatura
Erosion/Erosion-Corrosion	Erosión/Corrosión erosiva
Amine Cracking	Agrietamiento por Amina
Chloride Stress Corrosion Cracking	Agrietamiento por Corrosión por Bajo Tensión por Cloruros
Hydrogen Embrittlement	Fragilización por Hidrógeno
Short Term Overheating - Stress Rupture	Sobrecalentamiento a corto plazo - Rotura por Tensión
Brittle Fracture	Rotura por Fragilidad
Sigma Phase/Chi Embrittlement	Fase Sigma/Fragilización Chi
Reheat Cracking	Agrietamiento por Recalentamiento
Amine Corrosion	Corrosión por Amina
Corrosion Under Insulation (CUI)	Corrosión Bajo Aislamiento

Tabla 3.2: *Mecanismos de daño en una unidad de hidrotreatmento*

este llevando a cabo. Este trabajo no pretende analizar todos y cada uno de ellos, más bien, busca identificar cuales mecanismos de daño podrían estar presentes en el reactor de hidrosulfuración en una situación real con base en las mediciones de espesores reportadas. En teoría deberían ser todos los que esta norma describe y quizá pudiera haber más aún no identificados o menos importantes, pero muchos no pueden ser detectados con una inspección de espesores por ultrasonido.

Un breve resumen sobre los mecanismos de daño que abarca la API RP 571 se dispone en el Apéndice C, describiendo escuetamente en que consiste cada uno, y en el análisis de resultados se retomarán los que sean necesarios y/o identificados, por lo cual es importante referirse a este apéndice para mayor información. El reactor de hidrotreatmento es el equipo principal que se aborda en este análisis y de acuerdo a la norma API RP 571 presenta en la tabla 3.3 los mecanismos de daño conocidos para este equipo.

Mecanismos de daño en el reactor de hidrotratamiento que informa API RP 571	
Sulfidation	Sulfidación o Sulfuración
High Temp H_2/H_2S Corrosion	Corrosión por Alta Temperatura de H_2/H_2S
Polythionic Acid Cracking	Agrietamiento por Ácido Politiónico
High Temperature Hydrogen Attack	Ataque por Hidrógeno a Alta Temperatura
Temper Embrittlement	Fragilización por Temperatura
Chloride Stress Corrosion Cracking	Agrietamiento por Corrosión Bajo Tensión por Cloruros
Hydrogen Embrittlement	Fragilización por Hidrógeno
Brittle Fracture	Rotura por Fragilidad
Sigma Phase/Chi Embrittlement	Fase Sigma/Fragilización Chi
Reheat Cracking	Agrietamiento por Recalentamiento

Tabla 3.3: Mecanismos de daño en un reactor de hidrotratamiento.

3.4. Análisis Estadístico

3.4.1. La Prueba de Normalidad

3.4.1.1. Distribución Gaussiana

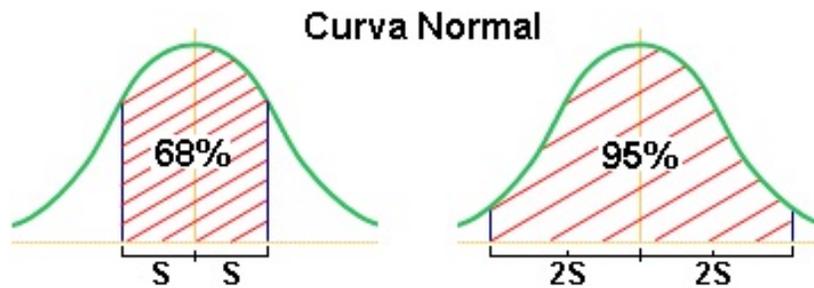


Figura 3.4: Distribución Gaussiana

La distribución Gaussiana con forma de campana que se muestra en la figura 3.4, es una distribución ideal de la población. A menos que las muestras sean enormes distribuciones de frecuencias reales tienden a ser menos simétricas y más irregulares. Esta es la naturaleza del muestreo aleatorio.

3.4.1.2. La Prueba de Normalidad D’Agostino - Pearson (ómnibus K2)

Pruebas estadísticas pueden ser usadas para cuantificar que tan lejos se desvía el conjunto de datos de las expectativas de una distribución Gaussiana. Algunas pruebas son llamadas pruebas de normalidad, una de las más populares es la de D’Agostino-Pearson ómnibus K2.

La prueba omnibus D'Agostino - Pearson primero calcula la asimetría y la curtosis a manera de cuantificar que tan lejos de la distribución Gaussiana esta en términos de asimetría y forma. Después calcula en qué medida cada uno de esos valores difiere de los valores esperados de la distribución Gaussiana y calcula un único valor \mathbf{P} de la suma de esas discrepancias. Es una versátil y poderosa prueba de normalidad y la más recomendable. Se debe tener en cuenta que D'Agostino desarrollo varias pruebas de normalidad (D'Agostino, 1986).

Asimetría cuantifica la simetría. Una distribución simétrica (Gauss) tiene una asimetría de 0. Una distribución asimétrica con una cola derecha pesada (valores más grandes) tiene una distribución positiva, y una con una cola izquierda pesada (números más pequeños) tiene un sesgo negativo.

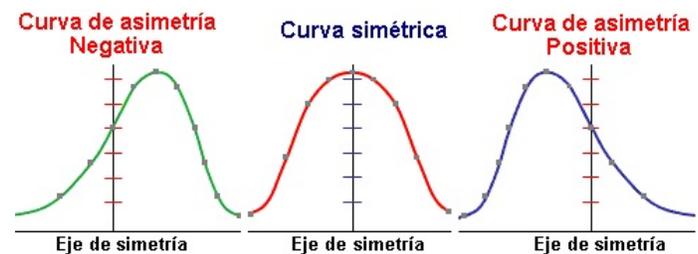


Figura 3.5: *Asimetría*

Curtosis cuantifica como es el pico de la distribución. Una distribución Gaussiana es la ideal y tiene una curtosis de 0,0. Las distribuciones con un pico agudo y colas delgadas tienen una curtosis positiva. Distribuciones con un pico redondeado y hombros anchos tienen una curtosis negativa.

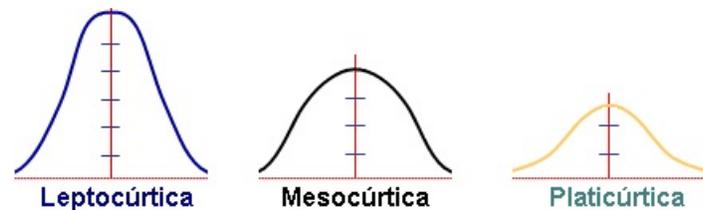


Figura 3.6: *Curtosis*

Otras pruebas de normalidad (como la de Shapiro-Wilk, la de Kolmogorov-Smirnov y la de Darling-Anderson) usan otras aproximaciones para cuantificar la discrepancia entre las distribuciones observadas y la distribución de Gauss (Motulsky, 1995; D'Agostino, 1986).

3.4.1.3. El significado del valor de \mathbf{P} de una prueba de normalidad

Las pruebas de normalidad reportan un valor \mathbf{P} y para entenderlo, se necesita conocer la hipótesis nula que en este caso es que todos los valores fueron muestreados de una distribución Gaussiana. El valor \mathbf{P} responde a la pregunta: Si la hipótesis nula fuera verdad, ¿Cuál es la probabilidad de que una muestra aleatoria de los datos se desviara del ideal de Gauss tanto como estos datos lo hacen?

Motulsky (1995) explica que si el valor P de una prueba de normalidad es grande, todo lo que se puede decir es que los datos no son inconsistentes con una distribución Gaussiana. Dicha prueba no puede demostrar que los datos fueron muestreados de una distribución Gaussiana, todo lo que puede hacer es demostrar que la desviación de la idealidad Gaussiana no es más de lo que se había esperado. Con grandes conjuntos de datos, esto es alentador. Con conjuntos de datos más pequeños, las pruebas de normalidad no tienen mucho poder para detectar desviaciones del ideal de Gauss.

Sin embargo, si el valor P es muy pequeño, rechazas la hipótesis nula y aceptas la hipótesis alternativa de que los datos no son muestreados de una población Gaussiana. La distribución podría ser cercana a la Gaussiana (con conjuntos de datos grandes) o muy lejos.

Pocas variables medidas en estudios científicos son completamente Gaussianas, entonces con muestras de gran tamaño, las pruebas casi siempre reportarán un valor P pequeño aún si las distribuciones fueran medianamente desviadas de una distribución Gaussiana. Las pruebas de normalidad no te dicen nada sobre distribuciones alternativas. Si el valor de P es suficientemente pequeño para declarar las desviaciones del ideal de Gauss “estadísticamente significativas”, se tendrán cuatro elecciones:

- Los datos deben venir de una distribución identificable. Si es así, se debe ser capaz de transformar los valores para crear una distribución Gaussiana. Por ejemplo, si los datos vienen de una distribución log-normal, transformas todos los valores a sus logaritmos.
- La presencia de uno o pocos valores atípicos puede ser la causa de que la prueba de normalidad falle. Ejecuta una prueba de valor atípico.
- Si la salida de la normalidad es pequeña, usted puede adoptar por no hacer nada. Las pruebas estadísticas tienden a ser muy robustas para violaciones leves de la hipótesis de Gauss.
- Cambiar a prueba no paramétrica que no asume una distribución Gaussiana.

3.4.2. Análisis de la varianza

3.4.2.1. Los componentes de la varianza

La varianza es un constructo que cuantifica la naturaleza variable de la medición. Esta puede desglosarse en varianza primaria o sistemática, la varianza secundaria o extraña, y la varianza de

error (Moncada Jiménez, 2005; Hyllegard et al., 2000). La varianza primaria o varianza sistemática, es la variación consistente, esperada y deseada por el investigador en los valores de la medición de la variable dependiente. Esta variación es causada, al menos en parte, por el efecto de la variable independiente; es decir, el experimento o tratamiento.

Por otra parte, la varianza secundaria o varianza extraña es la variación sistemática pero no deseada por el investigador en los valores de la medición de la variable dependiente. De acuerdo a Hyllegard et al. (2000), una báscula que añade 200 gramos a cada medición es una fuente de varianza extraña. Este instrumento de medición, calibrado en forma inadecuada, consistentemente añadiría 200 gramos a las mediciones que se realicen, por lo que las lecturas serían siempre 200 gramos mayores de lo que en realidad son. Si las fuentes de varianza secundaria están presentes en todos los métodos de medición, entonces los resultados sobrestimarán o subestimarán consistentemente los valores verdaderos de la variable dependiente.

Finalmente, la varianza de error, es la variación inconsistente y no deseada por el investigador en los valores de la medición de la variable dependiente. Alguna variación que ocurre de manera natural e inexplicable siempre está presente en las mediciones. Aun cuando el investigador piense que todas las variables posibles han sido controladas de la mejor manera, siempre existirá varianza de error.

En síntesis, el objetivo del investigador es el de maximizar la varianza primaria, de manera que pueda demostrar el efecto real de la variable independiente o los diferentes niveles de ésta sobre la variable dependiente. De la misma manera, minimizar la varianza del error ya que cualquier aumento en la varianza de error disminuye el valor de la razón **F** y reduce las posibilidades de rechazar la hipótesis nula; mientras que cualquier reducción de la varianza de error aumenta las posibilidades de rechazarla. Moncada Jiménez (2005); Hyllegard et al. (2000), recomiendan controlar cuidadosamente la varianza secundaria, lo cual ayuda a mejorar los descubrimientos de la investigación.

El razonamiento para el análisis de la varianza (Analysis Of Variance, ANOVA) es simple. Se desea saber si las muestras provienen de poblaciones con el mismo promedio (μ), o que al menos una de ellas proviene de una población con un promedio diferente. Esta prueba fue inventada por un biólogo alrededor de 1920, llamado Sir Ronald A. Fisher quien tuvo más éxito con las estadísticas que con sus trabajos en genética. Al cálculo final de la fórmula que desarrolló se le conoce como razón **F** (F de Fisher).

Existen diferentes clase de ANOVA y el uso de ellas depende de la cantidad y nivel de medición de las variables independientes, si el diseño es de grupos independientes, de medidas repetidas, o ambas:

- ANOVA de 1 vía para grupos independientes (la más simple)
- ANOVA de 1 vía de medidas repetidas
- ANOVA factorial
- ANOVA mixta

Por lo anterior, se dice entonces que ANOVA es un procedimiento que permite comparar diferencias entre muchos grupos (también interacciones).

Los requisitos para el ANOVA de 1 vía que es la que se utiliza en el presente trabajo son:

- Las muestras deben haber sido seleccionadas independiente y aleatoriamente.
- La variable independiente debe poseer más de 2 niveles de medición.
- Los valores de la variable dependiente debe estar normalmente distribuidos y deben estar medidos al nivel intervalo o razón.
- Las varianzas dentro de los grupos deben ser bastante similares. A esto se le llama homogeneidad de varianza, esto significa que ANOVA demanda que las muestras no difieran mucho con respecto a sus variabilidades internas. Por ejemplo, no se debe hacer una ANOVA en 3 grupos en donde uno de ellos presenta una distribución leptocúrtica⁷, el segundo grupo tiene una forma mesocúrtica, y el tercer grupo tiene una forma platicúrtica. Este requisito puede estudiarse con la prueba de Levene para homogeneidad de varianzas. La hipótesis nula en la prueba de Levene establece que las varianzas de las muestras son iguales. Se desea obtener un resultado en las pruebas de Levene que no rechace H_0 , indicando que las varianzas son iguales. En otras palabras, se requiere que P en la prueba de Levene sea > 0.05 .

⁷Una curva Mesocúrtica tiene un Coeficiente de Curtosis cercano a cero. Una Leptocúrtica, un valor notoriamente mayor que cero y una Platicúrtica valores menores que cero.

El ANOVA de un factor es una metodología que se utiliza para analizar la variación entre muestras y la variación al interior de las mismas mediante sus varianzas. Se dice que es de una vía porque analiza una sola variable independiente (factor), es útil para comparar dos o más medias poblacionales (Reyes, 2007). El ANOVA de una vía nos permite poner a prueba hipótesis como:

$$H_0 = \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \dots = \mu_k$$

H_1 = Al menos dos medias poblaciones son diferentes

Las hipótesis se redactarían así:

H_0 : No existen diferencias significativas entre los promedios.

H_1 : Existen diferencias significativas entre al menos uno de los promedios.

3.4.3. Análisis Unilateral de la varianza por jerarquías de Kruskal-Wallis

La prueba de Kruskal-Wallis es el método más adecuado para comparar poblaciones cuyas distribuciones no son normales. Incluso cuando las poblaciones son normales, funciona muy bien. También es adecuado cuando las desviaciones típicas de los diferentes grupos no son iguales entre sí, sin embargo, el Anova de un factor es muy robusto y sólo se ve afectado cuando las desviaciones típicas difieren en gran magnitud (Wallis, 1962).

Zar (1996) dice que una deficiencia de esta prueba, es el hecho de que sólo utiliza una pequeña cantidad del total de información disponible. La prueba utiliza sólo la información que indica si las observaciones están o no por arriba por debajo de la media de las muestras combinadas. La aplicación de la prueba comprende los siguientes pasos:

1. Las n_1, n_2, \dots, n_k observaciones de las k muestras se combinan en una sola serie de tamaño n y se clasifica en orden ascendente. Posteriormente, se sustituyen por jerarquías desde 1 (observación menor) hasta n (observación mayor), cuando dos o más observaciones tienen el mismo valor, a cada una se le da la media de las jerarquías con las que están empatadas.
2. Las jerarquías asignadas a las observaciones en cada uno de los k grupos se suman por separado para dar k de sumas jerarquizadas.

3. Se calcula la estadística de prueba H:

$$H = \frac{12}{n(n+1)} \sum_{j=1}^k \frac{R_j^2}{n_j} - 3(n+1) \quad (3.3)$$

4. H se compara con los valores de ji-cuadrada con k-1 grados de libertad.

Cuando el análisis de la varianza no es aplicable debido a incumplimientos de las suposiciones del modelo, es necesario aplicar la prueba de Kruskal-Wallis para el contraste de k medianas. Esta prueba es una ampliación de la prueba de Mann-Whitney-Wilcoxon para dos medianas. La prueba de Kruskal-Wallis fue propuesta por William Henry Kruskal (1919-) y W. Allen Wallis (1912- 1998) en el artículo *'Use of ranks in one-criterion variance analysis'* publicado en el "Journal of American Statistics Association" en 1952.

Los contrastes de comparaciones múltiples (o comparaciones a posteriori) proporcionan información detallada sobre las diferencias entre las medias dos a dos. Para este objetivo una primera intuición nos llevaría a realizar los correspondientes pruebas t-Student (o pruebas de Mann-Whitney-Wilcoxon para medianas) entre todas las posibles parejas de grupos. El problema reside en la repetición de múltiples contrastes. Si se tienen 5 medias, se necesitaría realizar 10 comparaciones 2 a 2 y cada una de ellas tendría un error alfa o de tipo I (probabilidad de rechazar la hipótesis nula cuando en realidad es cierta) del 5%⁸.

Cuando una comparación a posteriori no es significativa, la conclusión es: no ha sido posible rechazar la hipótesis nula, no que sea cierta. Por este motivo, es posible encontrar un modelo ANOVA significativo y que al mismo tiempo no haya diferencias entre medias dos a dos. Muchas veces esta situación es debida a tamaños de muestra reducidos. Cuando se compara medianas a través de la prueba de Kruskal-Wallis, las comparaciones 2 a 2 no suelen estar implementadas en los paquetes estadísticos, aunque se puede utilizar el método de Dunn por su sencillez de aplicación (Wallis, 1962).

3.4.4. Análisis Post Hoc

Para determinar, estadísticamente, entre cuales promedios se dieron diferencias significativas, se lleva a cabo un análisis de seguimiento llamado post hoc o de comparaciones múltiples. Algunos de

⁸Se puede comprobar que al realizar 10 contrastes al 5%, la probabilidad de rechazar al menos una de las hipótesis nulas es aproximadamente del 40%. De manera que con un 40% de probabilidades se llegaría a alguna conclusión falsa

estos procedimientos llevan el nombre de sus inventores, como por ejemplo Duncan, Dunn, Dunnet, Newman-Keuls, Scheffè, y Tukey. Estas pruebas difieren entre sí por ser más o menos conservadoras y porque se usan con muestras de igual tamaño (Tukey, Newman-Keuls) o de diferente tamaño (Tukey/Kramer, Scheffè) (Moncada Jiménez, 2005; Hyllegard et al., 2000). Se puede utilizar el análisis post hoc de Tukey para una prueba paramétrica. Esta prueba se llama Tukey's HSD (Tukey's Honestly Significant Difference Test), y consiste en realizar comparaciones múltiples⁹ luego de haber obtenido una razón F significativa en la prueba de ANOVA. La prueba se utiliza para determinar en donde se encuentran las diferencias significativas, lo cual no se pudo determinar con el análisis general de ANOVA.

Sin embargo, para pruebas no paramétricas que no asumen normalidad en los datos, se puede emplear la prueba de Kruskal-Wallis en oposición al tradicional ANOVA. Sí asume, bajo la hipótesis nula, que los datos vienen de la misma distribución, pero al igual que el ANOVA de una vía, la prueba no indica donde se encuentran las diferencias entre los grupos. Para determinar que son significativamente diferentes entre sí, es necesario llevar a cabo la comparación post hoc de Dunn.

3.4.5. Procedimiento de comparaciones múltiples de Dunn

El procedimiento de Dunn es muy efectivo, sin embargo, tiene un enfoque algo conservador para las comprobaciones con pares entre los grupos. Ya que se ha determinado que hay al menos una diferencia significativa entre los grupos (la prueba de Kruskal-Wallis es significativa) las diferencias en los rangos de medias entre los grupos se calculan por parejas. Después, una desviación estándar (γ_i) para cada uno de estos comparación se genera dividiendo la diferencia absoluta en filas entre cada uno de los pares de su desviación estándar. Esta t estadística, que se distribuye aproximadamente normal, se compara con la distribución normal estándar z (Pett, 1997).

También conocido como el procedimiento de Bonferroni, se basa en la distribución t de Student y en la desigualdad de Bonferroni. Este método intenta resolver el problema que tiene la aplicación de numerosas pruebas Student reduciendo la probabilidad de cometer un error tipo I en cada compara-

⁹No es lo mismo realizar una prueba post hoc o de comparaciones múltiples, que llevar a cabo varias pruebas t; debido a que en el análisis post hoc no se infla el error alfa. Muchos investigadores recomiendan la prueba de Tukey pues es una prueba muy conservadora, que se puede usar especialmente cuando el requisito de homogeneidad de varianza ha sido satisfecho. La información necesaria para la prueba de Tukey se obtiene básicamente de la tabla resumen de ANOVA y los promedios de cada nivel de la variable independiente.

ción. Controla la tasa de error dividiendo el nivel de significación α entre el número de comparaciones k realizadas. Cada comparación se evalúa utilizando un nivel de significación α_B .

$$\alpha_B = \frac{\alpha}{k} \quad (3.4)$$

Este procedimiento trabaja razonablemente bien cuando se tiene un número pequeño de grupos. Si la cantidad de tratamientos se incrementa a ocho o a diez, el valor de t requerido para detectar una diferencia será demasiado grande, (el valor de α_B será demasiado pequeño), de manera que en la práctica el método se vuelve incapaz de detectarlas. En tales casos no se recomienda su utilización. Esta técnica también se conoce con el nombre de Dunn – Bonferroni y se publicó por primera vez en 1961 (Cardoso and Veitía, 2008).

3.4.6. Omega al cuadrado (ω^2)

Moncada Jiménez (2005) explica que cuando se rechaza la H_0 en ANOVA de 1 vía, se indica que existen diferencias estadísticamente significativas entre las medias aritméticas (promedios) de las muestras, es decir, una diferencia mucho mayor de la que se hubiera encontrado por casualidad. Sin embargo, con muestras muy grandes, estas diferencias estadísticamente significativas puede que tengan muy poco significado práctico. Es por ello que existe una prueba que indica el grado de asociación relativa entre la variable dependiente y la variable independiente, la cual se llama omega al cuadrado y cuyo símbolo es ω^2 . La prueba ω^2 indica la proporción de la varianza en la variable dependiente que es explicada o compartida por los niveles de la variable independiente. Se necesitan los datos de la tabla resumen de ANOVA para calcular ω^2 . Entre más pueda explicar el investigador con su tratamiento, pues mucho mejor. Ahora, si la proporción de la varianza que puede explicarse es muy pequeña (e.g., 10 %), esto significa que el tratamiento (o los niveles del tratamiento) no ayudan a explicar la variabilidad en los puntajes de determinada prueba. Para determinar la proporción de la varianza que no se puede explicar, se debe tomar 100 y restarlo al valor ω^2 . El resultado de esta diferencia es la varianza de error que influye en los resultados. La prueba ω^2 es muy útil porque aun teniendo una “rica” potencia estadística, con una razón F altamente significativa, puede que la asociación entre las variable dependiente y la independiente sea bastante “pobre”.

Capítulo 4

Resultados

Con el objetivo de analizar los posibles mecanismos de daño en un reactor de hidrodesulfuración, se realiza un análisis estadístico de la medición de espesores del cuerpo cilíndrico del reactor con los datos obtenidos a partir del SIMECELE (Sistema Integral de Medición y Control de Espesores en Líneas y Equipo), que se fundamenta en la norma DG-SASIPA-IT-00204 Rev. 7 (PEMEX, 2010) y en el American Petroleum Institute (2011) en la norma API RP 571.

En esta sección se presentan los resultados generados durante el análisis de la medición de espesores del reactor de hidrodesulfuración. Todo el tratamiento de los datos (Diagrama de distribución de frecuencias-Histograma) y el análisis estadístico como la prueba de normalidad D´Agostino-Pearson, el análisis de varianza de Kruskal-Wallis y el procedimiento de comparaciones múltiples de Dunn que se realizó con ayuda de Prism 6.0¹.

4.1. Los datos de medición de espesores

Los datos de medición de espesores son obtenidos por inspectores de seguridad certificados para medir espesores por medio de pruebas no destructivas. Prueba por ultrasonido en este caso, se lleva a cabo a través de un equipo de tipo mecánico y su funcionamiento se basa en la impedancia acústica² a través de un transductor. Así se obtuvieron los datos del reactor con el medidor de espesores DMS-2 Krautkramer como el que se muestra al inicio de la metodología en la figura 3.1.

¹Prism 6.0 es un software comercial para bioestadística propiedad de GraphPad Software, este software ayuda en el tratamiento estadístico de datos y la obtención de gráficos para diversas áreas de estudios.

²La impedancia acústica se manifiesta como el producto de la velocidad máxima de propagación del sonido y la densidad del material

REPORTE MEDICION DE ESPESORES A EQUIPOS DE PROCESO DE DESARROLLO CABEZAS Y ENVOLVENTES

ANÁLISIS DE MEDICIÓN DE ESPESORES A UNIDADES DE CONTROL

PLANTA:	No. DE REPORTE:	FECHA: 08/NOVIEMBRE/08
CIRCUITO EQUIPO: R-13001	SERVICIO: REACTOR DE HIDRODESULFURACION	UNIDAD DE CTRL: DESARROLLO
		CÓDIGO:

CONSIDERACIONES: 1.- Basado en el procedimiento para el registro, análisis, Inspección y medición de espesores en tuberías, niplería y equipos (GPASI-IT-0204).

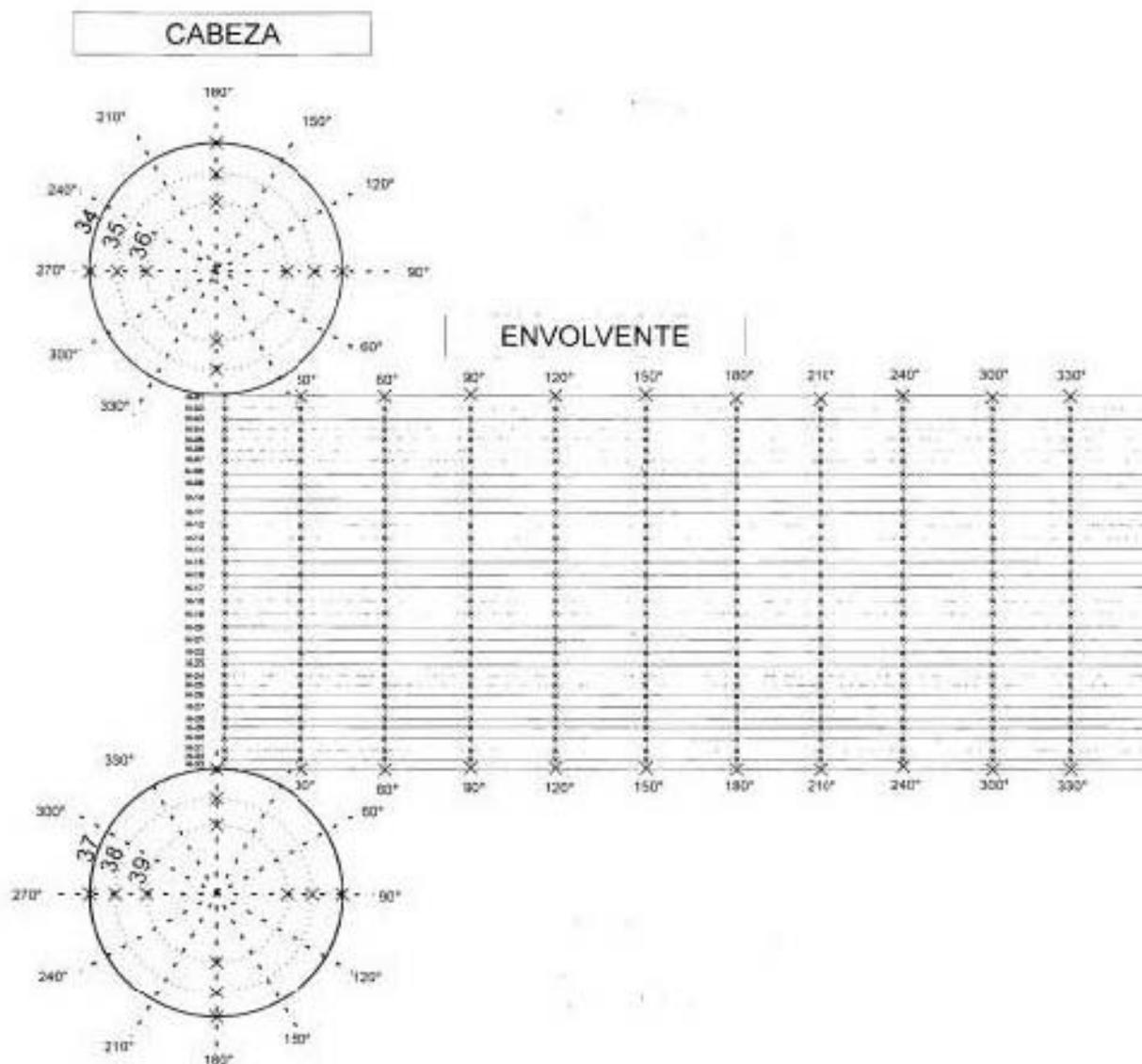


Figura 4.1: Localización de los puntos medidos en el cuerpo del reactor

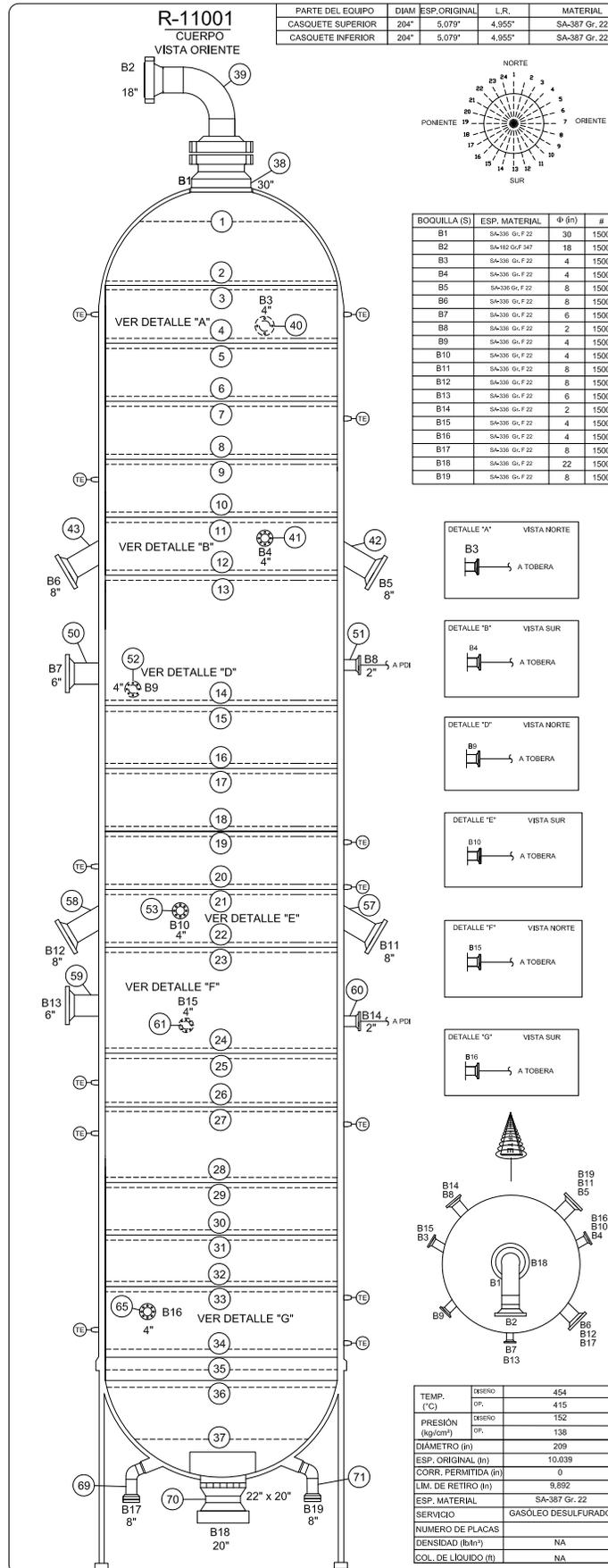


Figura 4.2: Diseño mecánico del reactor de hidrodesulfuración R-11001

La figura 4.1 es un esquema donde se muestra la ubicación donde los inspectores tomaron cada medición de espesor del reactor de hidrodesulfuración, se pueden ver en que parte se localizan las doce mediciones reportadas por ellos, el ejemplo de un reporte de inspección y medición de espesores se puede ver en el Anexo C. Es importante tener un esquema de localización de niveles en el reactor, por lo tanto, el personal de soporte técnico del SIMECELE hace levantamientos en líneas y equipos para identificar en éstos los niveles que están siendo medidos, el dibujo correspondiente al reactor de hidrodesulfuración se puede apreciar en la figura 4.2. Con estas dos figuras se puede ver que las mediciones de espesores se han hecho por los inspectores considerando 12 puntos repartidos de forma equidistante en todo el radio del reactor, y los niveles se encuentran ubicados en los extremos de las soldaduras que unen cada placa (un nivel antes y el otro después) para conformar el envoltorio del reactor.

El apéndice A contiene todas las 12 mediciones realizadas para cada nivel en la única inspección realizada al cuerpo cilíndrico del reactor, se presentan por nivel para un mejor manejo y claridad sobre la información, ya que resulta difícil hacer una deducción con 384 datos aleatorios.

La tabla 4.1 muestra la estadística descriptiva y las medidas de tendencia central más comunes para cada nivel con los datos presentados en el apéndice A. De acuerdo a la norma DG-SASIPA-IT-00204 Rev. 7 (PEMEX, 2010) cada nivel debería de contener 24 puntos de medición³ distribuidos en toda la sección de diámetro de la placa que conforma el cuerpo, pero la misma norma establece también que si el equipo contiene algún recubrimiento interno (cladding u overlay) la cantidad de puntos será el 50% resultando 12 puntos de medición por cada nivel.

Estos niveles corresponden solamente al cuerpo cilíndrico del reactor (envoltorio) porque todas las placas del cuerpo del reactor son iguales, los casquetes y las boquillas se han excluido de este análisis ya que no tienen las mismas características que las placas que conforman el cuerpo cilíndrico del reactor e incluirlas en el análisis estadístico sería incorrecto y perjudicial. El apéndice B contiene una tabla con todos los niveles del reactor de hidrodesulfuración en estudio.

³El punto de medición es el lugar donde se ubica el transductor de sonido y se realiza la medición de espesor del material de la placa correspondiente.

Nivel	Moda	Media	Desv. Est.	Varianza
4	10020	10012.3	5.3	27.7
5	10020	10025.3	14.0	196.4
6	10040	10022.5	13.2	175.2
7	10009	10007.4	5.6	31.0
8	10019	10007.9	7.6	57.9
9	10050	10035.0	13.8	190.9
10	N/A	9944.6	52.9	2794.6
11	9923	9932.9	13.3	176.4
12	9931	9930.2	3.8	14.3
13	9923	9882.5	43.8	1920.8
14	9923	9924.7	2.9	8.2
15	9728	9764.5	65.2	4255.0
16	9728	9696.4	49.9	2495.0
17	9923	9911.3	34.1	1159.8
18	10200	10111.0	73.0	5334.4
19	10019	10080.0	73.5	5397.6
20	10009	10018.0	20.1	405.5
21	10080	10047.9	30.4	921.7
22	10010	10024.7	31.9	1016.8
23	10020	10039.8	29.0	841.8
24	10009	10023.0	32.6	1060.2
25	10080	10032.9	32.6	1064.3
26	10080	10031.4	32.1	1030.3
27	9999	997.5	1.6	2.5
28	9999	10038.3	47.9	2290.6
29	9999	9988.5	31.7	1004.8
30	10008	10024.6	28.4	805.4
31	9999	10031.6	38.7	1494.1
32	10005	10004.3	4.6	21.5
33	10009	10023.8	28.6	816.9
34	9999	10028.9	30.3	915.4
35	10001	10002.3	2.8	7.8

Tabla 4.1: *Medidas de tendencia central en los niveles del cuerpo del rector.*

4.1.1. Niveles de medición

Los niveles de medición están conformados por 12 puntos de medición por nivel en este equipo, la figura 4.3 para todos los puntos medidos y la figura 4.4 para los niveles de medición.

La figura 4.3 es la representación de los 384 puntos medidos en todo el cuerpo del reactor sin importar a que nivel corresponde cada uno, se gráfica el primer dato con su respectiva medición de

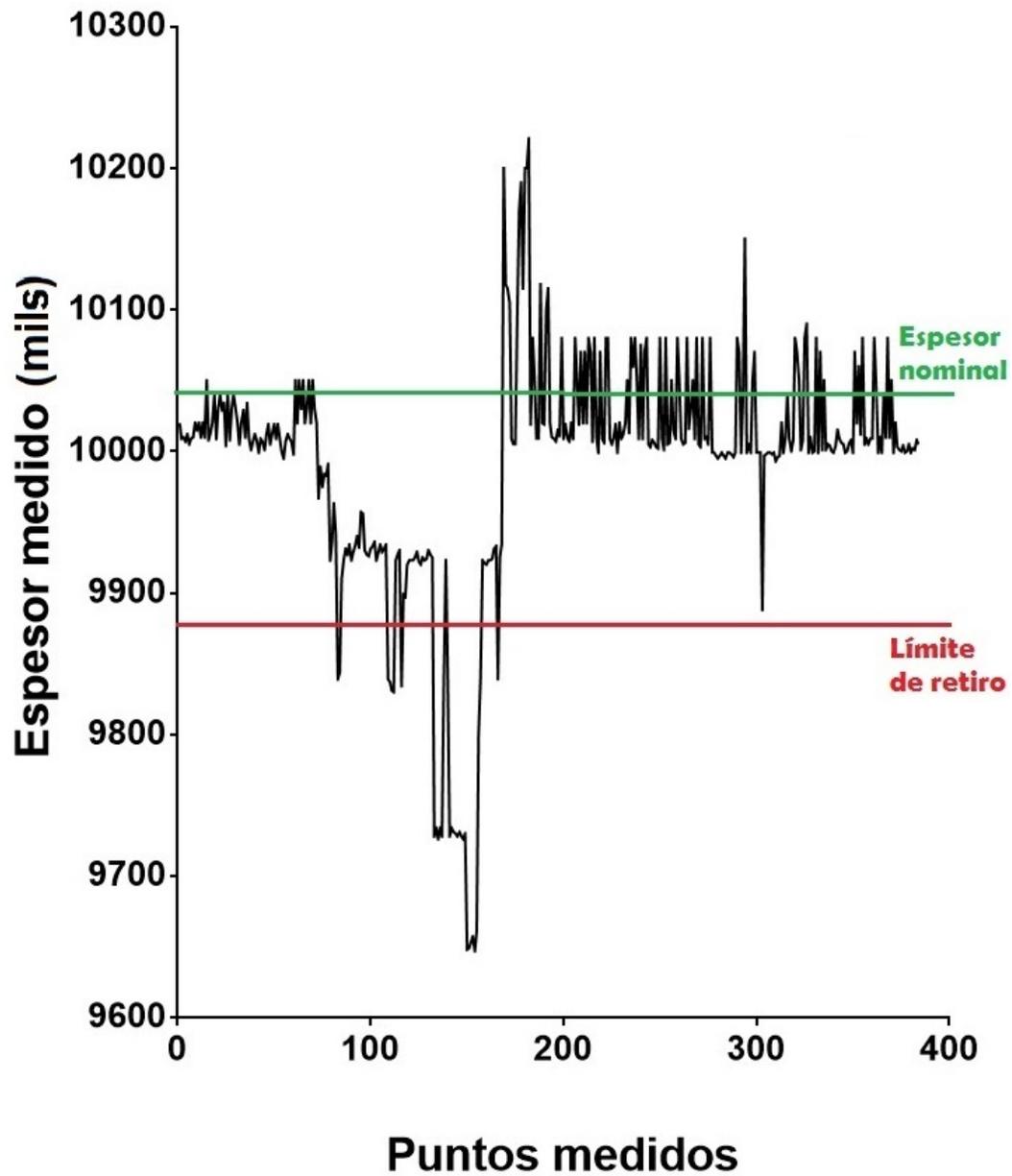


Figura 4.3: Puntos medidos en el cuerpo del reactor

espesor, después el segundo dato, y así sucesivamente hasta el dato 384. En esta figura se marca con color verde el espesor nominal que es el espesor original del reactor y también se marca con rojo el límite de retiro que es el punto en el que ese punto de medición debe ser emplazado por uno nuevo ya que ha terminado su tiempo de vida útil.

Se puede observar claramente la existencia de algunos puntos de medición por debajo del límite de retiro. Sin embargo, para mayor claridad sobre cuales son los niveles de medición del reactor que

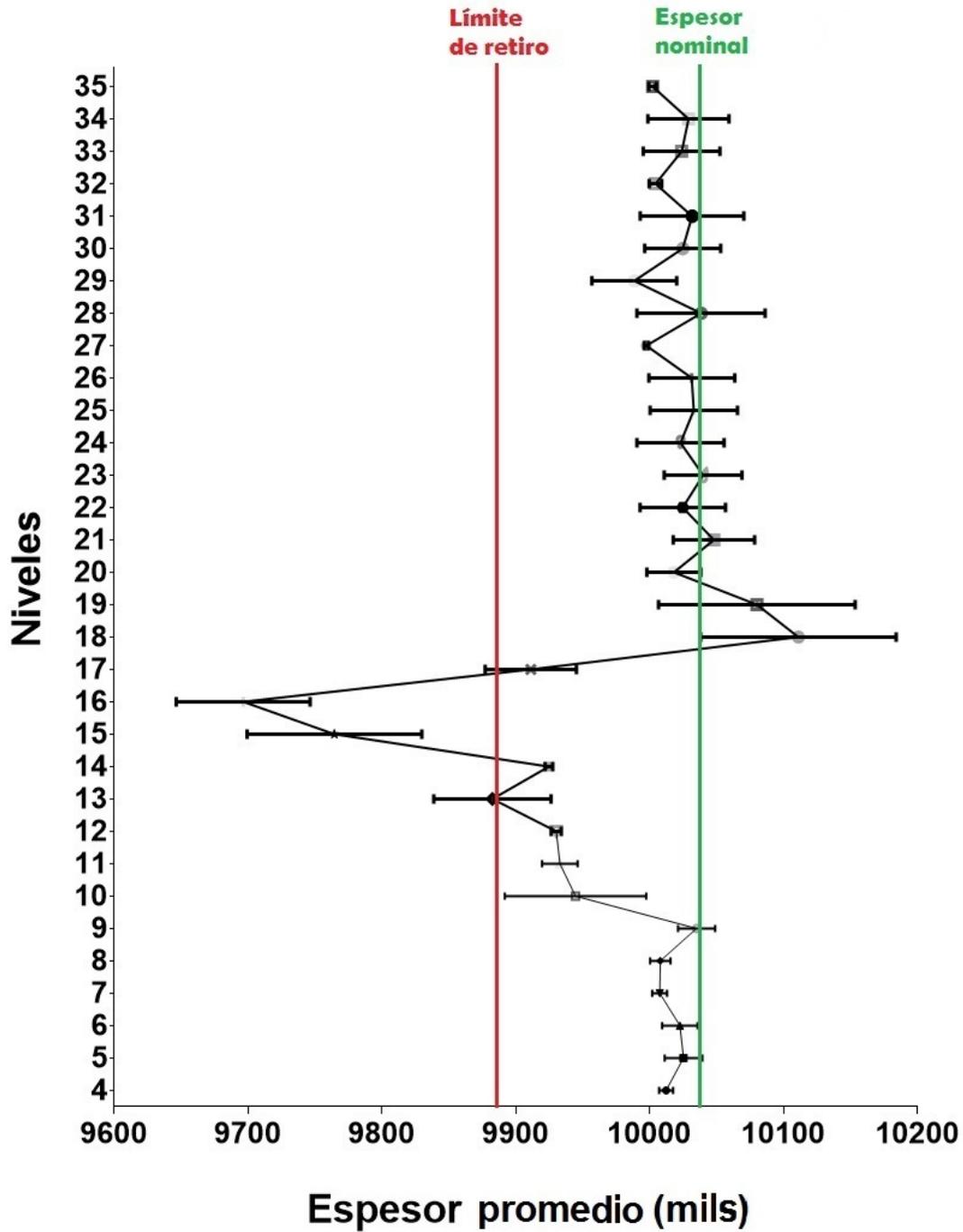


Figura 4.4: Promedio de los espesores medidos por nivel \pm error estándar de la media (mils).

están por debajo del límite de retiro, debe verse la figura 4.4 para identificar estos niveles. Todos los niveles del lado izquierdo de la línea de límite de retiro (niveles 13, 15, 16 y quizá también el nivel 17 con algunos puntos de medición por debajo del límite de retiro) ya no son niveles que deban estar

operando y deben ser emplazados a la brevedad de acuerdo a la normatividad de PEMEX para evitar algún tipo de accidente.

4.1.1.1. Distribución de frecuencias (Histograma)

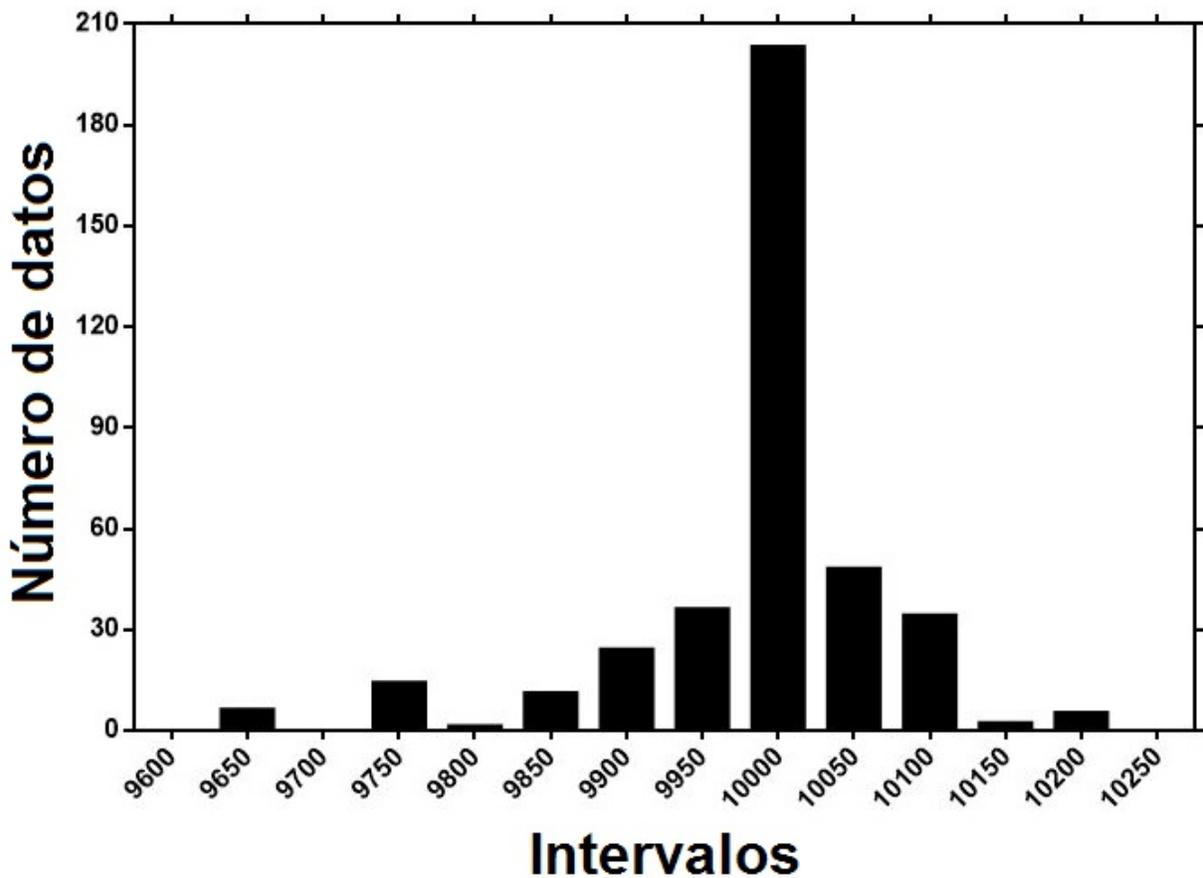
Con un conjunto extenso de datos es conveniente representarlos de manera gráfica para poder observar cual es la tendencia del conjunto de datos a analizar, con este objetivo y con ayuda de Prism 6.0 se procede a la elaboración y reporte de un diagrama de distribución de frecuencias.

Intervalo	No. de datos
9600 \pm 25	0
9650 \pm 25	6
9700 \pm 25	0
9750 \pm 25	14
9800 \pm 25	1
9850 \pm 25	11
9900 \pm 25	24
9950 \pm 25	36
10000 \pm 25	203
10050 \pm 25	48
10100 \pm 25	34
10150 \pm 25	2
10200 \pm 25	5
10250 \pm 25	0

Tabla 4.2: *Tabla de intervalos de distribución de frecuencias*

El diagrama de distribución de frecuencias ayuda a visualizar de una forma general y muy sencilla todos los datos. Para esto se establece un rango que resulta de la diferencia entre el dato menor y el dato mayor, después el rango se secciona en intervalos como se muestra en la tabla 4.2 en los cuales se distribuyen los datos.

Los 384 datos se han distribuido en intervalos que van de 50 en 50, de esta forma se contabiliza cuantos datos caen en cada intervalo. Así mismo, también se puede ver la tendencia de las barras en la figura 4.5 y ver que tan parecida es la función con referencia a una función normal, esto se confrontará con los datos que arroje la prueba de normalidad realizada a la serie de datos para corroborar lo obtenido.

Figura 4.5: *Histograma*

4.1.2. Delta de espesor de los niveles de medición

En la metodología se estableció lo que es delta de espesor, el cual no es más que la diferencia entre el espesor nominal y el espesor correspondiente de la única medición reportada en el SIMECELE; a cada uno de los 384 datos se le ha aplicado esta diferencia obteniendo un delta de espesor de cada uno de los puntos medidos a lo largo del reactor.

La tabla 4.3 contiene las medidas de tendencia central de estas diferencias entre el espesor nominal y el valor medido agrupadas por nivel. La desviación estándar y la varianza son las mismas en este cuadro y en la tabla 4.1 porque es la misma serie de datos, esta tabla ayuda a visualizar como ha cambiado el espesor a través del tiempo.

La diferencia entre el espesor nominal y el límite de retiro para el reactor de hidrodesulfuración de acuerdo al reporte obtenido del SIMECELE es de 147 milipulgadas, este valor nos ayuda a ver

Nivel	Moda	Media	Desv. Est.	Varianza
4	19	26.8	5.3	27.7
5	-1	13.8	14.0	196.4
6	-1	16.5	13.2	175.2
7	27	31.6	5.6	31.0
8	20	31.1	7.6	57.9
9	-11	4.0	13.8	190.9
10	N/A	94.4	52.9	2794.6
11	116	106.1	13.3	176.4
12	105	108.8	3.8	14.3
13	116	156.5	43.8	1920.8
14	114	114.3	2.9	8.2
15	305	274.5	65.2	4255.0
16	311	342.6	49.9	2495.0
17	116	127.8	34.1	1159.8
18	-161	-72.0	73.0	5334.4
19	20	-41.0	73.5	5397.6
20	30	21.0	20.1	405.5
21	-41	-8.9	30.4	921.7
22	-41	14.3	31.9	1016.8
23	-41	-0.8	29.0	841.8
24	-41	16.0	32.6	1060.2
25	-41	6.1	32.6	1064.3
26	-41	7.6	32.1	1030.3
27	40	41.5	1.6	2.5
28	40	0.7	47.9	2290.6
29	40	50.5	31.7	1004.8
30	31	14.4	28.4	805.4
31	40	7.4	38.7	1494.1
32	33	34.7	4.6	21.5
33	30	15.2	28.6	816.9
34	29	10.1	30.3	915.4
35	34	36.8	2.8	7.8

Tabla 4.3: *Medidas de tendencia central del delta de espesor de los niveles del cuerpo del rector.*

que los niveles que tengan una media en el delta de espesor de 147 milipulgadas o más ya se encuentran por debajo del límite de retiro. Los valores menores a cero (números negativos) representan engrosamientos⁴ a lo cuales no se les ha dado importancia en el presente trabajo, ya que la norma DG-SASIPA-IT-00204 Rev. 7 establece que solo deben ser eliminados los datos que tengas un espesor

⁴Un engrosamiento corresponde a un aumento de espesor original, principalmente por acumulación o incrustación de algún elemento en la tubería o placa en observación.

mayor al 5 % y todos aquellos dentro del 0 % y 5 % serán considerados como una velocidad de desgaste cero.

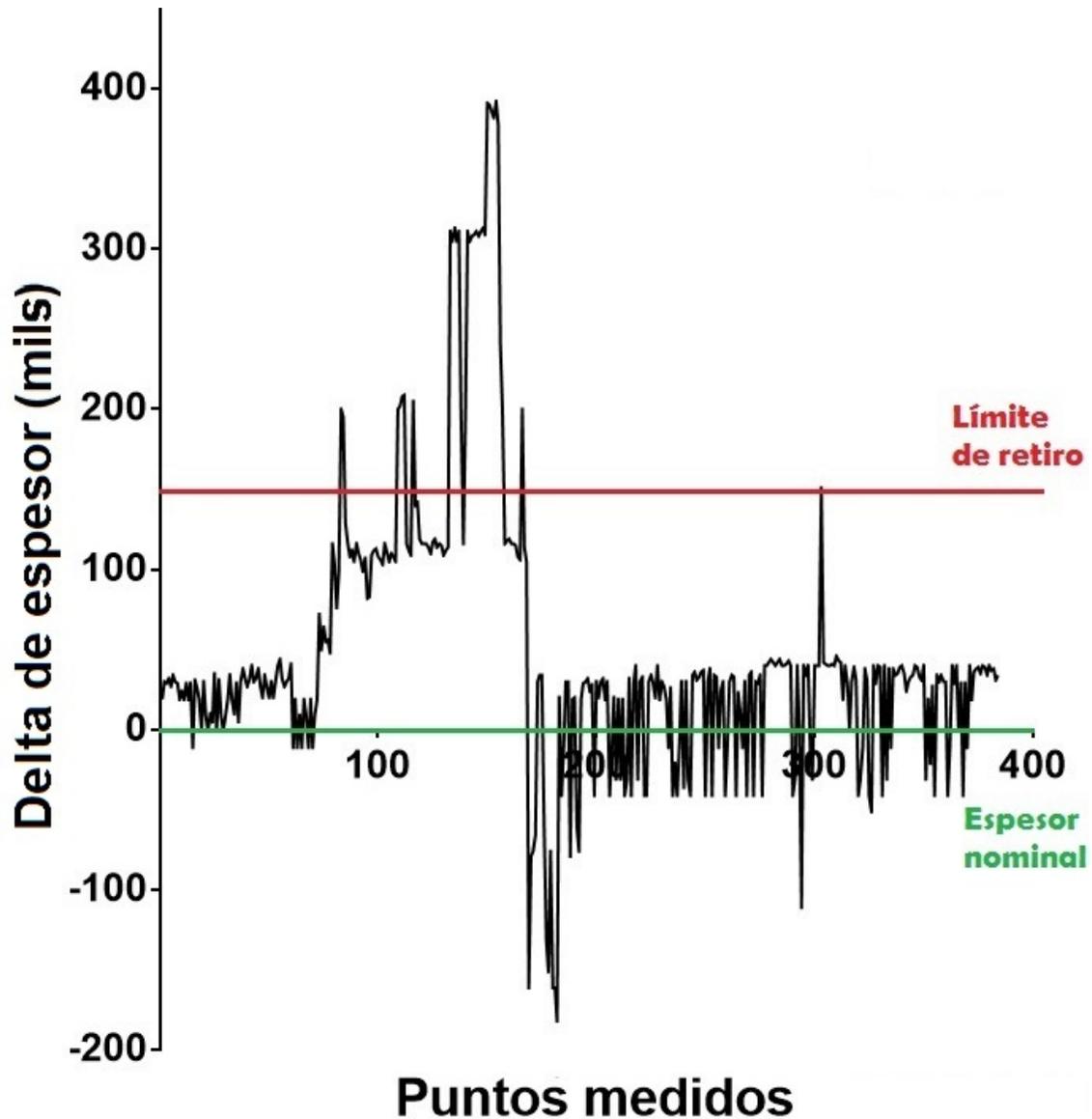


Figura 4.6: Delta de espesor de los puntos medidos en todo el cuerpo del reactor

Del mismo modo que con las mediciones de espesor por nivel se elaboraron dos gráficos, para los delta de espesor también se generaron los mismos gráficos con los datos correspondientes. El primer gráfico que corresponde a la figura 4.6 representa el delta de espesor por cada punto medido de los 384 totales.

En la figura 4.7 muestra el delta de espesor promedio obtenido para cada nivel, en el cual podemos

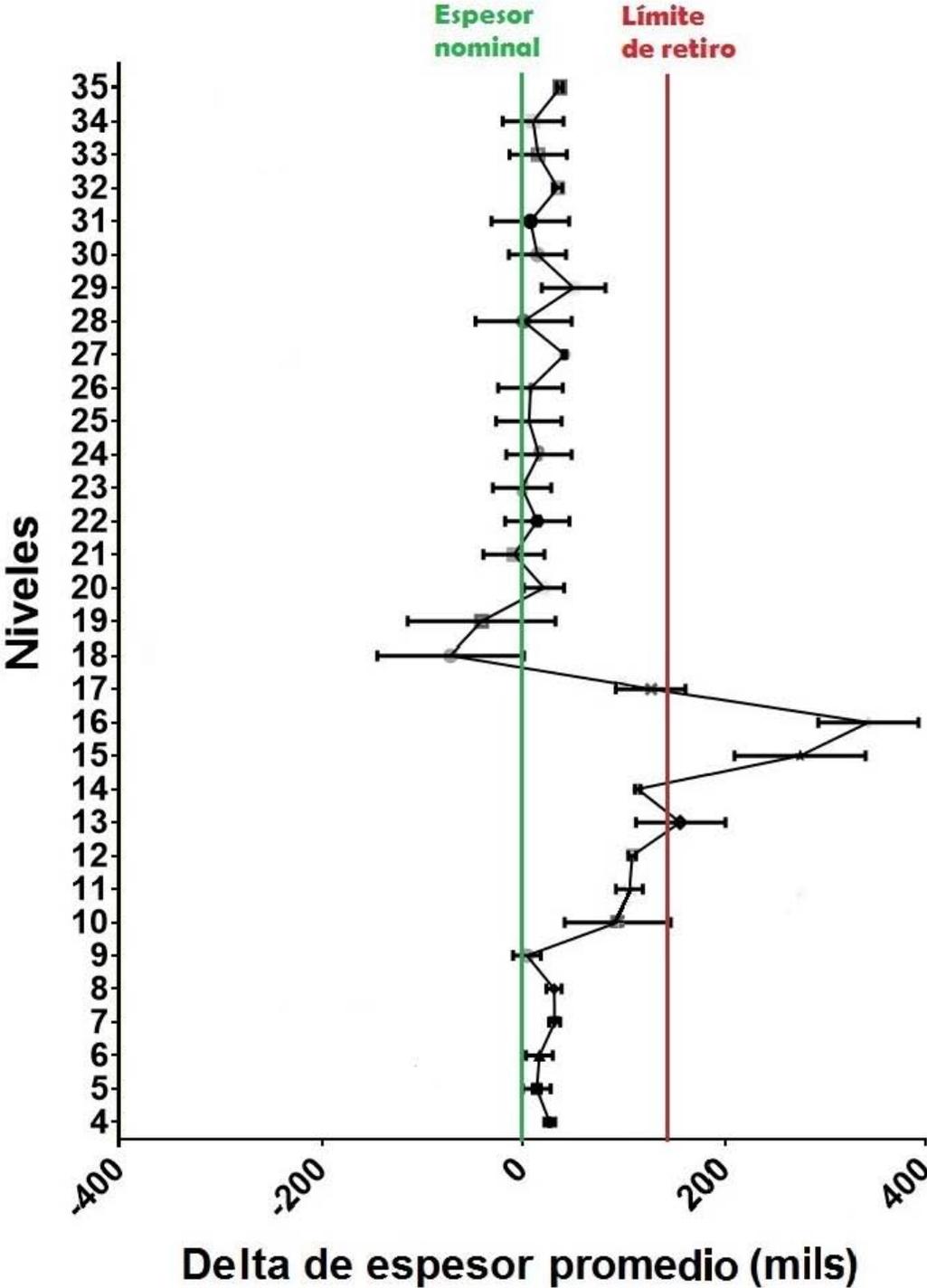


Figura 4.7: Promedio de los delta de espesores medidos por nivel \pm error estándar de la media (mils).

observar a la derecha de la línea de límite de retiro los puntos que deben ser emplazados inmediatamente de acuerdo a esta medición que corresponden a los mismos que se obtuvieron en la figura 4.4.

4.2. Prueba de Normalidad D'Agostino-Pearson

La prueba de normalidad D'Agostino-Pearson se realizó sin excluir algún dato, la serie de datos va desde 9647.0 como mínimo y 10221.0 como máximo. La media de la serie de datos es 9988.9 con una desviación estándar de 88.80.

El valor de K2 no dice nada importante, simplemente es un valor intermedio para el procedimiento de la prueba de normalidad; la prueba muestra un valor de $P < 0.0001$ lo que nos dice que la serie de datos no pasa la prueba de normalidad como se describe en la tabla 4.4.

Parámetro estadístico	Resultado
Número total de datos	384.0
Número de datos excluidos	0.0
Mínimo	9647.0
Mediana	10007.0
Máximo	10221.0
Media	9988.9
Desviación Estándar	88.80
Error Estándar de la Media	4.53
Prueba de normalidad ómnibus D'Agostino-Pearson	
K2	132.6
Valor P	< 0.0001
Pasa la prueba de normalidad (alfa = 0.05)?	NO
Coefficiente de variación	0.89%
Asimetría	-1.598
Curtosis	4.019

Tabla 4.4: Resultados de la prueba de normalidad

La prueba de normalidad también reporta una curtosis de 4.019 lo que dice que la curva normal tiene un pico agudo y una asimetría de -1.598 que indica un sesgo negativo, esto puede verse en el

histograma de la figura 4.5, los datos se encuentran cargados hacia el lado derecho del gráfico siendo compatibles los resultados del histograma y los de la prueba de normalidad.

4.3. Análisis de varianza de Kruskal-Wallis

Para realizar esta prueba, Prism ocupa el primer lugar de todos los valores de menor a mayor, sin prestar atención a qué grupo pertenece cada valor. El número más pequeño consigue un rango de 1 mientras que el número más grande consigue un rango de N, donde N es el número total de valores en todos los grupos. Las discrepancias entre las sumas de rangos se combinan para crear un único valor llamado la estadística de Kruskal-Wallis (algunos libros se refieren a este valor como H). Una gran estadística de Kruskal-Wallis corresponde a una gran discrepancia entre sumas de rangos.

Parámetro estadístico	Resultado
Prueba de Kruskal-Wallis	
Tabla analizada	Datos ANOVA 1 vía
Valor P	< 0.0001
Valor P exacto o aproximado?	Aproximado
Valor sumario de P	****
Las medias varían significativamente (P menor 0.05)?	SI
Número de grupos	32
Estadística de Kruskal-Wallis	293.2
Sumario de datos	
Número de tratamientos (columnas)	32
Número de valores (total)	384

Tabla 4.5: Resultados de la prueba de análisis de varianza de Kruskal-Wallis

Si las muestras son pequeñas Prism calcula un valor P exacto, pero si las muestras son grandes, el valor P es una aproximación de Gauss como reporta la tabla 4.5. Prism etiqueta los resultados en consecuencia como exacta o aproximada. Aquí, el término de Gauss tiene que ver con la distribución de la suma de rangos y no implica que sus datos deben seguir una distribución de Gauss. La aproximación es bastante precisa con muestras grandes y es estándar (usado por todos los programas de estadísticas).

Si el valor de P es pequeño, se puede rechazar la idea de que la diferencia se debe a un muestreo aleatorio, y se puede concluir en cambio, que las poblaciones tienen diferentes distribuciones. Si el

valor de P es grande, los datos no te dan ninguna razón para concluir que las distribuciones difieren. Esto no es lo mismo que decir que las distribuciones son las mismas.

4.4. Comparaciones múltiples de Dunn

Una vez que se ha determinado que hay al menos una diferencia significativa entre los grupos (la prueba de Kruskal-Wallis es significativa) las diferencias en los rangos de medias entre los grupos se calculan por parejas. La prueba de comparaciones múltiples de Dunn confronta la diferencia en la suma de rangos entre dos columnas con la diferencia promedio esperado (basado en el número de grupos y su tamaño). Dichas comparaciones en Prism 6.0 son muy grandes respecto al tratamiento de los datos, la tabla 4.6 muestra un fragmento resumido de los resultados obtenidos.

Prueba de comparación múltiple de Dunn		
Número de familias	1	
Número de comparaciones por familia	496	
Alfa	0.05	
Prueba de comparación	Significativa?	Valor P ajustado
4 vs. 5	No	> 0.9999
4 vs. 6	No	> 0.9999
4 vs. 7	No	> 0.9999
4 vs. 8	No	> 0.9999
4 vs. 9	No	> 0.9999
4 vs. 10	No	0.1291
4 vs. 11	No	0.0633
4 vs. 12	No	0.0700
4 vs. 13	Si	0.0029
4 vs. 14	Si	0.0149
4 vs. 15	Si	0.0004
4 vs. 16	Si	0.0001
4 vs. 17	Si	0.0120
4 vs. 18	No	> 0.9999
:	:	:

Tabla 4.6: Fragmento de la tabla de comparaciones múltiples de Dunn

Para cada par de columnas, Prism reporta el valor P como > 0.05 , < 0.05 , < 0.01 o < 0.001 . El cálculo del valor P tiene en cuenta el número de comparaciones que están haciendo. Si la hipótesis nula es verdadera (todos los datos son la muestra de poblaciones con distribuciones idénticas, por lo que todas las diferencias entre los grupos se deben a una muestra aleatoria), entonces hay un 5% de

probabilidad de que al menos una de las pruebas post tendrán $P < 0.05$. La probabilidad del 5 % no se aplica a cada comparación sino más bien a toda la familia de las comparaciones.

Las comparaciones se dan uno a uno, el nivel 4 vs. 5, el 4 vs. 6 y así sucesivamente hasta el último correspondiente al nivel 4 vs. 35; después comienza nuevamente con el siguiente nivel, el 5 vs. 6, el 5 vs. 7, el 5 vs. 8 hasta terminar con el nivel 35, sin repeticiones hasta que termina las permutaciones de todos los niveles. Resultaría muy tedioso revisar dato por dato en una tabla de varias paginas, por lo cual se han puesto los niveles frente a frente en un gráfico de cuadrícula (Figura 4.8).

La interpretación de la figura 4.8 es sencilla, simplemente es la representación de los niveles frente a frente y en los niveles donde las medias son significativamente diferentes el área de intersección ha sido completamente sombreada; mientras que los niveles en los que existen diferencias significativas entre las medias y además son niveles por debajo del límite de retiro, el área es sombreada y marcado con una cruz. Se puede ver claramente que existen muchas diferencias, pero no todas son tan importantes como para considerarlas críticas y por debajo del límite de retiro, muchas de estas diferencias existen aún en la zona entre el espesor nominal y el límite de retiro. Debe considerarse también que existen zonas o niveles en donde el desgaste es el mismo y no existe diferencia entre estas medias.

La utilidad de la figura 4.8 es mostrar que no existe un desgaste homogéneo en el reactor como se piensa teóricamente o como establece la norma DG-SASIPA-IT-00204 Rev. 7 para equipos con recubrimiento (overlay para el reactor de hidrosulfuración), ya que las diferencias entre las medias de las placas en el cuerpo tienen mucha variación una respecto a las otras.

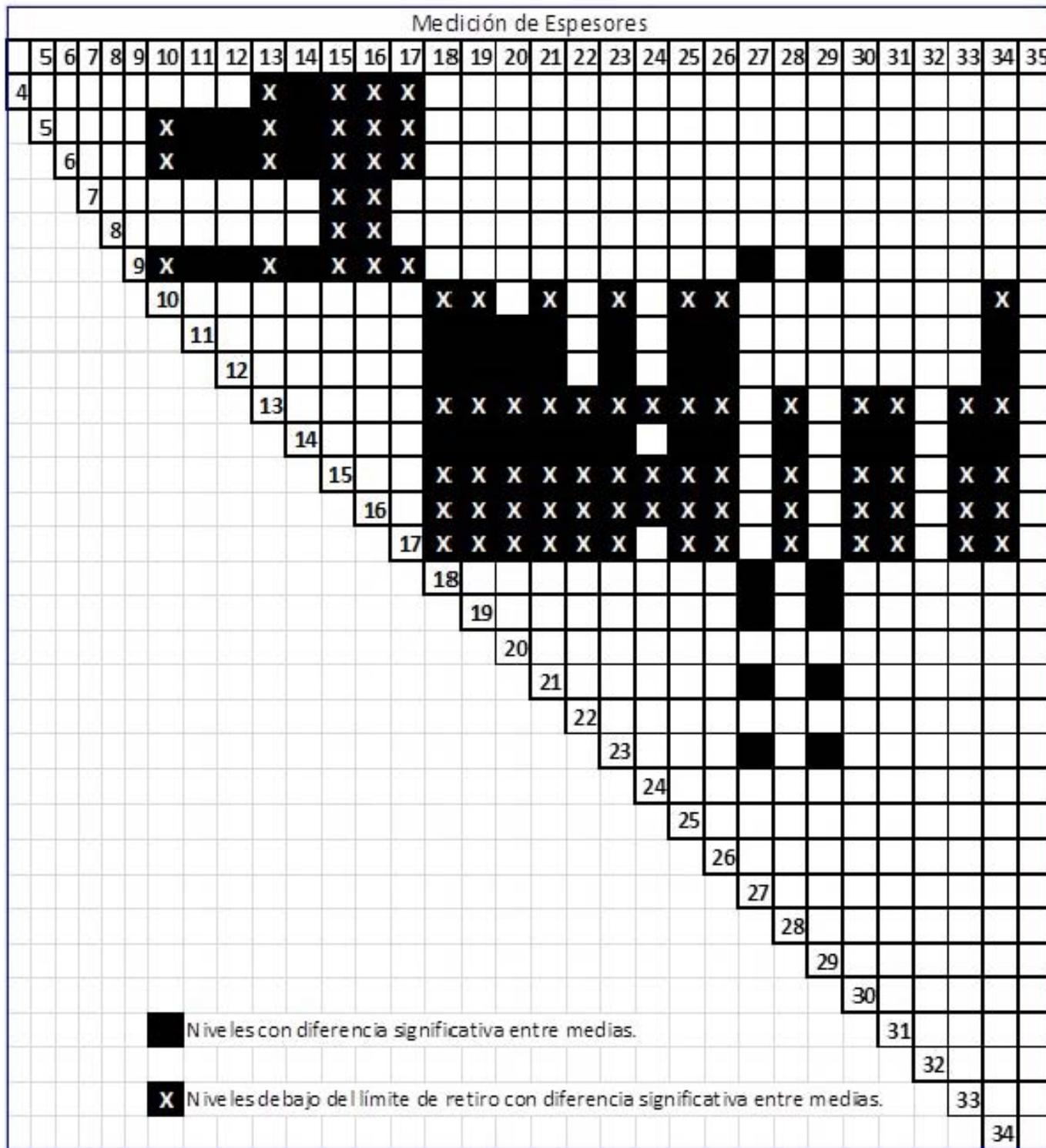


Figura 4.8: Niveles en los que existen diferencias significativas entre medias.

Capítulo 5

Análisis de Resultados y Conclusiones

La hidrodesulfuración como menciona Schuman (1970) es un proceso que se ha podido llevar a cabo sin tener conocimiento completamente de lo que esta pasando, simplemente se ha hecho una adaptación de los conceptos a la experiencia. Este trabajo se respalda en la experiencia, el logro de resultados cuantitativos ya que no puede decir otra cosa de los efectos del fenómeno de la hidrodesulfuración sobre el reactor que no sea aquello que se ha observado. La teoría de mecanismos de daño en procesos de hidrotratamiento y específicamente en el reactor existe por parte del API, sobre esta base se intenta hacer inferencia de un conjunto de hechos a partir de otros, de predecir.

5.1. Análisis de Resultados y Discusión

Actualmente en el mundo hay diversas tecnologías para hidrotratamiento elaboradas por muchas empresas en el mundo que buscan mejorar la tecnología de la hidrodesulfuración ya que es de las más importantes en la refinación del petróleo y actualmente el hidrotratamiento es un proceso indispensable para minimizar la contaminación ambiental.

El proceso de hidrotratamiento esta fuertemente influenciado por la naturaleza del catalizador que se empleará, la carga alimentada que desea hidrotratarse y especialmente, el diseño y las condiciones de operación del reactor. Por todo esto podemos darnos cuenta que el proceso de hidrotratamiento tiene mucha versatilidad y puede tratarse con cargas muy ligeras (naftas) hasta las más pesadas (residuos).

El hidrotratamiento catalítico se lleva a cabo en un reactor tubular trifásico de lecho fijo separado en tres camas. La carga y el hidrógeno se ponen en contacto dentro del reactor en presencia de

un catalizador selectivo a alta temperatura y presión, en estas condiciones básicamente ocurre la hidrogenólisis de los compuestos contaminantes. Posteriormente los productos se separan para obtener un producto de mejor calidad con un bajo contenido de azufre y demás contaminantes.

El reactor es el equipo principal y se ve afectado por muchos factores (temperatura, presión, velocidad de los fluidos, concentración de la carga, diversas reacciones, entre otros.) por lo que su diseño debe ser bien especificado y elaborado con los materiales adecuados para garantizar un tiempo de vida útil y evitar fallas en el equipo y en la operación. El diseño, construcción y puesta en marcha de este equipo fue responsabilidad de Lummus, pero se menciona en este análisis las condiciones de proceso que involucra el reactor ya que es útil para la explicación. Así mismo, es importante el mantenimiento preventivo y correctivo (en caso de ser necesario) para alargar el tiempo de vida útil del equipo. Realizar inspecciones de espesores en las plantas de proceso ayuda a prevenir daños catastróficos, desafortunadamente existen diversos factores que dificultan realizar las inspecciones de los equipos de proceso.

Las inspecciones en líneas y equipos de proceso son reguladas, pero debe tenerse en consideración que en la industria no todo se hace de acuerdo a la normatividad, las mediciones de espesores deberían de hacerse al primer año de la puesta en marcha de la planta y después al año siguiente para poder determinar una rapidez de desgaste y así mismo, determinar una nueva fecha de inspección. Desafortunadamente existen diversos factores que dificultan realizar las inspecciones de los equipos de proceso. También hay equipos en los que solo se ha podido realizar una sola inspección o ninguna por la imposibilidad de parar la planta como se describe en el reactor del presente trabajo.

La falta de inspecciones en los equipos presenta condiciones de operación inseguras. En la industria petrolera mexicana hay muchos equipos importantes en los que no hay inspecciones o estas fueron trasapeladas y/o extraviadas. Una sola inspección no puede dar información sobre el equipo de acuerdo a lo establecido en las normas, necesita mínimo dos para determinar una rapidez de desgaste. Por lo tanto, aquí se presenta una propuesta estadística diferente, un análisis de varianza entre los niveles que conforman una unidad de control que debería tener una rapidez de corrosión o desgaste más o menos homogénea.

El presente trabajo permite obtener información acerca del equipo a partir de una sola inspección de tal manera que se pueda observar la tendencia del desgaste, aquí se presenta una metodología

complementaria al SIMECELE, haciendo un tratamiento de los datos con base en herramientas estadísticas. Para analizar los posibles mecanismos de daño dentro del reactor, comparamos las zonas de mayor desgaste con los procesos que suceden dentro éste con base en el manual de operación y con los procesos descritos en la norma norma API RP 571. Donde se describen los principales mecanismos de daño dentro que suceden en refinerías.

La presente metodología se basa en los trabajos previos: Mokhtar et al. (2009) afirma que entre los métodos más recomendados para la medición de los riesgos en los equipos de refinación está el análisis estadístico de las fallas. Obia et al. (2011) utilizaron métodos estadísticos (ANOVA y la regresión lineal múltiple) para estudiar la influencia de las partículas de gas en la corrosión de acero galvanizado. Chien and Chen (2008) indica que los métodos estadísticos son una manera efectiva para evaluar la variación de los datos de medición de espesores y las tasas de corrosión en la industria petroquímica. Por otra parte, Gonzalez (2011) informa que las pruebas no destructivas son útiles para el monitoreo de la corrosión dentro de los reactores. De manera general podemos entender que los métodos estadísticos nos permiten comprender el comportamiento de muchos fenómenos dentro del campo de la ingeniería (Devore et al., 2013).

Los resultados en el presente trabajo son obtenidos a partir de una inspección de espesores en el reactor en el cuales se aplicó un método basado en la igualdad de medias como es el análisis de varianza con las restricciones aplicables al mismo. Es una propuesta diferente al actual sistema ya conocido (SIMECELE), pero no por ello viene a desplazarlo, sino que funciona como una herramienta de apoyo o complementaria. Resulta una aplicación novedosa, sencilla y útil para nuevas metodologías complementarias que permiten tener una seguridad industrial y ambiental más eficaz, ya que puede ser aplicable a otros equipos de otras plantas o sistemas de tuberías.

El primer paso para el tratamiento de los datos de medición de espesores es realizar una prueba de normalidad para verificar que tipo de estadística debería utilizarse (paramétrica o no paramétrica), la serie de datos no pasa la prueba de normalidad (valor $P < 0.0001$), esto obliga a refutar la hipótesis nula, la cual es: que la serie de datos proviene de una distribución gaussiana y entonces se acepta la hipótesis alternativa. Por lo tanto, no es posible realizar análisis estadístico paramétrico y se deben adoptar pruebas estadísticas no paramétricas.

El análisis de varianza no paramétrico y la prueba de comparaciones múltiples indican que las

medias tienen variaciones significativamente entre ellas, el hecho de que existan dichas diferencias en el reactor indica que no existe un desgaste homogéneo a través del reactor y además, existen algunas zonas por debajo del límite de retiro que deben ser revisadas y atendidas inmediatamente.

Los resultados muestran que la zona con mayor daño de acuerdo a las mediciones de espesores se encuentra localizada desde donde comienza la primer reacción entre la carga alimentada y las bolas de catalizador en la primer cama de catalizador, esto se debe a que el mayor grado de conversión de las reacciones exotérmicas se lleva en esta sección y también afecta el soporte de ésta cama. El daño se expande hasta la caja de enfriamiento (quench box) y su cubierta, sección en la cual se inyecta hidrógeno a alta presión para disminuir el incremento de la temperatura provocado por las reacciones. El plato redistribuidor de líquido también es afectado y el daño se minimiza donde comienzan las bolas de catalizador de la segunda cama (niveles 10-17).

El desgaste puede ser debido a que en esta zona principalmente se lleva a cabo la reacción del acero del reactor con compuestos azufrados generando sulfuración, esto se origina cuando la carga de alimentación entra en contacto con las bolas de catalizador a alta temperatura y se produce las reacciones de hidrotratamiento generando productos como sulfuro de hidrógeno, entre otros. Huci et al. (2006) mencionan que la corrosión por sulfuración depende principalmente del contenido de cromo en la aleación y el tipo de acero. Además, que el daño por sulfuración incrementa con la temperatura y la cantidad de azufre presente en la carga a hidrotratar. La tasa de corrosión decrece con un mayor contenido de cromo, siendo el acero austenítico $18\text{Cr}-\frac{8}{10}\text{Ni}$ el que tiene la más baja tasa de corrosión hasta la fecha. La presencia de hidrógeno en el medio incrementa la severidad de la corrosión sulfúrica.

Otro mecanismo presente sería la exposición o recalentamiento a elevadas temperaturas, el cual causa químicamente un cambio estructural en el material, la formación de una fase metalúrgica conocida como la Fase Sigma-Fragilización Chi que resulta en la pérdida de la resistencia, este cambio en la estructura del acero reduce la ductilidad y pueden terminar en la rotura de la placa que conforma el cuerpo del reactor.

El hidrógeno está involucrado en la mayoría de los mecanismos de daños ya que existen muchos efectos de éste en los aceros: reduce la tenacidad y genera la fragilización, reduce la ductibilidad, desarrolla fisuras, acelera el crecimiento de las fisuras causadas por otros mecanismos y en varios

casos produce ampollas en aceros expuestos a altas presiones parciales de éste gas. El hidrógeno genera mucha corrosión bajo tensión cuando se encuentra presente en medios sulfhídricos (stress sulfide corrosion cracking) con gases ácidos corrosivos como el sulfuro de hidrógeno (H_2S). Todos estos cambios ocurren principalmente por la alta solubilidad del hidrógeno con la temperatura y su gran movilidad en los aceros aún a temperatura ambiente, sin dejar a un lado el tiempo de exposición y el contenido de aleantes en el acero.

Los daños causados por estos mecanismos en el envoltorio del reactor durante arranques y paradas, llevan a la posibilidad de la rotura frágil (brittle fracture) de aceros cuyas composiciones sean $2\frac{1}{4}Cr-1Mo$ o $3Cr-1Mo$ a bajas temperaturas, cuando la temperatura del metal del reactor esté por debajo de la temperatura de transición de dúctil a frágil. Así mismo, el desgaste uniforme del material siempre estará presente y se evidencia en el adelgazamiento del espesor de pared de la placa del reactor y principalmente en la zona observada (niveles 10-17), lo cual se debe principalmente a la sulfuración y a la corrosión por sulfuro de hidrógeno a alta temperatura (High Temp H_2/H_2S Corrosion), las cuales causan la degradación uniforme o localizada en el acero.

Diversos mecanismos de daño ocurren en el interior del reactor de manera concomitante y se tiene que identificar en que parte del reactor están presentes ya que generalmente se localizan en zonas críticas como la estudiada. Las inspecciones en líneas y equipos de proceso deben llevarse a cabo de acuerdo a las normas y guías destinadas para esta tarea, poniendo especial atención en las zonas críticas las cuales deben ser revisadas con mayor regularidad. Una revisión adicional a la norma 00204 es necesaria ya que existen algunos puntos que no resultan claros, especialmente la parte de los equipos recubiertos internamente y que en ellos existan zonas de líquidos y gases, en este tipo de equipos es difícil decir cuantas unidades de control son las que se deben considerar y se debe recurrir al proceso para hacer esta asignación.

En las mediciones de espesores llevadas a cabo por los inspectores de seguridad se omite la revisión y medición de espesor en las soldaduras axiales por cuestiones mecánicas, pero el tratamiento térmico por el que han sido sometidas estas soldaduras axiales es el mismo que el de las soldaduras tangenciales. Por lo que el desgaste en estas soldaduras también está presente durante la operación por la presencia de hidrógeno y azufre; en los paros y arranque de planta por la aparición de la fase sigma-fragilización chi debido a las altas temperaturas y presiones. Aunque la tensión mecánica axial

sea aproximadamente la mitad de la tensión tangencial¹ debe considerarse tener en observación las soldaduras axiales.

El reactor tiene que trabajar de acuerdo a las indicaciones que el fabricante estipula en los manuales de operación, siguiendo esto se pueden minimizar los daños, la temperatura de operación es un factor muy importante al que se le debe poner atención. La temperatura tiene que estar lo más baja posible pero lo suficientemente alta como para promover la conversión de la reacción, el grado de temperatura aplicada dependerá principalmente de la actividad del catalizador. Otro factor que tiene que mantenerse muy controlado es la presión, como regla general la presión no debe de exceder de un valor que produzca un esfuerzo (stress) mayor al 20% del límite elástico del metal del reactor. Durante las etapas de arranque y paradas se deberá mantener una monitorización del reactor no permitiendo que la presión sea mayor del 25% de la presión de diseño de la sección de reacción, cuando las temperaturas de pared en el reactor sean inferiores de 38 °C (a menos que el fabricante del reactor indique una recomendación diferente).

5.2. Conclusiones

- El método presentado en esta tesis sirve para poder analizar los factores que intervienen en el desgaste de un reactor en un proceso de hidrodesulfuración. Representando el desgaste de forma cuantitativa.
- A través del análisis de varianza no paramétrico se pudieron identificar las zonas con mayor

1

Para un recipiente cerrado la presión interna actúa para desarrollar una fuerza a lo largo del eje del cilindro. Esto se conoce como la tensión axial y es usualmente menor que la tensión circunferencial (tangencial). Esto puede ser aproximado a:

$$\sigma_z = \frac{Pr}{2e} \quad (5.1)$$

que resulta ser aproximadamente la mitad de la tangencial.

$$\sigma_\theta = \frac{Pr}{e} \quad (5.2)$$

Donde:

σ_z = Tensión axial.

σ_θ = Tensión tangencial.

P = Presión interna.

e = Espesor de la pared.

r = Radio interno del cilindro.

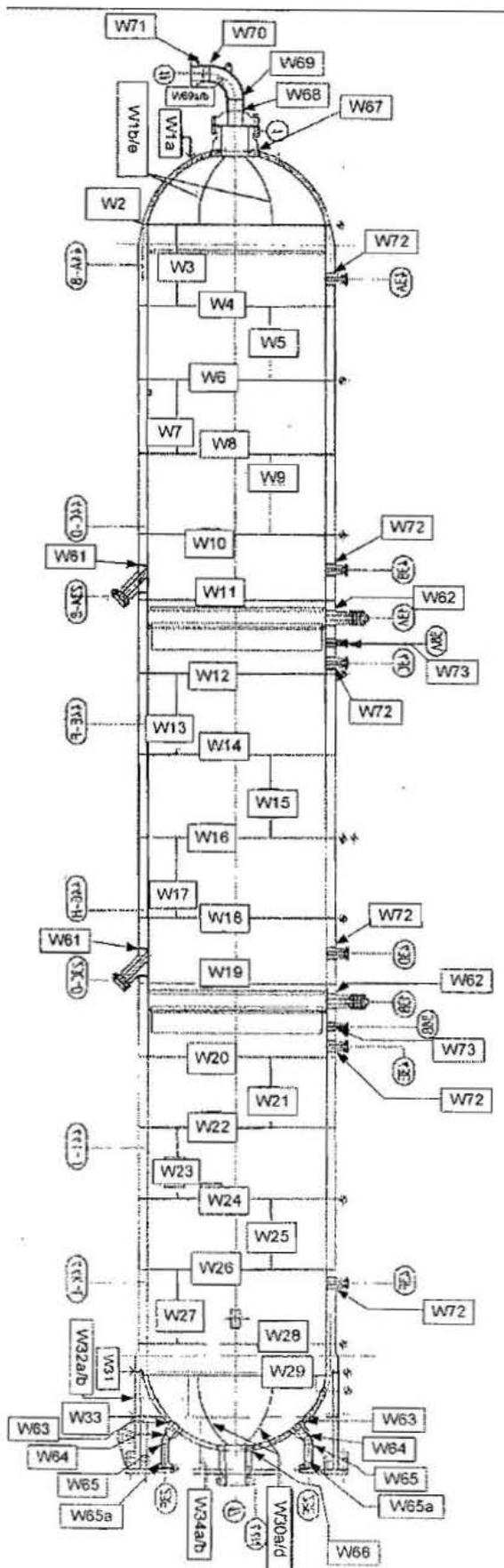


Figura 5.1: Mapa de soldaduras e inspección del reactor de hidrodesulfuración

desgaste, las cuales comprenden los niveles del 10 al 17 que físicamente es la zona del catalizador empacado y la caja de enfriamiento (quench) de la primer cama. La teoría de reactores soporta que el grado de conversión es más grande en la primer cama de catalizador que en la segunda, y la conversión en la segunda cama es mayor que en la tercera.

- Cada cama de catalizador tiene que ser considerada como una unidad de control, ya que las condiciones no son iguales en cada una de acuerdo a las inspecciones y el análisis del proceso. Además, sería económicamente más rentable dividir el reactor de esta manera para realizar solo inspecciones en la zona crítica de no ser posible en todo el equipo.
- La primer cama de catalizador con su caja de enfriamiento (quench) es la zona crítica, ya que las condiciones más extremas debido al grado de reacción se encuentran allí.
- El reactor de hidrodesulfuración no presenta un desgaste mas o menos homogéneo como estipula la norma DG-SASIPA-IT-00204 Rev. 7 para equipos con recubrimiento interno (overlay o cladding) con base en el análisis presentado en este trabajo. Por lo tanto, debe ser actualizada y más específica en cuestión de los equipos, tiene muchas áreas de oportunidad que deben ser evaluadas nuevamente de acuerdo a la experiencia de los operadores e inspectores de estos equipos.
- La presente tesis contribuye en la continuidad del análisis y la investigación de la inspección en equipos y principalmente reactores.

Apéndice A

Datos de la medición de espesores

Este apéndice muestran los datos de la medición de espesores del envolvente del reactor de hidro-desulfuración, dichos datos dan origen a la tabla 4.1 de los resultados. Los datos se extrajeron de los expedientes de medición de espesores que realizó la empresa correspondiente y que se capturaron en el Sistema de Medición de Espesores (SIMECELE). En estos datos no se contemplan las boquillas y casquetes, solamente abarca el cuerpo cilíndrico del reactor.

	Espesor nominal: 10039 Límite de retiro: 9892 Tipo: Sección cilíndrica Nivel 4	sep-2013 captura UNAM2 (cUNAM2)	Espesor nominal: 10039 Límite de retiro: 9892 Tipo: Sección cilíndrica Nivel 5	sep-2013 captura UNAM2 (cUNAM2)	Espesor nominal: 10039 Límite de retiro: 9892 Tipo: Sección cilíndrica Nivel 6	sep-2013 captura UNAM2 (cUNAM2)	Espesor nominal: 10039 Límite de retiro: 9892 Tipo: Sección cilíndrica Nivel 7	sep-2013 captura UNAM2 (cUNAM2)	Espesor nominal: 10039 Límite de retiro: 9892 Tipo: Sección cilíndrica Nivel 8	sep-2013 captura UNAM2 (cUNAM2)
Posición	Espesor nominal [mpa]	Espesor [mils]								
1 (norte)	10039	10020	10039	10020	10039	10004	10039	10009	10039	10013
Posición 3	10039	10009	10039	10010	10039	10040	10039	10001	10039	10019
Posición 5	10039	10010	10039	10050	10039	10008	10039	10007	10039	10009
Posición 7	10039	10007	10039	10008	10039	10030	10039	10012	10039	10019
Posición 9	10039	10012	10039	10013	10039	10040	10039	10008	10039	10008
Posición 11	10039	10005	10039	10020	10039	10030	10039	9999	10039	9999
Posición 13	10039	10009	10039	10040	10039	10020	10039	10009	10039	9995
Posición 15	10039	10010	10039	10009	10039	10005	10039	10007	10039	10007
Posición 17	10039	10020	10039	10030	10039	10020	10039	10001	10039	10012
Posición 19	10039	10015	10039	10040	10039	10029	10039	10012	10039	10009
Posición 21	10039	10020	10039	10029	10039	10010	10039	10019	10039	10007
Posición 23	10039	10010	10039	10034	10039	10034	10039	10005	10039	9998
Posición 24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

	Espesor nominal: 10039 Límite de retiro: 9892 Tipo: Sección cilíndrica Nivel 29	sep-2013 captura UNAM2 (cUNAM2)	Espesor nominal: 10039 Límite de retiro: 9892 Tipo: Sección cilíndrica Nivel 30	sep-2013 captura UNAM2 (cUNAM2)	Espesor nominal: 10039 Límite de retiro: 9892 Tipo: Sección cilíndrica Nivel 31	sep-2013 captura UNAM2 (cUNAM2)	Espesor nominal: 10039 Límite de retiro: 9892 Tipo: Sección cilíndrica Nivel 32	sep-2013 captura UNAM2 (cUNAM2)	Espesor nominal: 10039 Límite de retiro: 9892 Tipo: Sección cilíndrica Nivel 33	sep-2013 captura UNAM2 (cUNAM2)
Posición	Espesor nominal [mpa]	Espesor [mils]								
1 (norte)	10039	9999	10039	10020	10039	10080	10039	10005	10039	10008
Posición 3	10039	9999	10039	9999	10039	10090	10039	10004	10039	9999
Posición 5	10039	9888	10039	10010	10039	9999	10039	10000	10039	10070
Posición 7	10039	9997	10039	10040	10039	10010	10039	9999	10039	10020
Posición 9	10039	9998	10039	10009	10039	9999	10039	10004	10039	10060
Posición 11	10039	9999	10039	10000	10039	10000	10039	10015	10039	10012
Posición 13	10039	9999	10039	10008	10039	10080	10039	10009	10039	10080
Posición 15	10039	9998	10039	10080	10039	9999	10039	10006	10039	10005
Posición 17	10039	9999	10039	10070	10039	10070	10039	10005	10039	10009
Posición 19	10039	9993	10039	10050	10039	10001	10039	9999	10039	10005
Posición 21	10039	9996	10039	10001	10039	10050	10039	10000	10039	10009
Posición 23	10039	9997	10039	10008	10039	10001	10039	10006	10039	10009
Posición 24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Espesor nominal: 10039 Límite de retiro: 9892 Tipo: Sección cilíndrica Nivel 34	sep-2013 captura UNAM2 (cUNAM2)	Espesor nominal: 10039 Límite de retiro: 9892 Tipo: Sección cilíndrica Nivel 35	sep-2013 captura UNAM2 (cUNAM2)						
Posición	Espesor nominal [mpa]	Espesor [mils]	Espesor nominal [mpa]	Espesor [mils]						
1 (norte)	10039	10080	10039	10003						
Posición 3	10039	10050	10039	10001						
Posición 5	10039	9999	10039	10000						
Posición 7	10039	10010	10039	10004						
Posición 9	10039	9999	10039	9999						
Posición 11	10039	10040	10039	10000						
Posición 13	10039	10010	10039	10005						
Posición 15	10039	10080	10039	9999						
Posición 17	10039	10010	10039	10002						
Posición 19	10039	10050	10039	10001						
Posición 21	10039	9999	10039	10008						
Posición 23	10039	10020	10039	10005						
Posición 24	-	-	-	-						

Figura A.1: Reporte del SIMECELE de los datos de medición de espesores

Nivel	Tipo de nivel	Descripción	Espesor nominal (mils)	Límite de retiro (mils)	Material
36	TapaNSOP-24 Tapa de 24 posiciones NSOP-24	CASQUETE INFERIOR	5079	4955	ASTM A387 Gr. 22 steel, alloy steel
37	TapaNSOP-24 Tapa de 24 posiciones NSOP-24	CASQUETE INFERIOR	5079	4955	ASTM A387 Gr. 22 steel, alloy steel
38	BoqNSOP Boquilla vertical NSOP	BOQUILLA1 DE 30"	4331	1499	ASTM A336 Gr. F22-3 steel, alloy steel
39	BoqLinCodLin V-OPDF-OPAB Boquilla vertical con codo OPDF	BOQUILLA2 COMPUESTA DE 18"	1375	1000	ASTM A182 Gr. F347 steel, stainless steel
40	BoqNSAB Boquilla horizontal Norte-Sur NSAB	BOQUILLA3 DE 4"	1360	191	ASTM A336 Gr. F22-3 steel, alloy steel
41	BoqNSAB Boquilla horizontal Norte-Sur NSAB	BOQUILLA3 DE 4"	1360	191	ASTM A336 Gr. F22-3 steel, alloy steel
42	BoqNSAB Boquilla horizontal Norte-Sur NSAB	BOQUILLA3 DE 4"	1360	191	ASTM A336 Gr. F22-3 steel, alloy steel
43	BoqNSAB Boquilla horizontal Norte-Sur NSAB	BOQUILLA3 DE 4"	1360	191	ASTM A336 Gr. F22-3 steel, alloy steel
44	BoqNSAB Boquilla horizontal Norte-Sur NSAB	BOQUILLA4 DE 4"	1360	191	ASTM A336 Gr. F22-3 steel, alloy steel
45	BoqNSAB Boquilla horizontal Norte-Sur NSAB	BOQUILLA4 DE 4"	1360	191	ASTM A336 Gr. F22-3 steel, alloy steel
46	BoqNSAB Boquilla horizontal Norte-Sur NSAB	BOQUILLA4 DE 4"	1360	191	ASTM A336 Gr. F22-3 steel, alloy steel
47	BoqNSAB Boquilla horizontal Norte-Sur NSAB	BOQUILLA4 DE 4"	1360	191	ASTM A336 Gr. F22-3 steel, alloy steel
48	BoqOPAB Boquilla horizontal Oriente-Poniente OPAB	BOQUILLA5 DE 8"	2246	366	ASTM A336 Gr. F22-3 steel, alloy steel
49	BoqOPAB Boquilla horizontal Oriente-Poniente OPAB	BOQUILLA6 DE 8"	2246	366	ASTM A336 Gr. F22-3 steel, alloy steel
50	BoqOPAB Boquilla horizontal Oriente-Poniente OPAB	BOQUILLA7 DE 6"	1665	296	ASTM A336 Gr. F22-3 steel, alloy steel
51	BoqNSAB Boquilla horizontal Norte-Sur NSAB	BOQUILLA8 DE 2"	1059	104	ASTM A336 Gr. F22-3 steel, alloy steel
52	BoqNSAB Boquilla horizontal Norte-Sur NSAB	BOQUILLA9 DE 4"	1360	191	ASTM A336 Gr. F22-3 steel, alloy steel
53	BoqNSAB Boquilla horizontal Norte-Sur NSAB	BOQUILLA10 DE 4"	1360	191	ASTM A336 Gr. F22-3 steel, alloy steel
54	BoqNSAB Boquilla horizontal Norte-Sur NSAB	BOQUILLA10 DE 4"	1360	191	ASTM A336 Gr. F22-3 steel, alloy steel
55	BoqNSAB Boquilla horizontal Norte-Sur NSAB	BOQUILLA10 DE 4"	1360	191	ASTM A336 Gr. F22-3 steel, alloy steel
56	BoqNSAB Boquilla horizontal Norte-Sur NSAB	BOQUILLA10 DE 4"	1360	191	ASTM A336 Gr. F22-3 steel, alloy steel
57	BoqOPAB Boquilla horizontal Oriente-Poniente OPAB	BOQUILLA11 DE 8"	2246	366	ASTM A336 Gr. F22-3 steel, alloy steel
58	BoqOPAB Boquilla horizontal Oriente-Poniente OPAB	BOQUILLA12 DE 8"	2246	366	ASTM A336 Gr. F22-3 steel, alloy steel
59	BoqOPAB Boquilla horizontal Oriente-Poniente OPAB	BOQUILLA13 DE 6"	1665	296	ASTM A336 Gr. F22-3 steel, alloy steel
60	BoqNSAB Boquilla horizontal Norte-Sur NSAB	BOQUILLA14 DE 2"	1059	104	ASTM A336 Gr. F22-3 steel, alloy steel
61	BoqNSAB Boquilla horizontal Norte-Sur NSAB	BOQUILLA15 DE 4"	1360	191	ASTM A336 Gr. F22-3 steel, alloy steel
62	BoqNSAB Boquilla horizontal Norte-Sur NSAB	BOQUILLA15 DE 4"	1360	191	ASTM A336 Gr. F22-3 steel, alloy steel
63	BoqNSAB Boquilla horizontal Norte-Sur NSAB	BOQUILLA15 DE 4"	1360	191	ASTM A336 Gr. F22-3 steel, alloy steel
64	BoqNSAB Boquilla horizontal Norte-Sur NSAB	BOQUILLA15 DE 4"	1360	191	ASTM A336 Gr. F22-3 steel, alloy steel
65	BoqNSAB Boquilla horizontal Norte-Sur NSAB	BOQUILLA16 DE 4"	1360	191	ASTM A336 Gr. F22-3 steel, alloy steel
66	BoqNSAB Boquilla horizontal Norte-Sur NSAB	BOQUILLA16 DE 4"	1360	191	ASTM A336 Gr. F22-3 steel, alloy steel
67	BoqNSAB Boquilla horizontal Norte-Sur NSAB	BOQUILLA16 DE 4"	1360	191	ASTM A336 Gr. F22-3 steel, alloy steel
68	BoqNSAB Boquilla horizontal Norte-Sur NSAB	BOQUILLA16 DE 4"	1360	191	ASTM A336 Gr. F22-3 steel, alloy steel
69	BoqLinCodLin H-OPDF-NSOP Boquilla horizontal con codo OPI	BOQUILLA17 COMPUESTA DE 8"	711	376	ASTM A336 Gr. F22-3 steel, alloy steel
70	BoqNSOP Boquilla vertical NSOP	BOQUILLA18 DE 22"	1423	1169	ASTM A336 Gr. F22-3 steel, alloy steel
71	BoqLinCodLin H-OPDF-NSOP Boquilla horizontal con codo OPI	BOQUILLA20 COMPUESTA DE 8"	711	376	ASTM A336 Gr. F22-3 steel, alloy steel

Figura B.1: Reporte del SIMECELE del reactor de hidrosulfuración

Este reporte digitalizado corresponde a todos los niveles capturados del reactor de hidrosulfuración, los datos se extrajeron del Sistema de Medición de Espesores (SIMECELE). El reporte contiene los niveles de boquillas, de casquetes y del cuerpo cilíndrico sin omitir alguno. El SIMECELE también tiene un reporte sobre los niveles de nipleries y tornillerías que no son considerados en este trabajo.

Apéndice C

Mecanismos de daño descritos por la API RP 571

C.1. Sulfidation/Sulfuración

La sulfuración resulta de la reacción del acero al carbono y otras aleaciones con compuestos azufrados en entornos de alta temperatura. La sulfuración es primeramente causada por H_2S y otras especies reactivas de azufre como resultado de la descomposición térmica de compuestos de azufre a altas temperaturas. Algunos compuestos de azufre reaccionan más fácilmente para formar H_2S , por lo tanto, puede ser engañosa la sulfuración para predecir las tasas de corrosión basados en el peso porcentual del azufre solo.

La corrosión por sulfuración se presenta más comúnmente en forma de adelgazamiento uniforme, pero puede también ocurrir como corrosión localizada o daño de corrosión-erosión de alta velocidad. Todos los materiales con base en hierro incluyendo acero al carbono y bajas aleaciones de acero, series 300 SS y 400 SS son afectados por la sulfuración. Del mismo modo, las aleaciones con base en níquel son afectados en varios grados dependiendo de la composición, especialmente las que contienen cromo. Incrementando el contenido de cromo significativamente se ayuda al incremento de la resistencia, los aceros inoxidable contienen cantidades de cromo que les proporcionan la resistencia suficiente a la sulfuración.



Figura C.1: *Sulfuración*

C.2. Wet H_2S Damage/Daños por H_2S Húmedo

Esta sección describe cuatro tipos de daño que resultan en ampollamiento y/o agrietamiento de acero al carbono y bajas aleaciones de acero en ambientes húmedos de H_2S .

C.2.1. Ampollamiento por Hidrógeno

El ampollamiento con hidrógeno puede formar protuberancias superficiales sobre el diámetro interno, externo o dentro del espesor de la pared del material.

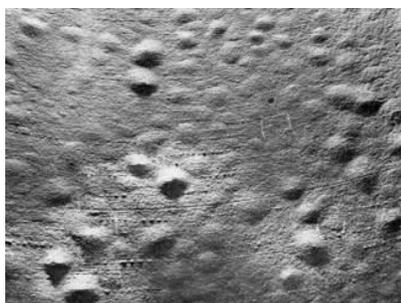


Figura C.2: *Ampollamiento*

Las ampollas resultan de átomos de hidrógeno que se forman durante el proceso de corrosión sulfúrica sobre la superficie del metal, que se difunde dentro del acero y se acumula en una discontinuidad dentro del material tal como una inclusión o laminación. Los átomos de hidrógeno se combinan para formar moléculas de hidrógeno que son demasiado grandes para difundirse afuera y la presión construye hasta el punto en el cual se produce la deformación local, formando una ampolla. Otras ampollas se forman por la descarburización del

acero que reacciona con el hidrógeno presente para formar metano.

C.2.2. Agrietamiento Inducido por Hidrógeno (HIC)

Las ampollas de hidrógeno se pueden formar en muchas profundidades diferentes de la superficie del acero, en el centro de la placa o cerca de una soldadura. En algunos casos, ampollas vecinas o adyacentes que son ligeramente de diferentes profundidades (planos) pueden desarrollar grietas que las unen. Las grietas intercomunicadas entre las ampollas a menudo tienen apariencia escalonada y así HIC se refiere a veces como “agrietamiento por etapas”.

C.2.3. Agrietamiento Inducido por Hidrógeno Orientado a Tensión (SOHIC)

SOHIC es similar a HIC pero es una forma potencialmente más perjudicial de agrietamiento que aparece como matrices de grietas apiladas una encima de la otra. El resultado es una grieta a través del espesor que es perjudicial a la superficie y es impulsado por altos niveles de tensión (residual o aplicada). Suelen aparecer en el metal base adyacente a las zonas afectadas por el calor de soldadura

donde se inician los daños HIC u otras grietas o defectos incluyendo grietas de tensión por sulfuros.

C.2.4. Agrietamiento por sulfuro bajo tensión (SSC)

Se define como el agrietamiento del metal bajo la acción combinada de tensión de tracción y la corrosión en presencia de H_2O y H_2S . Es una forma de agrietamiento bajo tensión resultante de la absorción de hidrógeno atómico que se produce por el proceso de corrosión sulfúrica en el superficie del metal. SSC puede iniciar en la superficie de los aceros en zonas altamente localizadas de alta dureza en el metal de soldadura y de las zonas afectadas por el calor, las zonas de alta dureza se pueden encontrar a veces en los pasos de la cubierta de soldadura y las soldaduras de unión que no son templados (ablandada) por pasadas subsecuentes. PWHT (Post Weld Heat Treatment) es beneficioso en la reducción de dureza y las tensiones residuales que hacen del acero susceptible a la SSC.

Las variables más importantes que afectan y diferencian las diversas formas de daño por H_2S húmedo son las condiciones del entorno (pH, niveles de H_2S , contaminantes, temperatura), las propiedades del material (dureza, microestructura). Todos estos mecanismos de daño son relacionados a la absorción y la permeación del hidrógeno en los aceros que puede prevenirse con una barrera efectiva de algún recubrimiento, como el monel (Cu-Ni) o algún tipo de acero inoxidable.

C.3. Creep-Stress Rupture/Fluencia-Rotura por Tensión

Los metales a altas temperaturas pueden deformarse lenta y continuamente bajo carga por debajo del límite elástico. Esta deformación dependiente del tiempo de los componentes tensados se conoce como fluencia y conduce a daños que pueden conducir a la rotura.

La velocidad de deformación de fluencia es una función del material, la carga y la temperatura. La tasa de daño (velocidad de deformación) es sensible tanto a la carga y la temperatura. En general, un aumento de aproximadamente 25 °F (12 °C) o un aumento de 15% sobre la tensión pueden reducir la vida útil restante del metal en la mitad o más, dependiendo de la aleación. Daños por fluencia son encontrados en equipos que operan a altas temperaturas por encima del rango de fluencia.

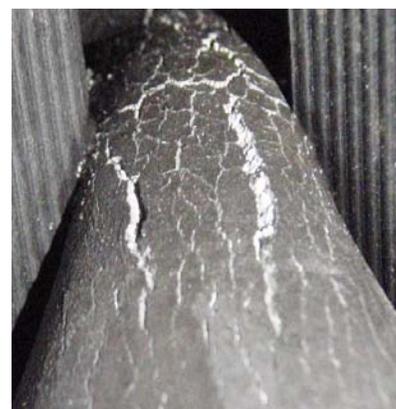


Figura C.3: *Fluencia*

La etapa inicial de daños por fluencia puede solamente ser identificados por metalografía con micros-

copio electrónico de barrido. Los huecos generados generalmente aparecen en los bordes de grano y en etapas posteriores forman fisuras y grietas las cuales una vez iniciadas, puede progresar rápidamente.

C.4. High Temperature H_2/H_2S Corrosion/Corrosión por Alta Temperatura H_2/H_2S

La presencia de hidrógeno en corrientes de hidrocarburos que contienen H_2S aumenta la severidad de la corrosión sulfúrica a altas temperaturas por encima de 500 °F (260 °C) aproximadamente. Esta forma de sulfuración por lo general resulta en una pérdida de espesor uniforme asociada con circuitos calientes en unidades de hidroprocesamiento.

Los principales factores que afectan la sulfuración a alta temperatura son la presencia de hidrógeno, la temperatura, la concentración de H_2S y la composición de la aleación. Dependiendo de la cantidad de hidrógeno que esté presente, las tasas de corrosión pueden ser significativamente diferentes que otras sulfuraciones en ausencia de hidrógeno. La sulfuración incrementa con el contenido de H_2S y la temperatura, por lo cual, las tasas más altas de corrosión son encontradas más en la desulfuración de gasoil e hidrocrackeo que en desulfuración de naftas ya que el contenido de azufre y la temperatura requerida para su tratamiento son mucho mayores en el gasoil que en la nafta.

C.5. Polythionic Acid Stress Corrosion Cracking/Agrietamiento por Corrosión Bajo Tensión de Ácido Politiónico

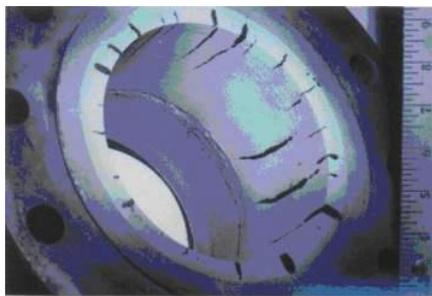


Figura C.4: PASCC

Es una forma de corrosión bajo tensión que se producen normalmente durante las paradas, arranques o durante el funcionamiento cuando están presentes aire y la humedad. El agrietamiento es debido a los ácidos de azufre formados de incrustación de sulfuro, el aire y la humedad que actúa sobre los aceros inoxidables austeníticos sensibilizados. Por lo general, en zonas soldadas o áreas de alta tensión. El agrietamiento se puede propagar rápidamente a través del espesor de la pared de las tuberías y

componentes en cuestión de minutos u horas. Los componentes metálicos forman una incrustación de sulfuro cuando están expuestos a compuestos azufrados, esta incrustación puede reaccionar con

aire (oxígeno) y humedad para formar ácidos de azufre (ácido politiónico). Típicamente ocurre cerca de una soldadura, pero también puede ocurrir en la base del metal. Es usualmente muy localizada y puede no ser evidente hasta que una fuga aparece durante el arranque o en algunos casos la operación.

C.6. Naphtenic Acid Corrosion/Corrosión por Ácido Nafténico

Una forma de corrosión a alta temperatura que ocurre primeramente en unidades de crudo y de vacío, y las unidades aguas abajo que procesan ciertas fracciones o cortes que contienen ácidos nafténicos. NAC es función del ácido nafténico contenido (Número de Neutralización o Numero de Ácido Total [TAN]), temperatura, contenido de azufre, velocidad y composición de la aleación.

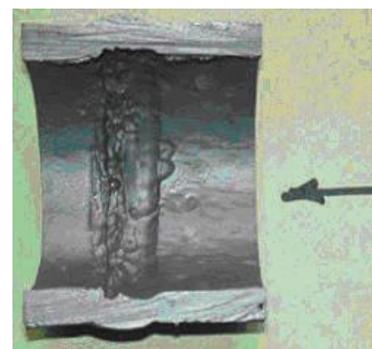
La corrosión es más severa en flujo a dos fases (líquido y vapor), en áreas de alta velocidad o turbulencia, y en torres de destilación donde los vapores calientes condensan para formar gotitas en fase líquida. NAC es caracterizada por corrosión localizada, corrosión por picaduras o flujo surcado inducido en áreas de alta velocidad. Mientras que en condiciones de condensado a baja velocidad, muchas aleaciones incluyendo el acero al carbono pueden presentar pérdida uniforme en espesores y/o picado. Sulfuración es un mecanismo en competencia y complementario que debe ser considerado en la mayoría de las situaciones con NAC. En los casos en que se está produciendo adelgazamiento, es difícil distinguir entre NAC y sulfuración.



Figura C.5: NAC

C.7. Ammonium Bisulfide Corrosion/Corrosión por NH_4HS

La corrosión agresiva ocurre en corrientes de efluentes de reactores de hidrotreatmento y unidades de tratamiento de agua alcalina agria. Fallos importantes han ocurrido en sistemas de desagüe de reactores debido a corrosión localizada. Pérdidas generales del espesor del acero al carbono, con tasas localizadas extremadamente altas de desgaste de pared pueden ocurrir en los cambios de dirección o áreas de flujo turbulento por encima de concentraciones de 2% en peso.



Concentraciones de NH_4HS , presión parcial de H_2S , velocidad

y/o turbulencia localizada, pH, temperatura, composición de las aleaciones y la distribución del flujo son factores críticos a considerar. La corrosión incrementa al aumentar la concentración de NH_4HS y la velocidad. Por debajo de 2% en peso, las soluciones no son generalmente corrosivas. Por encima de 2% en peso de NH_4HS , las soluciones son cada vez más corrosivas.

En reactores de hidrogenación, reactores de FCC y hornos de coquización, el N_2 en la alimentación es convertido a NH_3 y reacciona con H_2S para formar NH_4HS . NH_4HS precipita de la fase gaseosa en la corriente de efluente del reactor a temperaturas por debajo de 150°F (66°C) aproximadamente, dependiendo de la concentración de NH_3 y H_2S , y puede causar incrustaciones y obstrucciones (depósitos de sales de NH_4HS) a menos que se enjuague con agua de lavado. Las sales no son corrosivas a menos que lleguen a hidratarse a un punto en el cual son muy corrosivas.



Figura C.6: Corrosión por Bisulfuro de Amonio

C.8. Ammonium Chloride Corrosion/Corrosión por NH_4Cl

Tipo de corrosión general o localizada, a menudo picaduras, normalmente ocurren bajo cloruro de amonio o depósitos de sal de amina, a menudo en ausencia de una fase de agua disponible. Sales de NH_4Cl pueden precipitar de corrientes a alta temperatura mientras se enfrían, dependiendo de la concentración de NH_3 y HCl, y pueden corroer tuberías y equipos a temperaturas muy por encima del punto de rocío del agua [$> 300^\circ F$ ($149^\circ C$)]. Las sales de NH_4Cl son higroscópicas, y fácilmente absorben agua. Una pequeña cantidad de agua puede conducir a corrosión muy agresiva por la formación de una solución ácida altamente corrosiva [> 100 mpy¹ (> 2.5 mm/y²)].

Las sales tienen un aspecto blanquecino, verdoso o marrón. Agua de lavado y/o vapor de salida es utilizado para eliminar los depósitos ya que en las pruebas de ensuciamiento puede no ser evidente durante una inspección visual interna. La corrosión aumenta con el incremento de la temperatura.

¹mils per year: milésimas de pulgada por año.

²millimeters per year: milímetros por año

C.9. HCl Corrosion/Corrosión por HCl

El ácido clorhídrico (HCl acuoso) provoca la corrosión general como la localizada y es muy agresivo frente a los materiales más comunes de construcción dentro de una amplia gama de concentraciones. Los daños en las refinerías se asocian más con la corrosión en el punto de rocío cuando los vapores que contienen agua y cloruro de hidrógeno condensan a partir de la corriente del domo de una torre de destilación, fraccionadora o separadora. Las primeras gotas de agua que se condensan pueden ser muy ácidas (pH bajo) y promover corrosión alta. La gravedad de la corrosión aumenta con el aumento de la concentración de HCl y el aumento de la temperatura. HCl acuoso se puede formar por debajo de los depósitos de cloruro de amonio o sales de clorhidrato de amina en intercambiadores y tuberías. Los depósitos absorben fácilmente el agua de la corriente de proceso o de la inyección de agua de lavado. El cloruro de hidrógeno es normalmente no corrosivo en corrientes de proceso seco, pero llega a ser muy corrosivo donde el agua está disponible para formar ácido clorhídrico.

En las unidades de hidrogenación los cloruros pueden entrar a la unidad como cloruro orgánico en la alimentación de hidrocarburo o con el H_2 de reciclaje y reaccionan para formar HCl. Las sales de cloruro de amonio se pueden formar en varias partes de la unidad incluyendo el lado efluente de alimentación caliente/intercambiadores de efluentes porque ambos NH_3 y HCl están presentes o pueden condensarse con agua en el tren de efluentes. Corrientes que contienen HCl pueden migrar a través de la sección de fraccionamiento resultando en corrosión ácido severa del punto de rocío en el punto de mezclado donde entra en contacto con agua.

Acero al carbono y aceros de baja aleación sufren adelgazamiento uniforme, ataque de corrosión localizada o bajo depósito. Serie 300 SS y 400 SS a menudo sufrirán ataque por picadura y la serie 300 SS pueden experimentar corrosión por agrietamiento bajo tensión de cloruros.

C.10. High Temperature Hydrogen Attack/Ataque por Hidrógeno a Alta Temperatura

Ataque por H_2 a alta temperatura resulta de la exposición por hidrógeno a temperatura y presión y elevadas. El hidrógeno reacciona con hidrocarburos en acero para formar metano (CH_4) el cual no puede difundirse a través del acero. La pérdida de carburo provoca una pérdida global en la fuerza.

La presión de metano se acumula, formando burbujas o cavidades, microfisuras y fisuras que pueden combinar para formar grietas. Los materiales afectados en orden de aumentar la resistencia: acero al carbono, C- $\frac{1}{2}$ Mo, Mn- $\frac{1}{2}$ Mo, 1Co- $\frac{1}{2}$ Mo, 1 $\frac{1}{4}$ Cr- $\frac{1}{2}$ Mo, 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo, 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo-V, 3Cr-1Mo, 5Cr- $\frac{1}{2}$ Mo y aceros similares con variaciones en la química.



Figura C.7: HTHA

HTHA depende de la temperatura, la presión parcial de hidrógeno, el tiempo y la tensión. Tiempo de exposición es acumulativo. Las unidades de hidrogenación, tales como hidrotatamiento (desulfurización) y hidrocraqueadores, reformadores catalíticos, unidades de producción de hidrógeno y unidades de limpieza de hidrógeno, tales como unidades de absorción por cambio de presión, son todos susceptibles a HTHA.

La reacción entre C e H_2 puede causar descarburación superficial del acero. Si la difusión del carbono a la superficie es limitante, la reacción puede resultar en descarburación interna, la formación de metano y agrietamiento. En las primeras etapas de HTHA, burbujas/cavidades se pueden detectar en las muestras por un microscopio de barrido, aunque puede ser difícil decir la diferencia entre cavidades HTHA y cavidades de fluencia. Algunos servicios de refinería exponen bajas aleaciones de acero a ambas condiciones HTHA y fluencia. Las primeras etapas del HTHA sólo pueden confirmarse mediante análisis metalográfico avanzada de las áreas dañadas. En etapas posteriores de daño, descarburación y/o fisuras se puede ver mediante el examen de las muestras bajo un microscopio y, a veces puede ser visto por metalografía in-situ. Alguna formación de ampollas puede ser visible a simple vista, ya sea debido a hidrógeno molecular o metano que se acumula en laminaciones en el acero.

Utilizar aceros aleados con Cr y Mo para aumentar la estabilidad de carburo, de esta manera se minimiza la formación de CH_4 . Otros elementos de estabilización incluyen tungsteno y vanadio.

C.11. Temper Embrittlement/Fragilización por Temple

Es la reducción en la dureza del material debido al cambio metalúrgico no visible que puede ocurrir en algunas bajas aleaciones de acero como resultado de una larga exposición a un rango de temperatura de 650°F a 1070°F (343°C a 577°C). Este cambio causa una alta variación en la

temperatura de transición dúctil – frágil de acuerdo a lo medido por la prueba de impacto de Charpy. Aunque la pérdida de dureza no es evidente a la temperatura de operación, el equipo que es fragilizado por temple puede ser susceptible a la rotura frágil (brittle fracture) durante el arranque y/o el paro.

El material más afectado es acero $2\frac{1}{4}\text{Cr-1Mo}$, 3Cr-1Mo (en menor grado) y aceros de baja aleación y alta resistencia Cr-Mo-V. La composición del acero, la historia térmica, la temperatura del metal y el tiempo de exposición son factores críticos, además la susceptibilidad a la fragilización por temple es en gran parte determinado por la presencia de manganeso y silicio en las aleaciones, así como residuos de fósforo, antimonio, estaño y arsénico.

Esta forma de daño reduce significativamente la integridad estructural de un componente que contiene un defecto de grietas. Una evaluación de la dureza del material debe ser requerido dependiendo del tipo de falla, la severidad del medio y las condiciones de operación, particularmente en servicio de hidrógeno como las unidades de hidrogenación, particularmente en los reactores.

C.12. Erosion/Erosion–Corrosion/Erosión/Erosión–Corrosión

La erosión es la remoción mecánica acelerada de material de la superficie como resultado del movimiento relativo entre, o el impacto de los sólidos, líquidos, vapor o cualquier combinación de los mismos. La erosión-corrosión es una descripción para el daño que se produce cuando la corrosión contribuye a la erosión mediante la eliminación de las películas protectoras o escamas, o exponiendo la superficie metálica a una mayor corrosión bajo la acción combinada de la erosión y la corrosión. La erosión y la erosión–corrosión se caracterizan por una pérdida localizada de espesor en forma de pozos, surcos, barrancos, ondas, redondeados agujeros y valles. Estas pérdidas a menudo presentan un patrón direccional. Las fallas pueden ocurrir en un tiempo relativamente corto.



Figura C.8: Erosión-corrosión en un codo

Las tasas de pérdida de metal dependen de la velocidad y la concentración de impacto medio (es decir, partículas, líquidos, gotas, suspensiones, flujo de dos fases), el tamaño y la dureza de las partículas que impactan, la dureza y la resistencia a la corrosión del material sujeto a la erosión, y el ángulo de impacto. Aunque el aumento de la dureza del sustrato metálico es un enfoque común

para minimizar el daño, no siempre es un buen indicador de la mejora de la resistencia a la erosión, en particular cuando la corrosión juega un papel importante. Factores que contribuyen a un aumento de la corrosividad del medio ambiente, tales como la temperatura, pH, etc., pueden aumentar la susceptibilidad a la pérdida de metal.



Figura C.9: Erosión-corrosión en el rodete de una bomba

Todos los equipos expuestos a fluidos y/o catalizador en movimiento están sujetos a la erosión y erosión-corrosión. Esto incluye los sistemas de tuberías, en particular las curvas, codos, tees y reductores; sistemas de aguas abajo de las válvulas y válvulas de bloqueo de tuberías; bombas; sopladores; hélices; impulsores; agitadores; vasos agitados; tubos de intercambiador de calor; medición de orificios de dispositivos; álabes de turbinas; boquillas; conductos y líneas de vapor; raspadores; cuchillas; y placas de desgaste.

La tubería efluente del reactor de hidroprocesamiento puede estar sujeta a la erosión-corrosión por bisulfuro de amonio. La pérdida de metal depende de varios factores como la concentración de bisulfuro de amonio, la rapidez y la resistencia a la corrosión de la aleación.

C.13. Amine Cracking/Agrietamiento por Amina

Agrietamiento por amina es un término común aplicado a la fisuración de los aceros bajo la acción combinada de tensión de tracción y la corrosión en los sistemas de alcanolaminas acuosas usadas para eliminar/absorber H_2S y/o CO_2 y sus mezclas de diversas corrientes de gas y de hidrocarburos líquidos. El agrietamiento se asocia con tensiones residuales de soldadura, trabajo en frío o de fabricación que no han sido eliminados a través de un tratamiento térmico para aliviar el estrés eficaz. Es más probable que ocurra en los servicios de MEA y DEA magras pero también se encuentra en la mayoría de aminas incluyendo MDEA y DIPA (ADIP).

Agrietamiento por amina se asocia más con los servicios de amina pobre. La alcanolamina pura no causa el agrietamiento.



Figura C.10: Agrietamiento por amina

El agrietamiento por amina inician en el ID de tuberías y equipos principalmente en la HAZ de soldadura, pero también se ha encontrado en el metal de soldadura y las zonas de alta tensión adyacentes a la HAZ. Típicamente se desarrolla paralelamente a la soldadura y puede haber grietas paralelas. En metal de soldadura, las grietas son ya sea transversal o longitudinal con la soldadura.

C.14. Chloride Stress Corrosion Cracking/Agrietamiento por Corrosión Bajo Tensión por Cloruros

Las grietas iniciales en la superficie del metal son causadas por agrietamiento ambiental de la serie 300 SS y algunas aleaciones de base de Ni bajo la acción combinada de tensión de tracción, temperatura y un ambiente de cloruro acuoso. La presencia de oxígeno disuelto aumenta la propensión a la formación de grietas.

El contenido en cloruro, el pH, la temperatura, la tensión, la presencia de O_2 y composición de la aleación son factores críticos. El aumento de la temperatura y los niveles de cloruros aumentan la vulnerabilidad al agrietamiento. Los drenajes en unidades de hidrotratamiento son susceptibles al agrietamiento durante el paro/arranque si no son purgados correctamente. Fuelles y mangueras de instrumentos, en particular los relacionados con corrientes de recirculación de H_2 contaminado con cloruros, pueden ser afectados.



Figura C.11: Cl-SCC

C.15. Hydrogen Embrittlement/Fragilización por Hidrógeno

Una pérdida en ductilidad de aceros de alta resistencia debido a la penetración de hidrógeno atómico puede conducir a la rotura frágil. Fragilización por hidrógeno (HE) puede ocurrir durante la fabricación, soldadura, o de los servicios que pueden cargar de hidrógeno en el acero en un entorno acuoso, corrosivo, o gaseoso. Deben cumplirse que:

- I. El hidrógeno debe estar presente en una concentración crítica dentro del acero/aleación.
- II. La fuerza y la microestructura del acero/aleación puede ser susceptible a la fragilización.
- III. Una tensión por encima del umbral de HE puede estar presente desde las tensiones residuales

y/o tensiones aplicadas.

El hidrógeno puede provenir de:

1. Soldadura - si se utilizan electrodos húmedos o de alta humedad electrodos de soldadura con contenido de flujo, el hidrógeno se puede cargar en el acero (en diferido craqueo).
2. Limpieza y decapado en soluciones ácidas.
3. Servicio en atmósferas de gas hidrógeno a alta temperatura, el hidrógeno molecular se disocia para formar hidrógeno atómico que puede difundirse en el acero.
4. Los servicios de H₂S en Seco o servicios ácido HF en el que el hidrógeno atómico se difunde en el acero. (Cianuros, arsénico y FeS pueden actuar como venenos de recombinación de hidrógeno que disminuyen la reacción de gas de hidrógeno y permite mayores tasas de carga).
5. Fabricación - prácticas de fusión o procesos de fabricación en particular cuando se siembran componentes (descamación de hidrógeno).
6. La protección catódica.

El efecto es pronunciado a temperaturas desde la temperatura ambiente hasta aproximadamente 300 °F (149 °C). Los efectos disminuyen al aumentar la temperatura. La cantidad de hidrógeno atrapado depende del medio ambiente, reacciones de superficie y la presencia de trampas de hidrógeno en el metal, tales como imperfecciones, inclusiones y defectos o grietas preexistentes.

Los reactores de Cr-Mo, tambores y conchas de intercambiadores en unidades de hidrotratamiento y unidades de reformado catalítico son susceptibles si la zona de soldadura dureza afectada por el calor supera 235 BHN (Brinell Hardness Number).

C.16. Short Term Overheating–Stress Rupture/Sobrecalentamiento a Corto Plazo–Rotura por Tensión

La deformación permanente se produce a niveles relativamente bajos de tensión como resultado de sobrecalentamiento localizado. Esto usualmente resulta en protuberancias y, finalmente la falla por la rotura por tensión.

La temperatura, el tiempo y la tensión son factores críticos, por lo general, debido a la incidencia de la llama o de sobrecalentamiento local. El tiempo para la falla aumentará las presiones internas o disminución de carga. Sin embargo, abultamiento y la distorsión puede ser significantes a bajas tensiones, ya que las temperaturas aumentan.

Los reactores de hidrogenación pueden ser susceptibles al sobrecalentamiento localizado de lechos del reactor debido al flujo inadecuado o mal distribuido de hidrógeno de enfriamiento. El daño se caracteriza típicamente por deformación localizada o abultamiento del orden de 3% a 10% o más, dependiendo del nivel de la aleación, la temperatura y la tensión. Las rupturas se caracterizan por fallas *fishmouth* abiertos y por lo general se acompañan de adelgazamiento en la superficie de la fractura.



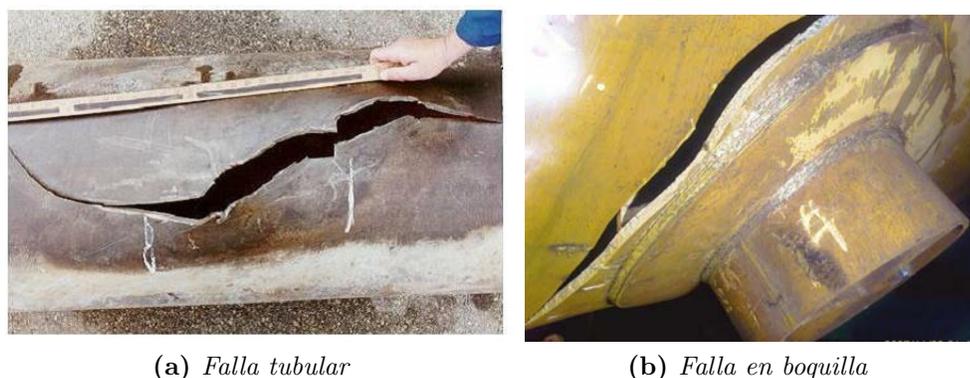
Figura C.12: Falla tipo *fishmouth*

C.17. Brittle Fracture/Rotura Frágil

Rotura frágil es la repentina y rápida rotura bajo tensión (residual o aplicada) donde los materiales presentan poca o ninguna evidencia de ductilidad o deformación plástica. En materiales que tienen una falla o desperfecto, la rotura frágil puede ocurrir siguiendo tres importantes factores.

1. La tenacidad a la fractura del material (resistencia a la grieta como fallas) es medido como una prueba de impacto de Charpy.
2. El tamaño, forma y concentración de esfuerzo efecto de una falla.
3. La cantidad de tensión residual o aplicada sobre la falla

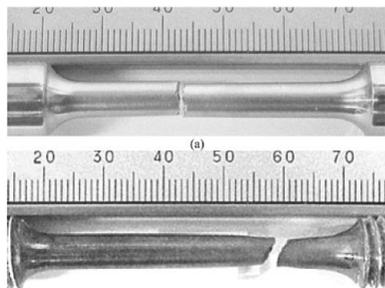
La susceptibilidad a la rotura frágil debe ser incrementada por la presencia de fases fragilizadas. Depende también de la limpieza de acero y el tamaño de grano sobre la tenacidad y la resistencia a la rotura frágil. Secciones de materiales más gruesos tienen también una más baja resistencia a la rotura frágil debido a un contraste más alto con el cual incrementa tensiones triaxiales en el inicio de la grieta. En muchos casos, la rotura frágil ocurre solamente a temperaturas debajo de la temperatura de transición de impacto Charpy (o temperatura de transición dúctil – frágil), el punto en el cual la tenacidad del material cae bruscamente.

(a) *Falla tubular*(b) *Falla en boquilla***Figura C.13:** *Fallas por rotura frágil*

Morfológicamente las grietas serán típicamente más derechas, no ramificadas y en gran parte desprovistas de una asociada deformación plástica. Microscópicamente, la superficie fracturada será compuesta en gran parte de escisión, con agrietamiento intergranular limitado y muy poca coalescencia de microhuecos.

C.18. Sigma Phase–Chi Embrittlement/Fase Sigma–Fragilización Chi

Es la formación de una fase metalúrgica conocida como fase sigma que puede resultar en una pérdida de la resistencia a la rotura en algunos aceros inoxidable como resultado de exposición a altas temperaturas. El tiempo de exposición a elevadas temperaturas es el primer factor involucrado en la formación de la fase sigma, junto con la composición de las aleaciones en contacto y la temperatura. La fase sigma ocurre en aceros inoxidable ferríticos (Fe-Cr), martensíticos (Fe-Cr), austeníticos (Fe-Cr-Ni) y dúplex cuando son expuestos a un rango de temperatura de 1000 - 1700 °F (538 °C a 927 °C). La fase sigma se forma si un acero inoxidable austenítico es sujeto a PWHT a 1275 °F (690 °C).

**Figura C.14:** *Fase Sigma*

La resistencia a la tracción y resistencia a la fluencia de los aceros inoxidable sigmatizados aumenta ligeramente en comparación con el material recocido (templado). Este aumento de la fuerza está acompañado por una reducción en la ductilidad (medido por el porcentaje de elongación y reducción de área) y un ligero aumento en la dureza. Los aceros inoxidable con sigmatizados normalmente pueden soportar tensiones normales de funcionamiento, pero al enfriarse a temperaturas por debajo de 500 °F (260 °C) puede mostrar una completa falta

de resistencia a la fractura, medido en una prueba de impacto Charpy. Las pruebas de laboratorio de metal de soldadura fragilizado han demostrado una total falta de resistencia a la fractura por debajo de 1000 °F (538 °C). El cambio metalúrgico es en realidad la precipitación de un compuesto intermetálico duro, quebradizo, que también puede hacer el material más susceptible a la corrosión intergranular. Dicha precipitación incrementa si aumenta el contenido de cromo y molibdeno.

C.19. Reheat Cracking/Agrietamiento por Recalentamiento

El agrietamiento de un metal debido a la relajación de la tensión durante un tratamiento térmico posterior de soldadura (Post Weld Heat Treatment – PWHT) o en el servicio a temperaturas elevadas por encima de 750 °F (399 °C). Con mayor frecuencia se observa en secciones de pared pesadas, en aceros de aleación baja, especialmente los aceros Cr-Mo con vanadio añadido, así como la serie 300 SS y aleaciones a base de níquel como aleación 800H.

Los parámetros importantes incluyen el tipo de material (composición química, impurezas), tamaño de grano, las tensiones residuales de fabricación (trabajo en frío, soldadura), espesor de la sección (que controla la moderación y estado de tensión), muescas y concentradores de esfuerzos, metal de soldadura y el metal de base fuerza, soldadura y condiciones de tratamiento térmico.

Agrietamiento por recalentamiento requiere la presencia de altas tensiones y por lo tanto, es más probable que ocurra en secciones más gruesas y materiales de mayor resistencia, se produce a temperaturas elevadas cuando la ductilidad de fluencia es insuficiente para acomodar las cepas requeridas para el alivio de las tensiones aplicadas o residuales. En la primera mitad del 2008, numerosos casos de agrietamiento por recalentamiento se produjeron durante la fabricación de reactores $2\frac{1}{4}\text{Cr-1Mo-V}$. Las grietas eran sólo en el metal de la soldadura, transversal a la dirección de ésta, y solamente en soldaduras SAW. Se remonta a un contaminante en el flujo de soldadura.

Agrietamiento por recalentamiento puede ocurrir ya sea durante PWHT o en el servicio a alta temperatura. En ambos casos, las grietas son intergranulares y muestran poca o ninguna evidencia



Figura C.15: Falla por recalentamiento

de la deformación. Finas partículas de precipitado intragranular hacen los granos más fuertes que los límites de grano y fuerzan la deformación progresiva que se produzca en los límites de grano. En muchos casos, las grietas se limitan a la zona afectada por el calor, iniciar en algún tipo de concentración de tensión, y puede actuar como un sitio de iniciación para la fatiga.

C.20. Amine Corrosion/Corrosión por Amina

La corrosión por amina se refiere al tipo de corrosión general y/o localizada que ocurre principalmente en el acero al carbono en procesos de tratamiento de amina. La corrosión no es causada por la amina en sí, pero resulta de disolver gases ácidos (CO_2 y H_2S), productos de la degradación de amina, sales de amina estables al calor (HSAS) y otro contaminantes. La corrosión depende del diseño y las prácticas operativas, el tipo de amina, la concentración de amina, los contaminantes y la temperatura y la velocidad.



Figura C.16: Surco por amina

La corrosión por amina está estrechamente relacionada con la operación de la unidad. Con algunas excepciones, el acero al carbono es adecuado para la mayoría de los componentes de una unidad bien diseñado y operado. La mayoría de los problemas pueden ser por un diseño defectuoso, practicas pobres de operación o contaminación de la solución. La corrosión también es dependiente del tipo de amina utilizada. En general, los sistemas de alcanolamina pueden ser clasificados en orden de agresividad de más a menos como sigue: monoetanolamina (MEA), diglicolamina (DGA), diisopropilamina (DIPA), dietanolamina (DEA), y metildiamina (MDEA).

Las soluciones de amina pobre generalmente no son corrosivos, porque tienen ya sea una baja conductividad y/o pH alto. Sin embargo, una acumulación excesiva de sales de amina estables al calor (HSAS) por encima de aproximadamente 2%, dependiendo de la amina, puede aumentar significativamente las velocidades de corrosión. El funcionamiento apropiado del sistema de amina es la forma más eficaz para controlar la corrosión, con especial atención a los niveles de carga de gas ácido. Además, para evitar los productos de degradación de amina corrosivos, la temperatura del proceso no debe exceder de los límites recomendados.

C.21. Corrosion Under Insulation (CUI)/Corrosión Bajo Aislamiento

La corrosión de tuberías, recipientes sujetos a presión y componentes estructurales que resulta del agua atrapada bajo aislamiento o protección contra el fuego. Afecta tuberías externas aisladas y a equipos, y esos que están en servicio intermitente u operan entre 10°F (-12°C) y 350°F (175°C) para aceros al carbono y de baja aleación; 140°F (60°C) y 400°F (205°C) para aceros inoxidable austeníticos y dúplex. La tasa de corrosión incrementa con el aumento de la temperatura del metal hasta el punto donde el agua se evapora rápidamente. Para componentes aislados, la corrosión llega a ser más severa a temperaturas de metal entre el punto de ebullición 212°F (100°C) y 350°F (121°C), donde es menos probable vaporizar el agua y el aislamiento permanece húmedo más tiempo.



Figura C.17: *Corrosión Bajo Aislamiento*



Figura C.18: *Corrosión Bajo Aislamiento*

El diseño de un sistema de aislamiento, el tipo de aislamiento, la temperatura y el medio ambiente son factores críticos. Un mal diseño y/o instalación que permiten que el agua se quede atrapada aumentará CUI. Los daños se agravan por los contaminantes que puedan lixiviar fuera del aislamiento, tales como cloruros. Las plantas ubicadas en zonas con alta precipitación anual o más caliente, lugares marinos son más propensos a la CUI que las plantas ubicadas en lugares más frescos o más secos.

Todas las tuberías y equipos aislados son susceptibles a la CUI en condiciones indicadas anteriormente, incluso en tuberías y equipos donde el sistema de aislamiento parece estar en buen estado y sin signos visuales de corrosión está presente. Este tipo de daño también puede darse bajo pintura o algún revestimiento mal puesto.

Bibliografía

M.A. Al-Sahlawi. Petroleum Economics and Engineering. CRC Press, second edition, 1992.

American Petroleum Institute. API RP 571 Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry, 2011.

Gladys Casas Cardoso and Novisel Veitía. Aplicación de métodos de comparaciones múltiples en Biotecnología Vegetal. Biotecnología Vegetal, 8 (2), 8(2):67–71, 2008.

E. Cerrillo. Hidrotratamiento de residuos de vacío de petróleo tipo Maya. Tesis profesional para obtener grado de licenciatura, Universidad de las Américas-Puebla, 2003.

R. Chávez-Reyes. Procesos y materiales utilizados en refinería de petróleo. 2002.

Chi-Hui Chien and Chun-Hung Chen. Applying statistical methodology to monitor the piping conditions in petroleum process. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 21(4):450 – 460, 2008. ISSN 0950-4230. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlp.2008.03.001>.

S. Cruz. Diseño de un control difuso para la relación de alimentación de hidrógeno en un reactor para una pl
Para obtener el grado de maestría en ciencias, Instituto Politécnico Nacional, 2005.

Héctor Cruz Campa. SIMECELE, 2013.

Jay Devore, Nicholas Farnum, and Jimmy Doi. Applied statistics for engineers and scientists. Cengage Learning, 2013.

A. Dyer. An Introduction to Zeolite Molecular Sieves. Sieves. John Wiley & Sons, Inc. Great Britain, 1988.

- Ralph B D'Agostino. Tests for the normal distribution. In R. B. D'Agostino and M. A. Stephens, editors, Goodness-Of-Fit Techniques, chapter 9, pages 367–419. Dekker, 1986. ISBN 0-8247-7487-6.
- H. Scott Fogler. Elementos de Ingeniería de las reacciones químicas. Pearson Educación de México, S.A., 2008. ISBN 9789702611981.
- A. Gonzalez. Monitoring of Corrosion Damage by Ultrasonic Testing of The Triga Mark III Reactor Pool Aluminum Coating. Materials Technology Department, (October), 2011.
- Y Hosoi. Introduction to Stainless Steel. J. Jpn. Inst. Light Met., 32(0):2–4, 1987.
- Joanna Huci, Materials Science, and Engineering Gda. Influence of Sulphur on High Temperature Degradation of Steel Structures. Advances in Materials Science, 2006.
- R. Hyllegard, P. Mood, D, and Jr. Morrow, J, R. Interpreting Research in Sport and Exercise Science. The McGraw-Hill Companies, 2000.
- Marek Lewandowski and Zenon Sarbak. Hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation of coal liquid on nickel-molybdenum catalyst supported on alumina modified with phosphate and sulfate ions, 1997. ISSN 00162361.
- Ainul Akmar Mokhtar, Mokhtar Che Ismail, and Masdi Muhammad. Comparative study between degradation analysis and first order reliability method for assessing piping reliability for risk-based inspection. studies, 4:20, 2009.
- José Moncada Jiménez. Estadística para las ciencias del movimiento humano. First edition, 2005.
- Harvey Motulsky. Intuitive Biostatistics: A Nonmathematical Guide to Statistical Thinking. Oxford University Press, 1995. ISBN 0199730067, 978-0199730063. doi: 10.1002/(SICI)1097-0258(19981215)17:23(2804::AID-SIM964)3.0.CO;2-A.
- Ajah Ekpeni Obia, Hanson Effiong Okon, Samuel Aji Ekum, Eyo Effiom Eyo-Ita, Ekpang Ajah Ekpeni, et al. The influence of gas flare particulates and rainfall on the corrosion of galvanized steel roofs in the niger delta, nigeria. Journal of Environmental Protection, 2(10):1341, 2011.

Barbara Pawelec, Rufino Navarro, JoséL.G. Fierro, JoséF. Cambra, Francisco Zugazaga, Maria B. Güemez, and Pedro L. Arias. Hydrodesulfurization over PdMo/HY zeolite catalysts, 1997. ISSN 00162361.

José Ignacio Paz Paredes. Construcción de una Red Neuronal Artificial para la Modelación de un Reactor de
Para obtener el grado de maestro en ciencias, Instituto Politécnico Nacional, 2004.

PEMEX. GUÍA PARA EL REGISTRO, ANÁLISIS Y PROGRAMACIÓN DE LA MEDICIÓN PREVENTIVA DE ESPESORES. DG-SASIPA-IT-00204 Rev. 7. 2010.

M A Pett. Nonparametric statistics in health care research, 1997.

P. E. Philip A. Schweitzer. METALLIC MATERIALS Physics, Mechanical and Corrosion Properties.
MARCEL DEKKER, INC. NEW, 2003. ISBN 0824708784.

Lianglong Qu. Support and Fluorination Effects in Hydrodenitrogenation over Ni-Mo Hydrotreating Catalysts. Swiss Federal Institute of Technology Zurich, (14843), 2002.

J. Ramírez. Hidrodesulfuración de crudos pesados. Trabajo de ascenso para optar a la categoría de profesor agregado, Universidad de los Andes, 1981.

Misael Ramírez. Conceptos Básicos de Reactores Químicos. Technical report, 2011.

RW Revie. Corrosion and corrosion control. A John Wiley & Sons, Inc., Publication, Massachusetts, fourth edition, 2008. ISBN 9780471732792.

Primitivo Reyes. ANÁLISIS DE VARIANZA ANOVA DE UNA VÍA, 2007.

L.M. Rodríguez Otal. El Hidrotratamiento y la Reformación de Naftas ante el Reto Ecológico, 1994.

GCA Schuit and BC Gates. Chemistry and engineering of catalytic hydrodesulfurization. AIChE Journal, 19(3):417–438, 1973.

S.C. Schuman. Hydrodesulfurization. page 74. 1970.

F. Self. Refining Overview Petroleum, Processes And Products. In Section of the American Institute of Chemical Engineers, Fuels and Petrochemicals Divisions. South Texas, U.S.A., 2000.

C. J. Thompson. Identification of sulfur compounds in petroleum fractions and alternative fossil fuels. Int. Symp. Org. Sulfur Chem., pages 189–208, 1980.

W Allen Wallis. Anova un factor y Kruskal-Wallis. pages 1–10, 1962.

Jerrold H Zar. Bioestatistical analysis. New Jersey, USA, second edition, 1996. ISBN 0-13-084542-6.