

The Materials Research Society (MRS)

XI NACE Central Mexico Section

International Congress

XXI International Materials Research Congress 2012

Cancún, México

J.G. Chacón-Nava

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Departamento de Integridad Estructural y Materiales Compuestos, Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, México.
E-mail: jose.chacon@cimav.edu.mx

M. Zamudio-Rivas

Depto. de Ingeniería de Materiales, Escuela de Ingeniería, Instituto Tecnológico de Chihuahua, Av. Tecnológico s/n, Chihuahua, Chihuahua, México.

A. Borunda-Terrazas

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Departamento de Integridad Estructural y Materiales Compuestos, Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, México.

Facundo Almeraya-Calderon

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Departamento de Integridad Estructural y Materiales Compuestos, Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, México.

A. Martinez-Villafañe

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Departamento de Integridad Estructural y Materiales Compuestos, Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, México.

G.K. Pedraza-Basulto

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Departamento de Integridad Estructural y Materiales Compuestos, Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, México.

“ESTUDIO DE CAUSAS DEL DETERIORO EN CODOS DE LÍNEAS DE DECOQUIZADO”

ABSTRACT

In ethylene furnaces, coke forms in radiant tubes and decoking operations must be performed regularly. During decoking, typically the run length between successive decokings takes place about every 45 - 60 days. Here, furnace operation must be interrupted to remove the coke. This process last for about 4 to 5 days, and involves the burning of the coke in presence of a mixture of steam and air at temperatures ranging between 600°C – 900°C. The adhered coke oxidizes to CO₂ and another part is removed as solid coke particles with a wide size distribution which moves along the flow stream. Thus, depending upon important variables such as flow (gas-coke particles) velocity at the furnace exit and run lengths, wastage and failure of the steel decoking line has been recorded, mainly at bend (elbow) locations. This work will discuss and review the possible causes of the observed damage. Also, recommendations to prevent the occurrence of similar incidents are given.

RESUMEN

En la operación normal de hornos de producción de etileno se da la formación de carbón al interior de los tubos de pirólisis, por lo que operaciones de decoquizado deben llevarse a cabo a ciertos intervalos de tiempo, típicamente cada 45 - 60 días. La operación del horno se interrumpe para remover el carbón adherido. El proceso de decoquizado dura aproximadamente de 4 a 5 días, e involucra la combustión del carbón en presencia de una mezcla de aire y vapor a temperaturas entre 600°C–900°C. Parte del carbón adherido es oxidado a CO₂ y otra parte es removida en forma de partículas sólidas de diferentes tamaños siendo transportadas en la corriente de flujo. Dependiendo de variables importantes tales como la velocidad de flujo de la mezcla gas-partículas de carbón a la salida del horno y la frecuencia de decoquizado, se ha registrado desgaste y falla del acero en líneas de decoquizado principalmente en la sección de codos. Este trabajo discute las posibles causas del daño observado, y se mencionan algunas recomendaciones para prevenir la ocurrencia de estos incidentes.

INTRODUCCIÓN

Los hornos de pirólisis o de hornos de craqueo a vapor de hidrocarburos, típicamente conversión de etano (C₂H₆) a etileno (C₂H₄) son diseñados para manejar un amplio rango de condiciones de operación. Dentro de la planta de etileno, los hornos de pirólisis o craqueo de etileno son los elementos esenciales para la producción. Las materias primas utilizadas son hidrocarburos saturados, principalmente etano, propano, butano, gas natural licuado, nafta y gasóleo. La conversión de hidrocarburos insaturados a saturados se lleva a cabo en tubos de craqueo a temperaturas de metal máximas del orden entre 1000°C y 1150°C. Para aumentar el rendimiento de etileno y para minimizar la formación de coque esta conversión se lleva a cabo en presencia de vapor de agua. Sin embargo, la formación de coque residual producto de la reacción de conversión



Aunque no es deseable, es inevitable. El problema es que este carbón libre puede adherirse fácilmente a la pared interior de los tubos de intercambio de calor, ocasionado problemas de transferencia de calor (el carbón adherido actúa como aislante térmico), y también puede presentarse el proceso de carburización del acero inoxidable de las tuberías (típicamente aceros resistentes al calor grado HK o HP) (Ref 1, 2). Una forma de reducir el impacto de la adherencia de carbón es mediante el proceso de decoquizado

Operación de Decoquizado

Las líneas de decoquizado, cuyo material de construcción típicamente es acero A53-GrB, son empleadas después de cada 45 días de operación del horno de etileno. El horno para, y la operación de decoquizado dura aprox. 4 -5 días de manera continua. Durante el decoquizado se emplea una mezcla de aire y vapor a una temperatura del orden de 800 °C – 900 °C dando como resultado de esto que parte del carbón adherido se oxide a CO₂ y otra parte es desprendida y arrastrada con la corriente de flujo.

De esta forma, debe producirse una amplia distribución de tamaños de partícula y en la línea externa de decoquizado la temperatura interna de metal debe estar en un rango de 600 °C a 300 °C dependiendo de la ubicación, desde la salida del horno hasta la descarga de partículas. La corriente de flujo (aire-partículas de carbón) puede producir desgaste del acero de la línea, siendo principalmente afectada la zona de codos, ver Figura 1.



Figura 1. Vista general de una línea afectada en el area del codo. El diámetro externo de esta línea es de 10 plg

Así, el objetivo de este trabajo es realizar un estudio a nivel laboratorio para determinar la posible causa(s) de falla de un codo de una línea de decoquizado en un horno de pirolisis.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Material

Se recibió un tramo de codo el cual presento una falla. Se informó que el material del codo corresponde a un acero A53-GrB.

Equipos y Reactivos.

- Equipo de desbaste y pulidora Buhler con lijas de SiC hasta grado 1200 y pulido final con pasta de diamante de 0.5 μm .
- Equipo de UT Panametrics 36DL Plus con transductor dual de 5MHz
- Metaloscopio óptico y analizador de imágenes Olympus PMG3
- Máquina Universal Instron
- Durómetro Portátil EquoTip
- Cámara fotográfica digital.
- Reactivo Nital (2%) recién preparado, como solución de ataque para revelar microestructura.

RESULTADOS Y ANÁLISIS

Inspección Visual

La Figura 2 muestra que el codo presenta una falla aproximadamente de 320 mm en sección longitudinal y de 120 mm en sección transversal. Se efectuaron mediciones de dureza en una parte del codo previamente limpia de productos de corrosión, y posteriormente se hizo una selección y ubicación de las muestras, M1 a M4, para análisis metalográfico Figuras 2a y 2b, respectivamente

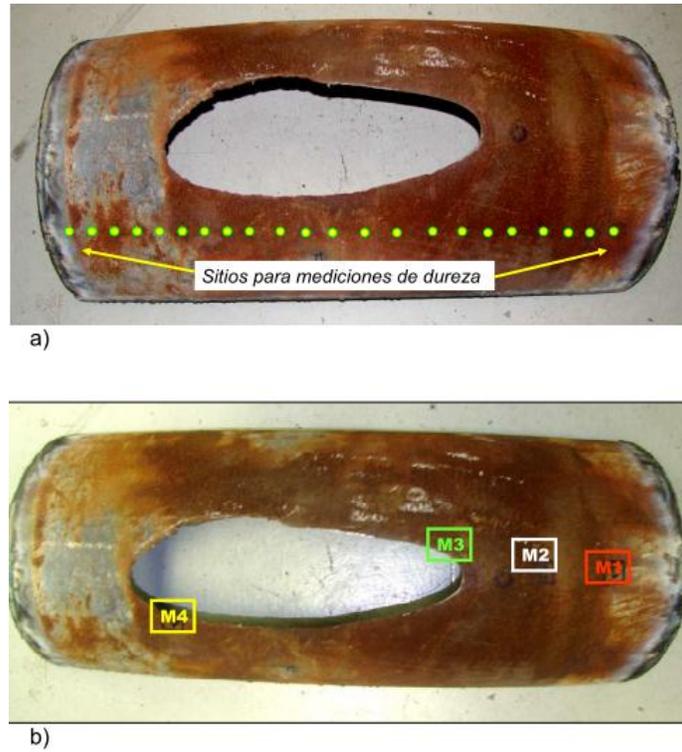


Figura 2. Sección de un Codo que fallo: a) sitios para medición de dureza y b) ubicación de toma de muestras para metalografía

Medición de espesores

La Fig 3 muestra la sección circular para toma de espesores y los resultados indican que la línea de decoquizado en condición nueva debe tener un espesor del orden de ½ plg.

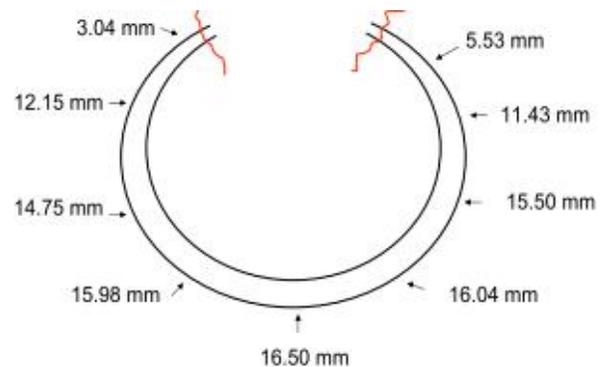
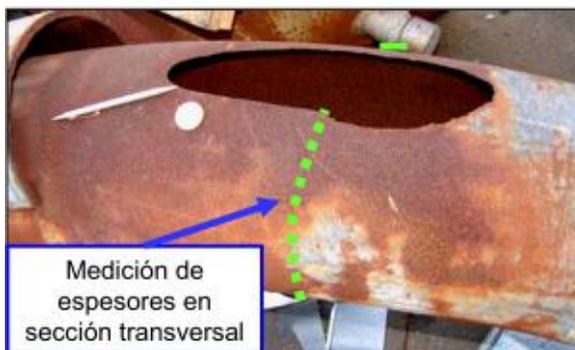


Figura 2. Medición de espesores (mm) de la línea en algunos puntos en sección transversal

Medición de Dureza

La Figura 4 presenta los resultados obtenidos. El valor promedio de dureza Rockwell B (HRB) es ≈ 86 HRB, lo cual es un valor aceptable para este tipo de aceros.

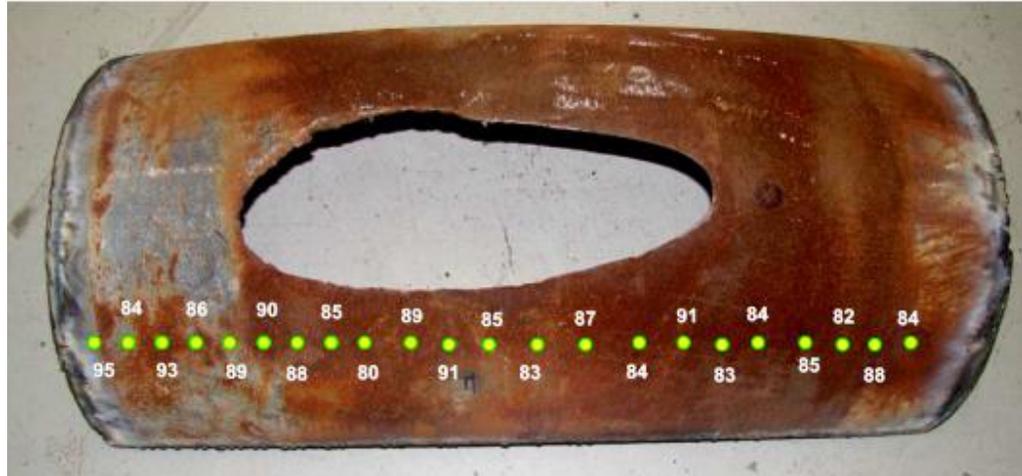


Figura 4. Sitios de medición y resultados de dureza HRB

Pruebas de Tensión

Se tomaron tres muestras de acuerdo a la norma ASTM E8, cuyos resultados se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Resultados del ensayo de Tensión

Muestra A	Muestra B	Muestra C	ASTM A53-B	PARÁMETRO
74,679	72,981	77,504	60,000 min	Res. Tensión (psi)
37,250	39,452	38,366	35,000 min	Pto. Cedencia (psi)
21	24	22	20	% Elongación

Los resultados indican que el esfuerzo máximo y el % de elongación corresponden a los valores especificados por la norma ASTM A53-GrB.

Metalografía

Se tomaron muestras para metalografía de acuerdo a lo indicado en la Figura 4b. La Tabla 2 presenta la descripción y ubicación de cada muestra.

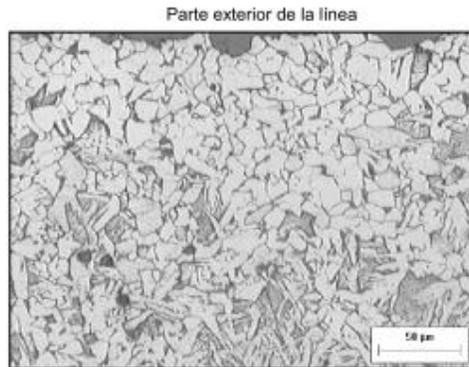
Tabla 2. Muestras y Ubicación para Analisis Metalográfico

MUESTRA	UBICACIÓN
M1	Muestra lejos de la falla
M2	Muestra en zona intermedia de la falla
M3	Muestra en un extremo al borde de la falla
M4	Muestra en un lado al borde de la falla

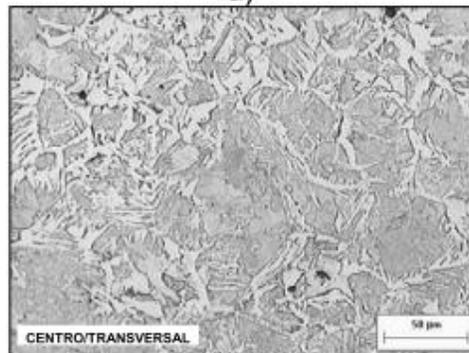
Las muestras fueron cortadas, desbastadas con lijas de SiC, y pulidas a espejo con pasta de diamante de 0.5 μm , las cuales fueron atacadas con Nital al 2% para revelar su microestructura.

En las diferentes muestras, M1 a M4, se tomaron secciones en sección transversal y longitudinal, tanto en el centro de las muestras como en la parte exterior e interior, Figuras 5 a 8.

Muestra M1 (alejada de la zona de falla)



a)



b)

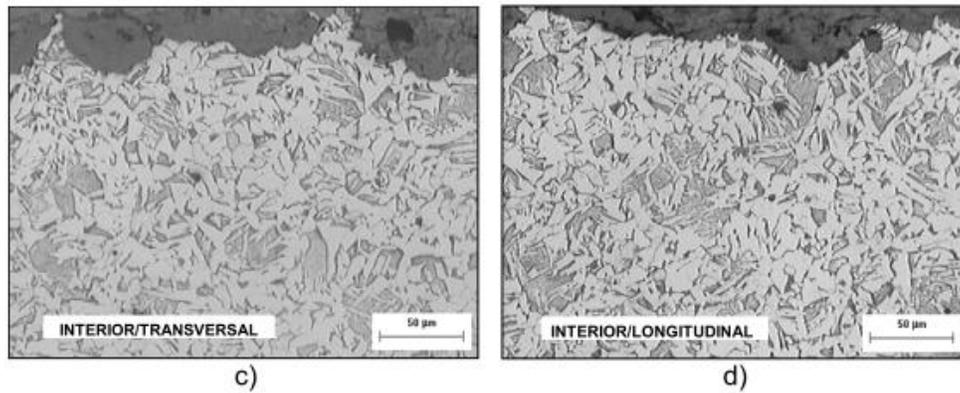


Figura 5. Metalografías transversal y longitudinal en muestra M1. a) parte externa, b) área central, c) parte interna transversal y d) parte interna longitudinal

Muestra M2 (zona intermedia)

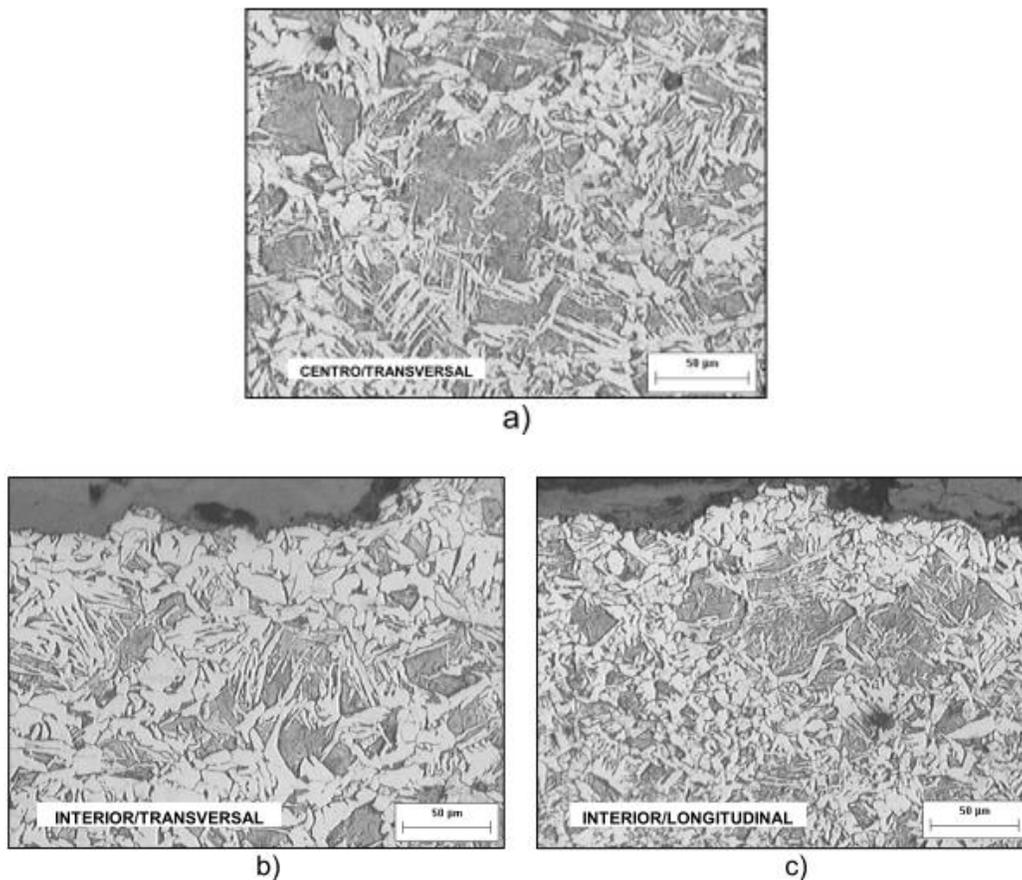
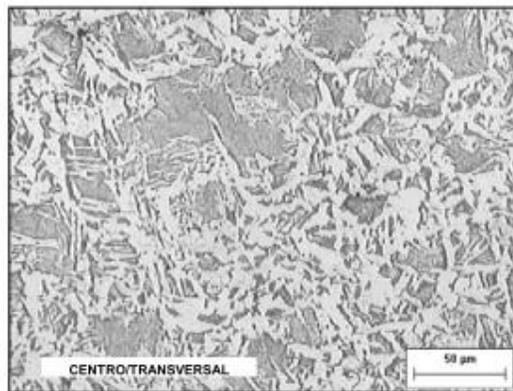
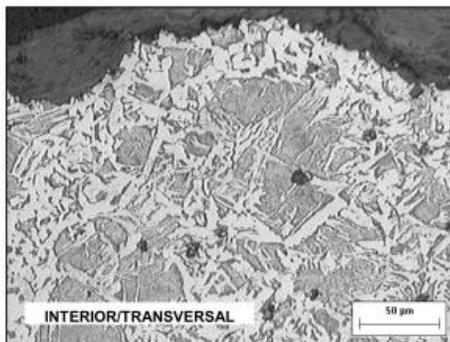


Figura 6. Metalografías transversal y longitudinal en muestra M2. a) parte central, b) parte interna transversal y c) parte interna longitudinal

Muestra M3 (extremo al borde de falla)



a)



b)



c)

Figura 7. Metalografías transversal y longitudinal en muestra M3. a) parte central, b) parte interna transversal y c) parte interna longitudinal.

Muestra 4 (lado al borde de falla)

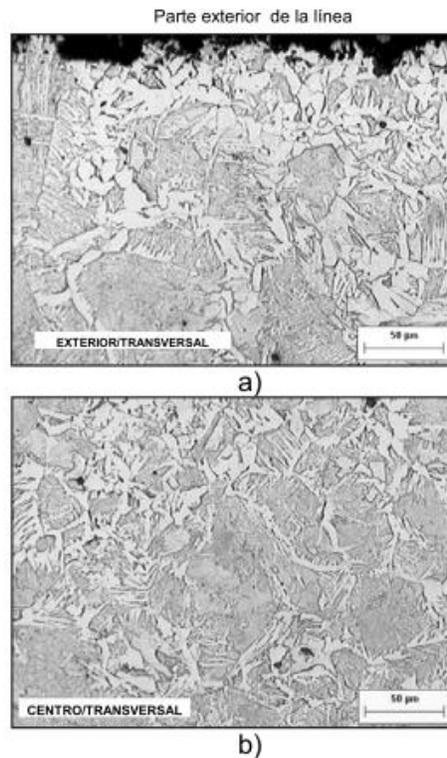


Figura 8. Metalografías transversal y longitudinal en muestra 4. a) parte externa, b) área central, c) parte interna transversal

La Figura 5a la cual corresponde al lado exterior de la muestra M1 presenta una delgada capa decarburizada, la cual es normal y debido al proceso de fabricación del tubo. La fase clara corresponde a ferrita y la fase oscura corresponde a placas de perlita. Para las demás muestras en parte exterior un efecto similar fue observado. La figura 6b corresponde a la microestructura en la región central de la muestra, mientras que las Figuras 6 c) y d) fueron tomadas en el lado interno (en sección transversal y longitudinal) es decir en el lado en contacto con la mezcla aire/vapor-partículas de carbón. En estas últimas micrografías es interesante observar el patrón de desgaste de la superficie de las muestras: se observa una gran deformación plástica (cráteres) en los granos del material producto de la acción erosiva de las partículas de carbón. Similares características fueron observadas por el lado interno en las muestras M2, M3 y M4. De las micrografías en las Figuras 5 a 8 podemos decir que no hay degradación microestructural del material (excepto la deformación por erosión en la superficie interna), y la microestructura es la esperada para un acero A53-GrB.

Medición de espesores

Se realizó un perfil de espesores por UT (mediciones en mm) en cortes en sección longitudinal en ambos extremos de la falla. La Fig. 9 muestra los puntos de medición entre los cuales hay una distancia aproximada de 4 cm.

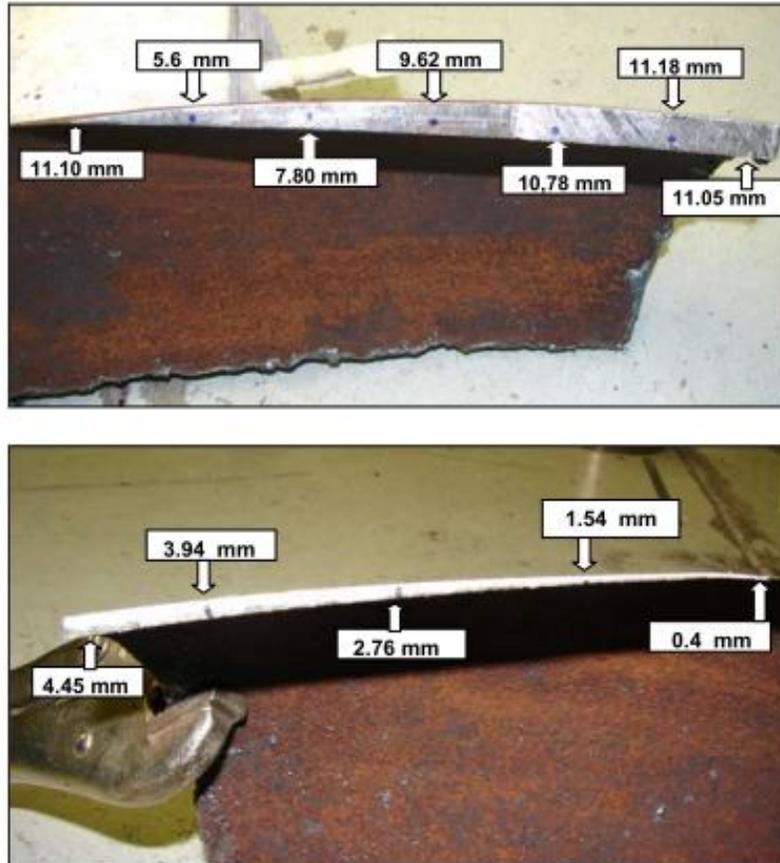


Figura 9. Perfil de espesores por UT en varios puntos en ambos lados de la falla

Los resultados de las Figuras 3 y 9 nos indican que hay una zona (área) interna afectada y con disminución de espesor considerable alrededor de la zona de daño (tan solo la falla mide aprox. 32 cm. en sección longitudinal y 12 cm. en sección transversal). Todos los resultados anteriores nos indican que el acero de la línea de decoquizado está dentro de norma, pero el desgaste está ligado a un proceso de desgaste por erosión, como revelan los resultados de perfil de espesores y la observación microestructural por el lado interno.

Análisis Adicional Sobre Desgaste en Codos

En este punto, es importante considerar aquí dos formas relevantes de desgaste: 1) Abrasión y 2) Erosión. En el primer caso, las partículas sólidas y la mezcla aire/vapor se mueven en sentido paralelo a la superficie del material (similar a un desbaste con lija abrasiva). En el segundo caso, las partículas sólidas y la mezcla aire/vapor impactan sobre la superficie produciendo un efecto de deformación plástica localizada produciendo formación de cráteres (ripples). En función de impactos subsecuentes, se produce el desprendimiento del material. Un diagrama esquemático para ejemplificar los procesos de abrasión y erosión en una curva se muestra en la Figura 10.

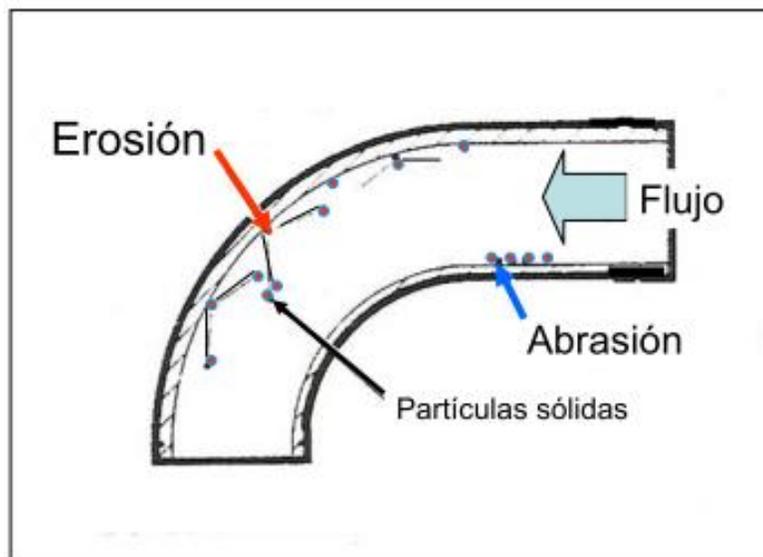


Figura 10. Diagrama esquemático de procesos de abrasión y erosión en una curvatura de tubería

Por supuesto, el fenómeno de desgaste y patrón de desgaste en codos puede ser muy complejo, dependiendo de las condiciones de flujo. Por ejemplo en ciertas situaciones puede haber arrastre de partículas después de impacto dando un efecto de corte semejante a un proceso abrasivo.

Existen muchos modelos y expresiones para estimar la velocidad de erosión (E). Por ejemplo, una expresión muy común es dada por (Ref. 3):

$$E = C M V^n$$

Donde C es una constante de erosividad que depende del sustrato afectado y del ángulo de impacto, M es la carga de partículas por unidad de área y tiempo, V la velocidad de impacto y el exponente de velocidad n con valores entre 2 – 4.

También, es común ver en la literatura especializada expresiones del tipo (Ref. 4):

$$E = \frac{K \rho_m \rho_p^{1/2} V^3 \sin^3\beta}{H_v^{3/2}}$$

donde: K es una constante, ρ_m es la densidad del acero de prueba, ρ_p es la densidad de partículas erosivas, V es la velocidad de impacto, β es el ángulo de impacto y Hv es la dureza del material de prueba.

Por ejemplo, Shimoda (Ref. 5) reporta que la erosión (E) en curvaturas de ductos es dada por una expresión del tipo:

$$E = V^{2.8} d Df^{-0.6} H_v^{-0.4}$$

Donde V es la velocidad de impacto, Df es la densidad de flujo (definida como la relación entre la masa de partículas sólidas respecto a la masa de aire), d es el diámetro de partícula y Hv es la dureza del material de prueba.

En general, en teoría de erosión un acuerdo comúnmente aceptado es que una variable principal es la velocidad de impacto, cuyo exponente varía generalmente entre 2 y 4 y aun a valores más altos. En su trabajo relacionado con erosión en curvas, Mills and Mason (Ref. 6) reportan valores del exponente de velocidad (n) entre 2.5 y 4.5 .

Entonces, cualquier acción encaminada a reducir el valor de la velocidad de flujo o impacto de partículas será importante para lograr una disminución de la velocidad de erosión. Así, para un sistema dado, un aumento al doble de velocidad de impacto incrementara el daño por un factor de por lo menos 4 a 6 veces (o más) dependiendo las condiciones de flujo y arreglo particular del sistema.

El parámetro de dureza del material base ha sido de mucha controversia y opiniones encontradas. Sin embargo, hay fundamento sólido en la literatura que al menos para aleaciones metálicas una relación directa entre dureza del material y la resistencia a

erosión no existe, contradiciendo en cierta manera las expresiones anteriores, donde a mayor dureza del material mayor resistencia a erosión.

Para ejemplificar lo anterior, la Fig. 11 muestra que la resistencia a erosión por partículas de SiO₂ a un ángulo de impacto de 30° para un rango de materiales con diferente dureza es muy marginal (Ref 5). En este caso, un material duro como la Estelita (superaleación base Co) no representa ventajas con respecto a aleaciones ingenieriles de menor dureza.

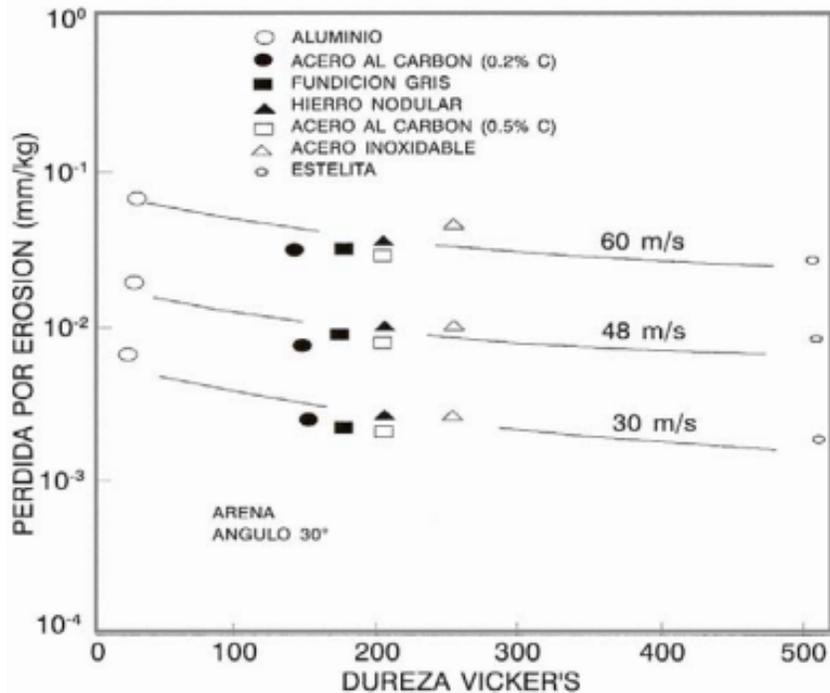


Figura 11. Daño por erosión vs efecto de la dureza (Vickers) de materiales expuestos a varias condiciones de velocidad de impacto de partículas de SiO₂ a un ángulo de impacto de 30°

Por otra parte, en condiciones de erosión-corrosión para diversas aleaciones (desde mild steel hasta superaleaciones base Co) en un rango de temperatura de 250°C a 560° C, Chacon-Nava *et.al.* (Ref 7) reportaron que la resistencia al daño no depende de la dureza del material base. De hecho, estos autores concluyeron que, bajo sus condiciones de estudio, los materiales con mayores valores de dureza presentaron valores más altos de daño por unidad de área.

Tamaño de partícula

Muchos trabajos indican que la erosión permanece prácticamente constante en un rango de tamaño de partícula de 100 μm a 300 μm (Ref. 8). Sin embargo otros estudios han reportado que partículas del orden de 100 μm causan mayor desgaste que partículas de 300 μm (Ref. 9).

Angulo de Impacto

Gran cantidad de trabajo experimental ha mostrado la dependencia del daño por erosión de materiales dúctiles y frágiles con respecto al ángulo de impacto (Ref. 10). La Fig. 12 muestra esta dependencia (considerando muestras planas y como 90° como ángulo de impacto normal a la superficie). Se observa que el mayor daño se tiene aproximadamente a 20° .

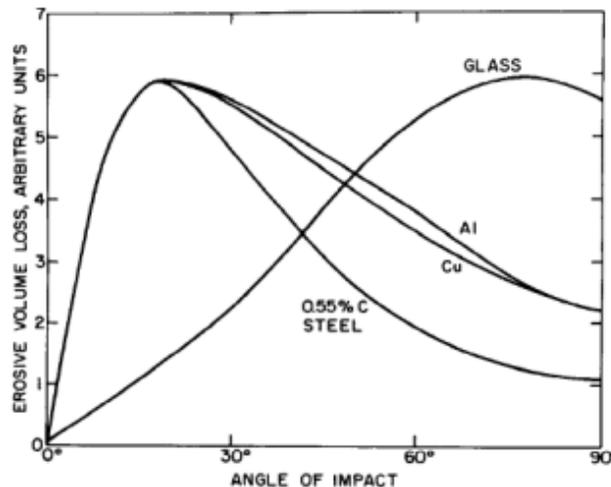


Figura 12. Erosión vs Angulo de impacto para materiales de carácter dúctil y frágil

Sin embargo, pueden darse variaciones importantes dependiendo las condiciones de erosión y materiales utilizados. Por ejemplo, la zona de falla en el codo de decoquizado recibido se presenta en un rango aprox. entre $30^\circ - 50^\circ$, y el intervalo de desgaste va aprox. entre 20° a 70° .

Relación R/d

La relación R/d (donde R es el radio de curvatura y del diámetro interno de la línea) es un factor de diseño interesante, ya que de alguna forma determina el ángulo de máximo daño. Para tener un ángulo de impacto $< 20^\circ$ (condiciones de baja erosión) se requiere una relación R/d > 10 .

Un estimado visual derivado de la visita a campo de las líneas de decoquizado, sugiere una relación $R/d \approx 5$. Esto nos indica un radio de curvatura corto dando como resultado un ángulo de impacto alto. Inicialmente y de acuerdo a la figura 12 podría pensarse que esta situación sería conveniente para materiales de tipo dúctil (p. ej. acero al carbono o inoxidable austenítico). Sin embargo, la experiencia de situaciones reales sobre deterioro de materiales nos indica que radios de curvatura cortos no son siempre la mejor opción. Por lo tanto, sería conveniente tener un valor más alto, p.ej., valores $R/d > 10$.

Velocidad de Flujo

La línea de decoquizado debe ser diseñada para un flujo másico de mezcla aire/vapor-carbón que asegure no pasar un cierto límite de velocidad (V_{lim}), ya que incrementos no muy altos en la velocidad de mezcla por arriba de la diseño, puede aumentar de manera muy considerable la cantidad de daño (recordar el exponente de velocidad de impacto).

Diámetro interno de la línea de decoquizado

Adicionalmente, quizá una de las formas más simples para reducir la velocidad de flujo, V , es incrementar el diámetro del ducto de acuerdo a:

$$Q = V (\pi (\Phi_d)^2 / 4)$$

y

$$V = Q [\pi (\Phi_d)^2 / 4]^{-1}$$

Donde Q es la velocidad de flujo masico, y Φ_d es el diámetro de ducto.

Velocidad de desgaste

Información de la planta indico que en promedio los codos fugan al cabo de 2 etapas de decoquizado, es decir en aproximadamente 10 días de decoquizado (considerando 5 días por etapa). Luego entonces, considerando un codo nuevo con espesor inicial digamos de 15mm, la falla se presenta al cabo de 240 horas de decoquizado. Esto es:

$$V_{\text{erosión}} = \frac{15 \text{ mm}}{240 \text{ h}} = 0.625 \text{ mm/h} \times \frac{8760 \text{ h}}{1 \text{ año}} = 547.5 \text{ mm / año}$$

De lo anterior, es claro que la velocidad de desgaste es totalmente prohibitiva, resultando en operaciones de mantenimiento adicionales, por lo que establecer medidas que minimicen el daño observado es importante.

Como corolario, podemos decir que la causa de falla del codo recibido es debida a un proceso erosivo causado por la corriente de flujo mezcla aire/vapor –partículas de carbón.

De los resultados del presente estudio y puntos arriba mencionados, la causa raíz más probable en esta problemática de deterioro está asociada con velocidades de la corriente de flujo por arriba de la requerida por diseño de la tubería de decoquizado. Es decir, la alimentación aire/vapor (kg/h) debe estar por algún requerimiento de proceso, por arriba de los valores de diseño. Lo anterior, aunado a una relación $R/d \approx 5$ aumenta la posibilidad de daño.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El fenómeno de desgaste del material de los codos ocurre por un fenómeno de erosión, principalmente.

Los valores de dureza HRB obtenidos están dentro del valor normal de referencia para un acero A53-B.

Los valores de resistencia última a la tensión (UTS), esfuerzo de cedencia y % de elongación estuvieron por arriba de los mínimos establecidos por ASTM A53-B.

Los perfiles de espesores por UT indican que un área considerable de la curva sufre de disminución de espesor de pared por efecto erosivo.

La microestructura puede considerarse normal para un acero A53-B. Sin embargo, el análisis microestructural en la parte interna en contacto con el fluido de trabajo, mostró patrones de deformación plástica en el material típicos de un ataque de carácter erosivo.

Se estimó una relación $R/d \approx 5$ en el arreglo actual de líneas de decoquizado.

La velocidad estimada de desgaste del codo recibido es de alrededor de 0.5 m/año.

Muy posiblemente, la causa raíz en esta problemática de deterioro de materiales está asociada con velocidades de flujo muy por arriba de la requerida por diseño de la tubería de decoquizado, aunado a factores de diseño tal como un radio de curvatura corto.

Evaluar la posibilidad de emplear una relación R/d lo más grande posible (por ej. $R/d > 10$) Así, el ángulo de impacto del flujo (mezcla aire, vapor y partículas) se reduciría, minimizando con ello el daño por erosión.

Reducir al mínimo posible el flujo de aire y vapor, ya que una disminución del gasto másico de estos componentes redundara en una menor velocidad de flujo.

Para un flujo másico dado, un aumento de diámetro interno de la línea de decoquizado es una forma de reducir la velocidad de flujo.

Evaluar la factibilidad e instalar de aditamentos reductores de velocidad de flujo en los codos (bloques de deflexión, pins, baffles o mamparas perforadas)

AGRADECIMENTOS

Los autores agradecen el apoyo de los técnicos académicos del Cimav: Víctor Orozco Carmona, Jair Lugo Cuevas y Gregorio Vázquez Olvera

REFERENCIAS

1. R. L. Deuis, A. M. Brown and S. Petrone, *Materials and Corrosion*, 57, No. 2, pp 135-145, 2006.
2. Ul-Hamid, H.M. Tawancy, A.I. Mohammed, S.S. Al-Jaroudi, and N.M. Abbas, *J. of Failure Analysis and Prevention*, 5, p54-61, 2005.
3. Finnie and D. McFadden, *Wear*, 48, p181, 1978.
4. J.G. Mbabazi, T. J. Sheer and R. Shandu, *Wear*, 257, p 612-624, 2004.
5. K. Shimoda and T. Yukawa, *Paper 509-1, Proc. 6th Int. Conf. On Erosion by Liquid and Solid Impact, Cambridge, UK. (1983).*
6. D. Mills and J.S. Mason, *J. of Pipelines*, 1, p 69-81, 1081.
7. J.G. Chacon-Nava, F.H. Stott and M. M. Stack, *Corr. Sci.*, 35, p1045-1051, 1993.
8. Mishra and I. Finnie, *Wear*, 65, p 359, 1981.
9. D. Mills, *Wear and Attrition in Pneumatic Conveying, in Tribology in Particulate Technology, Ed by B. J. Briscoe and M. J. Adams, Adam Higler (1987).*
10. C. E. Smeltzer, M.E. Gulden, and W.A. Compton, *J. Basic Eng.* 92, p.639, 1970.