



10530
3

U. N. A. M.
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN

Departamento de
Ciencias Exactas y Físicas

"DESARROLLO DE UN AGENTE NEUTRALIZANTE PARA
TORRES DE DESTILACIÓN ATMOSFÉRICA".

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIADA EN QUÍMICA INDUSTRIAL
P R E S E N T A,
MARIA EUGENIA ZÚRIGA CORREA

ASESOR INTERNO ING. LETICIA ZÚRIGA GÓMEZ
ASESOR EXTERNO: DR. JOSÉ LUIS BENITEZ AGUILAR

CUAUTITLÁN IZCALLI, EDO. DE MÉX.

A

2003

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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.

PAGINACION

DISCONTINUA

margin-left: 100px; margin-right: 100px; font-size: 12px; color: #ccc; text-align: center;">margin-left: 100px; margin-right: 100px; font-size: 12px; color: #ccc; text-align: center;



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAM
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAM
P R E S E N T E

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán



Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

"Desarrollo de un Agente Neutralizante para Torres de
Destilación Atmosférica".

que presenta la pasante: María Eugenia Zuñiga Correa
con número de cuenta: 9656724-7 para obtener el título de :
Licenciada en Química Industrial

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 03 de Octubre de 2002

PRESIDENTE	<u>Dr. Juan Manuel Aceves Hernández</u>	
VOCAL	<u>L.O. Leticia Zúñiga Gómez</u>	
SECRETARIO	<u>Q. Ma. Alejandra Rodríguez Pozos</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>Q. Susana García Rodríguez</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>Q.F.B. Bertha Ortiz Vázquez</u>	

B

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

DEDICATORIA

Este trabajo esta dedicado a las personas más importantes en mi vida, a mis Padres **María correa y Juan Zúñiga**, quienes me han brindado desde siempre su amor y apoyo incondicional, que por ello haré trascender sus valores y ejemplo que guardaré en mi memoria por siempre, este esfuerzo es un triunfo compartido.

Agradezco a Dios por haberme dado unos padres tan maravillosos como ustedes.

A mis hermanos: **Petra, Carlos, Carmen y Rosa**, quienes han sido una parte fundamental de mi vida y con quienes he convivido alegrías y tristezas, con gratitud por su comprensión, ánimo y temple para unirnos.

A ellos dedico mi admiración y deseo toda la felicidad que merecen.

AGRADECIMIENTOS

A mi Director de Tesis la **Ing. Leticia Zúñiga Gómez** le agradezco la confianza que me fue brindada y por su ayuda incondicional, depositando su calidad científica en la supervisión de esta tesis.

A mi Asesor **Dr. Jose Luis Benitez Aguilar** por haber compartido conmigo sus conocimientos y por permitirme trabajar al lado de una persona con una gran calidad humana.

A mis sinodales: **Dr. Juan Manuel Aceves, Q. Ma. Alejandra Rodríguez, Q. Susana García, Q.F.B. Bertha Ortiz**, por el tiempo dedicado para la revisión de este trabajo y por enriquecerlo aun más con sus comentarios.

A la **Q. Guadalupe Guzmán** por brindarme la oportunidad de trabajar al lado de una persona con su experiencia y conocimientos.

A mis mejores amigas **Alicia y Angelica** por las palabras de aliento brindadas en los momentos difíciles y por su amistad incondicional.

A todos mis amigos de la facultad, gracias por esos momentos maravillosos que compartimos y que siempre llevare en mi memoria.

A la **FES Cuautitlán** donde realice mis estudios.

A mis amigos del IMP, especialmente a los del laboratorio DIC, por sus consejos y por hacer mas grata mi estancia ahí.

Al **Instituto Mexicano del Petróleo** por el apoyo recibido para la realización de este trabajo.

LISTA DE FIGURAS

	PÁGINA	
Figura 1	Diagrama General de una planta de destilación primaria de crudo	9
Figura 2	Diagrama de polarización de Evans describiendo un proceso de Corrosión simple	18
Figura 3	Diagrama de polarización de Evans describiendo como un inhibidor químico puede afectar la corrosión	19
Figura 4	Diagrama de polarización de Evans describiendo la acción pasivante de un inhibidor anódico	20
Figura 5	Representación esquemática del proceso de quemisorción de un inhibidor orgánico formador de película	24
Figura 6	Diagrama representativo de la corrosión Electroquímica	36
Figura 7	Corrosión uniforme	39
Figura 8	Corrosión por picadura (pitting)	40
Figura 9	Corrosión por concentración	41
Figura 10	Corrosión bajo tensión	41
Figura 11	Ampollamiento por hidrógeno	42
Figura 12	Corrosión por erosión	42
Figura 13	Cromatograma del Neutralizante C-96	58
Figura 14	Cromatograma del Neutralizante C-97	59
Figura 15	Cromatograma del Neutralizante G-1	60
Figura 16	Cromatograma del Neutralizante A-75	61
Figura 17	Termograma TGA del Clorhidrato del Neutralizante A-75	66
Figura 18	Termograma DTA del Clorhidrato del Neutralizante A-75	68
Figura 19	Termograma TGA del Clorhidrato del Neutralizante NSH-5	70

Figura 20	Termograma DTA del Clorhidrato del Neutralizante NSH-5	72
Figura 21	Evaluador dinámico de corrosión	88
Figura 22	Reactores utilizados en la preparación de salmueras	88
Figura 23	Botellas y cupones antes y después de la prueba de corrosión	89
Figura 24	Encorchaladora	89

LISTA DE TABLAS

	PÁGINA
Tabla 1 Clasificación de los inhibidores de corrosión	17
Tabla 2 Propiedades físicas y químicas de las aminas	49
Tabla 3 Efecto de concentración de las sales de neutralización del G-1 en la velocidad de corrosión	50
Tabla 4 Velocidad de corrosión de las sales de neutralización de las aminas al 0.5% de concentración	51
Tabla 5 Solubilidad de las formulaciones en hidrocarburo	52
Tabla 6 Prueba de botella al 0.5% de la sal de neutralización del NSH-5 en hidrocarburo	55
Tabla 7 Solubilidad de las sales de neutralización del NSH-5 en hidrocarburo	55
Tabla 8 Comparación del NSH-5 con los neutralizantes comerciales	56
Tabla 9 Resumen de los resultados obtenidos por GC-MS de los neutralizantes comerciales	62
Tabla 10 Prueba de compatibilidad Neutralizante NSH-5 con los inhibidores de corrosión	73
Tabla 11 Prueba de compatibilidad Neutralizante A-75 con los inhibidores de corrosión	74
Tabla 12 Prueba de compatibilidad de las sales de neutralización del A-75 al 0.5% con los inhibidores de corrosión	75
Tabla 13 Prueba de compatibilidad de las sales de neutralización del NSH-5 al 0.5% con los inhibidores de corrosión	76

NOMENCLATURA

ppm: Partes por millón (mg/l).

ppb: Partes por billón.

Pitting: Corrosión por picadura.

LMB: Libras por mil barriles.

TAN: Número ácido total.

EDA: Etilendiamina.

MEA: Monoetanolamina.

MOPA: Metoxipropilamina.

FCC: Planta de desintegración catalítica.

AGO: Residuo Atmosférico Pesado

Monel: Aleación que contiene 70% de níquel y 30% de cobre.

Densidad API: Escala arbitraria para expresar la gravedad
o densidad de los productos líquidos de petróleo.

PROFEPA: Procuraduría Federal de Protección al Ambiente.

SCC: Corrosión bajo tensión

GC-MS: Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas.

Clorhidratos: Sal de neutralización producto de reacción del HCl
y de las aminas.

Salmuera Tipo A: Salmuera con clorhidratos de las aminas al 0.5% peso.

Salmuera Tipo B: Salmuera sintética de agua de mar + H_2S a $pH= 4$ + HCl a
 $pH= 2$ + Clorhidratos de los neutralizantes al 0.5% peso.

Salmuera Tipo C: Salmuera sintética de agua de mar + H_2S a $pH= 4$ + HCl a
 $pH= 2$ + Neutralizante a $pH= 6$.

mpa: Milésimas de pulgada por año.

TGA: Análisis termogravimétrico.

DTA: Análisis térmico diferencial.

RESUMEN

Para mantener bajo control los problemas de corrosión que se presentan en las columnas de fraccionamiento de plantas de destilación atmosférica, particularmente en aquellos casos donde existe corrosión provocada por el HCl (producto de la hidrólisis de algunas impurezas del crudo principalmente las sales de calcio y magnesio), el cual al solubilizarse en el agua condensada (debido a la baja temperatura de domo), forma una solución altamente ácida que ataca al material del equipo causando su deterioro; se requiere la aplicación de un neutralizante cuyas sales de neutralización sean solubles o dispersables en hidrocarburo.

Para resolver este problema se desarrolló un neutralizante de última generación, soluble en hidrocarburo que se denominó IMP-NSH-5, el cual presenta un buen poder de neutralización y una adecuada solubilidad de sus sales de neutralización en hidrocarburo.

El NSH-5 tiene un valor de amina de 600 mg KOH/g muestra, que es un valor aceptable comparado con los otros neutralizantes comerciales. Las ventajas que presenta son: baja tendencia al ensuciamiento y baja velocidad de corrosión de dichas sales. En lo referente a la estabilidad de las sales estas se degradan a una temperatura de 300°C, por lo que no permanecen mucho tiempo en la torre disminuyendo la posibilidad de que forme depósitos.

En los estudios realizados se encontró que el NSH-5 presenta mayor compatibilidad con los inhibidores comerciales en comparación en el neutralizante A-75 actualmente aplicado en campo.

Por las características que presenta el producto NSH-5, es un buen candidato para reemplazar al neutralizante A-75.

DESARROLLO DE UN AGENTE NEUTRALIZANTE PARA PLANTAS DE DESTILACIÓN ATMOSFÉRICA.

ANTECEDENTES

La tendencia actual es procesar crudos cada vez mas pesados y más amargos, con un contenido mayor de impurezas que ocasionan mayores problemas de corrosión en las áreas donde los gases ácidos y los vapores de agua se condensan para formar soluciones ácidas altamente corrosivas. Los gases ácidos comúnmente encontrados son HCl, H₂S, CO₂ y ácidos orgánicos de bajo peso molecular (fórmico, acético, propionico, etc.); también se encuentran ácidos derivados de especies de óxidos de azufre (ácido sulfúrico, sulfuroso y tiosulfurico). De todos estos el HCl es el ácido que comúnmente se encuentra en mayor proporción y por consiguiente el causante de la mayor parte de los problemas de corrosión.

Los crudos pesados tienen un alto contenido de azufre, nitrógeno, oxígeno y otros compuestos diferentes al hidrocarburo. Los problemas de corrosión se incrementan debido a la dificultad en el desalado de los crudos pesados como el crudo Maya.

Los componentes de los crudos pesados están cambiando los principios fundamentales de diseño de operación del desalado. El aumento en la cantidad de especies químicas presentes en los crudos pesados, ocasionan problemas de emulsión, los cuales no resuelven los desemulsificantes químicos utilizados. Como resultado, mas materiales corrosivos pasan del desalado, dañando así a las demás unidades de la Refinería.

La diferencia que distingue a los crudos pesados de los crudos ligeros está básicamente en la cantidad y la proporción en la mezcla de componentes. Se ha encontrado que niveles bajos en ppm o aún ppb de algunos componentes en los crudos puede causar corrosión.

Las impurezas se clasifican en: solubles en agua (son eliminadas por el proceso de lavado), e insolubles en agua. Las impurezas insolubles en agua incluyen los compuestos de azufre como el H_2S , mercaptanos; compuestos organometálicos que contienen metales como fierro, magnesio, níquel y vanadio; compuestos asfálticos que contienen nitrógeno, oxígeno y otros elementos. Estas impurezas normalmente no son removidas por el proceso de desalado.

Las impurezas solubles en agua son algunas veces conocidas como hidrofílicas u oleofóbicas. Estas incluyen agua, sales y algunos sólidos. Estos son eliminados por la operación de desalado pero aun así puede pasar una pequeña cantidad y ocasionar problemas.

Dentro de estas impurezas hidrofílicas se encuentran las sales de cloruro de sodio y otras sales inorgánicas como el $MgCl_2$ y $CaCl_2$. La corrosión es el resultado de la hidrólisis del $MgCl_2$ y $CaCl_2$ para formar HCl en el tren de precalentamiento y el horno. El NaCl es más estable y no se hidroliza en forma apreciable. El HCl generado no es corrosivo como vapor, pero se convierte en un agente corrosivo en el sistema del domo de la unidad de crudo donde la temperatura desciende abajo del punto de rocío. Bajo estas condiciones, el vapor de HCl altamente soluble se disuelve en la fase acuosa para formar ácido clorhídrico. La cantidad de HCl generado depende del contenido total de sal en la alimentación; sin embargo, aún con bajos contenidos de sales se pueden producir cantidades apreciables de ácido debido a que la hidrólisis es más completa con crudos bajos en sales.

Las propiedades de las aminas se han estudiado con el fin de utilizarlas como agentes neutralizantes para controlar la corrosión provocada por el HCl. La experiencia ha mostrado que cuando son apropiadamente aplicadas logran una eficiente neutralización del ácido y un mejor control del pH en el sistema del domo de la torre fraccionadora. Esto es esencial para establecer un programa efectivo para el control de la corrosión.

OBJETIVO GENERAL

Desarrollar un neutralizante específico para plantas de destilación atmosférica con alto valor de amina, baja tendencia de ensuciamiento, cuyas sales de neutralización sean poco corrosivas y solubles en hidrocarburo para controlar la corrosión provocada por el HCl en la sección del domo de la torre atmosférica .

OBJETIVOS PARTICULARES

- Seleccionar las materias primas cuyas características sean las adecuadas para la formulación del agente neutralizante.
- Caracterizar los agentes neutralizantes comerciales que son utilizados en Refinería utilizando técnicas instrumentales de análisis.
- Llevar a cabo estudios comparativos del nuevo neutralizante con los neutralizantes aplicados en Refinería.
- Realizar pruebas de corrosión para determinar la eficiencia del neutralizante así como pruebas de compatibilidad del neutralizante con los inhibidores de corrosión utilizados en campo.

INTRODUCCION

La rentabilidad de cada centro de trabajo en PEMEX-Refinación, es un renglón de vital importancia y para ello resulta prioritario aprovechar eficientemente el petróleo como materia prima.

En las refinerías del sistema PEMEX-Refinación, se procesan diferentes mezclas de crudo (19 tipos) cada uno con sus con propiedades fisicoquímicas, que se clasifican como ligeros, intermedios y pesados, todos contienen materiales contaminantes (impurezas) que causan inestabilidad en los equipos de proceso y en las condiciones de operación, así como ensuciamiento y corrosión en los equipos.

En particular, las plantas de destilación atmosférica y de vacío de PEMEX-Refinación tienen diseños de la década de los años setenta o anteriores, por lo que presentan baja productividad y eficiencia en comparación con los estándares actuales, en consecuencia resulta prioritario establecer estrategias que permitan reacondicionar o reestructurar los equipos y procesos para hacerlas competitivas.

Por tal motivo la implementación de un tratamiento con aditivos químicos, como son las aminas neutralizantes, constituye una operación importante dentro del procesamiento del crudo, ya que, aunque los gastos por este concepto son altos; se justifican porque permite incrementar la vida útil de los equipos y tuberías, al disminuir su desgaste por erosión y corrosión, además de prologar el tiempo de corrida de operación y ocupación del proceso y aumenta la calidad de los productos refinados.

Los problemas de corrosión se han incrementado en los últimos años en las columnas de fraccionamiento de plantas de destilación primarias, debido al cambio de las características de los aceites crudos procesados particularmente por el incremento en el índice de acidez, debido al mayor contenido de azufre y diversos agentes agresivos en la corriente del domo, provocado por la descomposición térmica de compuestos orgánicos e inorgánicos (cloruros de sodio, calcio y magnesio) que se encuentran en el crudo. La mayor agresividad de la corriente de domo hace necesario por el momento, el uso de inhibidores de corrosión y neutralizantes más efectivos que hagan posible la adecuada protección de línea de transferencia, condensadores, acumuladores, líneas de reflujo de gasolina y los internos de las columnas de destilación (platos superiores y domo interno).

Con el propósito de controlar mejor la corrosión provocada específicamente por el aceite crudo Maya, que es un aceite crudo considerado como pesado, se requiere de un neutralizante de última generación apropiado a las condiciones de trabajo que operen las plantas de destilación.

Por este motivo, se desarrolló un neutralizante llamado IMP-NSH-5, aplicable en unidades de destilación atmosférica, el cual mostró una elevada eficiencia en pruebas de laboratorio para neutralizar y controlar la corrosión provocada por los componentes ácidos normalmente presentes en la sección de domo y líneas de reflujo.

En su formulación se utilizó aminas primarias lineales, ramificadas y una amina cíclica secundaria.

El uso de este producto permitirá un mejor control del pH de las aguas amargas de la sección de domo y debido a que sus sales de neutralización son dispersables en hidrocarburo, evitará la deposición de sales de neutralización en los platos superiores y en la sección del domo que son causantes de la corrosión por picadura (pitting).

INDICE

	PÁGINA
LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABLAS	III
NOMENCLATURA	IV
RESUMEN	V
ANTECEDENTES	VI
OBJETIVOS	IX
INTRODUCCION	X
CAPITULO I. GENERALIDADES	
I.1 Descripción del Proceso de Refinación del Crudo	1
I.1.1 Destilación Atmosférica del Crudo	2
I.1.2 Descripción por Secciones de una Planta de Destilación	5
I.1.2.1 Sección de Precalentamiento a Desaladoras	5
I.1.2.2 Sección de Desalado del Crudo	5
I.1.2.3 Sección de Despunte	6
I.1.2.4 Sección de Calentamiento del Crudo de Despunte	7
I.1.2.5 Sección de Destilación	7
I.1.2.6 Destilación al Vacío	8
I.2 Materiales y Problemas de Corrosión	10
I.3 Medidas para el Control de la Corrosión.	14

	PÁGINA
I.4 Corrosión	34
I.4.1 Reacciones de Corrosión	35
I.4.2 Tipos de Corrosión	39

CAPITULO II. PARTE EXPERIMENTAL

II.1 Obtención de Productos Básicos	44
II. 2 Procedimientos y Equipos de Evaluación	44
II.3 Selección y Caracterización de Activos	47
II.3.1 Formulación	47
II.3.2 Comparación del NSH-5 con Neutralizantes Comerciales	47
II.3.3 Caracterización	48

CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.1 Propiedades Físicas y Químicas	49
III.2 Determinación de la Velocidad de Corrosión de los Clorhidratos de amina	50
III.3 Formulación	52

	PÁGINA
III.4 Pruebas Comparativas del NSH-5	56
III.4.1 Caracterización	57
III.4.1.1 Cromatografía de Gases acoplado a Espectrometría de Masas (GC-MS)	57
III.4.1.2 Análisis Térmico TGA y DTA	64
III.5 Pruebas de Compatibilidad	73
CONCLUSIONES	78
APENDICE	80
BIBLIOGRAFIA	93

CAPITULO I

GENERALIDADES

I. 1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE REFINACIÓN DEL CRUDO.

Los crudos varían ampliamente en apariencia, consistencia y en composición de país a país, y en particular de campo a campo. Su color varía desde color amarillento, hasta negros; su consistencia se puede presentar como un líquido ligero hasta en estado semisólido, su viscosidad es muy variable.

Los crudos se clasifican en principio por su gravedad específica comúnmente expresada por los grados API. Los que se encuentra arriba de los 30° API se consideran ligeros o superligeros. Los que están entre 22° y 30° API se consideran intermedios y debajo de 22° API son los pesados.

Es importante considerar que hay una clasificación de los crudos dependiendo de su contenido de azufre, siendo éstos dulces o amargos. Se clasifica como dulces los que tienen menos de 1% en peso de azufre y amargos los que contienen más de 1% de azufre. La concentración de azufre en algunos crudos puede llegar a ser mayor de 6%.

En México se producen básicamente tres tipos de crudos:

Nombre del Crudo	Tipo de crudo	Contenido Azufre %	Gravedad API
Olmecca	Superligero	0.98	38
Istmo	Ligero	1.43	33
Maya	Pesado	3.6	22

1.1.1 Destilación atmosférica de crudo

El crudo es una mezcla de hidrocarburos, y para poderlos separar se emplean varios métodos, siendo el primero de ellos la destilación fraccionada que se podría definir como la separación de una mezcla líquida en varios productos a diferentes intervalos de puntos de ebullición, esta operación está regida en gran parte por las propiedades de los hidrocarburos.

Existen varios tipos de destilación, siendo los más comunes.

1.- La destilación atmosférica.

2.- La destilación al vacío, la cual se lleva a cabo a presiones absolutas del orden de los 5 mm de Hg.

3.- La destilación a presión, la cual se lleva a cabo a presiones superiores a la atmosférica.

En el caso del crudo, la destilación atmosférica se lleva a cabo en las plantas primarias, llamadas así por ser las unidades con las cuales se inicia el proceso de refinación y por ser las primeras adquieren mucha importancia, ya que de aquí en adelante, la buena operación de los procesos siguientes dependerán en gran parte de la calidad de los productos que se obtengan en estas plantas de proceso.

Los productos que se obtienen de la destilación atmosférica (destilación fraccionada) del crudo son:

Gas seco.- Es la fracción más ligera que trae el crudo constituido principalmente por metano, etano y ácido sulfhídrico. Este gas se repreciona y se envía para su posterior tratamiento a alguna de las unidades que cuentan con los tratamientos de endulzamiento con dietanol amina (DEA), con el objeto de eliminar el ácido sulfhídrico que se enviará a la planta de azufre para recuperar este producto. El gas seco y

tratado se envía ya sea a la sección de recuperación de vapores a las plantas catalíticas o gas combustible, dependiendo de su composición.

Gas licuado.- Este gas está compuesto principalmente de propano y butano y se obtiene del proceso de estabilización (destilación a presión) de las gasolinas, este gas se envía a las plantas recuperadoras de vapores para su endulzamiento (tratamiento con dietanolamina para eliminar el H_2S) y fraccionamiento.

Gasolina.- Este importante corte se obtienen por el domo de la torre fraccionadora y de los domos de las torres de despunte en las unidades que tengan estos equipos.

De acuerdo a los balances de materiales de cada refinería y de las plantas hidrodesulfuradoras con que se cuente; las gasolinas pueden enviarse a los siguientes destinos:

- 1.- A una planta fraccionadora de naftas, en donde se pueden obtener dos o tres corrientes dependiendo de las necesidades de cada lugar. El corte más importante es aquel que se envía como carga a las plantas hidrodesulfuradoras, las cuales a su vez alimentarán a las plantas reformadoras de naftas, en las cuales la gasolina sufre transformaciones que incrementan su valor al subir el índice de octano o producir algunos productos petroquímicos como pueden ser el benceno, tolueno y xilenos.
- 2.- A tratamientos cáusticos con sosa para eliminarles al máximo los compuestos de azufre y posteriormente enviarse a los tanques de almacenamiento para la preparación de mezclas de gasolinas.
- 3.- Como diluentes a las plantas de asfalto o combustóleos.

Turbosina.- Este valioso corte se envía a los tanques de almacenamiento intermedios para su posterior tratamiento en las plantas hidrodesulfuradoras de destilados intermedios, en donde se llevan a cabo las reacciones necesarias para eliminar los compuestos de azufre y de nitrógeno.

Gasóleo primario.- Este corte se envía a los tanques de almacenamiento de carga a las plantas de desintegración catalítica (FCC).

Diesel.- Este corte se manda a tanques de almacenamiento intermedios para su posterior tratamiento en las unidades de destilados intermedios donde se les elimina los compuestos de azufre, nitrógeno y se efectúan otras reacciones como la saturación de olefinas.

Residuo.- Esta corriente contiene todavía una importante cantidad de hidrocarburos más pesados de los que se pueden obtener por destilación atmosférica, por lo que se envía a las plantas de destilación al vacío, las cuales pueden ser de dos tipos: las plantas preparadoras de carga, que como su nombre lo indica se prepara lo que se va a enviar a las plantas de desintegración catalítica, y las plantas para la obtención de bases para aceites lubricantes.

Los rendimientos de los productos citados varían principalmente de acuerdo al tipo de crudo y a los requerimientos de producción en un momento dado, los rendimientos que se muestran son solamente un ejemplo.

Destilación Atmosférica

Gas Seco	0.70%
Gas Licuado	0.80%
Gasolina	20.50%
Turbosina	12.00%
Diesel	10.00%
Gasóleo	8.00%
Residuo	<u>48.00%</u>
	100.00%

1.1.2 Descripción por Secciones de una Planta de Destilación Atmosférica

En los procesos de refinación del petróleo, la unidad del crudo es el estado inicial de destilación del crudo en sus fracciones utilizables, ya sea como productos terminados o como alimentación a otras unidades.

El crudo de almacenamiento es transferido desde los tanques por la unidad de bombeo de carga y es precalentado en una serie de intercambiadores de calor (Figura 1).

1.1.2.1 Sección de Precalentamiento de Crudo a Desaladoras.

Esta sección tiene por objeto aprovechar el calor de las diversas corrientes o productos que se obtienen de la torre fraccionadora, este aprovechamiento se lleva a cabo calentando el crudo que entra a la planta.

El aumento de temperatura del crudo se efectúa a través de los cambiadores de calor, ya que al ponerse en contacto un producto caliente con uno frío, el producto caliente cederá parte de su calor al producto frío, a través de las paredes metálicas de los tubos de estos equipos. El arreglo u orden de estos cambiadores no siempre es el mismo ya que varía en cada planta, dependiendo del balance térmico y de la flexibilidad de instalación de los equipos (Figura 1).

1.1.2.2 Sección de Desalado del Crudo.

Todos los crudos contienen varios tipos de impurezas. Estas pueden encontrarse naturalmente en el crudo, como son: agua, sales, sólidos y metales; pero también puede adquirir impurezas durante los procesos de recolección, almacenamiento y transporte. Dichas impurezas pueden ocasionar efectos adversos como son una corrosión excesiva y ensuciamiento; provocando paros en las plantas y la disminución de la vida útil de los equipos. Para minimizar estos efectos, la refinería lava el crudo con agua, y usa desaladoras para remover el agua y la mayoría de los contaminantes inorgánicos del crudo antes de la destilación en la unidad del crudo. Por ejemplo, los cloruros de sodio, magnesio y calcio; liberan ácido clorhídrico, lo que origina graves problemas de corrosión.

Esta operación se lleva a cabo en depósitos horizontales que trabajan a una temperatura 90-140°C y a la presión suficiente para evitar la evaporación, aplicándosele un campo eléctrico de elevado potencial del orden de los 16,000 volts, para provocar una rápida coalescencia de las gotas de agua y lograr su separación del crudo (Figura 1).

Las principales funciones del desalado del crudo son las siguientes:

- 1) Remover las sales de cloruro de calcio, magnesio y sodio para minimizar la corrosión en el sistema del domo de la unidad del crudo. Esta corrosión es provocada por el ácido clorhídrico (HCl) el cual es formado por la hidrólisis de las sales de calcio y magnesio durante el proceso de destilación.
- 2) Eliminar los sólidos y sedimentos que causan erosión en los equipos. La deposición de sólidos en el tren de precalentamiento puede ocasionar un taponamiento de la tubería o ensuciamiento el cual reduce la transferencia de calor e incrementa el consumo de energía.

1.1.2.3 Sección de Despunte.

A la salida de las desaladoras, la corriente de crudo continúa su camino ganando calor contra las corrientes de los gasóleos de vacío, residuo primario, residuo de vacío y algunos de los reflujos a las torres y llega a la torre de despunte (Figura 1).

Esta torre consta de 6 platos y las fracciones más ligeras de gas y gasolina se separan del crudo por "vaporización instantánea" debido al cambio brusco de presión (de 12 Kg/cm² baja al orden de 1.75 Kg/cm²).

1.1.2.4 Sección de Calentamiento del Crudo de Despunte

Los calentadores son uno de los equipos más importantes, ya que en ellos se suministra el complemento de calor necesario para poder efectuar la destilación. En estos equipos el crudo se calienta de 235°C a 375 °C y en esta condición pasa a la sección de destilación (Figura 1).

1.1.2.5 Sección de Destilación

La sección de destilación cuenta con torre fraccionadora de 36 platos de burbujeo y es en este equipo en donde se efectúa la separación de los diferentes productos del crudo.

El proceso de destilación como ya se ha mencionado consiste en la separación de productos de acuerdo con sus temperaturas de ebullición.

La torre fraccionadora se divide en dos grandes zonas: la zona de rectificación que comprende del plato 1 al plato 32 y la zona de agotamiento que va del plato 33 al 36.

Este equipo cuenta con tres reflujo, los cuales nos permiten ajustar las condiciones de operación de una determinada sección de la torre.

La gasolina se obtiene por el domo de la torre, la nafta pesada por el plato 9, la turbosina por el plato 15, el diesel por el plato 23 y el gasóleo por el 29 y el residuo por el fondo.

A excepción de la gasolina y el residuo, los demás cortes pasan a sus respectivos agotadores donde por medio de una inyección controlada de vapor sobrecalentado, se eliminan los hidrocarburos que son más ligeros.

De los agotadores los productos son bombeados a cambiar calor contra el crudo y posteriormente a enfriarse para poder ser enviados a almacenamiento o en algunos casos a las plantas hidrosulfuradoras antes de enfriarse, con el objeto de ahorrar energía.

Los vapores de gasolina que salen por el domo se condensan y la gasolina se bombea a los distintos destinos citados con anterioridad.

Es importante mencionar que en este proceso es muy importante llevar un estricto control de la corrosión tomando todas las medidas necesarias para evitarla al máximo. Para ello se inyectan neutralizantes e inhibidores de corrosión, verificando el estado de los testigos de corrosión (Ver Figura 1).

1.1.2.6 Destilación al Vacío

El objetivo de estas plantas es poder obtener por destilación al vacío aquellas fracciones de hidrocarburos que no se pudieron producir por destilación atmosférica, debido a que sus temperaturas de ebullición eran superiores a las que se pueden tener en este último tipo de plantas (Figura 1).

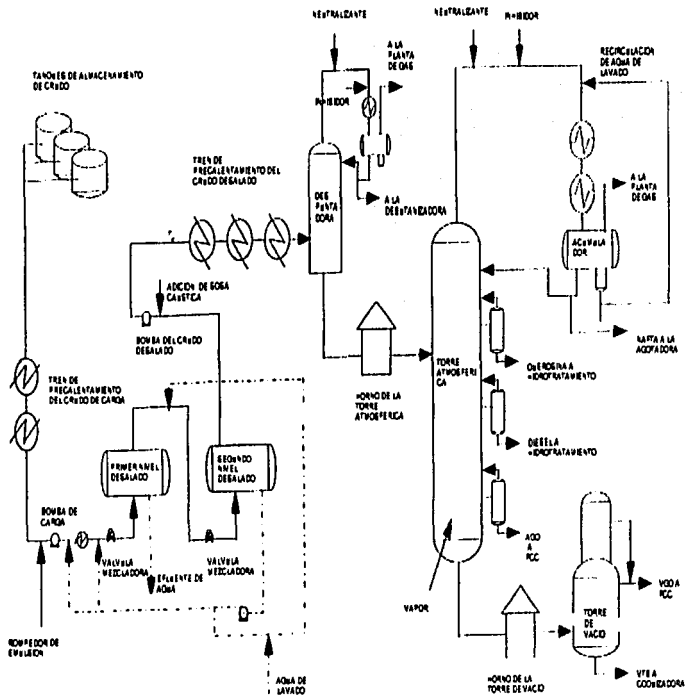


FIGURA 1. DIAGRAMA GENERAL DE UNA PLANTA DE DESTILACION PRIMARIA DE CRUDO

I.2 MATERIALES Y PROBLEMAS DE CORROSION

El crudo como tal no es considerado corrosivo para el acero al carbón, que es el material más común en los equipos de la unidad del crudo de la refinería. Como mencionamos anteriormente, el crudo puede contener impurezas, las cuales son extremadamente corrosivas bajo las condiciones de operación de la unidad del crudo. Las impurezas que pueden ocasionar un daño potencial son:

- A. Sales inorgánicas.
- B. Compuestos de azufre.
- C. Acidos orgánicos.
- D. Cloruros orgánicos.

A. Sales Inorgánicas.

Las sales inorgánicas están presentes en la salmuera producto de la recolección del crudo o como un contaminante adquirido en el proceso de almacenamiento. Estas sales presentes en el agua son comúnmente cloruro de sodio (NaCl), cloruro de magnesio (MgCl_2) y cloruro de calcio (CaCl_2) presentes en una proporción del 85%, 10% y 5% respectivamente. Sin embargo, estas proporciones pueden variar ampliamente. El contenido total de sal por peso puede variar de menos de 3 libras por mil barriles (LMB) a 300 LMB o más.

Cuando el crudo es precalentado en el horno de la torre atmosférica, la mayoría del MgCl_2 y una pequeña cantidad de CaCl_2 comienzan a hidrolizar alrededor de 120°C (250°F) formando ácido clorhídrico (HCl) en fase vapor. A 370°C (700°F), aproximadamente el 95% del MgCl_2 y el 15% del CaCl_2 se han hidrolizado.

Las reacciones típicas de hidrólisis que pueden ocurrir son las siguientes:

Hidrólisis del cloruro de magnesio.



Hidrólisis del cloruro de calcio.



Hidrólisis del cloruro de sodio.

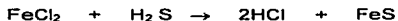


La hidrólisis del cloruro de magnesio ocurre con mayor intensidad y a temperaturas más bajas que la hidrólisis del cloruro de sodio y calcio.

El HCl formado en fase vapor no es corrosivo a temperaturas por arriba del punto de rocío. Por esta razón, no existe un ataque ácido en el sistema de precalentamiento debido a que no hay agua en estado líquido presente. Sin embargo, en la torre atmosférica, el HCl es transportado a la parte superior de la columna junto con el hidrocarburo donde, siendo altamente soluble en agua, éste se disuelve en el agua condensada para formar ácido clorhídrico. Este ácido es altamente corrosivo y puede ocasionar problemas severos de corrosión en la parte superior de la columna, en la línea del domo, los intercambiadores y condensadores del domo. La fuente del agua condensada puede ser el crudo, el vapor de agotamiento, o el agua que pasa de las desaladoras. La reacción de corrosión resultante con el acero es:



La presencia de H₂S da origen a la siguiente reacción.



Arriba del punto de rocío del agua, el HCl puede reaccionar con el NH₃ formando el cloruro de amonio (NH₄Cl). La temperatura de formación del HCl depende de la presión parcial del HCl y del NH₃. El NH₄Cl es higroscópico así que puede absorber humedad aún cuando no exista agua condensada. El NH₄Cl húmedo es altamente corrosivo para muchos materiales. El amoníaco es frecuentemente utilizado para neutralizar el HCl. Puede ocurrir la deposición del NH₄Cl en la parte superior de la columna así como en el domo, en la línea de reflujo del domo y los condensadores.

B. Compuestos de Azufre.

Algunas formas de azufre se encuentran virtualmente en todos los crudos. Los contenidos de azufre por arriba del 6% no son usuales, pero la mayoría de los crudos caen dentro del rango del 0.5 – 3% peso. Los problemas de corrosión más importantes son causados por el ácido sulfhídrico (H₂S), tanto abajo del punto de rocío del agua (acuoso) como arriba de 260°C (550°F). Mientras que pequeñas cantidades de H₂S presente en forma natural en el crudo pueden sobrevivir al proceso de la unidad de crudo, la mayoría del H₂S presente es el resultado de la descomposición térmica de los compuestos de azufre orgánicos el cual ocurre en los hornos a temperaturas entre 260°C (550°F) y 480°C (900°F). Los compuestos organosulfurosos pueden descomponerse para formar ácido sulfhídrico de acuerdo a la siguiente reacción.



A temperaturas arriba de 260°C (550°F), el H₂S reacciona con el hierro para formar sulfuro de hierro. Generalmente un incremento en la velocidad del H₂S,

temperatura, o velocidad incrementará la velocidad de pérdida del metal. Un incremento en el contenido de cromo en el material decrece la velocidad de corrosión, siendo recomendable un contenido de cromo del 5%.

A altas temperaturas el ataque por azufre es un problema serio en la torre atmosférica, en la columna de vacío, en los tubos de los hornos, en los intercambiadores de calor con su correspondiente tubería. El problema se resuelve usando los materiales apropiados.

C. Acidos Orgánicos.

Algunos crudos contienen cantidades suficientes de ácidos orgánicos, generalmente ácidos nafténicos, que causan graves problemas de corrosión en aquellas partes donde la unidad del crudo opera arriba de los 230°C (450°F). El ataque por ácidos nafténicos frecuentemente ocurre en los mismo lugares donde el azufre ataca a altas temperaturas. En las unidades que operan con crudos amargos, un crudo con un Número Acido Total (TAN) de 1.0 (mg KOH/g de muestra) es suficiente para causar corrosión por ácidos nafténicos. En las unidades de crudo dulce, un TAN de 0.5 puede ser considerado como un riesgo potencial de corrosión. La corrosión por azufre se caracteriza por una superficie lisa cubierta por una capa de sulfuro de hierro, la corrosión por ácidos nafténicos resulta en marcados cortes, cavidades profundas; sin que exista una depositación de una capa.

D. Cloruros Orgánicos.

Los cloruros orgánicos constituyen un contaminante en el crudo, frecuentemente son resultado de la transportación de solventes clorados utilizados en el campo. Estos son recogidos por el crudo durante la transportación en los tanques contaminados o en las líneas. Los cloruros orgánicos no son removidos en las desaladoras. Algunos de ellos pueden descomponerse en los hornos, formando HCl, causando un control errático del pH y acelerando la corrosión en el sistema del domo de la unidad del crudo.

I.3 MEDIDAS PARA EL CONTROL DE LA CORROSIÓN.

Algunos pasos deben seguirse para reducir la severidad del ataque ácido en el sistema del domo de la unidad del crudo, tales como:

- a) Mezclado
- b) Desalado
- c) Adición de sosa cáustica
- d) Uso de inhibidores de corrosión
- e) Agua de lavado
- f) Control de pH en el domo

a) Mezclado.

La práctica más comúnmente utilizada para el control de la corrosión es el mezclado de crudos pesados con crudos ligeros. Algunas veces dicha practica no provee la suficiente reducción de los problemas, y en estos casos se necesita poner en consideración otras opciones.

b) Desalado.

El propósito principal del desalado es reducir la cantidad de sal en el crudo, menos de 3 ppm (1 LBM) es un nivel aceptable. La eliminación de sales reduce la cantidad de HCl producido de la hidrólisis en la zona de precalentamiento y flasheo de la torre. Además, el desalado también remueve los sólidos tales como arena, sales, herrumbre, cristales de cera parafínica el cual puede estar presente en el crudo. La eliminación de estos contaminantes ayuda a disminuir el taponamiento y ensuciamiento de los hornos e intercambiadores de calor.

c) Adición de sosa cáustica.

La adición de pequeñas cantidades de sosa cáustica diluida (NaOH) al crudo desalado es una forma efectiva de reducir la cantidad de HCl que se forma en los hornos de precalentamiento. La sosa convierte el HCl a NaCl que es térmicamente más estable, esto reduce la cantidad de HCl libre producido. A pesar que la adición de sosa puede ser benéfica, existe el riesgo de ensuciamiento en el tren de precalentamiento y la planta coquizadora, además de causar problemas de envenenamiento del catalizador en las otras unidades si no es controlado adecuadamente.

c) Inhibidores de Corrosión.

Un inhibidor de corrosión es una sustancia química la cual al adicionarse en pequeñas concentraciones a un ambiente reduce efectivamente la velocidad de corrosión de un metal expuesto a dicho ambiente.

La mayoría de los programas del control de la corrosión en el domo incluyen la inyección de inhibidores orgánicos formadores de capas filmicas, comúnmente referido como "Inhibidores filmicos". Estos inhibidores forman una película delgada la cual forma una barrera protectora entre los ácidos del sistema y la superficie del metal. Para mejores resultados, es esencial que exista un buen control del pH.

La proporción de alimentación del inhibidor varía en tiempo y entre refinerías. Generalmente se utiliza una dosificación de 3 a 5 ppm para operaciones normales, y durante los paros la dosificación se eleva a 12 ppm para ayudar a establecer o restablecer la capa protectora. Los inhibidores también tienen un efecto de ayudar a remover los depósitos de sulfuro de hierro, particularmente a dosificaciones mayores de inhibidor. Se debe tomar en cuenta que los inhibidores en dosis bajas no son corrosivos para los equipos, pero a concentraciones cerca del 100% pueden ser corrosivos.

Mecanismo de acción de los inhibidores de corrosión.

En la mayoría de los casos la inhibición se logra a través de la interacción o reacción entre el inhibidor de corrosión y la superficie metálica, resultando en la formación de una superficie filmica inhibidora; esto puede ocurrir directamente en la interfase metal/ambiente o vía precipitación. En otros casos la química del ambiente puede modificarse para hacerlo menos corrosivo, por ejemplo., adicionando químicos que neutralicen ácidos y ajustando el pH para promover una pasivación estable.

Los inhibidores pueden clasificarse en término del mecanismo, ambiente sobre el cual actúan, al metal al cual protegen o a la química del inhibidor en la Tabla 1 se da la clasificación.

Mecanismos.

Electroquímica: Los sistemas acuosos son los ambientes mas comunes en los cuales se aplican los inhibidores de corrosión. Es interesante conocer como un inhibidor de corrosión afecta las reacciones electroquímicas que se generan en este tipo de ambiente.

Cuando un inhibidor de corrosión es introducido al sistema, ocurre la absorción de la molécula de inhibidor en la interfase metal-solución y esta es acompañada por un cambio en la diferencia de potencial entre el electrodo del metal y la solución debido a una distribución no uniforme de las cargas eléctricas en la interfase. La multitud de cargas distribuidas en la interfase metal-solución es conocida como la doble capa eléctrica. La presencia de un inhibidor dentro de la doble capa cambia su composición y estructura.

Tabla 1. Clasificación de los inhibidores de corrosión

TIPO	ESPECIES	OTRAS CLASIFICACIONES
Anódico ¹	Cromatos Nitratos Nitritos	Pasivador oxidante Pasivador oxidante Pasivador oxidante
Anódico ¹	Fosfatos Molibdatos Tugstenatos	Pasivador No oxidante Pasivador No oxidante Pasivador No oxidante
Catódico	Arsenatos	Veneno Catódico
Catódico ²	Carbonatos Sulfato de Zn	Precipitados (Ca y Mg) Precipita como Zn (OH) ₂
Precipitación	Fosfatos Silicatos	Efectos catódicos/anódicos Efectos catódicos/anódicos
Secuestrantes de O ₂	Sulfito Hidrazina	Efecto Catódico Efecto Catódico
Volátiles/ fase vapor	Ciclohexilaminas Morfolina	Pasivante Hidrazina
³ Formadores de película	Aminas Imidazolinas cuaternarias	Adsorción orgánica Adsorción orgánica Adsorción orgánica

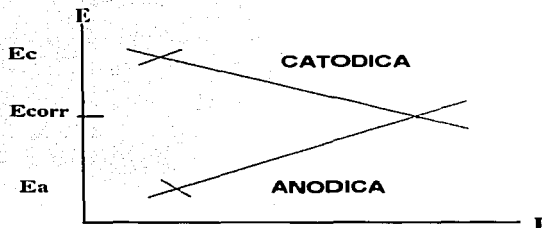
¹ Algunas veces referidos como inhibidores "peligrosos" debido a que necesitan estar presentes arriba de concentraciones críticas si se presenta la corrosión por picadura (pitting).

² Algunas veces conocidos como inhibidores "seguros" debido a que no interfieren directamente con la reacción anódica sino que reduce el flujo de corriente en toda la reacción de corrosión como consecuencia de inhibir la reacción catódica.

³ Pueden exhibir comportamientos anódicos, catódicos o mezclas de ambos.

La teoría del potencia mixto de un proceso de corrosión electroquímico expresado en la forma de los diagramas de polarización de Evans es la forma mas usada para mostrar gráficamente como trabaja un inhibidor. La Figura 2 muestra una reacción de corrosión simple definiendo de esta manera el estado estacionario del potencial libre de corrosión y la intensidad de corrosión (velocidad). Estos valores resultan de una mutua polarización (acomplamiento) de las reacciones parciales, anódica y catódica, las cuales se combinan par constituir toda la reacción de corrosión.

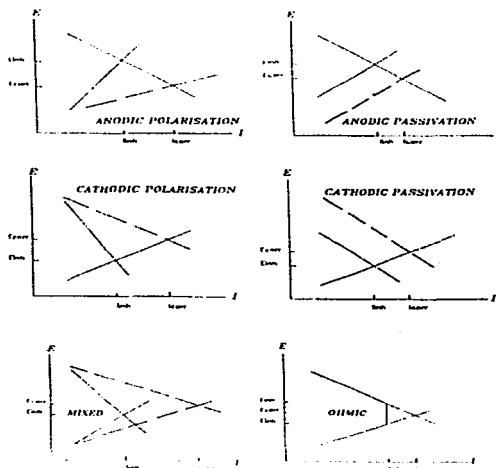
Figura 2. Diagrama de Polarización de Evans describiendo un proceso de corrosión simple.



La Figura 3 muestra seis cambios básicos que pueden resultar de la situación descrita en la Figura 2 como resultado de adicionar un inhibidor de corrosión. Se puede observar que un inhibidor de corrosión puede afectar ya sea la reacción parcial anódica, o la reacción parcial catódica o ambas. Inmediatamente se ve de donde derivan las clasificaciones de inhibidores catódicos o anódicos: en reducir la intensidad de corrosión, el potencial de corrosión es desplazado anódicamente (positivamente) para un inhibidor anódico y catódicamente (negativamente) para un inhibidor catódico. En el caso de los inhibidores que afectan ambas semi-reacciones, el desplazamiento del potencial dependerá del cual efecto sea el más dominante.

Por último se muestra en la Figura 3 la presencia de una resistencia ohmica. Esto puede resultar de la presencia de una calda de presión en la solución o de la presencia de una película con pobres propiedades conductoras, un hecho asociado con ciertos tipos de inhibidores filmicos.

Figura 3. Diagrama de polarización describiendo como un inhibidor puede afectar la corrosión.

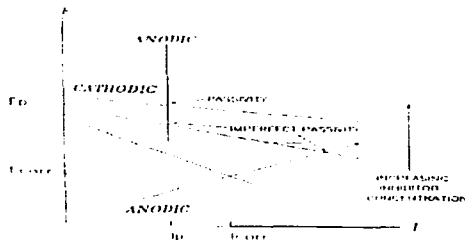


Pasivación: Los inhibidores pasivadores son un tipo específico de inhibidores anódicos. Causan un gran cambio de potencial en el potencial de corrosión para pasivar un metal, y si están presentes concentraciones suficientes son generalmente los más efectivos de todos los inhibidores debido a que pueden controlar la corrosión casi por completo. Sin embargo, si están presentes en concentraciones más bajas, pueden promover la corrosión localizada ya que no pueden inhibir todos los sitios anódicos (áreas); por eso son clasificados como inhibidores peligrosos. Los inhibidores

catódicos son clasificados como inhibidores "seguros" ya que no interactúan directamente con la reacción anódica. Existen algunas excepciones en la forma de venenos catódicos, los cuales interfieren con la reacción catódica de recombinación del hidrógeno reduciendo la corrosión generalizada, pero pueden promover el amollamiento por hidrógeno debido a la adsorción de hidrógeno atómico por el metal.

La gráfica del mecanismo de acción de un inhibidor pasivante puede describirse en la Figura 4, en donde si el inhibidor está presente por debajo de la concentración crítica el potencial de corrosión puede situarse ya sea en la región activa o pasiva, una situación inestable que generalmente resulta en corrosión por picadura (pitting).

Figura 4. Diagrama de polarización de Evans describiendo la acción pasivante de un inhibido anódico.



El diagrama de polarización de la Figura 4 no muestra cambios básicos en la posición/forma de la curva de polarización anódica, mientras que para la reacción catódica cambia significativamente. El inhibidor causa que el potencial de corrosión del metal sea lo suficientemente anódico para situarse dentro de la región pasiva inherente al metal. Los inhibidores son oxidantes en su acción sobre el metal y el grado de este efecto dependerá de su concentración.

Adsorción: La adsorción es el paso más importante en la inhibición de inhibidores orgánicos formadores de película. La adsorción del inhibidor esta regida por la carga residual sobre la superficie del metal y por la naturaleza y estructura química del inhibidor. Los dos principales tipos de adsorción de un inhibidor orgánico sobre la superficie metálica son físicos o electrostáticos y la quemisorción.

La adsorción física es debida a atracciones electrostáticas entre los iones o dipolos del inhibidor y la superficie metálica cargada eléctricamente. Las fuerzas en la absorción electrostáticas generalmente son débiles. Las especies del inhibidor adsorbidas sobre el metal debido a fuerzas electrostáticas también pueden ser desorbidas fácilmente. Una característica principal de la adsorción electrostática es que los iones no están en contacto físico con el metal. Una capa de moléculas de agua separa el metal de los iones. El proceso de adsorción física tiene una energía de activación baja y es relativamente independiente de la temperatura.

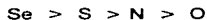
La adsorción resulta de la polaridad o naturaleza de carga de la molécula orgánica o especies ionicas estableciendo primero una superficie filmica adsorbida por atracciones electrostáticas (a través de fuerzas de Van der Waals) y mas adelante estabilizada a través de la quemisorción para formar un enlace tipo donador.

La adsorción es el paso primario para lograr la inhibición en soluciones ácidas. Esto es consecuencia del hecho que la superficie del metal que se inhibe esta libre de oxido, permitiendo al inhibidor un rápido acceso para retardar la reacción catódica y/o anódica del proceso de corrosión. Una vez que el inhibidor se ha adsorbido en la superficie metálica puede afectar las reacciones de corrosión en numerosas formas: estableciendo una barrera física a la difusiones de iones o moléculas a la o de la superficie del metal; interacturando con los intermediarios adsorbidos en la reacción de corrosión, bloqueando los sitios anódicos y/o catódicos; cambiando la composición de la doble capa la cual se desarrolla en la interface metal/solución de manera que afecta la velocidad de corrosión de las reacciones electroquímicas que ahí toman lugar.

La quémisorción es probablemente el más importante tipo de interacción entre la superficie del metal y una molécula de inhibidor. Las especies absorbidas están en contacto con la superficie del metal. Se asume que toma lugar en el proceso un enlace tipo coordinado que involucra la transferencia de electrones del inhibidor al metal.

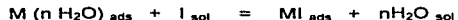
El proceso de quémisorción es mucho más lento que la absorción electrostática y requiere de mayor energía de activación. La dependencia de la temperatura muestra mayor eficiencia de la inhibición a temperaturas mayores. A diferencia de la atracción electrostática, esta es específica para ciertos metales y no es completamente reversible. La naturaleza del metal y el inhibidor orgánico tienen un efecto decisivo en el enlace. La transferencia de electrones del inhibidor al metal es facilitada cuando la molécula de inhibidor tiene un par de electrones sin compartir en el átomo donador del grupo funcional. La disponibilidad de los electrones π debido a la presencia de enlaces múltiples o anillos aromáticos en la molécula de inhibidor facilitará la transferencia de electrones del inhibidor al metal.

En general, los inhibidores orgánicos usados tienen grupos funcionales reactivos que son propicios para el proceso de quémisorción. La fuerza del enlace de absorción depende de la densidad de electrones en el átomo donador del grupo funcional y la polaridad del grupo. La eficiencia de inhibición de compuestos orgánicos que contienen diferentes átomos donadores sigue la secuencia:



La secuencia ha sido explicada en base a la polaridad y electronegatividad de los elementos.

Cuando un compuesto orgánico se aproxima y se absorbe en la interfase metal-solución esta reacción se escribe como:

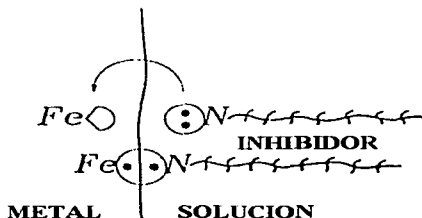


En este proceso el inhibidor I se adsorbe sobre el metal y desplaza a las moléculas de agua inicialmente absorbidas en el metal. La adsorción del inhibidor sobre el metal ocurre a causa que la energía de interacción entre el metal y el inhibidor es mas favorable que la energía de interacción entre el metal y las moléculas de agua.

Otro factor importante es el efecto hidrofóbico cuando se logra la inhibición de la corrosión por compuestos de superficie activa con estructuras que contienen grupos RNH_3^+ o $RCOO^-$ y grupos hidrofóbicos como cadenas hidrocarbonadas. Es conocido que existe un enlace de hidrogeno en el agua y su estructura se afecta por grupos hidrofóbicos de compuestos de superficie activa disueltos en el agua. El grupo funcional polar se adsorbe en el metal con la cola hidrofóbica. Los grupos hidrofóbicos de las moléculas de inhibidor libres en solución interactúan con los grupos hidrofóbicos de las moléculas absorbidas en la interfase y resulta en un agregado conocido como formación micelar. La concentración a la cual las moléculas se agregan y forman micelas es conocida como concentración micelar crítica.

Basados en estudios sistemáticos de inhibición de corrosión de hierro por aminas orgánicas, se asumió que la quimisorción involucra un enlace entre la superficie del metal y la molécula de inhibidor la cual fue interpretado en términos de la Teoría Acido-Base de Lewis. Esto involucra la donación de un par de electrones libres presentes en el átomo de nitrógeno a el hierro metálico, como se muestra en la Figura 5.

Figura 5. Representación esquemática del proceso de quemisorción de un inhibidor orgánico formador de película.



La Teoría propuesta por Pearson de ácidos y bases duros y blandos se aplicó al fenómeno de inhibición de la corrosión. Los inhibidores han sido nombrados arbitrariamente como inhibidores duros y blandos. El término blando y duro está asociado con alta y baja polaridad y con baja y alta electronegatividad respectivamente. Este principio menciona que un ácido duro se enlazará con una base fuerte y viceversa como se muestra a continuación:

Acido Duro: Oxido de fierro

Base Dura: O, N

Acido Blando: Hierro activo

Base Blanda: S, P, Se, As

Habiendo discutido la importancia de la densidad electrónica del átomo donador de la molécula de inhibidor, la electronegatividad y polaridad sobre la eficiencia de inhibir la corrosión, resta establecer el efecto de la estructura molecular de los inhibidores sobre los procesos de inhibición de la corrosión. La densidad electrónica del átomo donador de la molécula de inhibidor se ve afectado por arreglos estructurales de la molécula de inhibidor, afectando también la fuerza del enlace de absorción.

La densidad electrónica del átomo donador de una molécula de inhibidor la cual puede comprender estructuras aromáticas y heterocíclicas puede verse influenciada por la introducción de sustituyentes electrodonadores o electroatractores en posiciones claves en la estructura del anillo, facilitando la conjugación, y además la fuerza del enlace de absorción.

El área molecular, el peso molecular y la configuración molecular se ha encontrado que tiene un efecto importante en la eficiencia de inhibir la corrosión en los inhibidores orgánicos.

En series homologas de aminas, nitrilos y mercaptanos, se observo que un incremento en la longitud de la cadena hidrocarbonada resulta en un incremento en la eficiencia de inhibir la corrosión. Esto representa el efecto de incrementar el peso molecular y la naturaleza hidrofobica de la cadena.

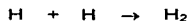
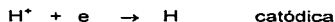
Las interacciones entre las moléculas del inhibidor adsorbidos sobre la superficie metálica pueden influenciar ser ya sea positiva o negativamente la eficiencia de inhibición. Las interacciones atractivas laterales entre las moléculas de inhibidor que contiene largas cadenas hidrocarbonadas debido a las fuerzas de Van der Waals, dan una mayor adsorción y mayor eficiencia de corrosión.

Precipitación: En soluciones casi neutras las superficies metálicas usualmente están cubiertas con óxidos, hidróxidos o sales presentes debido a su reducida solubilidad en la región de la interfase metal/solución. El inhibidor ayuda a estabilizar formando una capa protectora. El acto de precipitación por si solo puede servir para inhibir la corrosión, el precipitado presenta una barrera para la difusión del oxígeno a la superficie metálica.

Estabilidad del inhibidor: Cuando un inhibidor se agrega a la solución, particularmente una solución ácida, las especies puede ser inestables y producir

nuevas especies debido a su descomposición. La inhibición debida a un inhibidor inicialmente adicionado es conocida como inhibición primaria y la inhibición debida a los productos de reacción es conocida como inhibición secundaria. La naturaleza de los productos de reacción determina la efectividad de la inhibición secundaria. Por ejemplo, la reducción electroquímica del Dibencil sulfóxido produce sulfuro el cual es un inhibidor más eficiente. La reducción de tiourea forma iones bisulfuro (HS^-), los cuales son conocidos por su efecto corrosivo. En algunos casos la reacción de reducción puede ser seguida por una reacción de polimerización.

Comportamiento de los inhibidores en soluciones ácidas: Las reacciones anódicas y catódicas involucradas en la corrosión del metal en soluciones ácidas son:



Los bloques de inhibidor son adsorbidos ya sea en la reacción anódica o catódica o ambas. El efecto del inhibidor puede ser debido a cambios en la doble capa eléctrica, reduciendo la reactividad del metal, por la participación del inhibidor en la reacción parcial electroquímica y por la formación de una barrera física.

El inhibidor absorbido puede no cubrir completamente la superficie del metal, pero puede ocupar sitios que son electroquímicamente activos y por consiguiente reducir el avance de la reacción catódica o anódica o ambas. La velocidad de corrosión decrece en proporción en que los sitios activos son bloqueados por el inhibidor absorbido.

Comportamiento del inhibidor en soluciones neutras: Los inhibidores que son utilizados en soluciones ácidas no funcionan efectivamente en soluciones neutras. Esto es debido a las diferencias en los mecanismos de corrosión que opera en las dos soluciones. En medio ácido, la inhibición es debida absorción del inhibidor sobre una superficie metálica libre de óxido y la prevención de la reacción del hidrógeno en los sitios catódicos. Por otra parte en las soluciones neutras existe interacción del inhibidor con las superficies metálicas cubiertas de óxido y la prevención de la reacción de reducción del oxígeno en los sitios catódicos. El inhibidor incrementa las cualidades de protección del óxido y otras capas superficiales contra la agresividad de las soluciones. El paso fundamental involucra el desplazamiento de las moléculas de agua preabsorbidas por el inhibidor seguido por reacciones químicas o electroquímicas sobre la superficie. Como resultado, pueden operar diferentes mecanismos de inhibición.

Los inhibidores que restringen la difusión del oxígeno a la superficie metálica bloqueando la reducción catódica del oxígeno son conocidos como inhibidores catódicos, también ayudan a la formación de una delgada capa con pobres propiedades de conducción de electrones. Algunos inhibidores forman películas pasivadoras sobre el metal previniendo la disolución anódica del metal, estos son conocidos como inhibidores anódicos.

Comportamiento de los inhibidores en soluciones alcalinas: Generalmente, todos los metales que forman óxidos anfotéricos están sujetos a la disolución por ataque de álcalis son propensos a sufrir corrosión en soluciones básicas. Puede tomar lugar una forma de corrosión localizada debido a la formación de picaduras y grietas. Los inhibidores para metales en soluciones básicas extienden el rango de pH para estabilizar las capas de óxido e hidróxido, así como la reparación de los defectos de dichas capas, decreciendo la velocidad de difusión del reactante a la superficie y removiendo los productos de corrosión de la superficie.

Comportamiento del metal en la inhibición: La carga residual sobre la superficie del metal tiene gran influencia en el grado de adsorción del inhibidor y por lo tanto la eficiencia de inhibición. El fenómeno de inhibición de la corrosión está influenciado por algunas propiedades del metal como son la pureza, estado de la superficie y tratamiento en la superficie del metal. Cuando el metal está cubierto con óxido sobre la superficie, las propiedades semiconductoras del óxido juegan un papel decisivo en el proceso de inhibición de la corrosión. En general, los metales con un grado de pureza muy bajo dan una mejor inhibición de la corrosión que los metales de alta pureza.

e) Agua de lavado.

Ya que algunos productos utilizados producen sólidos como es el caso del cloruro de amonio (NH_4Cl) que pueden ser altamente corrosivos y causar ensuciamiento, es una práctica común recircular agua del acumulador del domo a la línea de vapor de la columna. La práctica de inyectar agua de lavado puede ser efectiva, pero debe tenerse cuidado ya que puede ocasionar problemas adicionales de corrosión; por ejemplo, si el agua de lavado contiene oxígeno disuelto, este puede acelerar dramáticamente la velocidad de corrosión.

La velocidad de inyección ideal es del 5-10% de la corriente del domo. Una excesiva inyección de agua de lavado, puede ocasionar que exista una inadecuada separación del agua en los acumuladores. Esta pobre separación puede ocasionar que el agua regrese en el refluo a la torre y puede resultar en corrosión tanto en la torre como en la línea del domo. Con un apropiado mecanismo de diseño y balance químico, el agua de lavado puede convertirse una parte importante del programa del control de la corrosión.

f) Control del pH en el Domo.

Los resultados deseables del programa del control del pH en el domo es producir esencialmente un ambiente no corrosivo por la neutralización de los componentes ácidos en el domo. Esto se logra con la inyección de amoníaco o una amina neutralizante o mezclas de aminas.

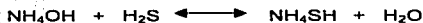
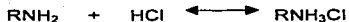
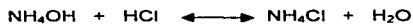
El rango deseable para el control del pH es de 5.5 a 6.5. Sin embargo, es importante conocer que los neutralizantes pueden tener un efecto diferente sobre el pH en el punto inicial de condensación. En este punto, el pH puede ser mayor o menor, dependiendo del producto seleccionado.

Existe una gran variedad de neutralizantes y mezclas de neutralizantes que son adecuados para el control del pH. Alguno de ellos son amoníaco (NH_3), morfolina; etilendiamina (EDA), monoetanolamina (MEA), y metoxipropilamina (MOPA), etc.

Como ya se ha mencionado anteriormente la hidrólisis de algunas impurezas presentes en el crudo como las sales de cloruro de calcio y magnesio se hidrolizan en los hornos y el tren de precalentamiento formando HCl en forma gaseosa mediante las reacciones de hidrólisis previamente descritas. La descomposición térmica de los compuestos orgánicos presentes en el crudo de alimentación a los hornos puede también formar ácidos.

El ácido clorhídrico gaseoso formado se absorbe en el agua condensada del sistema del domo de la torre, formando una solución ácida concentrada en donde el pH del agua condensada puede llegar a valores de 1. La velocidad de corrosión es proporcional a la concentración de ácido clorhídrico. La presencia de ácido clorhídrico es determinada por la medición de cloruros en las aguas amargas del acumulador. Los niveles de cloruros en el acumulador dependen de la cantidad de sales hidrolizables en el crudo de entrada.

Los neutralizantes, como amoníaco o aminas neutralizantes, se adicionan al sistema del domo para que reaccionen con los ácidos formando sales de neutralización.



El alcance de la reacción de neutralización puede ser determinada por el pH del agua del acumulador.

La velocidad de corrosión debido al HCl puede ser muy alta a pH 4 o menor, sin embargo, si el H₂S estuviera presente, se formaría una capa protectora de sulfuro de hierro decreciendo la velocidad de corrosión.

El amoníaco era el agente usado más frecuentemente para el control de pH en la unidad del crudo. Su alto poder de neutralización y su bajo costo lo hacían atractivo. Sin embargo, una desventaja del amoníaco es la sal formada por la reacción con HCl la cual es insoluble en hidrocarburo. El cloruro de amonio (NH₄Cl) puede formar depósitos por arriba del punto de rocío del agua, esto contribuye al ensuciamiento de los equipos.

La mayor desventaja del amoníaco es que es muy difícil lograr controlar el pH dentro de los límites deseados. El rápido incremento del pH cerca del punto de neutralización dificulta que se mantenga el pH dentro de los límites apropiados. Un incremento del pH arriba de 7 ocasiona la corrosión del Monel y otras aleaciones de cobre.

Las aminas neutralizantes han sido desarrolladas para lograr una eficiente neutralización del ácido y controlar el pH en el domo de la torre de destilación del crudo. Esto es esencial para establecer un programa efectivo del control de la corrosión. La experiencia ha mostrado que cuando se aplican adecuadamente, estas aminas muestran ciertas mejoras sobre los programas de neutralización tradicionales, las cuales son:

- 1.- Mejor control del pH. Ciertas aminas presentan un mejor control del pH debido a que no producen cambios bruscos de pH, los cuales son característicos del amoníaco.
- 2.- El potencial de ensuciamiento se reduce. Una apropiada aplicación de aminas neutralizantes ofrece un método para reducir el ensuciamiento frecuentemente asociado con el amoníaco.
- 3.- Los niveles de amoníaco permitidos en las aguas residuales de la refinería esta reglamentado por la PROFEPA. Reemplazando el amoníaco por las aminas neutralizantes puede ayudar a bajar la descarga de amoníaco a niveles aceptables.
- 4.- En las refinerías con equipos de cobre, el uso de amoníaco trae consigo el peligro de que éste compleje al cobre, ocasionando el desgaste del equipo, cosa que no sucede en el caso de las aminas.
- 5.-Incremento de la protección en el punto inicial de condensación. La baja volatilidad de algunas aminas ha resultado en una mayor eficiencia en la neutralización en el punto inicial de condensación. Estudios realizados anteriormente muestran que ciertas aminas tienen superioridad sobre el amoníaco para elevar el pH en el punto inicial de condensación.

Ensuciamiento por Sales de Amina. La depositación de las sales de aminas ocasiona ensuciamiento en los condensadores, taponamiento de la columna y ensuciamiento en el tren de precalentamiento y hornos. El potencial de ensuciamiento de las aminas orgánicas depende de las propiedades de sus sales de neutralización y del punto de inyección. La experiencia ha mostrado que cuando existe un control adecuado de estos parámetros se minimizan estos problemas.

Estudios realizados en el sistema del domo ha mostrado que las aminas solubles en agua y las aminas solubles en hidrocarburo son menos propensas a causar ensuciamiento, comparadas con el amoniaco, el cual puede reflejarse en las propiedades de sus sales.

Se ha investigado las características de ensuciamiento de diferentes neutralizantes usando un aparato de prueba. Este estudio estaba dirigido a determinar la clase de sales formadas y su velocidad de depositación.

Tanto como el amoniaco y la morfolina formaron sales que tenían una apariencia cristalina parecida al grafito. Otras aminas neutralizantes principalmente los derivados de la morfolina y otras aminas formaban una estructura granular. Las mezclas de aminas solubles en agua y solubles en aceite formaban sales que eran semilíquidas y se adherían menos tendenciosamente sobre la superficie que las sales de amoniaco y morfolina. Se concluyó que las sales de amoniaco se adhieren más tendenciosamente sobre la superficie metálica lo que provoca mayor ensuciamiento y corrosión. Sin embargo, no hay que olvidar que el punto de inyección y la concentración juegan un papel importante.

La cantidad de amina y ácido presente en el sistema también puede afectar el potencial de ensuciamiento de las sales de amina. La amina neutralizante se alimenta con el propósito de mantener el pH del agua amarga del acumulador dentro del rango de 5.5-6.5. Este pH se afecta por la cantidad de ácido producido por la hidrólisis en el

crudo desalado y por la cantidad de H_2S presente. Es necesario que exista una efectiva operación de desalado para reducir la cantidad de sales hidrolizables en el crudo desalado. Si existe un deficiente desalado, se requiere más neutralizante para controlar el pH dentro del rango. Si se alimenta mayor cantidad de neutralizante, el riesgo de ensuciamiento aumenta.

Corrosividad de la Sal de Amina. Existen varios documentos que afirman que los depósitos de cloruro de amonio son muy corrosivos a las superficies metálicas. Las sales de neutralización de compuestos orgánicos también son corrosivas bajo condiciones de humedad. Las sales de aminas son higroscópicas (tienden a absorber agua). Así como el cloruro de amonio, las de aminas forman celdas de concentración ácida, el cual resulta en ataque tipo picadura.

Considerando las propiedades de las sales por si solas, las aminas son formuladas para producir menos ensuciamiento que el amonio. Además de que los depósitos que forman son menos corrosivos.

Punto de Inyección del Neutralizante. La selección de los puntos de inyección es una consideración importante. Para determinar el punto de inyección apropiado, se deben de evaluar algunas variables para asegurar que se logre un óptimo beneficio sin generar otros problemas. Se deben estudiar algunos factores como: el nivel de sal, las presiones y temperaturas de operación, la configuración de los condensadores del domo y los problemas específicos del área. Actualmente, las aminas neutralizantes se aplican en el crudo de alimentación, en la línea de vapor del domo y en el reflujo.

1.4 CORROSION

La corrosión es la destrucción lenta, constante e irreversible de un metal debido a una reacción química o electroquímica con su medio. Se puede decir que la corrosión de los metales es en cierto sentido inevitable, y es una reacción reversible que éstos presentan al tender a regresar a su estado original.

Existen dos criterios que deben ser tomados en consideración cuando se trata de corrosión: la termodinámica y la cinética del sistema. La termodinámica determina si una reacción es posible. Para esto es necesario que la energía libre de formación de una reacción (ΔG) sea negativa. Un ejemplo común de reacción con energía libre de formación negativa es la reacción de hierro con ácido, bisulfuro u oxígeno. Por experiencia se puede establecer que la mayoría de los problemas de corrosión que se presentan en las refinerías son causados por estos compuestos.

El segundo criterio importante que debe ser considerado es la cinética de la reacción que controla la velocidad de la reacción. Existen algunos factores cinéticos que deben ser considerados.

1. Concentración de las especies corrosivas. Este es el factor cinético más importante. El pH de una solución es una medida de la concentración de ácido; esto es importante cuando se determina la velocidad de corrosión ácida.
2. Capas protectoras producto de la corrosión. Algunas capas son muy permeables y permiten una difusión rápida de los reactantes a la superficie del metal. Otras son menos permeables y retardan la reacción de corrosión en un nivel aceptable.
3. El fluido y/o la velocidad del gas. Altas velocidades pueden remover una capa protectora producto de la corrosión y acelerar la corrosión a tal grado que puede ocasionar erosión del metal.

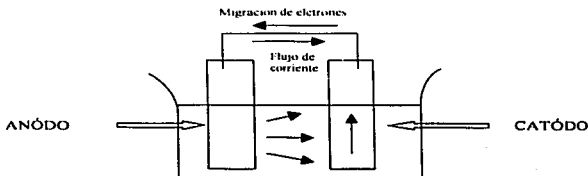
4. La temperatura. Es otro factor que afecta la velocidad de una reacción química y en ausencia de otros efectos puede duplicar la velocidad de reacción por cada incremento de temperatura.
5. Tamaño y movilidad del ion corrosivo. Pequeños iones móviles tales como el ion hidrógeno son más corrosivos a una concentración fija que los iones más grandes como el bisulfuro.

Las velocidades de corrosión son determinadas por algunos tipos de monitoreo del sistema, pero la importancia de la cinética de un proceso de corrosión no puede predecirse. Los inhibidores de corrosión trabajan en la cinética de reacción formando una capa menos permeable sobre la superficie del metal. Los inhibidores no cambian la reacción; solamente la retardan.

1.4.1 Reacciones de Corrosión

La corrosión es un proceso electroquímico en el cual un metal se deteriora en su ambiente. El término ánodo se emplea para describir aquella porción de superficie metálica en la que se tiene lugar la corrosión (disolución) y en la cual se liberan electrones como consecuencia del paso del metal en forma de iones, al electrolito. En el ánodo la corriente eléctrica sale del metal para entrar a la solución. El término cátodo se aplica a la porción de superficie metálica en la cual los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinados iones presentes en el electrolito. Para completar el circuito se requiere de un electrolito que transporte al ion. Este electrolito es agua el cual debe estar presente para que la corrosión ocurra (Figura 6).

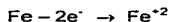
Figura 6. Diagrama representativo de la corrosión electroquímica.



Para que exista corrosión deben cumplirse ciertas condiciones mínimas:

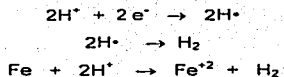
1. Existencia de un cátodo y un ánodo.
2. Existencia de un potencial eléctrico entre los dos electrodos (ánodo y cátodo).
3. Presencia de un conductor metálico que conecte eléctricamente el ánodo y el cátodo.
4. Presencia de una solución electrolítica en el cual se encuentren tanto el ánodo como el cátodo.

Debido a que el hierro (acero) es el material de construcción más común, éste será utilizado como ejemplo principal. Sin embargo, los mismos principios se aplican a otros metales –aleaciones de cobre (Monel), latón, aluminio y titanio. En el proceso de corrosión, el metal pierde electrones (es oxidado) para formar iones:

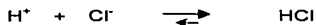


Esta es la reacción de oxidación o anódica. Otra sustancia puede aceptar estos electrones este es el agente oxidante.

Corrosión ácida. El ejemplo más común de corrosión es el ataque ácido, en el cual el ion hidrógeno (H^+) es el receptor de electrones o el agente oxidante.

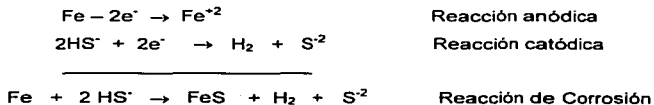


La suma de estas tres reacciones es la reacción de corrosión la cual disuelve el metal y forma hidrógeno. El ataque ácido es comúnmente observado en la unidad del crudo de la refinería, principalmente en los domos de las torres de destilación. Existen dos tipos de corrosión ácida, la ocasionada por ácidos fuertes y por ácidos débiles. Los ácidos fuertes se disocian completamente en iones

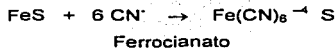


La magnitud de las flechas indica la extensión de la disociación. Los ácidos débiles no son disociados completamente en iones; algunos permanecen en solución como moléculas sin disociar. Ejemplos: H_2S , CO_2 (H_2CO_3), todos los ácidos orgánicos presentes en el crudo (ácidos nafténicos), y el ácido sulfuroso (H_2SO_3) formado del SO_2 y el agua.

Corrosión por bisulfuro. Una segunda causa importante de corrosión en los procesos de refinación es el ataque por bisulfuro. El bisulfuro es formado por la reacción del ácido sulfhídrico (H_2S) con amoníaco (NH_3) u otras bases.



El FeS formado retarda la velocidad de corrosión. Esta velocidad puede ser acelerada si el ion cianuro esta presente (CN⁻). El cianuro remueve la capa protectora de FeS formando un complejo de cianuro de hierro soluble.



Corrosión por oxígeno. La tercera causa de corrosión en los procesos industriales es el oxígeno. La presencia de oxígeno en concentraciones de partes por millón (ppm) en combinación con el H₂S puede incrementar la velocidad de corrosión .



Corrosión por CO₂. El CO₂ se disuelve en agua convirtiéndose en un ácido débil parecido al H₂S. El CO₂ es la mayor causa de corrosión en la producción de combustibles debido a la alta presión parcial del CO₂.

Corrosión por dióxido de azufre. El SO₂ se encuentra en los domos de la unidad del crudo. Este forma ácido sulfuroso (H₂SO₃) y puede ocasionar problemas cuando esta presente en altas concentraciones.

Corrosión por Acidos Nafténicos. Los ácidos nafténicos pueden causar corrosión severa en los hornos de vacío, las líneas de transferencia del horno y en los platos de la torre de vacío. Esta no es una corrosión en fase acuosa ya que ocurre a temperaturas arriba de los 500 °F (260 °C).

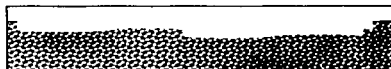
Aceleradores de corrosión. El termino "acelerador de corrosión" es utilizado para describir sustancias que incrementan la velocidad de corrosión pero no participan directamente en la reacción. Existen dos ejemplos clásicos.

1. Cianuros. Los cianuros reaccionan con el FeS producto de la corrosión. La exposición del metal permite que la velocidad de corrosión se incremente.
2. Cloruros. Los cloruros pueden causar picaduras principalmente en aceros inoxidables. Los cloruros no causan corrosión a menos que ocurran depósitos de sales de cloruros o exista algún tipo de pasivación de la aleación (acero inoxidable).

1.4.2 Tipos de Corrosión.

Corrosión generalizada. La corrosión puede ser clasificada en dos tipos, generalizada y localizada. La corrosión generalizada es caracterizada por reacciones que ocurren uniformemente sobre la superficie del metal. La corrosión generalizada es el tipo más común, pero menos serio, debido a que puede ser fácilmente monitoreada y pronosticada (Figura 7).

Figura 7. Corrosión generalizada



Corrosión Localizada. La corrosión localizada puede tomar algunas formas:

Corrosión por picadura (pitting). La corrosión por picadura son pequeños orificios o cavidades semicirculares, cuya profundidad varía y generalmente termina por penetrar más en la pieza en forma vertical. Generalmente ocurre en presencia de iones agresivos, como son los cloruros. Este tipo de corrosión se inicia por impurezas en el

metal, rugosidad del metal, diferencial en el medio ambiente, lo grave es que la reacción penetra, es decir agujera el metal. Debido a las altas velocidades de corrosión, el pitting es la causa frecuente del deterioro de los equipos en refinería (Figura 8).

El pitting sobre acero al carbón esta usualmente en la forma de depósitos de corrosión. La superficie del metal bajo estos depósitos esta en contacto con concentraciones menores del ion corrosivo que cubre el metal y por lo tanto convierte en un polo anódico al resto de la superficie del metal. Un paso importante para controlar este tipo de corrosión es remover los depósitos. Un método para hacer la remoción es un apropiado diseño de agua de lavado.

En acero inoxidable el mecanismo de pitting es diferente. El acero inoxidable forma una capa de oxido pasivadora sobre la superficie que actúa como barrera a la migración de iones Fe^{2+} . Este retraso en la migración de iones Fe^{2+} retarda la reacción de corrosión. Algunos aniones, tales como el Cl^- , se absorben completamente sobre la superficie del metal y debilitan la capa pasivadora. En algunos lugares la capa pasivadora se rompe y se convierte en un polo anódico el resto de la superficie del metal ocurriendo el pitting. Las picaduras en acero inoxidable son usualmente muy profundas, de diámetros pequeños, mientras que las picaduras en acero al carbón tienden a ser de un diámetro mayor.

Figura 8. Corrosión por picadura (pitting)



Corrosión por concentración. Se basa en la formación de una área anódica y catódica debido a la diferencia del medio ambiente. La corrosión por concentración

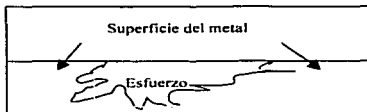
(Figura 9) es similar al pitting, al colocar un metal homogéneo y puro expuesto al medio ambiente se pueden formar áreas anódicas y catódicas debido a que difícilmente se puede tener un medio homogéneo.

Figura 9. Corrosión por concentración



Corrosión bajo tensión (SCC). Es la falla de una estructura metálica, cuando esta sujeta simultáneamente a un esfuerzo mecánico y a un medio químicamente agresivo. El esfuerzo en el metal puede ser aplicado por cualquier tipo de fuerza externa que produce alargamiento o flexión, puede también deberse a los esfuerzos externos encerrados en el metal durante su fabricación (Figura 10).

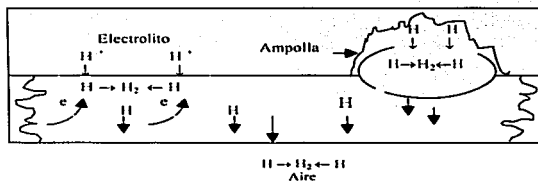
Figura 10. Corrosión bajo tensión



Ampollamiento por hidrógeno. El ampollamiento por hidrógeno (Figura 11) es un fenómeno de corrosión asociado con la difusión de átomos de hidrógeno dentro del metal. En este caso, el hidrógeno atómico se recombina en los intersticios vacíos para formar hidrógeno gaseoso. Este gas presuriza las fisuras y eventualmente causa que el metal forma una "ampolla" en la superficie. Este fenómeno se observa en materiales menos resistentes y más dúctiles.

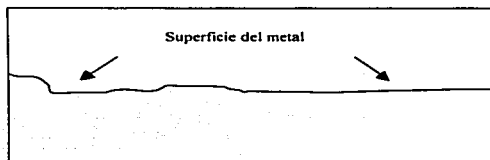
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 11. Ampollamiento por hidrogeno



Corrosión por erosión. Esta forma de ataque resulta de un adelgazamiento uniforme de la superficie del metal. Está asociado usualmente con un área expuesta a altas velocidades del fluido. La alta velocidad causa que el producto de corrosión sea despojado de la superficie, resultando una exposición del metal causando más daño. La apariencia de la superficie corroída es generalmente un pulido muy suave y considerablemente uniforme (Figura 12).

FIGURA 12. Corrosión por erosión



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Corrosión galvánica. La corrosión galvánica ocurre cuando dos metales diferentes están en contacto físico. Si el área del metal más propenso a la corrosión es pequeña comparada con el metal más noble, entonces la velocidad de corrosión será mayor. Por otra parte, si el área del material más propenso a la corrosión es mayor comparada con el metal noble, la velocidad de corrosión será menor.

CAPITULO II

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

II.1 Obtención de Productos Básicos

Se obtuvieron muestras de los neutralizantes comerciales que son utilizados actualmente en refinería: el C-96, C-97,G-1 y A-75, los cuales fueron caracterizados por la técnica de Cromatografía de Gases acoplado a Espectrometría de Masas (GC-MS).

También se solicitaron muestras de aminas primarias, secundarias y terciarias con el fin de estudiarlas y observar sus propiedades neutralizantes.

II.2 Procedimiento y Equipos de Evaluación

De acuerdo a la información bibliográfica consultada, se seleccionaron los siguientes procedimientos para evaluar el comportamiento de los componentes activos y de las formulaciones desarrolladas:

- Valor de Amina Total ASTM-D-74-92
- Pruebas de solubilidad
- Corrosión dinámica equipo rotatorio NACE TM-ID-182
- Termogravimetría (TGA)
- Puntos de Fusión

Estos métodos se describirán con más detalle en la parte del apéndice.

VALOR DE AMINA TOTAL

Este método fue empleado para determinar la eficiencia de neutralización de las muestras de aminas y seleccionar aquellas que obtuvieran un valor de amina mayor para la formulación del nuevo neutralizante y compararlo con el valor de amina de los neutralizantes comerciales.

La capacidad de neutralización está directamente relacionada con el número de amina total. Como es de esperarse, las aminas primarias y de bajo peso molecular tienen mayor número de amina total, como es el caso de la etilamina. Asimismo, el número de amina total se incrementa con el número de grupos amino en la molécula, particularmente de tipo primario como es el caso de la etilendiamina.

PRUEBAS DE SOLUBILIDAD

Una vez determinado el valor total de amina se seleccionaron aquellas que tuvieron un valor mayor a 600 mg KOH /g muestra. Se obtuvieron los clorhidratos de estas aminas y se les realizaron pruebas de solubilidad en hidrocarburo con el propósito de seleccionar aquellas cuyas sales de neutralización fueran dispersables y disminuir el riesgo de depósitos y ensuciamiento de los equipos que es una característica que debe reunir el nuevo neutralizante.

PUNTOS DE FUSIÓN.

A las sales obtenidas se les determinó el punto de fusión utilizando el aparato de Fisher. Esto se realizó con el propósito de determinar la temperatura de degradación de las sales y ver su estabilidad a la temperatura del domo de la torre de destilación (70 °C).

METODO DE PRUEBA DE BOTELLA NACE ID-182

Este método es utilizado para la evaluación de persistencia de película para las aplicaciones en campo, para comparar a los inhibidores de corrosión por medio de ensayos de tipo químico. Además de la información que proporciona sobre la persistencia de la película, de igual manera nos da el porcentaje de protección del inhibidor que va a ser aplicado, en condiciones semejantes a las encontradas en campo.

La prueba de botella es un procedimiento dinámico desarrollado para fluidos (aceite, agua e inhibidor), en el cual se coloca en una botella un testigo de corrosión (cupón, generalmente de acero al carbón que es el material que comúnmente se utiliza en los equipos de refinería), una salmuera acidificada e hidrocarburo (querosina destilada). Las botellas que contienen el cupón y el medio corrosivo se mantienen durante 48 horas a 70°C a una velocidad de rotación de 30 r.p.m.

Al término de la prueba los cupones se someten a un procedimiento de limpieza con disolventes y ácido clorhídrico inhibido para eliminar los productos de la corrosión, de esta forma se obtiene la pérdida de peso con la cual se calcula la velocidad de corrosión y el porcentaje de protección del inhibidor con respecto a una prueba sin inhibidor (blanco). Se recomienda que cada prueba se realice en iguales circunstancias por duplicado y tomar el promedio de las dos.

II.3 SELECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ACTIVOS

II.3.1 *Formulación*

Tomando en cuenta las características de alto valor de amina y menor velocidad de corrosión se realizó una preselección de los productos.

De las aminas seleccionadas se obtuvieron sus sales de neutralización, las cuales se mezclaron en diferentes proporciones hasta obtener un peso total de 10 g de muestra. Se pesó 0.1 g de muestra en 10 ml de hidrocarburo (gasolina) y se observó la solubilidad y el tiempo de sedimentación de las sales.

Se seleccionaron tres formulaciones que mostraban mejores propiedades dispersantes en hidrocarburo, de éstas se realizó una prueba de botella para determinar la velocidad de corrosión de sus sales de neutralización.

II.3.2 *Comparación del NSH-5 con Neutralizantes Comerciales*

El nuevo neutralizante NSH-5 se comparó con los neutralizantes comerciales: C-96, C-97, G-1 y A-75. Las técnicas utilizadas fueron: Termogravimetría y prueba de botella para determinar velocidad de corrosión.

El análisis térmico estudia los cambios físicos y químicos que experimenta la materia al ser calentada, enfriada bajo condiciones isotérmicas y comprende varias técnicas, entre las cuales se encuentra el TGA (Análisis termogravimétrico). En TGA la muestra pesada es monitoreada microanalíticamente con el tiempo y temperatura en aire o nitrógeno. Mide la pérdida de peso con respecto a las variaciones de temperatura, esto es con el

fin de estudiar la estabilidad de las sales de neutralización simulando las condiciones del domo de la torre de destilación.

11.3.3 Caracterización

El NSH-5 y los neutralizantes comerciales fueron caracterizados utilizando la técnica analítica de Cromatografía de gases acoplado a masas (GC-MS).

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSION

III.1 Propiedades Físicas y Químicas

A las muestras obtenidas se les determinó su valor de amina, punto de fusión y la solubilidad de las sales de neutralización en gasolina, obteniéndose los siguientes resultados.

Tabla 2. Propiedades Físicas y Químicas de las aminas

MUESTRA	Valor de Amina Total	Punto de Fusión (°C) Sales de Neutralización	Solubilidad en Agua (1ml/10ml)	Solubilidad en Gasolina Ligera (1ml/10ml)	Solubilidad de las Sales de Neutralización en Gasolina Despuntada (0.1g/10ml)	Solubilidad de las Sales de Neutralización en Gasolina (0.1g/10ml)
Metilamina	577.4	>230	Soluble	No Soluble	No Soluble	No Soluble
Trietanolamina	377.9	175	Soluble	No Soluble	No Soluble	No Soluble
Dipropilamina	486.0	284	No Soluble	Soluble	No Soluble	No Soluble
N,N-Dimetildipropilaminamina	1033.9	224	Soluble	Soluble	No Soluble	No Soluble
Etilamina	545.1	97	Soluble	No Soluble	No Soluble	No Soluble
Etilanolamina	910.0	75	Soluble	No Soluble	No Soluble	No Soluble
Aminoetilhexilamina	1043.7	104	Soluble	No Soluble	No Soluble	No Soluble
1,2-Diaminociclohexano	939.9	>285	Soluble	No Soluble	No Soluble	No Soluble
Dietilamina	509.5	< 21	Soluble	No Soluble	No Soluble	No Soluble
Morfona	695.4	175	Soluble	Soluble	No Soluble	No Soluble
2-Etilhexilamina	418.9	119	No Soluble	Soluble	Soluble	Soluble
Dipentilamina	1665.0	< 21	Soluble	No Soluble	No Soluble	No Soluble
A 7375	344.1	< 21	Soluble	No Soluble	No Soluble	No Soluble
C 97	651.3	57	Soluble	No Soluble	No Soluble	No Soluble
C 96	637.3	178	Soluble	No Soluble	No Soluble	No Soluble
C 1	749.4	>285	Soluble	No Soluble	No Soluble	No Soluble
Cianant	260.4	< 21	Soluble	No Soluble	No Soluble	No Soluble

Las muestras coloreadas en color gris son las que mejores propiedades presentaron como es el alto valor de amina total que va de 500 a 1500 mg KOH /g muestra, solubilidad tanto en agua como en hidrocarburo, así como la solubilidad de sus sales de neutralización en agua y en gasolina. De la Tabla 2 se observa que la única amina cuya sal de neutralización fue soluble en hidrocarburo fue la 2-etilhexilamina. Esta es una propiedad deseable que evita se formen depósitos que provocan ensuciamiento y corrosión al equipo. El inconveniente que presenta es su bajo valor de amina de 400 mg KOH /g muestra.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

El valor de amina está relacionado directamente con su poder de neutralización, éste se incrementa con el número de grupos amino como las diaminas y triaminas.

En el caso de las triaminas a pesar de su alto valor de amina (mayores de 1000 mg KOH /g muestra) no se seleccionaron debido a la tendencia que tienen de formar gomas a mayor temperatura ocasionando problemas de ensuciamiento.

III.2 Determinación de la Velocidad de Corrosión de los Clorhidratos de Amina

Con las aminas seleccionadas se procedió a realizar pruebas de botella de las sales para determinar su velocidad de corrosión. Para seleccionar la concentración óptima en la que es observable la corrosión, se realizó un estudio tomando como base la sal de neutralización del G-1 a diferentes concentraciones. A continuación se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 3. Efecto de la concentración de las sales de neutralización del G-1 en la velocidad de corrosión

Concentración (%P)	Velocidad de corrosión (mpa)	pH final
0,5	120	3,6
1	156	3,3
2	179	3
3	194	2,9
5	299	3,2
BLANCO	17	5,5

El Blanco contiene solamente agua y querosina

De esta Tabla se seleccionó la concentración del 0.5 % peso, por que se obtiene una velocidad de corrosión alta, además de que se necesitaba menor cantidad de muestra para realizar las pruebas.

Una vez determinada la concentración óptima se realizaron las pruebas de botellas de los clorhidratos de aminas para hacer una selección de aquellas que presentarían menor velocidad de corrosión. Cada prueba se hizo por duplicado para sacar un promedio (Tabla 4).

Tabla 4. *Velocidad de corrosión de las sales de neutralización de las aminas al 0.5% peso de concentración.*

Amina	Velocidad de Corrosión (mpa)	pH Inicial	pH Final	Observaciones
Metilamina	27	2.8	4.5	
Trietanolamina	42	3.8	5.6	Gelifica FO
Dipropilamina	33	2.7	4.8	Formación de una nata café I Gelifica FO
N,N-Dimetildipropilentriamina	68	2.9	6.1	Formación de una nata café I
Etilamina	24	4.4	4.9	Formación de una nata café I
Etanolamina	40	4.8	4.8	Formación de una nata café I
Aminoetilanolamina	87	4.4	5.5	Gelifica FO
1,2-Diaminociclohexano	112	2.7	6.1	
Dietilamina	29	4.2	5.5	Formación de una nata café I
Morfolina	43	3.8	4.7	
2-Etilhexilamina	26	5.9	6	Gelifica FO
Dietilentriamina	66	2.8	4.3	Gelifica FO
A-75	87	3.8	6.1	
C-97	39	2.8	5.8	Formación de una nata café I
C-96	50	5.1	5.2	
G-1	120		3.6	
Blanco	28	5.8	4.8	

NOTA: El blanco contiene agua y querosina.

Salmuera: 0.5% peso de la sal de neutralización de la amina

I= Interfase

FO= Fase Orgánica

Al concluir la prueba se observó que algunas botellas presentaban la formación de una capa café en la interfase producto normal de corrosión y otras formaban una capa gelatinosa color naranja en la fase orgánica, como fue el caso de la trietanolamina, dipropilamina, N,N-dimetildipropilentriamina, aminoetilanolamina y la dietilentriamina. Estas aminas no se seleccionaron debido a que modificaban las propiedades del hidrocarburo.

En el caso de 2-etilhexilamina a pesar que formaba un gel en la fase orgánica se seleccionó debido a que sus sales de neutralización eran solubles en hidrocarburo.

III.3 Formulación.

Las aminas seleccionadas por su baja velocidad de corrosión y alto valor de amina fueron: etanolamina, 2-etilhexilamina, dipropilamina, morfolina, aminoetil-etanolamina, etilendiamina y etilamina. Con las sales de neutralización de estas aminas, se procedió a mezclarlas en diferentes proporciones y observar su solubilidad en hidrocarburo. Los resultados obtenidos fueron:

Tabla 5. Solubilidad de las Formulaciones en Hidrocarburo.

FORMULACION %Vol	SOLUBILIDAD EN HIDROCARBURO (0.1g/10 ml)	OBSERVACIONES
Etanolamina 85%		
2-Etilhexilamina 15%	No soluble	
Etanolamina 75%		
2-Etilhexilamina 25%	No soluble	
Etanolamina 60%		
2-Etilhexilamina 40%	No soluble	
Etanolamina 50%		
2-Etilhexilamina 50%	No soluble	
Etilamina 85%		
2-Etilhexilamina 15%	Dispersable	Sedimentación moderada
Etilamina 75%		
2-Etilhexilamina 25%	Dispersable	Sedimentación moderada
Etilamina 60%		
2-Etilhexilamina 40%	Dispersable	Sedimentación moderada
Etilamina 50%		
2-Etilhexilamina 50%	Dispersable	Sedimentación moderada
Dipropilamina 85%		
2-Etilhexilamina 15%	Dispersable	Sedimentación rápida
Dipropilamina 75%		
2-Etilhexilamina 25%	Dispersable	Sedimentación rápida
Dipropilamina 60%		
2-Etilhexilamina 40%	Dispersable	Sedimentación rápida
Dipropilamina 50%		
2-Etilhexilamina 50%	Dispersable	Sedimentación rápida
Morfolina 85%		
2-Etilhexilamina 15%	No soluble	
Morfolina 75%		
2-Etilhexilamina 25%	No soluble	
Morfolina 60%		
2-Etilhexilamina 40%	Dispersable	Sedimentación rápida
Morfolina 50%		
2-Etilhexilamina 50%	Dispersable	Sedimentación moderada

FORMULACION % Vol	SOLUBILIDAD EN HIDROCARBURO (0.1 g/10 ml)	OBSERVACIONES
Aminoetilanolamina 85% 2-Etilhexilamina 25%	No soluble	
Aminoetilanolamina 75% 2-Etilhexilamina 25%	No soluble	Se descompone formando una sal líquida verde
Aminoetilanolamina 60% 2-Etilhexilamina 40%	Dispersable	Se descompone formando una sal líquida verde
Aminoetilanolamina 50% 2-Etilhexilamina 50%	Dispersable	Se descompone formando una sal líquida verde
Etilendiamina 85% 2-Etilhexilamina 15%	No soluble	
Etilendiamina 75% 2-Etilhexilamina 25%	No soluble	
Etilendiamina 60% 2-Etilhexilamina 40%	Dispersable	Sedimentación rápida
Etilendiamina 50% 2-Etilhexilamina 50%	Dispersable	Sedimentación rápida
Etilamina 50% Dipropilamina 30% 2-Etilhexilamina 20%	Dispersable	Sedimentación rápida
Etilamina 50% Morfolina 30% 2-Etilhexilamina 20%	Dispersable	Sedimentación rápida
Etilamina 40% Morfolina 30% 2-Etilhexilamina 30%	Dispersable	Sedimentación lenta
Etilamina 50% Etanolamina 30% 2-Etilhexilamina 20%		Sal líquida que forma una emulsión muy estable
Etilamina 40% Etanolamina 30% 2-Etilhexilamina 30%	Dispersable	Sedimentación rápida
Etilamina 50% Aminoetilanolamina 30% 2-Etilhexilamina 20%	No soluble	
Etilamina 40% Aminoetilanolamina 30% 2-Etilhexilamina 30%	Ligeramente Dispersable	Sedimentación rápida

Nota: Sedimentación rápida (5 min)
Sedimentación moderada (20 min)
Sedimentación lenta (45 min)

De la Tabla 5 se observa que la formulación que presentó mayor dispersión de la sal y un tiempo de sedimentación de 45 minutos, fue la de etilamina 40% vol, Morfolina 30% vol, 2-Etilhexilamina 20% vol. Esta propiedad es importante ya que si la sal es soluble o dispersable en hidrocarburo disminuye la probabilidad de que forme depósitos causando ensuciamiento y corrosión en los equipos disminuyendo su eficiencia y vida útil.

J.R. Rue y G.A Hoffman en su artículo NACE Corrosion/80 No. 49 recomienda el uso de mezclas de aminas como neutralizantes porque las sales de neutralización tienen una textura semilíquida que se adhiere menos tendenciosamente a la superficie metálica, evitando el ensuciamiento del equipo.

Para la etilamina no se dispone de información bibliográfica que indiquen su uso como neutralizante, por lo que su uso en este trabajo es una innovación.

En el caso de la morfina existen patentes que indican su uso como neutralizante en refinería (Patente Europea No. 0,512,682 B1y Patente Norteamericana No. 5,283,0006), pero se menciona en otros artículos que esta amina tiende a formar depósitos semejantes al cloruro de amonio e igualmente corrosivos (Patente Norteamericana No. 3,819,328).

Existe una patente canadiense No. 21228820 en donde se recomienda el uso de 2-etilhexilamina como neutralizante en campo debido a que las sales de neutralización que forma con el HCl son solubles en hidrocarburo. En los estudios realizados con 2-etilhexilamina se observó que a altas concentraciones tiende a gelificar al hidrocarburo modificando sus propiedades.

De esta formulación se realizó una prueba de botella con las sales de neutralización para ver la corrosividad y compararla con las formulaciones cuyas sales de neutralización mostraron mejores propiedades dispersantes (Tabla 6).

Tabla 6. Prueba de Botella al 0.5% peso de la Sal de Neutralización de las Formulaciones

Formulación	mpa	pH inicial	pH final	Observaciones
Etilamina 75% 2-Etilhexilamina 25%	25.8	6.9	6.7	Formación de una nata verde-cafe
Etilamina 60% 2-Etilhexilamina 40%	27.6	6.9	6.6	Formación de una nata verde-cafe
Etilamina 50% 2-Etilhexilamina 50%	26.8	6.9	6.6	Formación de una nata verde-cafe
Morfolina 50% 2-Etilhexilamina 50%	30.7	6.1	6.6	Gelifica
Morfolina 30% 2-Etilhexilamina 30% Etilamina 40%	24.2	6.3	6.4	Formación de una nata verde-cafe
Bianco 36 ml salmuera + 144 ml querosina destilada	24.6	7.6	6.8	Formación de una nata verde-cafe

De los resultados obtenidos se observa que la formulación que presentó una menor velocidad de corrosión de 24.2 mpa incluso igualando al blanco que dio de 24.6 mpa, fue la formulación Etilamina 40% vol, 2-Etilhexilamina 30% vol y Morfolina 30% vol.

Una vez seleccionada la formulación de Etilamina 40%, 2-Etilhexilamina 30% y Morfolina 30% por mostrar mayor dispersión y menor corrosividad de las sales de neutralización se realizó una prueba de solubilidad a diferentes concentraciones en hidrocarburo (Tabla 7). Esta formulación se le puso el nombre de NSH-5 (Neutralizante Soluble en Hidrocarburo).

Tabla 7. Solubilidad de las sales de neutralización del NSH-5 en hidrocarburo

Concentración (ppm)	Solubilidad en Gasolina de Despunte
10,000	Dispersable
1,000	Medianamente soluble
500	Soluble

A concentración de 500 ppm la sal es soluble, generalmente no se tienen concentraciones mayores en las torres de destilación ya que generalmente la refinería aplica de 15-20 ppm de neutralizante en el domo de la torre. La solubilidad que muestra la sal disminuye la posibilidad que forme depósitos y cause ensuciamiento al equipo.

III.4 Pruebas Comparativas del NSH-5.

Una vez seleccionada la formulación NSH-5 se procedió a la comparación de éste con los neutralizantes comerciales que se utilizan actualmente en Refinería (Tabla 8). Para este fin se realizaron varias pruebas:

- pruebas de botella con las sales de neutralización a concentración del 0.5% peso para determinar la velocidad de corrosión
- pruebas de solubilidad
- valor de amina
- TGA
- GC-MS

Tabla 8. Comparación del NSH-5 con los neutralizantes comerciales

Productos	Velocidad de corrosión (mpa)	Valor de Amina	Solubilidad de las sales de neutralización en gasolina	Observaciones
NSH-5	35	600	Dispersible	
C-96	50	637	No Soluble	
C-97	39	651	No Soluble	Formación de una nata café
A-75	87	344	No Soluble	
G-1	116	749	No Soluble	
Blanco	28			

NOTA:

Salmuera: 0.5% de la sal de neutralización con HCl

Blanco: Agua e hidrocarburo

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Se observa que el NSH-5 fue el único que presentó mejores propiedades dispersantes de la sal de neutralización y una baja velocidad de corrosión de 34 mpa, junto con el C-97 que fue de 39 mpa; diferenciando la formación de la capa en la fase hidrocarburo. Aunque no presenta el valor de amina más alto de 749 mg KOH/g de muestra del G-1 se encuentra dentro del promedio con un valor de 600 mg KOH/g de muestra, con la ventaja de que no forma sales tan corrosivas como es el caso del G-1.

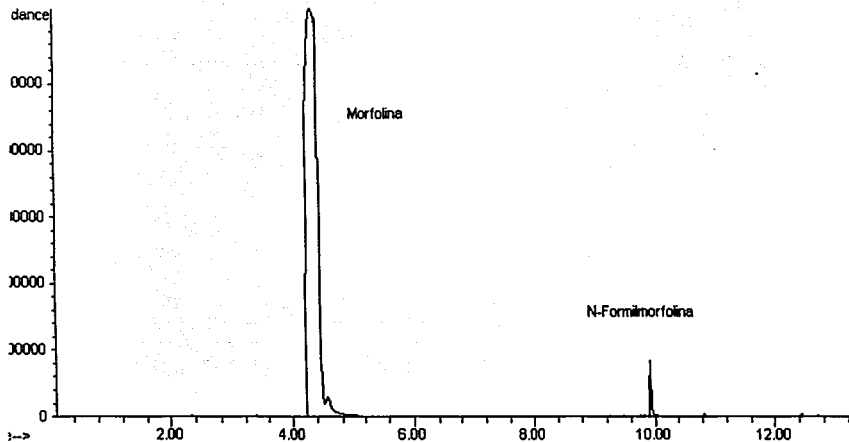
III.4.1 Caracterización.

A los neutralizantes comerciales se les realizaron análisis de Cromatografía de Gases acoplado a Espectrometría de Masas (GC-MS) con el fin de identificar qué compuestos son utilizados en su formulación y compararlos con el nuevo neutralizante. Se obtuvieron los siguientes resultados.

III.4.1.1 Cromatografía de Gases acoplado a Espectrometría de Masas (GC-MS)

Es una técnica mucho más sofisticada ya que no solo permite la separación, sino que también nos da información de los compuestos que están presentes con el detector selectivo de masas. La única condición es que la muestra sea volátil. A continuación se muestran los cromatogramas obtenidos.

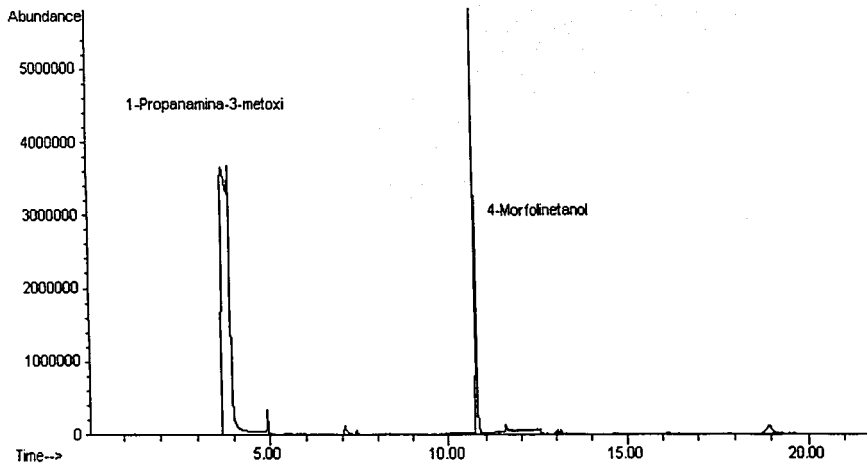
Figura 13. Cromatograma del neutralizante C-96.



De acuerdo con el espectro obtenido para C-96 (Figura 13), el pico en el tiempo 4.3 pertenece al compuesto morfolina, que es el componente básico de este neutralizante. Se observa otro pico pequeño en tiempo 9.92 perteneciente a un derivado de la morfolina.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

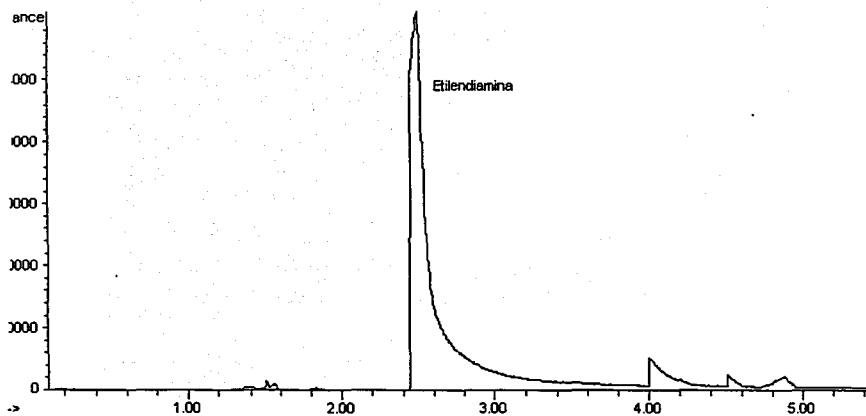
Figura 14. Cromatograma del neutralizante C-97.



Para el neutralizante C-97 en el cromatograma obtenido (Figura 14) se observa un pico de mayor área en el tiempo 3.75 que pertenece a 2-propanamina,3-metoxi que es el componente en mayor proporción. En el tiempo 10.73 se encuentra otro pico de menor área correspondiente a un derivado de la morfolina.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

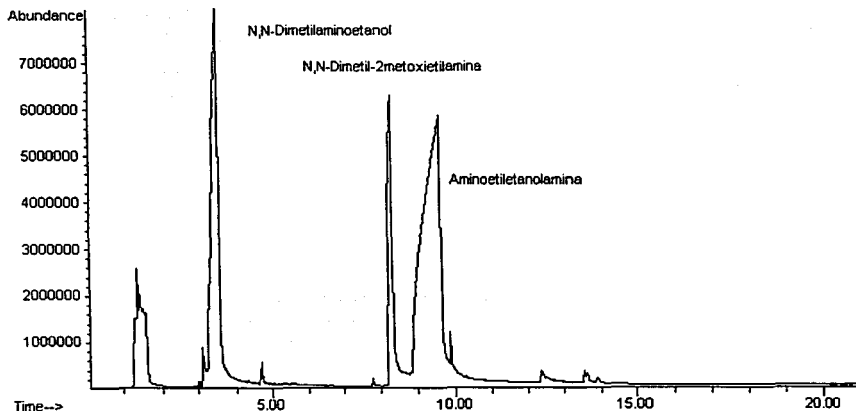
Figura 15. Cromatograma del neutralizante G-1.



En la Figura 15 se muestra el cromatograma del G-1 en el cual se observa un pico en 2.5 aproximadamente que corresponde a la etilendiamina que es el componente principal del neutralizante G-1.

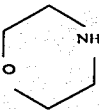
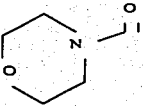
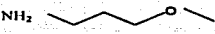
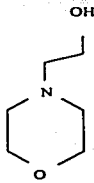
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 16. Cromatograma del neutralizante A-75.



En el caso del neutralizante A-75 (Figura 16) se observan 3 componentes básicos: dos aminas terciarias y una diamina. El primer pico en tiempo 3.5 de mayor altura corresponde a N,N-Dimetilaminoetanol. El segundo pico de menor altura y área en 8.2 corresponde a N,N-Dimetil-2-metoxietilamina. El tercer pico en tiempo 9.2 que es el de mayor área corresponde a Aminoetilanolamina que es el componente que se encuentra en mayor proporción en el neutralizante.

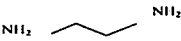
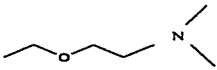
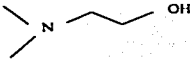
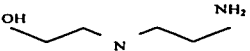
Tabla 9. Resumen de los resultados obtenidos por GC-MS de los neutralizantes comerciales.

Neutralizante	Compuesto	Estructura	%Area
C-96	Morfolina		98.2
	N-Formilmorfolina		1.8
C-97	1-Propanamina-3-metoxi		90.8
	4-Morfolinetanol		9.2

NOTA: El % area no es igual al % peso

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 9. Resumen de los resultados obtenidos por GC-MS de los neutralizantes comerciales (continuación).

Neutralizante	Compuesto	Estructura	%Area
G-1	Etilendiamina		100
A-75	N,N-dimetil-2-etoxietilamina		12.3
	N,N-dimetilaminoetanol		26.4
	Aminoetiletanol amina		61.3

NOTA: El % area no es igual al % peso

II.4.1.2 Análisis Térmicos TGA y DTA.

Análisis TGA. Los análisis termogravimétricos proveen información de la pérdida de peso con respecto a la temperatura.

Análisis DTA. Mide la diferencia de temperatura entre muestra de referencia, contra la temperatura o contra el tiempo.

Esto nos sirve para estudiar el comportamiento de las sales con respecto a la temperatura y así realizar una predicción simulando las condiciones de la torre de destilación.

Se realizó este análisis a las sales de neutralización del A-75 que es el neutralizante que se está aplicando actualmente en campo.

Muestra Sal de Neutralización A-75

Análisis Termogravimétrico (TGA)

Atmósfera: nitrógeno, vel. 10 °C/min

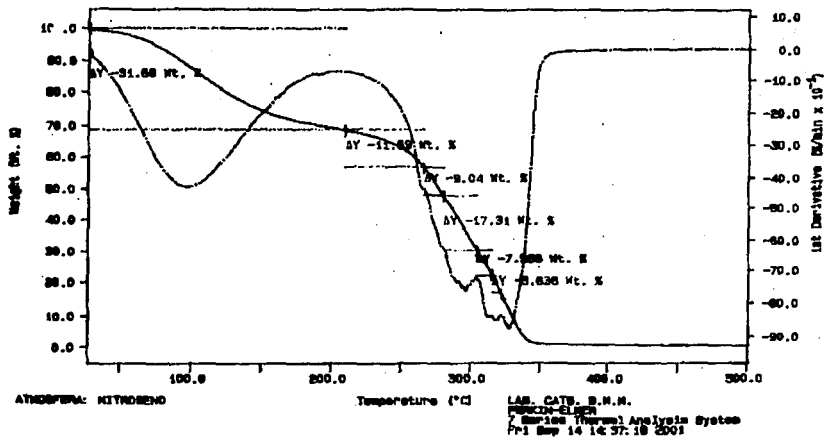
INTERVALO DE TEMPERATURA (°C)	PERDIDA (% PESO)
27 - 210	31.66
210 - 267	11.59
267 - 281	9.04
281 - 305	17.31
305 - 316	7.96
316 - 323	5.64
323 - 385	16.00

Del análisis TGA se observa que las sales de neutralización del A-75 está formada de compuestos que son muy estables térmicamente ya que el 99% de ellos se degradan a una temperatura de 385°C.

En el termograma de la Figura 17, se observa una pérdida de volátiles o humedad hasta 100 °C aproximadamente. Después hay una ganancia de masa como resultado de una reacción de la muestra con los alrededores en el intervalo de 100-200°C. En el intervalo de 200-380°C ocurre una descomposición en varias etapas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 17. Termograma TGA del Clorhidrato del Neutralizante A-75



TESIS CON
 FALTA DE ORIGEN

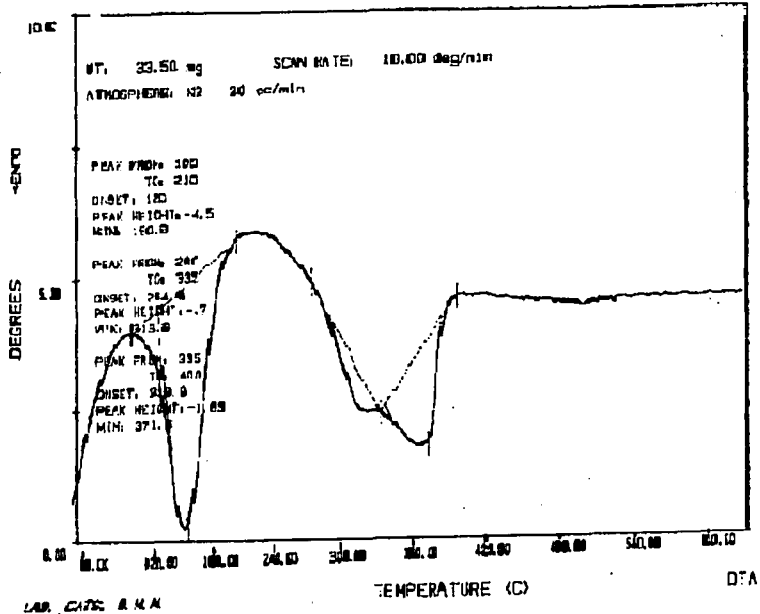
Análisis Térmico Diferencia (DTA)

Atmósfera: nitrógeno, vel. 10 °C/min

INTERVALO DE TEMPERATURA (°C)	TRANSICIÓN	EVENTO
100-210	Endotérmica	Fusión, evaporación o Sublimación
210-280	Exotérmica	Cristalización
280-335	Endotérmica	Descomposición
335-400	Endotérmica	Descomposición

En la figura 18 se muestra el termograma DTA, en el cual se observa un endoterma (absorción de calor) en el intervalo de 100-210°C debido a que la muestra puede haber experimentado un cambio físico (fusión, evaporación o sublimación). En el intervalo de 210-280°C se observa una exoterma (fenómeno de desprendimiento de calor) debido posiblemente a que la muestra pudo haber sufrido reacomodos en su estructura como resultado del evento anterior. Se observan dos endotermas que pueden interpretarse como la descomposición en etapas de los compuestos formados por el reacomodo para descomponerse en su totalidad en 400°C.

Figura 18. Termograma DTA del Clorhidrato del Neutralizante A-75



Muestra NSH-5

Análisis Termogravimétrico (TGA)

Atmósfera: nitrógeno, vel. 10 °C/min

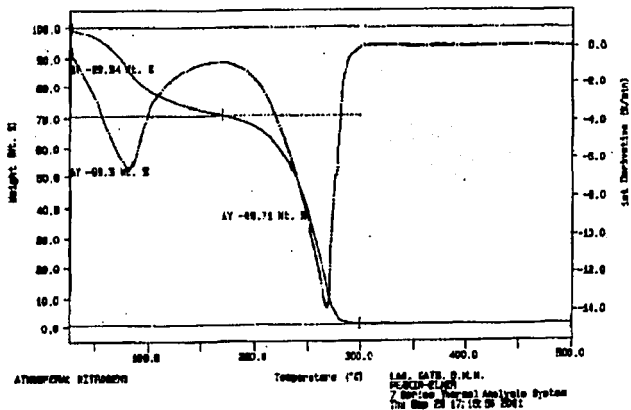
INTERVALO DE TEMPERATURA (°C)	PERDIDA (% PESO)
27 - 170	29.34
170 - 300	69.71

Del análisis TGA se observa que se pierde el 99% de la sal de neutralización del NSH-5 a una temperatura de 300°C. Comparada con la sal de neutralización del A-75 existe una diferencia de 70°C, esto indica que el clorhidrato del A-75 es más estable y se degrada a mayor temperatura.

En el termograma TGA de la Figura 19 se observa que a una temperatura de 100 °C existe un mínimo que es pérdida de compuestos volátiles o humedad. En el intervalo de 100-200 °C se observa un máximo correspondiente a una ganancia de masa como resultado de una reacción entre la muestra y los alrededores (recristalización), a temperaturas mayores se observa pérdida de los demás compuestos.

Figura 19. Termograma TGA del Clorhidrato del Neutralizante NSH-5

Curve 1: TGA
 File Info: CA-435-01 The Sep 20 14:07:03 2001
 Sample Weight: 51.228 mg



TESIS CON
 FALTA DE ORIGEN

TESIS CON
 FALTA DE ORIGEN

Análisis térmico diferencial (DTA)
Atmósfera: nitrógeno, vel. 10 °C/min

INTERVALO DE TEMPERATURA (°C)	TRANSICIÓN	EVENTO
100-195	Endotérmica	Fusión, evaporación o sublimación
195-210	Exotérmica	Cristalización
210-380	Endotérmica	Descomposición

En el intervalo de 100-195 °C se observa un endoterma que corresponde a un cambio de estado de la muestra (fusión, evaporación o sublimación). De 195-210 °C la muestra sufre un reacomodo en su estructura molecular (cristalización). En 380 °C la muestra se descompone en su totalidad (Figura 20).

En los resultados obtenidos en el DTA se observa que las sales de neutralización del A-75 son mucho más estables térmicamente por lo que su permanencia dentro de la torre es mayor comparada con las sales del NSH-5. Esto trae como consecuencia que se formen depósitos en la torre ocasionado ensuciamiento y corrosión.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

**FALTA
PAGINA**

72

III.5 Pruebas de Compatibilidad

Estas pruebas se realizaron con el objeto de observar la compatibilidad de los neutralizantes NSH-5 y A-75 con los inhibidores de corrosión que se aplican en refinería. Con este objeto se preparó una salmuera B sintética de agua de mar con sales de neutralización, que ya se describió en el capítulo anterior.

De la Tabla 10 y 11, se observa que el IN-3 que es uno de los inhibidores que por años se ha estado aplicando en campo, resultó no ser compatible con ningún neutralizante e incluso salió semejante al blanco. El NSH-5 tiene mayor compatibilidad con los inhibidores comerciales ya que presenta eficiencias del 95% con tres inhibidores, comparado con el A-75 que dio una eficiencia del 93% con solo un inhibidor.

Tabla 10. Prueba de compatibilidad del Neutralizante NSH-5 con los inhibidores de corrosión

Inhibidor	Dosificación (ppm)	Velocidad de Corrosión (mpa)	% Eficiencia	Observaciones
IN-3	5	12	5	Formación de una capa oscura en la l.
IN-3	10	11.6	8	Formación de una capa oscura en la l.
I-22	5	0.66	95	
I-22	10	0.66	95	
I-22 M	5	5.30	58	Formación de una capa oscura en la l.
I-22 M	10	0.66	95	
I-AC. ACR	5	4.50	64	Formación de una capa oscura en la l.
I-AC. ACR	10	0.89	93	
BLANCO C/N		12.6		Formación de una capa oscura en la l.

NOTAS.

*El pH inicial de la salmuera era de 5.87 se bajo a 4.28 con H₂S y se agregó HCl conc. hasta llegar a pH 2.02, finalmente se adicionó neutralizante hasta alcanzar pH 5.96.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El NSH-5 mostró mayor compatibilidad el I-22 a 5 y 10 ppm dando eficiencias del 95% sin que se observe la modificación de la fase hidrocarburo. También fue compatible con el I-22 MO con eficiencia del 95% y el I-AC.ACR con eficiencia del 93% a una dosificación de 10 ppm.

Para el A-75 se muestra mayor compatibilidad con el I-22 dando con eficiencia del 93% a 10 ppm, disminuye la eficiencia a 21% si se dosifica a 5 ppm.

Se puede observar que las eficiencias no son tan altas como es el caso del NSH-5, aun en los blancos se puede ver que la velocidad de corrosión es menor cuando se utiliza NSH-5 como neutralizante.

Tabla 11. Prueba de compatibilidad del Neutralizante A-75 con los inhibidores de corrosión

Inhibidor	Dosificación (ppm)	Velocidad de Corrosión (mpa)	% Eficiencia	Observaciones
IN-3	5	15.9	12.6	Formación de una capa oscura en la I.
IN-3	10	16.4	9.8	Formación de una capa oscura en la I.
I-22	5	14.4	20.9	Formación de una capa oscura en la I.
I-22	10	1.2	93.4	Formación de una capa oscura en la I.
I-22 M.	5	13.6	25.3	Formación de una capa oscura en la I.
I-22 M	10	4.8	73.6	Formación de una capa oscura en la I.
I-AC. ACR	5	13	28.6	Formación de una capa oscura en la I.
I-AC. ACR	10	11.2	38.5	Formación de una capa oscura en la I.
BLANCO C/N		18.2		Formación de una capa oscura en la I.

NOTAS:

*El pH inicial de la salmuera era de 5.87 se bajo a 4.28 con H₂S y se agregó HCl conc. hasta llegar a pH 2.02, finalmente se adicionó neutralizante hasta alcanzar pH 5.72

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Para corroborar los resultados obtenidos en la prueba anterior, se realizó otra prueba de botella, utilizando la salmuera tipo C con las sales de neutralización cuya preparación se describió en la parte experimental, a continuación se muestran los resultados obtenidos (Tabla 12).

Tabla 12. Prueba de compatibilidad de las sales de neutralización del A-75 al 0.5% con los inhibidores de corrosión

Inhibidor	Dosificación (ppm)	Velocidad de Corrosión (mpa)	Eficiencia (%)	pH Final	Observaciones
IN-3	5	93	0	6.6	Formación de una capa oscura I
IN-3	10	101.7	0	6.8	Formación de una capa oscura I
I-22	5	81.6	2	6.7	Formación de una capa naranja FO. Gelifica
I-22	10	57.6	31	6.0	Formación de una capa naranja FO. Gelifica
I-22 M	5	85.2	0	6.3	Formación de una capa oscura I
I-22 M	10	77.3	7	6.8	Formación de una capa naranja FO. Gelifica
I-AC.ACR	5	81.4	2	6.4	Formación de una capa oscura I
I-AC.ACR	10	75.6	9	6.4	Formación de una capa naranja FO. Gelifica
Blanco		83.4		6.9	Formación de una capa naranja FO. Gelifica

NOTA: El pH para la salmuera sin sales fue de 7.0
 El pH para la salmuera con sales de neutralización fue de 4.8
 Salmuera: 0.5% de sal de neutralización del A-75
 Blanco: Querosina + salmuera
 I: Interfase
 FO: Fase organica

Los resultados obtenidos muestran que los inhibidores tienen poca eficiencia para inhibir el efecto corrosivo de las sales de neutralización, dando un valor del 31% para la mayor eficiencia en comparación del 90% obtenido en la prueba anterior.

Tabla 13. Prueba de compatibilidad de las sales de neutralización del NSH-5 al 0.5% con los inhibidores de corrosión

Inhibidor	Dosificación (ppm)	Velocidad de Corrosión (mpa)	Eficiencia (%)	pH Final	Observaciones
IN-3	5	35.0	0		Formación de una capa naranja FO. Gelifica
IN-3	10	35.3	0		Formación de una capa naranja FO. Gelifica
IC-22	5	33.2	3		Formación de una capa naranja FO. Gelifica
IC-22	10	19.9	42		Formación de una capa naranja FO. Gelifica
IC-22 MO	5	37.6	0		Formación de una capa oscura I
IC-22 MO	10	28.4	17		Formación de una capa oscura I
I-AC.ACR	5	20.8	39		Formación de una capa oscura I
I-AC.ACR	10	1.8	95		
Blanco		34.1			Formación de una capa naranja FO. Gelifica

NOTA: El pH para la salmuera sin sales fue de 6.7
 El pH para la salmuera con sales de neutralización fue de 5.3
 Salmuera: 0.5% de sal de neutralización del NSH-5
 Blanco: Querosina + salmuera
 I: Interfase
 FO: Fase organica

Para el caso de las sales de neutralización del NSH-5 se observa que se obtiene una mayor eficiencia del 95% con el uso del inhibidor I-AC.ACR en concentración de 10 ppm, comparado con los clorhidratos del A-75 cuyo valor mas alto fue del 31% con el uso del I-22 a 10 ppm. Se muestra que los inhibidores presentan una mayor eficiencia para inhibir el efecto corrosivo del clorhidrato del NSH-5 comparado con los clorhidratos del A-75.

Para el caso específico del inhibidor I-AC.ACR a 10 ppm mostró ser eficiente pero se ha observado que este inhibidor en presencia de ácido sulfhídrico (H₂S) disminuye drásticamente su eficiencia.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

De los datos mostrados en las Tabla 12 y 13, se confirma que las sales de neutralización del A-75 son más corrosivas que las sales del NSH-5. Esto también se observa en el valor de corrosión de los blancos que para el clorhidrato del A-75 da velocidades de corrosión 2.4 veces mayores comparado con el clorhidrato del NSH-5.

Cabe aclarar que las condiciones utilizadas en la prueba son más drásticas que las que se encuentran en campo ya que normalmente no se tienen concentraciones de los clorhidratos tan altas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CONCLUSIONES

En la formulación del nuevo neutralizante se seleccionaron: una amina primaria (etilamina) para aumentar el poder de neutralización; una amina secundaria (morfolina) para hacer más soluble al producto en hidrocarburo; una amina ramificada (2-etilhexilamina) para incrementar la solubilidad de las sales de neutralización en hidrocarburo y evitar que se formen depósitos causantes de ensuciamiento y corrosión en los equipos de destilación.

Basados en la información bibliográfica consultada, se decidió por utilizar esta mezcla de aminas debido a su alto valor de amina total, menor velocidad de corrosión de las sales de neutralización y la solubilidad de dichas sales en hidrocarburo. A esta combinación de aminas se le dio el nombre de NSH-5.

De las pruebas realizadas con los neutralizantes comerciales y el nuevo producto NSH-5 puede observarse que éste presenta mejores propiedades para ser utilizado como neutralizante en campo.

La ventaja que presenta el NSH-5 con respecto a los demás productos es la solubilidad de las sales de neutralización en hidrocarburo que en concentración de 500 ppm aun es soluble, lo que ayuda a disminuir el riesgo de que se formen depósitos causantes de ensuciamiento al equipo. Comparado con el neutralizante A-75 que es el que actualmente se utiliza en refinería, en estudios realizados anteriormente se ha encontrado que el límite de solubilidad de la sal es de 70 ppm lo que implica que si existe una concentración mayor de la sal dentro de la torre se ocasionará un grave problema de ensuciamiento.

En lo referente al poder de neutralización, el NSH-5 tiene un valor de amina de 600 mg KOH/g muestra, casi el doble del valor de 340 mg KOH/g muestra que presenta el A-75.

En cuanto a la velocidad de corrosión de los clorhidratos se observó que las sales de neutralización del A-75 son el doble de corrosivas que las sales formadas por el NSH-5.

En las pruebas TGA se observa que las sales del NSH-5 son menos estables y se degradan rápidamente a una temperatura de 300°C, comparadas con las sales del A-75 que son más estables y se degradan a una temperatura mayor a los 400°C, permaneciendo dentro de la torre por un lapso de tiempo mayor ocasionando daños al equipo.

En cuanto a las pruebas de compatibilidad realizadas se demuestra que el NSH-5 tiene mayor compatibilidad con los inhibidores de corrosión que son aplicados en refinería dando eficiencias mayores del 90% con la mayoría de ellos, en comparación con el A-75 presentó compatibilidad con un solo inhibidor de corrosión dando una eficiencia mayor del 90% a una concentración de 10 ppm.

Tomando en cuenta los resultados obtenidos en pruebas de evaluación a nivel laboratorio, se considera conveniente la evaluación industrial del neutralizante IMP-NSH-5 en una planta de destilación de crudo que opere en baja temperatura de domo y que presente problemas de corrosión ocasionados por la condensación del agua.

En la actualidad se presenta en campo un problema de ensuciamiento y corrosión en la torre de destilación de una Refinería por el uso del neutralizante A-75, por lo que se está considerando reemplazarlo con el nuevo producto NSH-5.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

APENDICE

PROCEDIMIENTOS Y EQUIPOS DE EVALUACIÓN.

METODO DE VALOR DE AMINA TOTAL ASTM-D-2074-92

Definiciones

VALOR DE AMINA TOTAL: El número de miligramos de hidróxido de potasio (KOH) equivalente a la basicidad por gramo de muestra.

Material

Matraz Erlenmeyer de 250 ml
Agitador magnético.

Reactivos

1.- Pureza de los reactivos: Deberá usarse grado reactivo en todas las pruebas, a menos que se indique otro cambio.

2.- Soluciones de indicadores

Azul de bromofenol: Disolver 0.2 g de azul de bromofenol en 100 ml de metanol, etanol o alcohol isopropílico.

Verde de bromocresol: Disolver 0.1 g de sal de sodio verde de bromocresol en 100 ml de agua.

3.- Solución estándar de ácido clorhídrico 0.1N: Adicionar 17 ml de ácido clorhídrico concentrado (HCl, gravedad esp. 1.19) para 1000 ml de alcohol isopropílico en un matraz volumétrico de 2 L. Estandarizar con carbonato de sodio anhidro usando verde de bromocresol como indicador.

4.- Alcohol isopropílico (99%).

Procedimiento.

Disolver la muestra en baño María (si ésta no está en forma líquida), mezclar completamente y pesar exactamente de 0.1g en un matraz 250 ml. Adicionar 20 ml de alcohol isopropílico y hervir por 1 minuto para eliminar el amoníaco libre que pueda estar presente si es que la muestra es una amina grasa, enfriar a temperatura ambiente (este paso no se efectúa si la muestra es líquida). Posteriormente adicionar 5 gotas de indicador azul de bromofenol y titular con la solución estandarizada de HCl aproximadamente 0.2 N hasta obtener una coloración amarilla.

Nota: Se recomienda realizar la muestra por triplicado.

Cálculos

Valor de amina total = $(V \times N \times 56.1) / S$

Donde:

V= Volumen requerido de HCl

N= Normalidad del HCl

S= Peso de la muestra en gramos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

OBTENCIÓN DE LAS SALES DE NEUTRALIZACIÓN

Material y Reactivos.

Vasos de precipitado de 50 y 100 ml.
Probeta de 50 ml.
Parrilla de calentamiento con agitación.
Papel pH
HCl concentrado.
Agua destilada.

Procedimiento.

Se pesa 10 g de la muestra de amina, se mide el pH inicial y se procede a neutralizar con HCl concentrado hasta llegar a un pH ácido. A esta solución se le adiciona 50 ml de agua y se pone a evaporar a la mitad de volumen para eliminar el exceso de HCl . Se deja enfriar hasta empezar a cristalizar y las sales obtenidas se disuelven nuevamente en agua para eliminar el resto de HCl hasta obtener un pH neutro.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

PUNTOS DE FUSIÓN.

Material

Aparato de Fisher para determinar puntos de fusión.
Cubre objetos redondos.

Procedimiento

Se toma una pequeña cantidad de muestra y se deposita en el cubreobjeto, se coloca encima otro cubreobjeto. Se coloca en el aparato de fisher, se inicia el calentamiento lentamente y se observa cuando la muestra comienza a fundir. En este punto se toma la lectura de temperatura el cual es el punto de fusión.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

PRUEBAS DE SOLUBILIDAD.

Material y Reactivos.

Tubos de ensaye
Rejilla
Gasolina
Agua destilada
Agitador mecánico

Procedimiento.

Una vez obtenidas las sales se filtran y se pesan 0.1 g de muestra en un tubo de ensaye que contiene 10 ml de disolvente. Los disolventes son: gasolina filtrada, gasolina de la despuntadora de Salina Cruz y agua destilada. Se someten a agitación por un tiempo de 30 minutos y se observa la solubilidad.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

METODO DE PRUEBA DE BOTELLA NACE ID-182

Descripción del equipo.

- 1.- Evaluador dinámico de inhibidores de corrosión marca Control 5 con controlador de temperatura, velocidad de agitación de 30 r.p.m y capacidad para 52 botellas de 180 ml (Figura 21).
- 2.- Equipo de vidrio para la preparación del medio corrosivo. Consta de un reactor de vidrio de 3 L de capacidad, equipado con baño de enfriamiento, agitador mecánico, burbujeador para nitrógeno y ácido sulfhídrico (Figura 22).
- 3.- Potenciometro para medición del pH.
- 4.- Cupones de acero al carbón 1018 de 3.2 cm x 1.276 cm x 0.3 mm (Fig. 23).
- 5.- Botellas de vidrio con capacidad para 180 ml. Para la evaluación del inhibidor se hacen pruebas por triplicado, y en cada corrida se determina la velocidad de corrosión y se compara con la aplicación del inhibidor y así poder determinar la eficiencia de protección contra la corrosión.
- 6.- Encorchaladora (Figura 24).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 21. Equipo Evaluador Dinámico de Corrosión.



Figura 22. Reactores utilizados en la preparación de salmueras.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 23. Botellas y cupones antes y después de realizada la prueba de evaluación de corrosión.

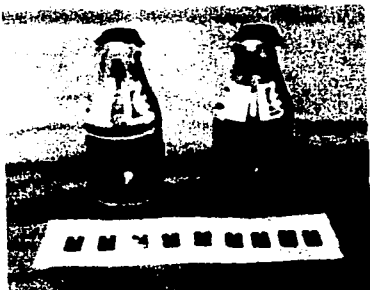
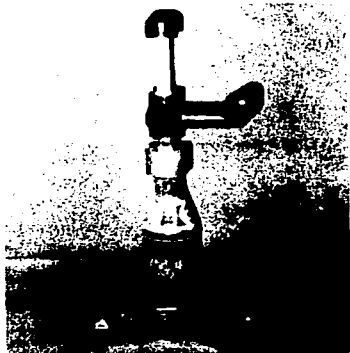


Figura 24. Encorchaladora



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Preparación del Evaluador Dinámico y de los Cupones de Prueba

1. Evaluador dinámico. Encender el evaluador dinámico con anticipación necesaria para que la temperatura se estabilice en 70°C antes de meter las botellas de prueba.
2. Cupones de prueba. Los cupones se desgrasan con hexano y cloroformo, se secan un trapo limpio y se mantienen en el desecador hasta el momento de pesarlos, procurando no tomarlos con los dedos para no alterar la pérdida de peso.

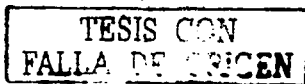
Preparación del Medio Corrosivo (Salmuera)

Se utilizaron tres tipos de salmueras, para efectos prácticos las nombraremos como salmuera del tipo A,B y C. El procedimiento de preparación de cada una de ellas se describe a continuación.

Salmuera tipo A. Este tipo de salmuera se utilizó para determinar la velocidad de corrosión de las sales de aminas (clorhidratos).

Procedimiento:

1. Cargar el reactor con la cantidad de agua destilada requerida.
2. Bajar la temperatura hasta 5 °C con el recirculador.
3. Al mismo tiempo de ir bajando la temperatura, nitrogenar por media hora para eliminar el oxígeno presente, ya que este puede acelerar la corrosión y afectar los resultados.
4. Pesar 0.72 g de sal de neutralización de cada una de las aminas y disolverlas en 144 ml del agua nitrogenada.
5. Cargar las botellas con la solución y adicionar 36 ml de hidrocarburo (querosina previamente destilada).



6. Se introducen los cupones previamente pesados, se tapan las botellas con la encorchaladora.
7. Se colocan las botellas en el evaluador dinámico, cuya temperatura debe ser cercana a los 70 °C . El periodo de tiempo de la prueba es de 48 horas.

Este tipo de salmuera también fue utilizada para determinar la concentración de la sal óptima para que exista corrosión. Para este propósito se tomo como base las sales de neutralización del G-1 que es un neutralizante que se aplica en algunas refinerías, se estudio la velocidad de corrosión de las sales a diferentes concentraciones: 0.5 , 1, 2, 3 y 5 %. De aquí se determinó que a 0.5% de concentración de sal puede observarse la velocidad de corrosión.

Salmuera Tipo B. Se preparo para determinar la compatibilidad del neutralizante A-75 y del NSH-5 con los inhibidores de corrosión.

Procedimiento:

1. Pesar los siguientes reactivos y aforar a 2000 ml con agua destilada, hasta obtener una mezcla totalmente disuelta:

Reactivos	Cantidad (g)
NaCl	120
CaCl ₂ . H ₂ O	13.24
MgCl ₂ . H ₂ O	21.36
Na ₂ SO ₄	7

2. Cargar el reactor con la solución salina.
3. Bajar la temperatura hasta 5 °C con el recirculador.
4. Al mismo tiempo de ir bajando la temperatura, nitrogenar por media hora .
5. Sulhidrar (flujo de 1 ml/s) por un tiempo de 15 minutos aproximadamente.
6. Medir el pH.

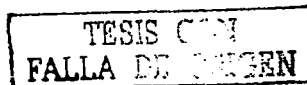
7. En caso de no haber alcanzado el pH de 4, sulfhidrar nuevamente.
8. Una vez que se ha alcanzado el pH deseado, se suspende la adición de H_2S .
9. Se le agrega HCl para bajar el pH a 2 para simular las condiciones corrosivas resultado de la hidrólisis ácida, de esta salmuera se toma un volumen de 144 ml como blanco.
10. Una vez acidificado, se le agrega 10 g de la sal de neutralización de los neutralizantes comerciales A-75 y del NSH-5. De esta solución se toma otro blanco.
11. Se adiciona a la botella 36 ml de querosina previamente destilada, dosificando a 5 y 10 ppm de inhibidor de corrosión. Se introduce en cupón dejando un periodo de 15 min. para dar tiempo que se forme la película protectora.
12. Se le adiciona 144 ml de la salmuera, se tapan con la encorchaladora y se colocan en el evaluador dinámico a 70 °C durante 48 horas.
13. Se limpian y pesan los cupones como se describió anteriormente.
14. Se calculan las mpa's.

Salmuera tipo C. Esta salmuera es parecida a la del tipo B y también fue utilizada para determinar la compatibilidad del neutralizante A-7375 y del NSH-5 con los inhibidores de corrosión.

Procedimiento:

El procedimiento se repite hasta el paso 9 para la preparación de la salmuera del tipo B.

10. Una vez acidificado el medio (pH= 2), se le agrega neutralizante hasta subir el pH= 6. De esta solución se toma un blanco.
11. Se adiciona a la botella 36 ml de querosina , dosificando a 5 y 10 ppm de inhibidor de corrosión. Se introduce en cupón dejando un periodo de tiempo para que se forme la película protectora.
12. Se le adiciona 144 ml de la salmuera, se tapan con la encorchaladora y se colocan en el evaluador dinámico a 70 °C durante 48 horas.
13. Se limpian y pesan los cupones.
14. Se calculan las mpa's .



Limpieza de los cupones.

Al finalizar la prueba se sacan las botellas del evaluador, se dejan enfriar a temperatura ambiente, se recuperan los cupones y se enjuagan durante 20 segundos en cada uno de los siguientes disolventes y en el orden indicado:

1. Cloroformo.
2. Acetona.
3. Agua destilada.
4. Acido clorhídrico inhibido.

Preparación:

A 1000 ml de HCl al 37% se le agrega 20 g de trióxido de antimonio y 50 g de cloruro de estaño ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). La mezcla se agita por 15 min.

5. Solución saturada de bicarbonato de sodio.
6. Agua destilada.

A continuación se cepillan con agua y jabón para desprender completamente los productos de corrosión. Se enjuagan con agua del grifo y por último con agua destilada, se secan en la estufa a 120 °C durante 1 hora, se enfrían en el desecador durante 30 minutos y se pesan.

Cálculos de Velocidad de Corrosión en Milésimas de Pulgada por Año (mpa)

Para determinar la velocidad de corrosión, es necesario deducir la formula considerando algunos factores y aplicando las siguientes ecuaciones:

$$C = e / t \quad (c. 1)$$

$$V = A e \quad (c. 2)$$

$$\delta = W / A e \quad (c. 3)$$

$$e = W / \delta A \quad (c. 4)$$

en donde:

W = peso en lb

A = área (pulg²)

t = tiempo (año)

e = espesor (pulg)

V = volumen (pulg³)

δ = densidad (lb/pulg³)

C = velocidad de corrosión (mpa = milésimas de pulgada por año)

Combinando las ecuaciones anteriores se tiene:

$$C = \frac{W / A \cdot \delta}{t} = \frac{W}{A \cdot \delta \cdot t} = \frac{\text{lb}}{\text{pulg}^2 \cdot (\text{lb} / \text{pulg}^3) \cdot \text{año}}$$

$$C = \frac{\text{pulg}}{\text{año}} \cdot \frac{1}{1000} = \frac{\text{mpulg}}{\text{año}} = (\text{mpa})$$

TESIS CON
FALSA DE ORIGEN



Calidad Interna
Proyección Global

INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO
GERENCIA DE PRODUCTOS QUÍMICOS

INFORMACIÓN TÉCNICA



AGENTE NEUTRALIZANTE PARA PLANTAS DE DESTILACIÓN PRIMARIA
IMP-NSH-5

GENERALIDADES

El IMP-NSH-5 es un agente neutralizante cuyas sales de neutralización son solubles en hidrocarburo. Fue desarrollado para obtener un control apropiado del pH de los condensados de la sección de domo de las plantas de destilación primaria de crudo.

Es un producto que neutraliza adecuadamente los componentes ácidos presentes en la sección de domo, diseñado para controlar de una manera efectiva las variaciones de pH que usualmente se observan con el uso de amoníaco y otros agentes neutralizantes comerciales, a fin de alcanzar una mayor efectividad del inhibidor de corrosión filmico.

Debido a que sus sales de neutralización son solubles en hidrocarburo no provoca problema de ensuciamiento dentro de los equipos.

PROPIEDADES TÍPICAS

PRUEBA	UNIDADES	METODO	ELECTRIFICACION
APARIENCIA	N/A	VISUAL	LIQUIDO AMBAR CLARO
PESO ESPECÍFICO 20/4 °C	N/A	ASTM - D - 1298	0.80 - 0.96
VISCOSIDAD CINEMÁTICA A 40°C	SUS	ASTM - D - 445	1.0 - 3.0
CONTENIDO DE NITRÓGENO	% PESO	ASTM - D - 3228	7.0 - 15.0
pH a 20 °C (SOL. 5% EN AGUA)	N/A	ASTM - E - 70	10.5 - 13.0
EFICIENCIA DE NEUTRALIZACIÓN	%	IMP	90.0 MÍN

SISTEMA DE CALIDAD

REVISIÓN No: 000

FECHA: 15 - abril-2002

Página 1 de 4

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

92-1



Calidad Interna
Proyección Global

**INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO
GERENCIA DE PRODUCTOS QUÍMICOS**



INFORMACIÓN TÉCNICA

**AGENTE NEUTRALIZANTE PARA PLANTAS DE DESTILACIÓN PRIMARIA
IMP-NSH-5**

CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES

El IMP-NSH-5 es un producto formulado con aminas primarias y secundarias ramificadas, que exhibe una alta eficiencia de neutralización a baja dosificación, que permite un apropiado control del pH en el intervalo de 5.5 a 6.5 y que condensa simultáneamente con el agua presente en la sección de domo de la columna de destilación.

Las sales de neutralización que forma son solubles en agua e hidrocarburo y se descomponen a bajas temperaturas por lo que su permanencia en la torre es limitada.

Exhibe un patrón de neutralización que permite manejar las fluctuaciones que normalmente se presentan en el contenido de gases ácidos, en las condiciones de operación y en la inyección de neutralizante, sin que se presenten variaciones significativas en el pH de los condensados.

El IMP-NSH-5 es un producto que neutraliza satisfactoriamente los condensados a las diferentes temperaturas observadas normalmente en la sección de domo, que presenta excelentes características de manejo a bajas temperaturas y que no contienen metales pesados ni halógenos en su formulación.

PROCEDIMIENTO DE APLICACIÓN

El agente neutralizante IMP-NSH-5 se aplica en las líneas de vapores de la sección de domo de plantas de destilación de crudo, por medio de una bomba dosificadora, ya sea directamente ó diluido con condensado de calderas frío.

La boquilla de inyección deberá estar localizada cerca del lugar de inyección del inhibidor de corrosión, en un punto situado antes de que se presente la condensación de vapores (punto de rocío) en la sección de domo.

DOSIFICACIÓN

La dosificación recomendada para el IMP-NSH-5 es de 10 a 20 ppm en base a la carga del crudo alimentado a la columna.

La cantidad requerida de agente neutralizante para mantener el pH de los condensados en el intervalo de 5.5 a 6.5, dependerá de la cantidad de materiales ácidos presentes en la sección de domo.

SISTEMA DE CALIDAD

REVISIÓN No: 000

FECHA: 15 - abril-2002

Página 2 de 4

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

90-2



Calidad Interna
Proyección Global

INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO
GERENCIA DE PRODUCTOS QUÍMICOS



INFORMACIÓN TÉCNICA


**AGENTE NEUTRALIZANTE PARA PLANTAS DE DESTILACIÓN PRIMARIA
IMP-NSH-5**

MANEJO

Para el manejo del IMP-NSH-5 se recomienda el uso de equipo de seguridad, tal como guantes, lentes y mascarilla contra vapores orgánicos. Evite respirar los vapores y el contacto con la piel, ojos o con la ropa. En caso de contacto con la piel se deberá lavar la parte afectada con jabón y grandes cantidades de agua. Si son afectados los ojos, se recomienda lavar durante 15 minutos con agua y acudir inmediatamente al médico.

PRESENTACIÓN

El IMP-NSH-5 se envasa en recipientes de polipropileno de 200 litros de capacidad, libres de humedad y sin contaminantes, rotulados con la siguiente leyenda:

	INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO GERENCIA DE PRODUCTOS QUÍMICOS CONTROL DE CALIDAD
Producto: <u>Agente neutralizante para plantas de destilación primaria IMP-NSH-5.</u>	
No. de Lote: <u>xxxx</u>	
Fecha de elaboración: <u>xxxx</u>	
Peso Neto: <u>xxxx</u>	

SISTEMA DE CALIDAD

REVISIÓN No: 000

FECHA: 15 - abril-2002

Página 3 de 4

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

92-3



Calidad Interna
Proyección Global

**INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO
GERENCIA DE PRODUCTOS QUÍMICOS**



INFORMACIÓN TÉCNICA

**AGENTE NEUTRALIZANTE PARA PLANTAS DE DESTILACIÓN PRIMARIA
IMP-NSH-5**

SERVICIO Y ASISTENCIA TÉCNICA

El Instituto Mexicano del Petróleo ofrece el servicio y la asesoría técnica para la óptima aplicación de este producto.



GERENCIA DE PRODUCTOS QUÍMICOS.

E-mail jhuascara@www.imp.mx

Tel. 53-33-71-69

E-mail areyes@www.imp.mx

Tel. 53-33-68-68

E-mail rroldan@www.imp.mx

Tel. 53-33-68-52

E-mail pantayo@www.imp.mx

Tel. 53-33- 68-78

Eje central Lázaro Cárdenas No. 152

Col. San Bartolo Atepehuacán. Apartado Postal 14-805

c.p. 07730 México, D.F.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

SISTEMA DE CALIDAD

REVISIÓN No: 000

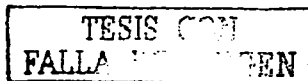
FECHA: 15 - abril-2002

Página 4 de 4

92-4

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. J.G. Edmondson and S. E. Lehrer, *Advances in neutralizing amine technology.*, NACE Corrosion/94 Paper No 514.
2. R. J. Rue and G. J. Edmondson., *Control of Salt-Initiated Corrosion in Crude Unit Overhead Systems.*, NACE Corrosion/2001 Paper No. 1538.
3. A. Bagdasarian, B Hull, R. Stepheon and R. Strong., *Crude Unit Corrosion and Corrosion Control.*, NACE Corrosion/96 Paper No. 615.
4. M. S. Binford and P. R. Hart., *The Impact of Desalting Oportunity Crudes' on Corrosion Precursors.*, NACE Corrosion/95 Paper No. 343.
5. B.G. Borgard, S. A. Bieber and J. B. Harrell., *Control of CO₂ Corrosion in Refinery Crude Unit Atmospheric Tower Overhead Vapor Condensing Systems.*, NACE Corrosion/93 Paper No. 633.
6. J. R. Rue and D. P. Naeger., *Cold Tower Aqueous: Causes and Control.*, NACE Corrosion/87 Paper No. 211.
7. J.R. Rue and D.P. Naeger., *Advances in Crude Unit Corrosion Control.*, NACE Corrosion/87 Paper No. 199.
8. H. U. Schutt and R. J. Horvath., *Crude Column Overhead Corrosion Problems Caused by Oxidized Sulfur Species.*, NACE Corrosion/87 Paper No. 198.
9. D. L. Kroneneberger and D. A. Pattison., *Troubleshooting the Refinery Desalter Operation in the Era of Heavy, Sour Crude Carges.*, NACE Corrosion/86 Paper No. 209.
10. D. L. Kronenberg., *Corrosion Problems Associated with the Desalting Difficulties of Maya and Other Heavy Crudes.*, NACE Corrosion/84 Paper No. 128.
11. R. D. Merrick and T. Auerbach., *Crude Unit Overhead Corrosion Report by Task Group T-8-12.*, NACE Corrosion/83 Paper No. 96.
12. J. R. Richmond, G. S. Browne., *Automatic pH Control of Crude Column Overhead Streams.*, NACE Corrosion/82 Paper No. 102.
13. M. J. Humphries and G. Sorell., *Corrosion Control in Crude Oil Distillation Units.*, Esso Engineering Services Ltd., London, England, 1975.



14. J.R. Rue and G.A. Hoffman., *Neutralizing Amine for crude unit corrosion control-an update.*, NACE Corrosion/80 Paper No. 49.
15. G.G. Duggan and R.G. Rechten., *Application of Ionic Equilibria Process Simulation for Atmospheric Distillation Overhead Systems.*, NACE Corrosion/98 Paper No. 586.
16. P.R. Petersen., *Improve Corrosion Control by Computer Simulation.*, Hydrocarbon Processing., Weak Acids., Industrial Chemicals Division., Petrolite Corporation., E.U.U, 1992.
17. D. Clarida, J. Johnston, M. McConnell and R. Strong., *Corrosion and Fouling Experience in Crude Units Using Low Base-Strength Neutralizers.*, Chemical Treatment., Houston, Texas., 1995.
18. Ting Sin Go., *United States Patent Use of Alkylene Polyamines in Distillation Columns to Control Corrosion.*, Patent No. 3,819,328., 1974.
19. Lahrer Scott Eric and Edmondson James George., *United States Patent Neutralizing Amines with Low Salt Precipitation Potential.*, Patent No. 5,283,006., 1994.
20. Lessard B. Ronald, Fearnside Paul, Land Sugar., *United States Patent On-Line Acid Monitor and Neutralizer Feed Control of the Overhead Water in Oil Refineries.*, Patent No. 5,326,482., 1994.
21. Lahrer Scott Eric and Edmondson James George., *European Patent Prevention of formation of fouling deposits on metallic surfaces.*, Patent No. 0,512,682 B1, 1992.
22. Braden Veronica, Sayasuriya Nimal., *Canadian Patent Neutralizer for Corrosion Control.*, Patent No. 21228820., 1993.
23. J.J. Perugini., *Better Crude Unit Corrosion Control by Adding Proprietary Neutralizer to the Column Feed.*, NACE Corrosion/78 Paper No. 133.
24. W.L. Witzig, D.J. Pietruzka and J.P. Anerousis., *The Design and Operation of Process Chemical Treatment Facilities.*, NACE Corrosion/81 Paper No. 64.
25. E.C. French and W.F. Fahey., *Water Soluble Filming Inhibitor System for Corrosion Control in Crude Unit Overheads.*, NACE Corrosion/83 Paper No.98.
26. P.F. Timmin., *Corrosion and Monitoring in Refinery System.*, NACE Corrosion/94 Paper No. 526.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- 27.W.H. Baum and J.P. Anerousis., *Crude Unit Overhead Corrosion., Hydrocarbon Processing.*, May 1977.
- 28.E.C. French and W.F. Fshe., *HCl not Sole Culprit in Crude Overhead Corrosion.*, Oil and Gas Journal., May 1979.
- 29.D.J. Pietruszka and J.P. Anerousis., *Design, Operation Key Elements of Process Chemical Treatment.*, W.L. Witzig, Oil and Gas Journal., May 1981.
- 30.*An Economics Model for Crude Unit Desalting, Fouling and Corrosion Control.*, NACE Corrosion/88 Paper No. 165
- 31.R.B. Wells and H.S. Carson., *Chemical Control of Crude Unit Corrosion and Fouling Problems.*, NACE Corrosion/78 Paper No.134.
- 32..T. Powell, J.R. Rue and M.M. Mansouri., *Corrosion Control Program Maximizes Crude-Unit Reliability.*, J Oil and Gas Jorunal. March 1989.
- 33.Wu Y., *Chemical Problems and Costs Involved in Downstream Gas Systems.*, NACE Corrosion/90 Paper No.33.
- 34.*Procesos Basicos de la Refinación.*, PEMEX Refinación., México D.F. , 2000.
- 35.*Crude Unit., Refinery Process Services.*, Petrolite Corporation., E.U.U, 1991.
- 36.*Basic Process Treatment.*, Petrolite Corporation., E.U.U, 1987.
- 37.Sunder Ramachandran, Bao-Liang Tsai, Mario Blanco, Huey Chen, Yongchun Tang, and Willian A. Goddard., *Self-Assembled Monolayer Mechanism for Corrosion Inhibition of Iron by Imidazolines.*, American Chemical Society, Paper No. 12, 1996.
- 38.V.S. Sastri., *Corrosion Inhibitors (Principles and Aplications).*, John Wiley & Sons., England 1998.
- 39.M.E. Brown., Chapman and Hall., *Introduction to Thermal Analysis Techniques and Aplications.*, London, 1988.
- 40.Vidal Millan Angeles., *Aplicación de la Calorimetria Diferencial de Barrido.*, Universidad Nacional Autónoma Metropolitana Unidad Xochimilco., México D.F., 1998.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN