



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

ESTUDIO DE UN AGENTE NEUTRALIZANTE ALTERNATIVO PARA EL  
CONTROL DE LA CORROSIÓN EN EL SISTEMA DOMO DE UNA  
PLANTA DE DESTILACIÓN DE CRUDO.

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**Q U Í M I C A**

P R E S E N T A

**CITLALI LEÓN MENDOZA**

ASESORES: Dra. Alma Luisa Revilla Vázquez

I.Q. Raúl Roldán Pérez



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

*Dios te doy gracias por tu amor y consuelo en los momentos difíciles de mi vida.  
Agradezco a cada una de tus manifestaciones en el mundo que llenaron mi corazón  
de alegría y esperanza.*

- *A mis padres: Gustavo y Guadalupe porque me apoyaron en todo momento con su amor y cariño. Brindándome la fuerza necesaria para seguir adelante. A Nayeli y Rebeca, mis hermanas con las que compartí momentos muy especiales. Con amor a mi familia... La inspiración de mi vida.*
  
- *A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), cuya institución me hace sentir muy orgullosa. Gracias a los profesores que la constituyen y comparten el conocimiento que han forjado con mucha dedicación y esfuerzo.*
  
- *A las personas que con sus acciones me ayudaron a crecer como ser humano y profesionalista. Aristeo te agradezco por mostrarme el compañerismo y el significado de la amistad. Gracias a mis Asesores Raúl y Alma que me apoyaron en todo momento, a Oliver por enseñarme a perseverar y a Javier por mostrarme el sentir de la vida. A todos mis amigos y amigas que estuvieron a mi lado compartiendo su vida. Gracias a todos ustedes por darme lo mejor de sí.*

<b>ÍNDICE</b>
---------------

Introducción .....	viii
Objetivos .....	x
Resumen .....	xi

**Capítulo I Antecedentes.**

1. La Corrosión en la Industria del Petróleo.....	2
1.1 Funcionamiento General de una Refinería.....	3
1.1.1 Principales Procesos de Refinación del Petróleo.....	3
1.1.2 Esquemas de Refinación.....	7
1.1.2.1 Esquema de refinación “Hydroskimming”.....	8
1.1.2.2 Esquema de refinación con desintegración catalítica.....	9
1.1.2.3 Esquema de refinación de conversión profunda.....	10
1.2 Funcionamiento de una Planta de Destilación Combinada.....	11
1.3 Corrosión en el sistema de domo de plantas de destilación atmosférica.....	13
1.3.1 Causas de la corrosión.....	15
1.3.1.1 Generación de compuestos ácidos por hidrólisis de sales.....	15
1.3.1.2 Incrustaciones de sales de neutralización.....	16
1.3.1.3 Materiales de construcción.....	17
1.3.2 Tipos de Corrosión.....	18
1.3.2.1 Corrosión general.....	18
1.3.2.2 Corrosión localizada.....	19
1.3.2.2.1 Corrosión por picadura.....	19
1.3.2.2.2 Corrosión intergranular.....	20
1.3.2.2.3 Corrosión por fatiga.....	21
1.3.2.2.4 Corrosión de fragilidad por hidrógeno.....	22
1.3.2.2.5 Corrosión de ampollamiento por hidrógeno.....	23

---

---

1.3.2.2.6	Corrosión galvánica.....	24
1.3.3	Control de la Corrosión . .....	25
1.3.3.1	Desalado de crudo.....	25
1.3.3.2	Uso de inhibidores.....	26
1.3.3.3	Inyección de agua de lavado. ....	27
1.3.3.4	Aplicación de agentes neutralizantes.....	27
1.3.3.4.1	Tipos de neutralizantes utilizados.....	27
1.3.4	Monitoreo. ....	29
1.3.4.1	Cupones de corrosión.....	29
1.3.4.2	Probetas de resistencia eléctrica. ....	30
1.3.4.3	Probetas de resistencia de polarización lineal. ....	31
1.4	Aminas como agentes neutralizantes. ....	32
1.4.1	Propiedades físicas de aminas. ....	33
1.4.2	Propiedades químicas de aminas.....	34
1.4.2.1	Basicidad de aminas. ....	35
1.4.2.2	Valor de amina. ....	38

## **Capítulo II Experimental.**

2.	Aminas como agentes neutralizantes. ....	40
2.1	Implementación de un dispositivo para evaluar depósitos y corrosión. ....	41
2.2	Limpieza de cupones de acero al carbón SAE 1010. ....	41
2.3	Propiedades físicas y químicas del IMP-NBG-3. ....	42

## **Capítulo III Resultados y Discusión.**

3.	Determinación teórica del valor de amina. ....	45
----	--	----

---

---

3.1 La importancia de elegir un agente neutralizante adecuado para una planta de destilación de crudo. ....	49
3.2 Factores involucrados en el óptimo funcionamiento de un agente neutralizante. ....	50
3.3 Selección de aminas como agentes neutralizantes alternativos para ácido clorhídrico con igual o menor tendencia a la formación de depósitos con respecto al IMP-NBG-1.....	51
3.4 Formación de clorhidratos de amina. ....	53
3.5 Implementación de un dispositivo para evaluar depósitos y corrosión.....	55
3.5.1 Montaje de un equipo para cuantificar depósitos incrustantes y su corrosión de agentes neutralizantes .....	55
3.5.1.1 Descripción del equipo.....	57
3.5.2 Desarrollo Experimental. ....	59
3.6 Evaluación de los agentes neutralizantes. ....	63
3.7 Formación de depósitos y su relación con la corrosión y el valor de amina.....	66
3.8 Reacciones de neutralización. ....	67
3.9 Incrustación de las sales de neutralización. ....	68
3.10 Elección del neutralizante alternativo al IMP-NBG-1.....	69
3.11 Agente neutralizante alternativo para el sistema de domo de una planta primaria. ....	71

#### **Capítulo IV Conclusiones.**

Conclusiones .....	73
--------------------	----

#### **Anexos**

A. Glosario .....	76
B. Diagramas y Tablas.....	80
C. Determinación experimental del valor de amina.....	83
D. Número de nitrógenos reactivos por mol .....	88
E. Evaluación de los agentes neutralizantes .....	89
Bibliografía .....	91

---

---

## INTRODUCCIÓN

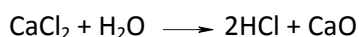
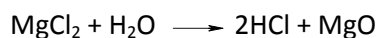
---

El petróleo es tal vez la sustancia más importante consumida en la sociedad moderna. La teoría orgánica atribuye la génesis del petróleo a los organismos vegetales o animales que hace millones de años quedaron sepultados en los fondos de mares y lagos y que por el efecto tanto de la presión como de la temperatura se convirtió en una compleja mezcla de hidrocarburos conocida como petróleo crudo.

El petróleo crudo se puede separar en una serie de productos útiles mediante su refinación, la cual es el proceso que se encarga de la transformación de los hidrocarburos en productos derivados; comprende una serie de procesos de separación, transformación y purificación, mediante los cuales el petróleo crudo es convertido en productos útiles con innumerables usos. Uno de los principales problemas que se presentan en el equipo empleado para la refinación del petróleo es la corrosión. Los daños pueden generar paros no programados, incremento en los costos por mantenimiento, baja calidad de los productos, altos costos de operación, riesgos en la seguridad y otras consecuencias indeseables, causando pérdidas económicas considerables, siendo necesario el reemplazo parcial o total de los equipos. Uno de los sectores afectado dentro de la refinería corresponde a las plantas de destilación de crudo ya que son receptoras del petróleo proveniente directamente de los campos petroleros, el cual contiene una cantidad significativa de sólidos suspendidos y materia inorgánica, entre ellos, sales y azufre precursores principales de la corrosión. Actualmente las unidades de destilación mexicanas se ven gravemente afectadas debido a esta gran cantidad de impurezas en el crudo, propiciada por la extracción de crudos cada vez más pesados.

El crudo contiene sal, ya sea de producción o como contaminante en los tanques de transporte. Dependiendo de la fuente de agua, la composición de ésta en el crudo puede variar considerablemente, generalmente estas sales consisten en una mezcla de NaCl, MgCl<sub>2</sub> y CaCl<sub>2</sub>. El NaCl es estable y no se hidroliza significativamente, sin embargo el CaCl<sub>2</sub> y el MgCl<sub>2</sub> se hidrolizan fácilmente produciendo HCl.





Los problemas de corrosión causados por el ataque de ácido clorhídrico y sus sales en una planta de destilación de crudo afectan el sistema de domo, el cual consiste en la tubería que sale de la parte superior de la columna, intercambiadores de calor, condensadores y en el acumulador de destilado.

Debido a los problemas causados por la acción de los ácidos es necesario añadir un neutralizante. La función de los neutralizantes es controlar la corrosión causada por materiales ácidos como: ácido clorhídrico (HCl), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), ácidos carboxílicos y compuestos relacionados, al descender la concentración del ión hidrógeno (H<sup>+</sup>). Los agentes neutralizantes son compuestos de amina en su gran mayoría.

Por lo anterior el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) ha prestado un especial interés en el desarrollo de neutralizantes, considerados como indispensables en todos los programas de control de la corrosión en la industria petrolera. Específicamente en la de refinación, para disminuir o evitar problemas de corrosión e incrustación.

---

---

<b>OBJETIVOS</b>
------------------

**OBJETIVO GENERAL**

- Seleccionar y evaluar un agente neutralizante para el control de la corrosión, que presente mejor o igual comportamiento en el sistema de domo en comparación con un producto comercial para utilizarlo como agente alternativo.

**OBJETIVOS PARTICULARES**

- Seleccionar tres agentes neutralizantes con base a sus propiedades físicas y químicas que sugieran una menor formación de sales con respecto al IMP-NBG-1 (producto comercial).
- Construir un dispositivo que permita la evaluación de los depósitos y su corrosión en la línea de domo, empleando los tres agentes neutralizantes seleccionados.
- Evaluar el desempeño de los agentes neutralizantes seleccionados, empleando el dispositivo construido y determinar el que presente mejores características, en términos de formación de depósitos incrustantes.

---

---

**RESUMEN**

---

Debido al alto índice de corrosión en plantas primarias de destilación de crudo se ha desarrollado la necesidad de aplicar una serie de productos que inhibían dicho efecto, sin embargo en muchos de los casos el problema es persistente de manera significativa. Como es el caso del IMP-NBG-1, producto neutralizante que genera corrosión por la incrustación de sus sales de neutralización en el acero al carbón, componente mayoritario en unidades de destilación.

Se seleccionaron tres neutralizantes alternos a la etilendiamina, componente activo del IMP-NBG-1; dimetilaminopropilamina, monoetanolamina y morfolina, elegidos con base a sus propiedades físicas y químicas relacionadas con la basicidad y formación de depósitos incrustantes, tales como; pKa, punto de ebullición, valor de amina y solubilidad. Adicionalmente se propuso un método teórico para la determinación del valor de amina.

La evaluación de los neutralizantes se realizó mediante la implementación de un dispositivo, que permitió cuantificar la cantidad de depósitos incrustados y su corrosión en el acero al carbón. El procedimiento empleado con el equipo construido, presentó buena repetibilidad, y por ende precisión, con un coeficiente de variación menor al 4%.

La dimetilaminopropilamina obtuvo las mejores características en su evaluación. Exhibió la mitad de depósitos con respecto a la etilendiamina y sus incrustaciones son 3 veces menos corrosivas, por lo que se recomendó como agente neutralizante alternativo al IMP-NBG-1.

La dimetilaminopropilamina, se presentó como una solución al 50% en volumen denominada IMP-NBG-3. Se le determinó la densidad, temperatura de inflamación, congelación, valor de amina y viscosidad como parte de sus especificaciones como producto.

# Capítulo I

## ANTECEDENTES

## Capítulo I: Antecedentes

### 1. La Corrosión en la Industria del Petróleo.

El petróleo crudo es una mezcla de hidrocarburos con entre 100,000 a 1,000,000 de moléculas diferentes que contribuyen a una intervalo de ebullición de más de 538°C, contiene *resinas*, *asfáltenos* y una compleja mezcla de hidrocarburos aromáticos con diversos grados de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales pesados como vanadio y níquel. En el extremo inferior están los productos gaseosos, el metano y etano principalmente. Además del sulfuro de hidrógeno y el dióxido de carbono contenido en menor cantidad.

La corrosión se define como el deterioro de un material a consecuencia de un ataque electroquímico de su entorno. En la industria del petróleo la corrosión es causada principalmente por la naturaleza del crudo, entre sus componentes más corrosivos se encuentran: el dióxido de carbono, azufre y sales inorgánicas principalmente.

De todas las fallas que ocurren en las operaciones de la industria del petróleo la más importante es la corrosión con el 33% de los casos (tabla 1). Los daños pueden generar paros no programados, incremento en los costos por mantenimiento, baja calidad de los productos, altos costos de operación, riesgos en la seguridad y otras consecuencias indeseables, causando pérdidas económicas considerables, siendo necesario el remplazo parcial o total de los equipos (Lieberman, 1993). Uno de los sectores dentro de la industria petrolera más afectados corresponde a las refinerías, específicamente a las plantas de destilación de crudo ya que son receptoras del petróleo proveniente directamente de los campos petroleros.

**Tabla 1. Corrosión en la Industria del Petróleo**

Tipo de Falla	%
Corrosión	33
Fatiga	18
Daño Mecánico	14
Fractura Frágil	9
Defecto de Fabricación	9
Defectos de Soldadura	7
Otros	10

Fuente: Kermany y Harrop, 1995

## **1.1 Funcionamiento General de una Refinería.**

La función de una refinería es transformar el petróleo crudo en productos derivados con mayor valor agregado que satisfagan la demanda en cantidad y calidad.

La destilación es un proceso fundamental en la industria de refinación del petróleo, ya que permite realizar una separación de los hidrocarburos mediante sus diferentes puntos de ebullición. El primer proceso que aparece en una refinería es la destilación atmosférica y al vacío.

### **1.1.1 Principales Procesos de Refinación del Petróleo.**

Cada refinería tiene su esquema de procesamiento único y está determinado por los procesos disponibles, las características del crudo, costos de operación y por el producto demandado. El esquema de proceso para cualquier refinería es dictado por las consideraciones económicas de la misma y ninguna es idéntica en sus operaciones.

No obstante, los procesos de la refinería se pueden agrupar en tres etapas principales (figura 1):

1. Separación: División del crudo en diferentes fracciones dependiendo de su naturaleza. Implica la destilación o incluso el tratamiento con agua de lavado para remover impurezas.
2. Conversión: Alteración molecular de los hidrocarburos, en relación al número de átomos de carbono, proporción carbono-hidrógeno, además de la modificación en el aspecto de la estructura molecular del material sin afectar el número de átomos de carbono.
3. Terminado: Purificación de diferentes fracciones de productos por una variedad de procesos que esencialmente remueven impurezas (Speight, 2007).

Dentro de estas tres etapas se involucran una diversidad de procesos (ver Anexo B tabla B.1). Los más comunes se describen a continuación:

- Destilación Atmosférica

Es la destilación que se realiza a una presión cercana a la atmosférica. Se utiliza para extraer los hidrocarburos presentes de forma natural en el crudo, sin afectar a la estructura molecular de los componentes. En las unidades de destilación atmosférica, el objetivo es obtener combustibles terminados y cortes de hidrocarburos que luego se procesarán en otras unidades.

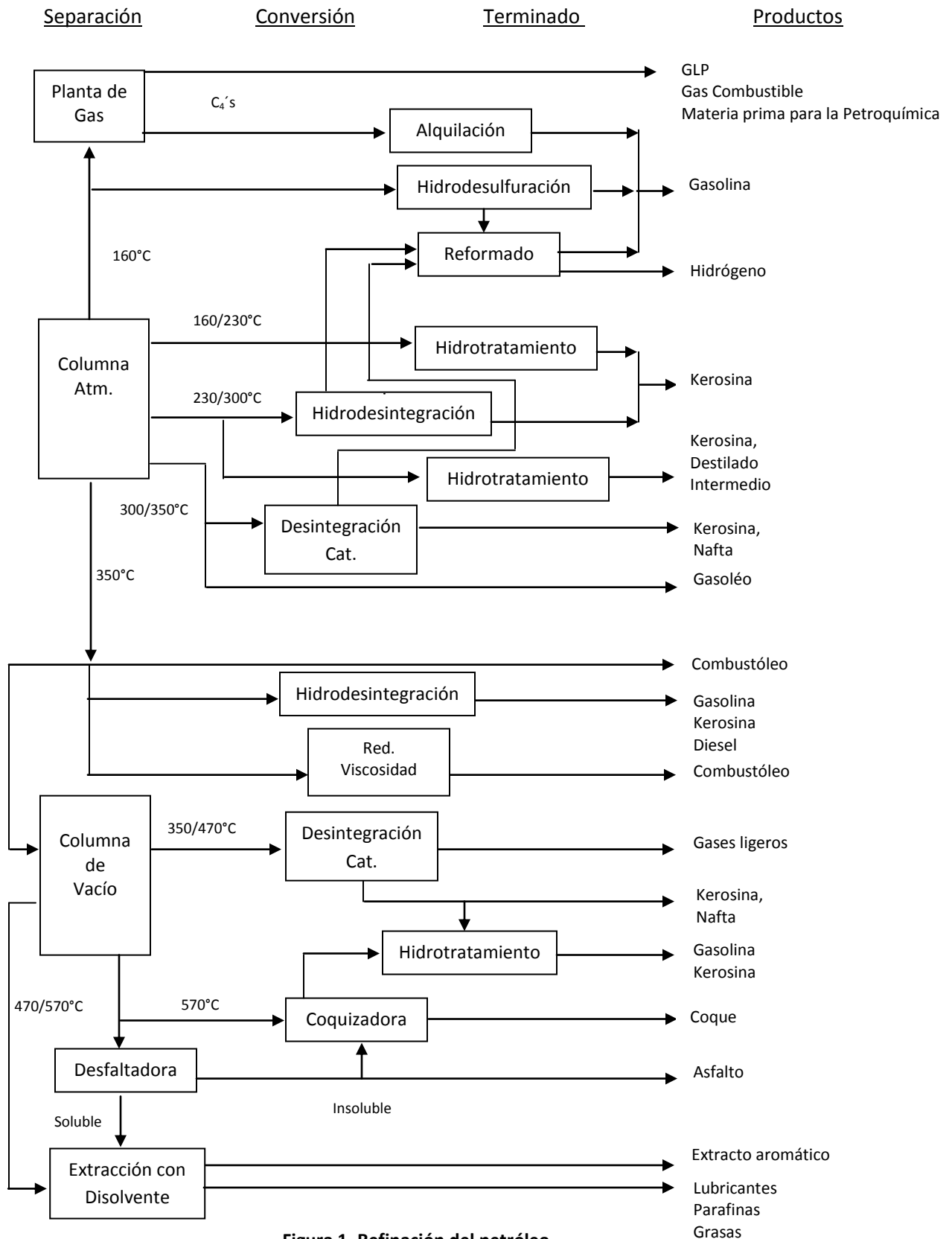


Figura 1. Refinación del petróleo.

- Destilación al Vacío

La destilación al vacío es la operación complementaria de la destilación atmosférica. El residuo atmosférico procedente del fondo de la columna de destilación atmosférica, se bombea a la unidad de destilación al vacío. Esta columna trabaja a vacío, con una presión absoluta de aproximadamente 20 mm de Hg, logrando extraer productos más ligeros.

- Desintegración Térmica

El término desintegración térmica se aplica a la descomposición molecular de compuestos del petróleo que es inducido a elevadas temperaturas (< 350°C) mediante el cual los compuestos de mayor peso molecular se convierten en productos de bajo peso molecular. Las reacciones de craqueo implican la ruptura de enlaces carbono-carbono y son termodinámicamente favorecidas a altas temperaturas.

Los procesos de desintegración térmica se utilizan comúnmente para convertir residuos de destilación en productos líquidos, sin embargo en la mayoría de refinerías se ha reducido su uso y sustituido por procesos de desintegración térmica modernos, tales como: coquización retardada, fluida y flexicoquización, además de la reductora de viscosidad.

- Desintegración Catalítica.

La desintegración catalítica es la descomposición térmica de los hidrocarburos constituyentes del petróleo en presencia de un catalizador. La desintegración térmica ha sido sustituida por la desintegración catalítica en el proceso de la producción de gasolina. La gasolina producida por esta vía es más rica en parafinas ramificadas, cicloparafinas y aromáticos los cuales incrementan la calidad de la gasolina.

- Hidrogenación.

Los propósitos de la hidrogenación en los compuestos del petróleo son: (1) Mejorar productos existentes, desarrollar nuevos productos o incluso encontrarles nuevas utilidades; (2) Convertir materiales de calidad inferior o bajo valor en productos competitivos comercialmente y (3) Transformar compuestos de alto peso molecular en combustible líquido.



---

---

- Hidrodesintegración

Es un proceso térmico ( $> 350^{\circ}\text{C}$ ) en el que la hidrogenación es acompañada por la desintegración. Se realiza a relativamente a altas presiones (100-2000 *psi*) lo que usualmente genera un cambio en la calidad de los productos. La amplia gama de productos obtenida a partir de la hidrodesintegración es el resultado de la combinación de las reacciones de desintegración catalítica con la hidrogenación. Por ejemplo el metilciclopentano es convertido (sobre un catalizador carbono-platino) a 2-metilpentano, 3-metilpentano y *n*-hexano.

- Hidrotratamiento

En general un mayor contenido de hidrógeno en los productos del petróleo, especialmente en los combustibles mejora su calidad. La hidrogenación sin el craqueo es usado para saturar olefinas o para convertir compuestos aromáticos a naftenos. Debajo de la presión atmosférica, las olefinas pueden ser hidrogenadas a una temperatura de hasta  $500^{\circ}\text{C}$ , más allá de esta temperatura comienza la deshidrogenación. Con la aplicación de presión y la presencia de un catalizador es posible efectuar completa la hidrogenación a una temperatura ambiente o incluso más baja.

- Deshidrogenación.

La función esencial de la deshidrogenación es la remoción de hidrógeno de la molécula. Las reacciones de deshidrogenación son altamente endotérmicas y dan lugar a un descenso en la temperatura a medida que la reacción progresa, lo que hace preciso el uso de intercambiadores de calor entre los lechos catalíticos para mantener la mezcla a temperaturas suficientemente altas y que las reacciones tengan lugar a velocidades prácticas.

- Deshidrociclización

Consiste en la formación de productos aromáticos a partir de la eliminación de hidrógeno en la molécula. La conversión se realiza a bajas temperaturas, incluso atmosférica, y a temperaturas alrededor de  $300^{\circ}\text{C}$ , aunque el intervalo de temperatura preferente es de  $450\text{-}550^{\circ}\text{C}$ . Las reacciones son catalizadas por metales (o sus óxidos) soportados en alúmina.

- Isomerización.

La importancia de la isomerización radica en dos aspectos fundamentales, el primero se encuentra en el proceso de conversión de *n*-butano a *iso*-butano, el cual puede ser alquilado a hidrocarburos líquidos dentro del intervalo de ebullición de la gasolina. El segundo proceso de importancia es el incremento del número de octano de la gasolina para convertir algunas de las *n*-parafinas presentes a *iso*-parafinas.

El proceso implica el contacto de los hidrocarburos y un catalizador, condiciones esenciales para la recuperación de un buen producto.

- Alquilación.

La alquilación en la industria del petróleo se refiere al proceso de producción de componentes de combustibles para motor con un alto octanaje, mediante la combinación de olefinas y parafinas. La reacción de *iso*-butano con olefinas, usando cloruro de aluminio como catalizador es una reacción típica de alquilación.

- Polimerización.

La polimerización es un proceso en el que un compuesto de bajo peso molecular es transformado en otro de la misma composición pero de alto peso molecular, manteniendo la misma estructura base.

En la Industria del petróleo, la polimerización se utiliza para la producción de componentes de la gasolina, derivándose el término “gasolina de polimerización”. El objetivo del proceso es producir gasolina con alto índice de octano.

### **1.1.2 Esquemas de Refinación.**

Cada refinería tiene su esquema de procesamiento único (ver Anexo B figura B.1) y está determinado por los procesos disponibles, las características del crudo, costos de operación y por el producto demandado. El esquema de proceso de cualquier refinería es dictado por las consideraciones económicas de la misma y ninguna es idéntica en sus operaciones.

En términos generales, mientras más compleja sea una refinería se obtendrán mayores rendimientos de productos con mayor valor agregado y menores rendimientos de productos cuyo valor es inferior al del crudo.

Como ejemplos de esquemas de refinación para el procesamiento de petróleo se mencionan brevemente los procesos de Hydroskimming, desintegración catalítica y conversión profunda.

**1.1.2.1 Esquema de refinación “Hydroskimming”.**

Es un esquema de refinación que básicamente consiste en la destilación atmosférica, destilación al vacío, reformación catalítica de *naftas* y frecuentemente cuenta con unidades de hidrotratamiento de destilados intermedios (Boepple, 1995). Este esquema (figura 1.1) se caracteriza por la mayor producción de *combustóleos* de diferente concentración de azufre, ya que en este caso, los residuos de vacío y gran parte de los gasóleos de vacío, son incorporados a la corriente de combustóleos (Estudillo, 1998). Estos esquemas de refinación se emplean generalmente para el procesamiento de crudos ligeros con baja concentración de componentes pesados y compuestos de azufre; lo que les permite obtener bajos volúmenes de residuos pesados que son difíciles de procesar y de poco valor económico.

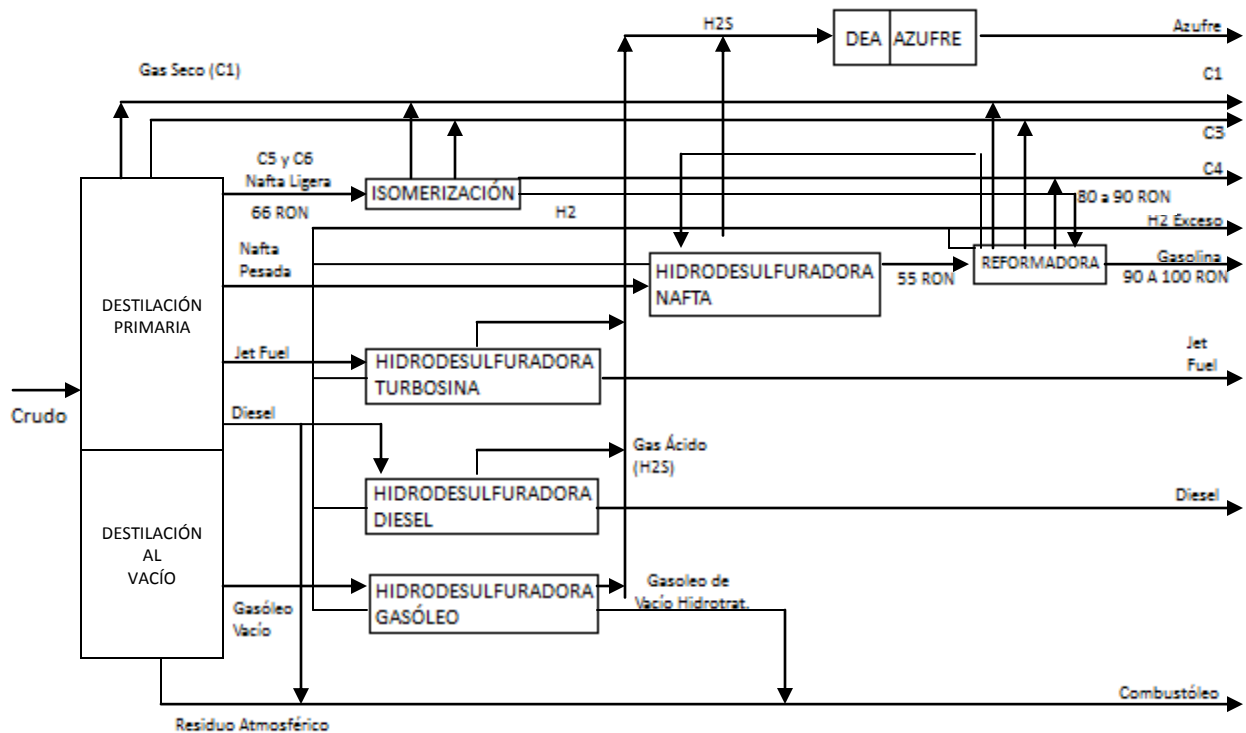


Figura 1.1 Esquema de refinación “Hydroskimming”.

### 1.1.2.2 Esquema de refinación con desintegración catalítica.

Este esquema contiene además de la destilación atmosférica, de vacío y reformación de naftas, un proceso de conversión catalítica (figura 1.2), ya sea de desintegración catalítica o de hidrodesintegración (Beopple, 1995), en los cuales se aprovecha una cantidad de los *gasóleos* de vacío, para la formación de gasolina y diesel.

La desintegración catalítica es el proceso más importante y ampliamente usado para convertir aceites pesados en productos de mayor valor económico, como gasolina y productos ligeros. En la actualidad la mayor parte de la gasolina producida en el mundo es obtenida por procesos de desintegración catalítica o mediante procesos de reformación.

Los procesos catalíticos usados actualmente difieren principalmente en el método de manejo del catalizador y son clasificados en unidades de lecho móvil y en unidades de lecho fluidizo. Aunque existen varias modificaciones de cada una de ellas dependiendo del diseñador, la operación básica dentro de cada clase es muy similar (Gary y Handwerk , 2003).

El proceso Thermafor Catalytic Cracking (TCC) es representativo de las unidades de lecho móvil, mientras que el proceso Fluid Catalytic Cracking (FCC), lo es de las unidades de lecho fluidizado. Actualmente existen muy pocas unidades TCC en operación y las unidades FCC son las más utilizadas en todo el mundo.

El proceso FCC se basa en la descomposición o rompimiento de moléculas de alto peso molecular; esta reacción se promueve por un catalizador sólido con base en zeolitas, que se incorpora a los hidrocarburos de carga en un reactor de tipo tubular con flujo ascendente.

En el proceso se producen, además de gasolina, productos más ligeros como gas seco (metano y etano) y fracciones de 3 a 5 átomos de carbono, de carácter olefínico, que se utilizan como materia prima en la producción de éteres y gasolina alquilada en procesos subsecuentes de la refinería.

A diferencia del esquema de refinación anterior, los rendimientos o volúmenes de gasolina obtenidos son mayores (Estudillo, 1998).

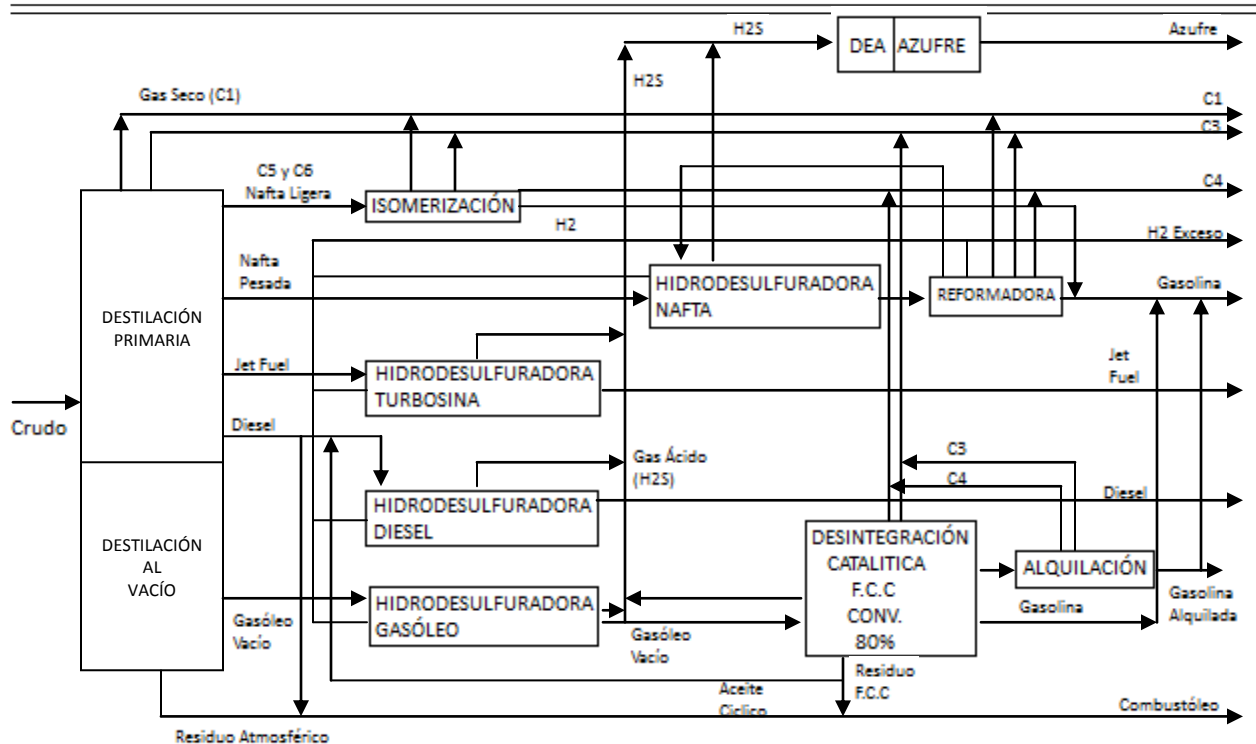


Figura 1.2 Esquema de refinación con Desintegración Catalítica.

### 1.1.2.3 Esquema de refinación de conversión profunda.

Este esquema incluye unidades como la de coquización retardada (figura 1.3) o hidrosintegradora de residuos, para procesar el residuo de la destilación al vacío (Boepple, 1995).

Esta configuración es una de las que alcanza mayores rendimientos o más alta conversión, ya que tiene la capacidad de eliminar o reducir la producción de combustóleo pesado y convertirlo en productos de mayor valor como gas, gasolinas y algunos destilados intermedios, además de obtenerse una pequeña cantidad de coque (Estudillo, 1998).

#### Esquema de refinación con “Coquización retardada”.

La coquización es un proceso térmico para la conversión continua de residuos pesados y de poco valor a productos más ligeros. La alimentación a esta unidad puede estar compuesta de residuos de la destilación atmosférica, de vacío y de desintegración. Los principales productos obtenidos son gases ligeros, nafta, gasóleos, combustóleo y un residuo de carbón sólido (coque). El gasóleo

es quizás el mayor producto en una unidad de coquización y sirve principalmente como alimentación a la unidad de desintegración catalítica. El coque obtenido es generalmente usado como combustible, pero sometido a un procesamiento adecuado puede ser vendido para usos especiales, como son la fabricación de electrodos, la producción de químicos, y para su uso en la industria metalúrgica.

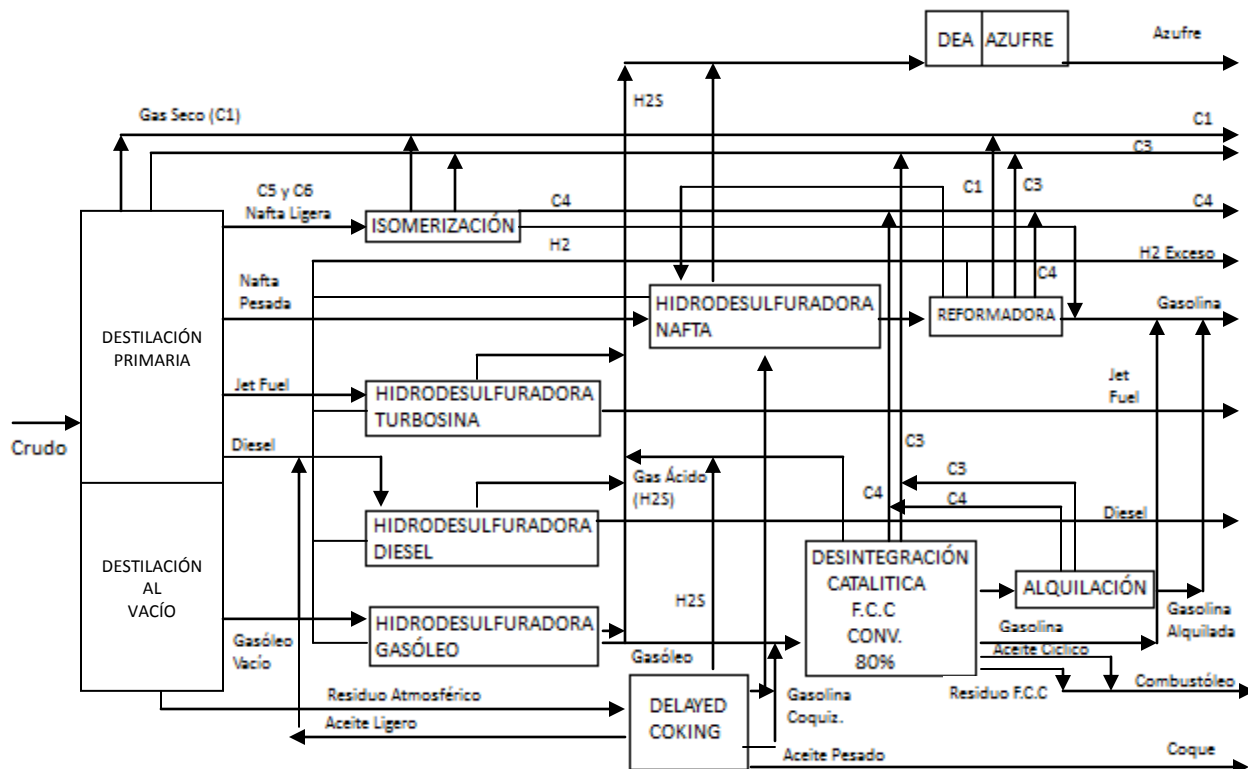


Figura 1.3 Esquema de refinación con coquización retardada.

## 1.2 Funcionamiento de una Planta de Destilación Combinada.

La planta de destilación combinada de crudo, es el primer lugar para el procesamiento de crudo en una refinería. Es usada para separar el aceite crudo mediante la destilación en fracciones de acuerdo a su punto de ebullición, de tal manera que cada una de las unidades de proceso siguientes puedan tener la alimentación que cumpla con sus especificaciones particulares. Altas eficiencias y menores costos son obtenidos si la separación de crudo es llevada a cabo en dos pasos: primero, fraccionando el crudo esencialmente a presión atmosférica; y después

alimentando la fracción de fondos, con un alto punto de ebullición, desde el fraccionador atmosférico a un segundo fraccionador que opera al alto vacío. A la conjunción de estos dos procesos se les conoce como destilación combinada.

En una planta de destilación combinada, el proceso se inicia con el precalentamiento de crudo, éste se lleva a cabo en trenes de intercambio térmico, para alcanzar la temperatura requerida a fin de llevar a cabo el desalado del crudo. Básicamente el proceso de desalación consiste en la eliminación de agua y sales inorgánicas. La temperatura del desalado de crudo es cuidadosamente seleccionada. Normalmente es a una temperatura de 120°C a 149°C y está en función de la gravedad del crudo. Con los crudos más ligeros (más ligero que 40°API) el desalado comienza a 120°C y los de peso superior a 30°API el desalado es a 149°C.

Después de ser sometido a un proceso de desalado, el petróleo crudo es bombeado a través de una serie de intercambiadores de calor, para posteriormente ser calentado en un horno a una temperatura cercana a 399°C y consecutivamente añadirlo al fraccionador atmosférico. La temperatura de descarga del horno es suficientemente alta (343 a 399°C) para causar la vaporización de todos los productos extraídos sobre la zona de alimentación más un 10 a 20% de los productos en fondos. Este 10 a 20% de vaporización permite que el fraccionamiento ocurra sobre los platos sólo arriba de la zona de alimentación, suministrando un reflujo interno en exceso de las corrientes laterales de extracción. El reflujo es suministrado condensando los vapores del domo de la torre y retornando una porción del líquido al domo de la torre.

Los primeros vapores que se licúan son los del gasóleo pesado a 300 °C aproximadamente, después el gasóleo ligero a 200 °C; a continuación, la *kerosina* a 175 °C, la nafta y por último, la gasolina y los gases combustibles que salen de la columna atmosférica todavía en forma de vapor a 100 °C. Esta última fracción se envía a otra torre de destilación en donde se separan los gases de la gasolina. El residuo atmosférico se envía a la columna de vacío y se separa en una corriente superior de gasóleo de vacío y en residuo de vacío. De acuerdo al tipo de crudo que se esté procesando, la primera fracción es la que contiene los hidrocarburos que constituyen los aceites lubricantes y las parafinas. Los residuos son los que tienen los asfaltos y el combustóleo pesado. La figura 1.4 muestra un diagrama simplificado de la unidad de destilación combinada así como las principales fracciones obtenidas por destilación del crudo.

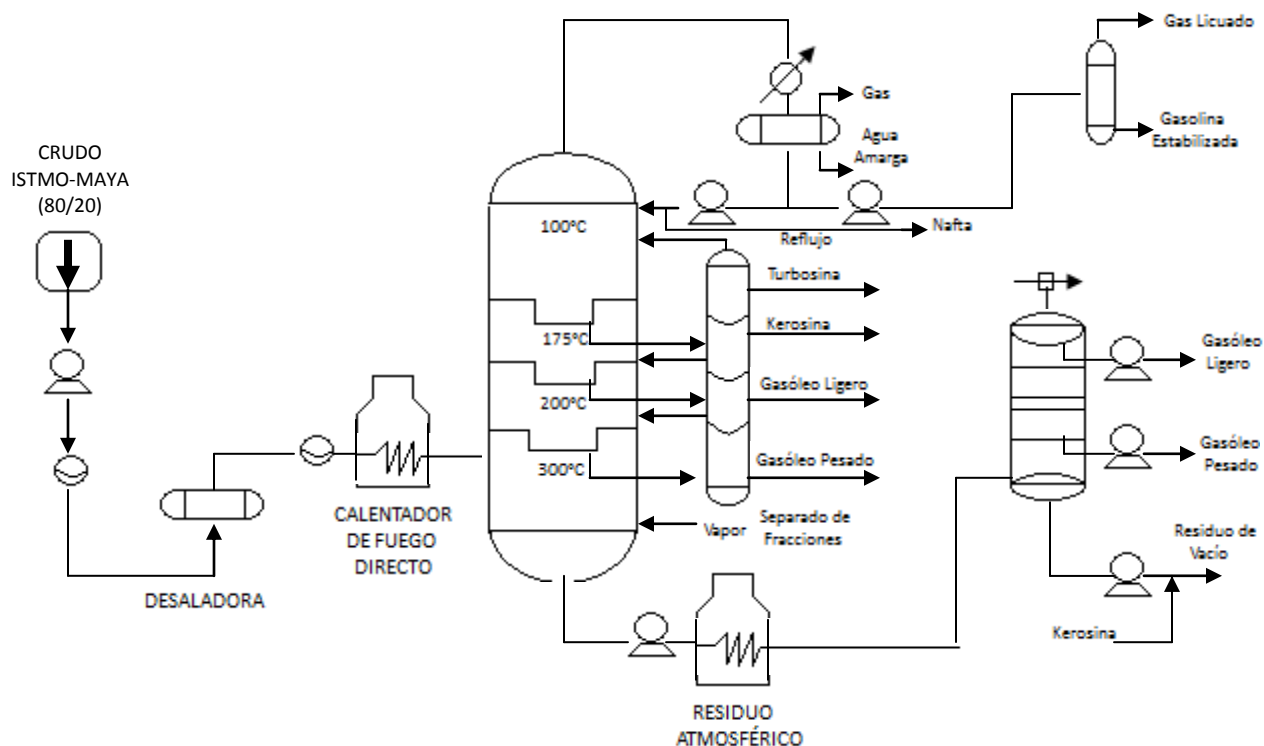


Figura 1.4 Unidad de Destilación Combinada.

### 1.3 Corrosión en el sistema de domo de plantas de destilación atmosférica.

La corrosión, es la destrucción o deterioro de un material causado por su reacción con el ambiente. En el contexto desarrollado es más útil definir la corrosión en metales, la cual se conceptualiza como el ataque destructivo de un metal, que afecta sus características físicas y químicas, mediante un mecanismo electroquímico propiciado por su entorno. En general, los agentes corrosivos son predominantemente materiales inorgánicos en comparación con los orgánicos. Las temperaturas y presiones elevadas son también factores influyentes en el desarrollo de la corrosión. Se estima que los gastos atribuidos a los daños por corrosión en el acero representan entre 3% y 5% del producto interno bruto de los países industrializados; de cada diez toneladas fabricadas por año se pierden dos y media por corrosión (Uhlig, 2000).



Las plantas de destilación atmosférica son susceptibles a la corrosión por la presencia de ácidos. No importa el tipo de petróleo que se utilice como materia prima, el equipo de destilación se somete a la actividad de ácidos corrosivos, como  $H_2S$ ,  $HCl$ , ácidos orgánicos y  $H_2CO_3$ , causando daños en secciones de baja temperatura (figura 1.5), principalmente en el sistema de domo de la columna atmosférica (Merrick y Auerbach, 1993). Este sistema consiste en la tubería que sale de la parte superior de la columna, intercambiadores de calor, condensadores, y en el acumulador de destilado. El domo de la columna, zonas de reflujo y platos de fraccionamiento también se ven afectados solo si su temperatura desciende por debajo del *punto de rocío*, produciéndose una condensación súbita, que ocasiona que el agua en fase vapor que se dirige al domo de la columna se condense momentáneamente, causando una severa corrosión mientras que está presente en forma líquida (Lieberman, 1993). Las indicaciones de estos ataques son típicos: Inundaciones de los platos superiores de la columna atmosférica, fugas de los tubos de condensadores, caída de las presiones y bajos coeficientes de transferencia de calor en los condensadores de domo

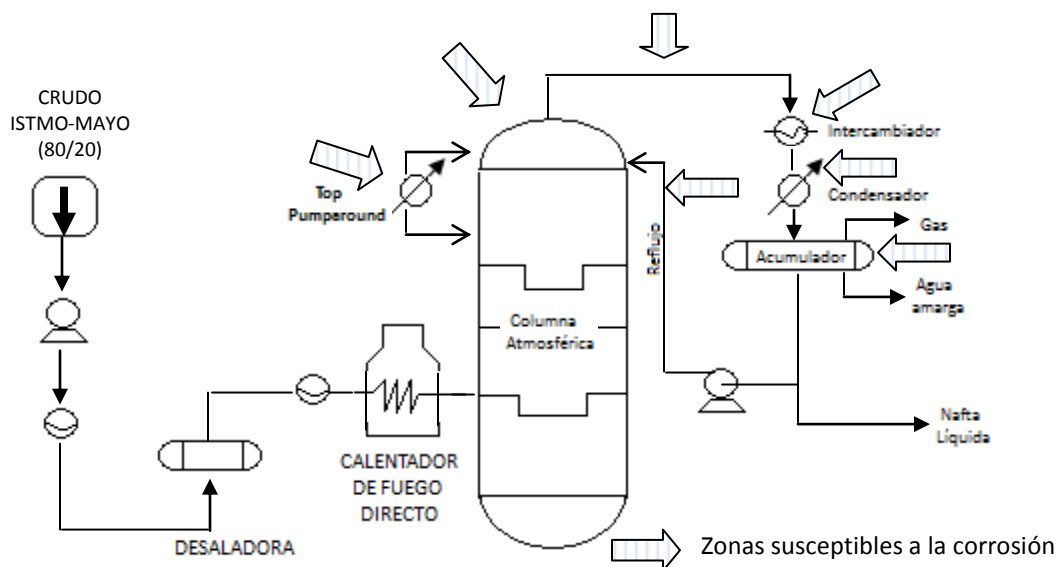


Figura 1.5 Diagrama simplificado de una planta de destilación atmosférica.

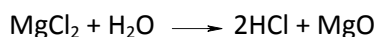
de la columna. Sin dejar de lado las pérdidas económicas generadas por este fenómeno. La corrosión causada por el ataque de los ácidos en estas unidades se ha controlado con la adición de agentes neutralizantes para ajustar el pH y de inhibidores de corrosión.

### 1.3.1 Causas de la corrosión.

La corrosión en plantas de destilación atmosférica se debe principalmente a la actividad de ácidos corrosivos, H<sub>2</sub>S y HCl predominantemente y a sus depósitos. Sin embargo existen múltiples factores que influyen de igual o menor manera. Desde el operador que se encuentra más cerca de la unidad hasta un mal programa en el monitoreo de la corrosión pueden ser decisivos para un control ineficiente. Otro factor importante son los materiales de construcción, los cuales pueden acelerar el proceso de corrosión dependiendo de su composición.

#### 1.3.1.1 Generación de compuestos ácidos por hidrólisis de sales.

El crudo contiene sal ya sea de producción o como contaminante en los tanques de transporte. Dependiendo de la fuente de agua la composición de sal en el crudo puede variar considerablemente, generalmente estas sales consisten en una mezcla de NaCl, MgCl<sub>2</sub> y CaCl<sub>2</sub>. El NaCl es estable y no se hidroliza significativamente, sin embargo el CaCl<sub>2</sub> y el MgCl<sub>2</sub> se hidrolizan fácilmente produciendo cloruro de hidrogeno.



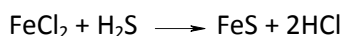
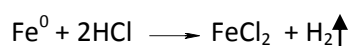
La reacción de hidrólisis se da en el sistema de precalentamiento (Lehrer y Edmondson, 1993), antes de entrar a la columna atmosférica. El HCl generado no causa corrosión en el sistema de precalentado porque el agua no se encuentra presente en fase líquida<sup>1</sup>. El HCl viaja a través de la columna atmosférica hasta llegar a la *línea de domo*, disminuyendo su temperatura a medida que avanza. En el instante en que la temperatura se encuentra por debajo del punto de rocío, el agua comienza a condensar. A esta temperatura se le conoce como “punto inicial de condensación”. El HCl es absorbido por el agua condensada en este punto, la cual se genera en la línea de domo (aproximadamente a una temperatura de 100-125°C). La corrosión producida en el punto inicial de condensación es la más corrosiva, ya que el agua condensada se encuentra altamente concentrada.

---

<sup>1</sup> El crudo contiene agua como impureza. El porcentaje en peso de agua permitido para el ingreso de crudo a la unidad de destilación oscila entre 0-0.5%.

Otras secciones de la *planta primaria* también son afectadas, especialmente secciones que alcanzan temperaturas por debajo del punto de rocío, mencionadas anteriormente.

La reacción se complica con la presencia de  $H_2S$  que también es absorbido en el agua. La reacción entre el  $H_2S$  y el  $FeCl_2$  producido de la reacción de corrosión del HCl con el acero genera FeS que es precipitado en el sistema de domo como resultado de la reacción. Esto libera adicionalmente HCl, ya que es muy difícil encontrar  $FeCl_2$  en el sistema de domo.



Aunque la fuente del ataque corrosivo es HCl, el producto de la corrosión es el sulfuro de hierro, y no el cloruro de hierro. El ácido clorhídrico actúa como catalizador para la formación de sulfuro de hierro y no se consume. La corrosión en el sistema de domo es resultado del  $H_2S$  liberado del crudo y el HCl producido por la hidrólisis de sus sales.

### 1.3.1.2 Incrustaciones de sales de neutralización.

La corrosión en el sistema de domo, causada por materiales ácidos se ha controlado con la adición de agentes neutralizantes, cuya composición se constituye generalmente de compuestos de amina. El neutralizante es adicionado en la línea de domo.

La reacción de neutralización entre el ácido, principalmente HCl y el neutralizante genera una sal de amina denominada “sal de neutralización”. La mayoría de estas sales son clorhidratos de amina, las cuales son sumamente higroscópicas y cuando son expuestas a corrientes de gases que fluyen en un medio húmedo absorben el agua, formando una pasta con un pH de alrededor de 3.4 con el que se genera un ambiente altamente corrosivo, como es el caso de la línea de domo (Braden 1999).

Los depósitos de cloruro de amonio son solo un problema si se forman por encima del punto de rocío del agua, ya que a esta temperatura no existe agua que propicie el arrastre de los depósitos adheridos al metal, más sin embargo, si estos se forman por debajo del punto de rocío, el agua

esta condensada y permite lavar los depósitos que se encuentren incrustados en la superficie del metal.

### **1.3.1.3 Materiales de construcción.**

Los materiales de construcción son un importante factor para el desarrollo de la corrosión. Es precisamente la constitución del material el que se afectado, en la medida de que tan resistente sea a la corrosión. La mayor parte de las plantas primarias están constituidas de acero al carbón (Lieberman, 1993), aleación de hierro y carbono, donde el carbono no supera el 2,1% en peso de la composición, alcanzando normalmente porcentajes entre 0,2% y 0,3%. La aleación contiene otros elementos tales como Mn, S y P, dependiendo del tipo de acero al carbón los porcentajes de estos últimos pueden variar.

El acero al carbón se caracteriza por su gran resistencia, contrariamente a lo que ocurre con el hierro. Este resiste muy poco la deformación plástica, por estar constituido solo con cristales de ferrita; cuando se alea con carbono, se forman estructuras cristalinas distintas, que permiten un gran incremento de su resistencia. Sin embargo el mayor contenido de hierro propicia que este material sea propenso a la corrosión en presencia de ácido clorhídrico generado en el equipo de destilación.

Los intercambiadores de calor y condensadores del sistema de domo son los que poseen menor tiempo de vida (Lehrer y Edmondson, 1993), ya que son de paredes más delgadas comparadas con las de la línea de domo y el acumulador de destilado. Incluso para evitar el cierre de unidades de crudo cuando hay fracturas en condensadores se provee de válvulas de aislamiento. Esto permite remover un condensador para reemplazarlo mientras operan otros condensadores. Los intercambiadores de calor y condensadores están constituidos en la mayoría de las refinerías (Merrick y Auerbach, 1983) por acero al carbón, seguido por “admiralty” y finalmente por el “Monel”

El uso de inhibidores de corrosión y neutralizantes proporciona un mayor tiempo de vida a los materiales del sistema de domo. En general el tiempo de vida más largo corresponde a Monel o aleaciones 70%Cu-30%Ni. Dentro de un rango de vida intermedio se encuentra el Admiralty, el tiempo de vida más corto es del acero al carbón, su promedio de vida es de 7.5años (Merrick y

Auerbach, 1993). El titanio es uno de los materiales más resistentes a la corrosión, desafortunadamente la disponibilidad y aplicación de titanio ha sido limitado.

Los materiales más resistentes de de la planta primaria son los utilizados en la columna atmosférica y platos de burbujeo que además de incluir acero al carbón contienen Monel 400 y acero inoxidable 410 (Braden, 1999) como parte de su composición.

### 1.3.2 Tipos de Corrosión.

El daño que se produce por el fenómeno de corrosión puede tomar diferentes formas dependiendo de la naturaleza del metal o la aleación. Por ello, es posible clasificar la corrosión en diferentes tipos. En la figura 1.6 se muestra un esquema de clasificación para los diferentes tipos de corrosión más predominantes en una planta primaria.

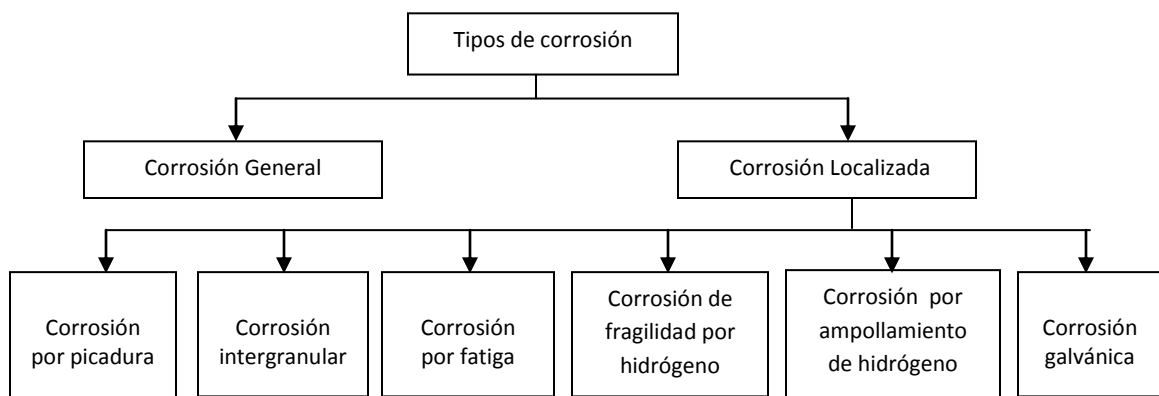


Figura 1.6 Tipos de corrosión más predominantes en plantas primarias.

#### 1.3.2.1 Corrosión general.

La corrosión general o uniforme se caracteriza por ataques corrosivos que se desarrollan uniformemente sobre toda la superficie (figura 1.7), o una gran parte del área total. El metal sigue perdiendo espesor ya sea porque el óxido es adherente o el medio disuelve al óxido hasta que se desmorona. Este tipo de corrosión se ve favorecida cuando los productos de corrosión no *pasivan* al metal.

La corrosión general es muy común, pero fácilmente monitoreada. En las estructuras se pueden usar recubrimientos especiales para minimizar el ataque.

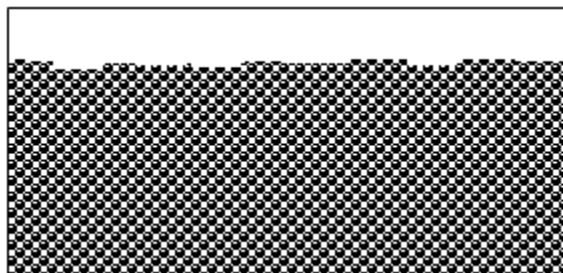


Figura 1.7 Corrosión general

### 1.3.2.2 Corrosión localizada.

La corrosión localizada se caracteriza por el ataque en áreas o zonas pequeñas de la superficie del metal. En este tipo de corrosión ni la superficie ni el medio son homogéneos. Su evolución es mucho menos regular y previsible en comparación con la corrosión general. La corrosión localizada tiene su propia clasificación.

#### 1.3.2.2.1 Corrosión por picadura.

La corrosión por picadura es un tipo de ataque local que forma agujeros o pequeños hoyos (figura 1.8), debido a que la velocidad de corrosión es mayor en unas zonas respecto a otras. La velocidad de picadura es frecuentemente de 20 a 50 veces mayor que la velocidad de corrosión generalizada, conduciendo al rápido deterioro material.

La corrosión por picadura se desarrolla solo en presencia de especies aniónicas agresivas como los iones cloruro, aunque este factor no es el único. La severidad de la picadura tiende a variar logarítmicamente con la concentración de cloruro, esto ya que el cloruro forma complejos con la mayoría de los cationes metálicos, además de ser relativamente pequeño y de alta difusividad, lo que interfiere negativamente con la pasivación natural.

Las reacciones catódicas y anódicas que comprenden la corrosión están separadas especialmente durante la corrosión por picadura. El medio inmediato a la perforación tiende a agotar los

reactantes catódicos como el ion hidrógeno ( $H^+$ ), lo cual permite que las reacciones catódicas se desarrollen en otras partes de la superficie del metal expuesto, donde hay mayor concentración de reactantes.

En el acero inoxidable el mecanismo de picadura consiste en la formación de una película pasivadora sobre la superficie, lo que propicia una barrera a la migración de iones  $Fe^{2+}$  a la superficie. Este retardo de la migración del ion  $Fe^{2+}$  disminuye la reacción de corrosión en zonas como el domo, en el que este material es predominante. Sin embargo la película pasivadora es usualmente muy delgada y algunos iones, tales como el ion cloruro compiten adsorbiéndose en la superficie del metal debilitando la película pasivadora. Las manchas locales que están en la película pasivadora se rompen hacia abajo y son la parte anódica del resto de la superficie del metal y las picaduras ocurren. Las picaduras en el acero inoxidable son usualmente profundas con diámetros pequeños.

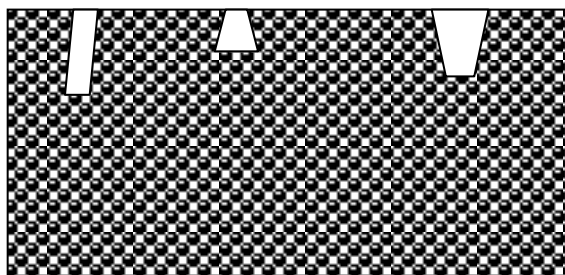


Figura. 1.8 Corrosión por picadura

#### 1.3.2.2 Corrosión intergranular.

Es una forma de corrosión que ocurre en los espacios que limitan los granos de algunas aleaciones (figura 1.9), se genera cuando el material, de área limitada que forma los espacios intergranulares actúa como ánodo y está en contacto con las superficies de los granos que son más grandes y actúan como cátodos. Este tipo de corrosión se presenta en materiales de construcción cuando el metal está en contacto con otro similar o no conductor (remaches y rondanas), depósitos orgánicos o inorgánicos como arena.

La corrosión intergranular tiene un efecto muy poderoso sobre las propiedades mecánicas del metal como la resistencia mecánica y la ductilidad llegando a reducirlas a tal punto que las consecuencias pueden propiciar averías catastróficas, sin que se pueda detectar por un examen visual. Entre las aleaciones sujetas a la corrosión intergranular se encuentran los aceros inoxidables 18-8 que han sufrido un tratamiento térmico inadecuado.

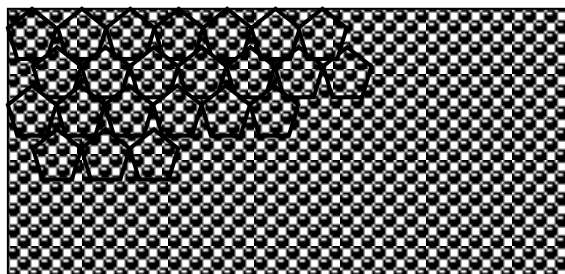


Figura 1.9 Corrosión intergranular

#### 1.3.2.2.3 Corrosión por fatiga.

Si un metal se agrieta cuando está sujeto a *tensiones de tracción* repetidas o alternativas en un medio corrosivo, se dice que ha fallado por corrosión bajo fatiga. Cuando el medio no es corrosivo, el metal sometido a tensiones de manera similar, pero a valores inferiores a la tensión crítica denominada límite de fatiga, no fallará por fatiga ni aun después de un número infinito de ciclos. En un ambiente corrosivo no existe, por lo común, un verdadero límite de fatiga y el metal falla después de cierto número de ciclos de tensión sin importar cuán baja sea la tensión aplicada. Las clases de medios corrosivos que producen corrosión bajo fatiga son diversas y no muy específicas (Uhlig, 1987).

Las grietas en forma de rayos, son típicas del agrietamiento (figura 1.10) debido a la corrosión por fatiga. La corrosión por fatiga es sensible al contenido de oxígeno, pH, temperatura y la composición de la solución. Puede ser eliminada o reducida por modificación en el diseño estructural, evitando la presencia de tensiones cíclicas, cambios bruscos de temperatura, vibraciones y promoviendo el uso de inhibidores de corrosión.





Figura 1.10 Corrosión por fatiga

#### 1.3.2.2.4 Corrosión de fragilidad por hidrógeno.

Este tipo de corrosión localizada se debe a la absorción de hidrógeno por parte del metal a altas temperaturas o durante su producción lo cual altera sus propiedades mecánicas. El mecanismo exacto de este tipo de corrosión se encuentra aún en discusión. La teoría más aceptada sugiere que los átomos de hidrógeno migran a las dislocaciones que presenta la red cristalina del metal donde experimentan una reducción y se transforma a gas hidrógeno. La acumulación de éste gas produce el problema de fisuras en la superficie del material, debido al consumo del metal (figura 1.11).

La interacción del hidrógeno con diferentes materiales es causa de fallo prematuro principalmente en depósitos de combustible, tuberías y válvulas para el transporte de líquidos y gases.

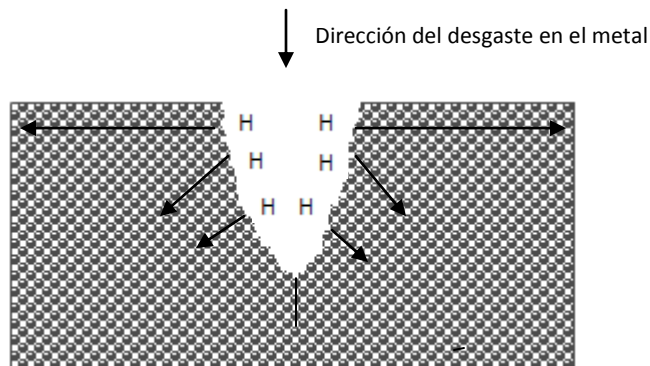


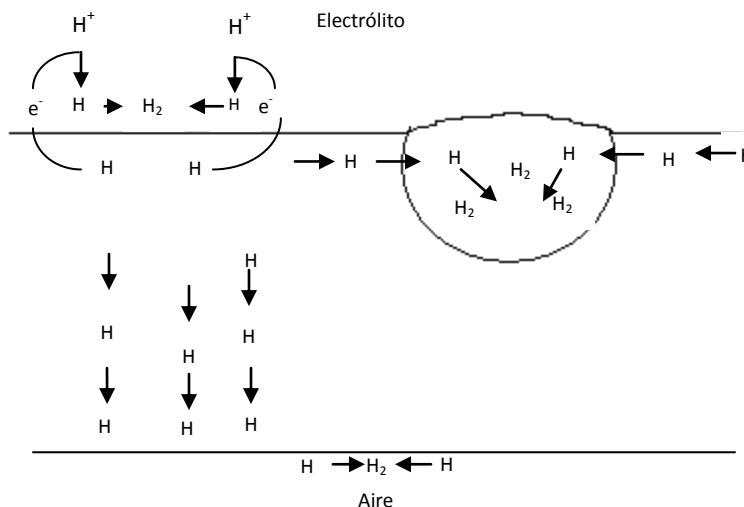
Figura 1.11 Corrosión de fragilidad por hidrógeno

**1.3.2.2.5 Corrosión de ampollamiento por hidrógeno.**

El ampollamiento por hidrógeno es un fenómeno de corrosión asociado con la fragilidad por hidrógeno, en el que la evolución del hidrógeno sucede en el interior de la superficie del metal.

El mecanismo de corrosión ocurre en el instante en que se propicia una concentración fija de átomos de hidrógeno en el interior de la superficie del metal, y algunos átomos de hidrogeno difunden en el metal. Si el hidrógeno que difunde se encuentra con una cavidad, inclusión, defectos de laminación o cualquier otra discontinuidad, se acumula en esta zona formando hidrógeno molecular. Dado que el hidrógeno molecular no puede difundir, la presión del hidrógeno gas se incrementa en esta área, causando en el metal la forma de una ampolla sobre la superficie (figura 1.12). La presión de equilibrio del hidrógeno molecular en contacto con el hidrógeno atómico es del orden de cientos de miles de atmósferas, lo cual es suficiente para vencer la resistencia de los aceros utilizados en las tuberías y reactores.

Las condiciones bajo las cuales se lleva a cabo la corrosión de ampollamiento por hidrógeno, se basan en la existencia de un electrólito ácido en la superficie y la exposición del metal a la atmósfera. Éste tipo de corrosión se controla por medio de la aplicación de inhibidores como iones de polisulfuro.



**Figura 1.12 Corrosión de ampollamiento por hidrógeno**

### 1.3.2.2.6 Corrosión Galvánica.

Este tipo de corrosión se produce cuando dos metales de diferente potencial electroquímico están en contacto y en presencia de un *electrolito*. El metal con el potencial más negativo se comportará como ánodo, ocurriendo en este la oxidación y por lo tanto la corrosión galvánica (figura 1.13). Mientras que el metal con el potencial electroquímico más positivo funcionará como cátodo, generándose en este la reducción, sin que el metal sufra daño alguno.

El metal que se corroe recibe el nombre de metal activo, mientras que el que no sufre daño se le denomina metal noble. La relación de áreas entre los dos metales es muy importante, ya que un área muy grande de metal noble comparada con el metal activo, acelerará la corrosión, y por el contrario, una mayor área del metal activo comparada con el metal noble disminuye el ataque del primero.

Este tipo de corrosión también se puede generar si existen diferencias de potencial en la superficie del metal por efecto de distintas temperaturas, velocidades de flujo o concentración. Para controlar la corrosión galvánica se utilizan aislamientos o restricciones en el uso de uniones de metales que difieran considerablemente en sus potenciales. Otro método para reducir la corrosión, es evitar la presencia de grandes áreas de metal noble con respecto a las de metal activo.

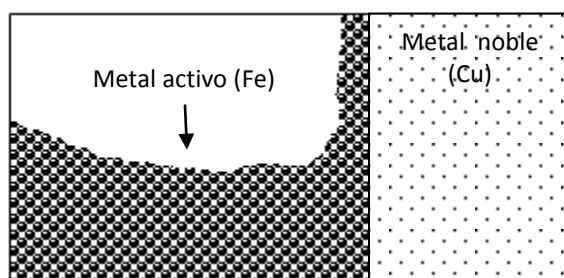


Figura 1.13 Corrosión galvánica

### **1.3.3 Control de la Corrosión.**

Considerando que las unidades de destilación, han sido empleadas desde hace más de 80 años, se puede pensar que los procedimientos de control de corrosión se encuentran bien definidos y solo es problema de unas pocas refinerías. Sin embargo esto no ocurre en la mayoría de los casos, ya que un alto índice de los problemas de corrosión se genera por el uso de acero al carbón en la construcción de sistemas de domo, por lo que la corrosión estará en función de los materiales utilizados. Empero las aleaciones y metales resistentes a la corrosión, son bastante caros y no están justificados para obtener buenos resultados en la disminución de la corrosión, sino se utilizan de manera correcta aditivos químicos como inhibidores y neutralizantes.

El crudo se somete a un proceso de desalado, antes de ingresar a la columna de destilación, esto contribuye a la disminución de sales, principal generador de reactantes corrosivos. La adición de agua a la columna también es una manera de controlar la corrosión, ya que esta diluye los ácidos presentes y remueve depósitos producidos por neutralizantes.

#### **1.3.3.1 Desalado de crudo.**

El propósito de este proceso, es eliminar las sales e impurezas que contiene el crudo. Los sólidos en suspensión y las sales disueltas en el agua se dispersan en el seno del crudo en forma de gotas, las cuales son extraídas por los desaladores, ya que es poco rentable decantarlas y eliminarlas por gravedad en los tanques de almacenamiento.

Si el contenido de sal en el crudo es superior a 10lb/1000bl (expresado como NaCl), el crudo precisa un desalado para minimizar el ensuciamiento y corrosión propiciados por el depósito de sales sobre superficies metálicas y la formación de ácidos causada por la descomposición de cloruros (Gary y Handwerk, 2003).

El desalado también puede eliminar algunos metales contenidos en el crudo que podrían generar la desactivación de catalizadores en las unidades de proceso catalítico.

El proceso de desalado, se lleva a cabo emulsionado el crudo con agua a unos 120°C y bajo una suficiente presión para prevenir la vaporización de los hidrocarburos o del agua. Las sales se disuelven en el agua y la fase acuosa y orgánica se separan utilizando productos químicos para romper la emulsión y/o mediante el desarrollo de un campo eléctrico de potencial elevado a

través del recipiente de sedimentación para juntar las gotas de agua salada más rápidamente. Se utilizan potenciales eléctricos desde 16 000 a 35 000 voltios para provocar la unión. El contenido de sal en el crudo se reduce normalmente un 90% o más en una operación de una etapa. Se pueden utilizar etapas adicionales en serie para reducir el contenido de sal (Gary y Handwerk, 2003).

En una planta de destilación, el desalado se realiza después del precalentamiento del crudo, precisamente para permitir que alcance la temperatura adecuada para llevar a cabo este proceso.

### **1.3.3.2 Uso de inhibidores.**

En general un inhibidor de corrosión, es un compuesto químico que disminuye sustancialmente la velocidad de corrosión en metales y aleaciones, sin alterar las propiedades físicas y químicas del fluido transportado a través de las estructuras metálicas.

Dos procesos comprenden la acción del inhibidor sobre la superficie del metal. El primero es la transportación del inhibidor a la superficie del metal, seguido por la interacción química entre el inhibidor y la superficie, esto para formar una película protectora sobre la superficie del metal. El inhibidor de corrosión es generalmente adicionado en la línea de domo de una planta primaria.

Existen varias formas de clasificar a los inhibidores de corrosión, de las cuales la más aceptada es debida a su mecanismo de acción. Esta clasificación comprende a los inhibidores pasivadores, convertidores de película, inhibidores de *adsorción* o fílmicos, neutralizante, secuestrantes y misceláneos. Los primeros dos grupos son los más numerosos y corresponden a compuestos que pueden formar barreras entre el metal y el medio agresivo, mientras que los secuestradores y neutralizadores actúan sobre el medio, eliminando agentes agresivos, tales como el ion hidrógeno o el oxígeno disuelto entre otros (Documento Normativo de PEMEX, 2000).

De acuerdo a otras formas de clasificación, estos inhibidores pueden clasificarse en anódicos, catódicos o mixtos, en función de la zona que inhiben, o bien, de acuerdo a su composición química, en orgánicos e inorgánicos.

### **1.3.3.3 Inyección de agua de lavado.**

La adición de agua al sistema de domo es una medida complementaria al control de la corrosión. Se aplica generalmente en el domo de la columna atmosférica. La terminología “agua de lavado” hace referencia a la remoción de depósitos incrustantes que provoca. Sin embargo además de esta función promueve una mejor mezcla entre los gases ácidos y el neutralizante, además de que diluye los ácidos.

A pesar de que esta práctica ha sido considerada benéfica es interesante que solo el 35% de las refinerías de un estudio a nivel mundial la utilicen (Merrick y Auerbach, 1993). Alrededor del 60% de estos usan agua recirculada, mientras que solo el 10% usa agua sin previo tratamiento, según indica este estudio.

### **1.3.3.4 Aplicación de agentes neutralizantes.**

Los compuestos utilizados como agentes neutralizantes son; amoníaco, hidróxido de sodio y varios tipos de aminas como alquilaminas y poliaminas. La función de los neutralizantes es controlar la corrosión causada por materiales ácidos como; ácido clorhídrico (HCl), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), ácidos carboxílicos y compuestos relacionados, al descender la concentración del ión hidrógeno (H<sup>+</sup>) (Garverick, 1994).

En una planta primaria, el neutralizante es añadido generalmente en la línea de domo. La dosificación está en función del pH, el cual es monitoreado en muestras de agua obtenidas del acumulador. El intervalo en el que debe mantenerse es de entre 5-6.5, si se desea obtener la mínima corrosión en el sistema de domo (Braden, 1999).

#### **1.3.3.4.1 Tipos de neutralizantes utilizados.**

Los neutralizantes son clasificados en dos grupos de acuerdo a su solubilidad: neutralizantes solubles en agua y en hidrocarburo, este término es esencialmente atribuido a su mayor porcentaje de solubilidad en dicha fase, sin que por ello implique que no sea soluble en la otra.

Las diferencias químicas entre estos dos tipos de neutralizantes radican esencialmente en su composición, los neutralizantes solubles en agua poseen menor porcentaje de carbono, respecto a los solubles en hidrocarburo. Otras diferencias radican en la velocidad de corrosión y poder

neutralizante. Estos dos tipos de neutralizantes divergen en su zona de aplicación. En una planta primaria los neutralizantes solubles en agua son añadidos generalmente en la línea de domo, cercano al punto de rocío, esto porque es un ambiente acuoso altamente ácido, mientras que los neutralizantes solubles en hidrocarburo se adicionan en zonas de reflujo, como el “top pumparound” y el domo de la columna atmosférica, para reducir la corrosión por condensación súbita en un ambiente de hidrocarburo. Ambos son monitoreados con la medición del pH en los condensados acuosos.

### **Solubles en agua.**

Los neutralizantes solubles en agua, son más frecuentes en su uso. La etilendiamina, metoxipropilamina y monoetanolamina son de las aminas solubles en agua más comunes aplicadas en unidades de destilación. En comparación con neutralizantes solubles en hidrocarburo, este tipo de aminas son más volátiles, lo que les permite desplazarse por el sistema y neutralizar el ácido en fase gaseosa.

La dosificación continua de este tipo de neutralizantes en los condensados acuosos permite mantener el pH de estas corrientes en el intervalo apropiado.

La zona de aplicación del neutralizante, es comúnmente, la línea de domo, pueden ingresarse en fase vapor o líquida.

### **Solubles en Hidrocarburo.**

Los neutralizantes solubles en hidrocarburo, están constituidos de aminas con largas cadenas lineales o ramificadas hidrocarbonadas (más de 7 átomos de carbono), lo que posibilita su solubilidad en este medio. Debido a estas características, los neutralizantes de este tipo pueden ser añadidos directamente al domo de la columna atmosférica y zonas de reflujo.

La formulación de los neutralizantes solubles en hidrocarburo tiene como principal objetivo que sus sales de neutralización, puedan ser solubles tanto en hidrocarburo como en alguna fracción de agua, ya que esto generaría la reducción de depósitos incrustantes (Benitez, 1997). Sin embargo la basicidad de las aminas solubles en hidrocarburo es mucho menor a la de los neutralizantes solubles en agua. Por ejemplo la ciclohexilamina es un tipo de neutralizante soluble en

hidrocarburo con un *valor de amina* de 610 mg KOH/g, respecto al de la etilendiamina de 1855 mg KOH/g, neutralizante soluble en agua.

Los neutralizantes solubles en hidrocarburo tienen un efecto positivo sobre la velocidad de corrosión de los metales, conforme disminuye la longitud de la cadena hidrocarbonada de la amina utilizada, aumenta la velocidad de corrosión de sus sales de neutralización, por el contrario conforme se incrementa la longitud de la cadena hidrocarbonada de la amina disminuye la velocidad de corrosión de sus sales de neutralización.

### 1.3.4 Monitoreo.

Es necesario monitorear constantemente la corrosión, de esta manera se asegura que el método de control aplicado sea eficiente. La forma en la que se monitorea la corrosión varía de acuerdo al proceso de control aplicado, en el caso de neutralizantes, el pH en la fase acuosa es un parámetro decisivo para demostrar su eficacia, mientras que la efectividad del inhibidor es medida por la cantidad de metales en el agua.

Algunos de los instrumentos más comunes para monitorear la corrosión en las unidades de destilación son; cupones de corrosión, probetas de resistencia eléctrica y de polarización lineal. En cuanto a los materiales es rentable no utilizar hierro en las zonas más susceptibles a la corrosión.

#### 1.3.4.1 Cupones de corrosión.

Para establecer las velocidades de corrosión relativas de diferentes metales, se pueden usar pequeñas placas metálicas denominadas cupones de corrosión (figura 1.14). Existen una amplia variedad de cupones, que divergen en tamaño, forma, composición y grosor, la adquisición dependerá del metal o aleación que se desee monitorear.



Figura 1.14 Cupones de Corrosión



Su manejo es muy simple; el cupón es previamente pesado, e introducido en determinado proceso. Concluido un lapso de tiempo, es removido y limpiado de todos los productos secundarios de corrosión, para finalmente pesarlo. La pérdida de peso indica el grado de corrosión. En unidades de destilación generalmente el cupón se remueve y sustituye una vez por mes. Esta técnica no requiere del uso de procedimientos o equipos complejos. Simplemente de un cupón apropiado y un montaje para el cupón dentro de la línea.

#### **1.3.4.2 Probetas de resistencia eléctrica.**

Las probetas de resistencia eléctrica pueden ser consideradas como cupones de corrosión “electrónicos”. Al igual que los cupones las probetas proveen una medición de la pérdida de metal en una sección del equipo involucrado, expuesto a un ambiente corrosivo, pero que a diferencia de los cupones, la magnitud de la pérdida de metal puede ser medida en cualquier momento a la frecuencia que sea requerida, mientras que la probeta se encuentre in-situ y permanentemente expuesta a las condiciones del proceso. Se deben utilizar solo en medios no conductores tales como vapores, gases, hidrocarburos y líquidos no acuosos, de forma que es necesario evitar su uso cuando exista presencia de una fase continua de algún líquido conductor, como el agua (Documento Normativo PEMEX, 2007).

Las probetas de resistencia eléctrica (figura 1.15) se encuentran disponibles en una gran variedad geométrica, metalúrgica y sensitiva de elementos. El rango de sensibilidad permite que el operador seleccione la mejor respuesta dinámica, que sea consistente con los requerimientos del proceso.



**Figura 1.15 Probetas de resistencia eléctrica.**

La probeta, mide el cambio en la resistencia eléctrica (Ohms) de un material metálico corroído expuesto al medio ambiente del proceso. La acción de la corrosión en la superficie del material produce un decrecimiento en el área de la sección transversal del sensor de la probeta, lo cual representa un incremento en la resistencia eléctrica. El aumento en esta resistencia puede ser relacionada directamente con la pérdida de metal.

La adquisición de probetas de resistencia eléctrica, está en función del diámetro y espesor de la tubería donde se va a instalar, así como la posición que se requiera dentro del ducto.

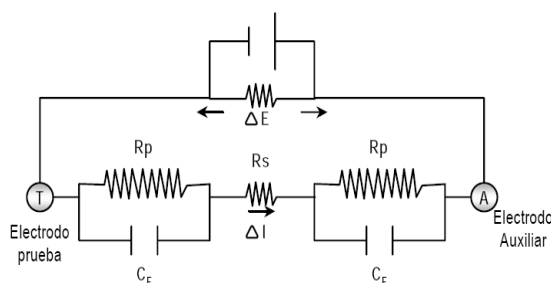
Sus mediciones son muy eficientes cuando se realizan una vez por día, por lo que tienen una gran aplicación en el sistema de domo. La instalación o remoción de la probeta puede ser ejecutada únicamente durante una suspensión del servicio o proceso en la línea o tubería, a menos que la probeta sea instalada en una derivación que pueda ser aislada y despresurizada. La frecuencia en la que se pueda sacar de servicio el sistema, debe ser un factor a considerar en la selección de la vida útil de la probeta (Documento Normativo PEMEX, 2007).

#### **1.3.4.3 Probetas de resistencia de polarización lineal.**

Este tipo de probetas usan la técnica electroquímica de resistencia de polarización lineal (RPE), que permite medir la corrosión de forma directa en tiempo real. Aunque está limitado su uso a medios conductivos líquidos, como el agua, el tiempo de respuesta y la calidad de los datos que aporta esta técnica son claramente superiores, frente a todos los otros medios de monitoreo de corrosión, es particularmente útil como un método de rápida identificación de la tasa de corrosión presente. El principio de operación se sustenta en medir la variación de RPL en un electrodo de prueba que se corroe por efecto del medio al que se expone, por la aplicación externa de pequeños cambios de potencial ( $\Delta E$ ) que producen flujos de corriente medible ( $\Delta I$ ) de dicho electrodo (Documento Normativo PEMEX, 2007). Esto se considera válido solo para un cambio de potencial de polarización bajo, menor a  $\pm 20$  milivolt.

Para facilitar la medición, se debe tener un segundo electrodo auxiliar inmerso en el medio, que a través de una fuente externa de poder debe conectarse al electrodo de prueba que se corroe, como se muestra en el circuito de la figura 1.16. La probeta debe tener cuando menos dos electrodos, como se indicó en anteriormente o adicionalmente, puede tener un tercer electrodo

que sirva como electrodo de referencia para poder hacer correcciones en la medición, debido a la resistencia que presente el medio corrosivo.



**Figura 1.16 Circuito equivalente típico de probeta RPL.**

Es necesario respetar el periodo de polarización requerido por las probetas de RPL, antes de iniciar las mediciones, por lo que el fabricante debe contar con una gráfica de polarización de RPL versus tiempo, para todos los tipos que probetas que produzca.



**Figura 1.17 Probetas de resistencia de polarización lineal.**

#### 1.4 Aminas como agentes neutralizantes.

Las aminas empleadas para incrementar el pH de distintos flujos acuosos industriales, se les conoce como agentes neutralizantes, y se utilizan en una amplia gama de sectores industriales, tales como; plantas embotelladoras, plásticos, papelera, ingenios azucareros, entre otras. Esto con el propósito de combatir la corrosión propiciada por materiales ácidos.

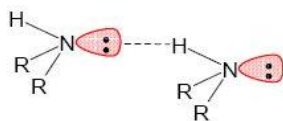
El amplio uso de compuestos nitrogenados para el tratamiento de la corrosión, radica en su bajo valor comercial y alta efectividad. Aun cuando las aminas son mucho menos básicas que los iones

hidróxido o etóxido, son más básicas que los alcoholes, éteres, esterés e incluso que el agua. Lo cual es benéfico, ya que produce una menor cantidad de residuos, a su vez de permite un buen control del pH.

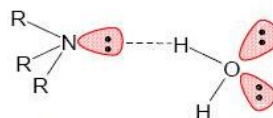
#### 1.4.1 Propiedades físicas de aminas.

Las aminas son derivados orgánicos del amoniaco,  $\text{NH}_3$ . Al igual que el amoniaco, las aminas contienen un átomo de nitrógeno con un par libre de electrones.

Las aminas son sustancias moderadamente polares, sus puntos de ebullición son mayores a los de alcanos, pero generalmente inferiores a los de los alcoholes. Las moléculas de aminas primarias y secundarias (figura 1.18) pueden formar fuertes enlaces de hidrógeno con el agua y entre sí. Las moléculas de amina terciarias (figura 1.19) no pueden formar enlaces de hidrógeno entre ellas pero sí los forman con agua. Como resultado de ello, las aminas terciarias generalmente ebullen a menor temperatura que las primarias y las secundarias de peso molecular comparable. (Solomons, 2004).



**Figura 1.18 Amina 2ª (o 1ª) donadora y aceptora de puente de hidrógeno.**



**Figura 1.19 Amina 3ª solo aceptora de puente de hidrógeno.**

Como los alcoholes, las aminas con menos de cinco átomos de carbono suelen ser solubles en agua y en disolventes menos polares como alcohol, éter, benceno, etc. Las metil y etilaminas huelen muy semejante al amoniaco. Las alquilaminas superiores tienen olor a ciertos pescados en descomposición. Las aminas aromáticas son, en general, muy tóxicas, ya que son absorbidas por la piel, con resultados a menudo fatales. Las aminas aromáticas se oxidan fácilmente con aire y con frecuencia se les encuentra coloreadas por productos de oxidación, aunque son incoloras cuando están puras (Morrison y Boyd, 1994).

### 1.4.2 Propiedades químicas de aminas.

Los enlaces en las aminas son similares a los enlaces en el amoniaco. El átomo de nitrógeno tiene hibridación  $sp^3$ , los tres sustituyentes ocupan tres vértices de un tetraedro y el par de electrones libre ocupa el cuarto vértice. Como es de esperarse, los ángulos de enlace C-N-C es  $109^\circ$ , muy cercano al valor de tetraedro (figura 1.20).

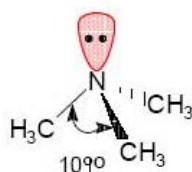


Figura 1.20 Trimetilamina.

Una consecuencia de la geometría tetraédrica es que una amina con tres sustituyentes distintos en el nitrógeno es quiral, por lo que no se puede superponer con su imagen especular y por lo tanto es ópticamente activa.

A diferencia de los compuestos quirales con base en el carbono, no se puede resolver la mayor parte de las aminas quirales debido a que las dos formas enantiómeras se interconvierten (figura 1.21) con rapidez por una inversión piramidal. La inversión piramidal ocurre por una rehibridación momentánea del átomo de nitrógeno a una geometría plana  $sp^2$ , seguida por una rehibridación del intermedio plano a una geometría  $sp^3$  tetraédrica (Murry, 2004).

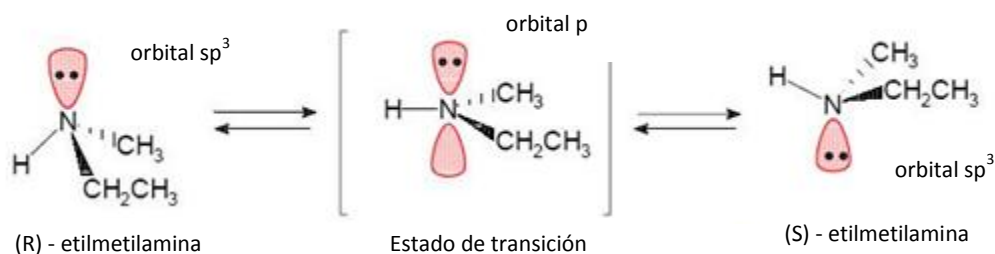


Figura 1.21 Inversión del nitrógeno.

De hecho, no se han separado nunca las dos formas enantioméricas de una amina asimétrica en el nitrógeno debido a que la racemización (interconversión de enantiómeros) es muy rápida.

Los estudios espectroscópicos han demostrado que la barrera a la inversión del nitrógeno es de alrededor de 25kJ/mol (6kcal/mol), el doble de la barrera de rotación en torno a un enlace sencillo C-C. Por ello, la inversión piramidal es tan rápida a temperatura ambiente que por lo general normalmente no se pueden aislar las dos formas enantiómeras (Murry, 2004).

#### 1.4.2.1 Basicidad de aminas.

El par de electrones libre en el nitrógeno domina la química de las aminas. Debido a este par de electrones libre, las aminas son tanto básicas (figura 1.22) como nucleofílas (figura 1.23).

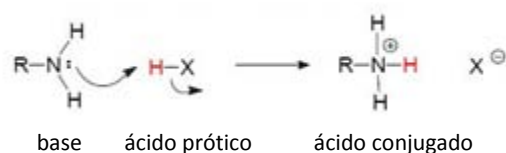


Figura 1.22 Reacción de una amina como base.

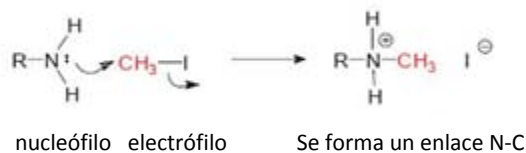


Figura 1.23 Reacción de una amina como nucleófilo.

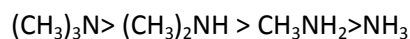
Cuando una amina se disuelve en agua, se establece un equilibrio en el que el agua actúa como un ácido y transfiere un protón a la amina. Cuanto más ácido sea el ión amonio más débil será la base. Esto puede determinarse a partir de la constante de acidez  $K_a$  y su correspondiente  $pK_a$ . Una base más débil tiene un ión amino con un  $pK_a$  más pequeño y una base más fuerte tiene un ion amino con un  $pK_a$  más grande.

Los valores de  $pK_a$  para la mayoría de las aminas primarias alifáticas (como la metilamina y la etilamina) son bases un poco más fuertes que el amoniaco:

**Tabla 1.1 Basicidad de aminas primarias comparadas con amoniaco.**

Aminas	NH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
pK <sub>a</sub>	9.26	10.64	10.75	10.67

Esto se explica debido al efecto inductivo de los grupos alquilo hacia el nitrógeno. Un grupo alquilo genera una mayor densidad electrónica sobre el nitrógeno, lo que estabiliza al ion alquilamino que resulta de la reacción ácido-base, por medio de la dispersión de su carga positiva. Esto se demostró con mediciones que indican que en la fase gaseosa la basicidad de las siguientes aminas aumenta al incrementar la sustitución con metilos:



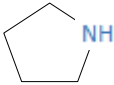
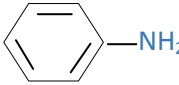
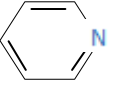

Sin embargo, este no es el orden de basicidad de estas aminas en solución acuosa, en éste caso, la secuencia es la siguiente:



Ahora se conoce ya la razón de esta anomalía aparente. En solución acuosa, los iones amino que se forman a partir de aminas secundarias y primarias se estabilizan por solvatación, a través de enlaces de hidrógeno, con mucha mayor eficiencia que los iones amino que se generan a partir de aminas terciarias. El ion amino que se formó de una amina terciaria,  $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$ , posee nada más un hidrógeno para usar en los enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua, mientras que los iones amino de las aminas secundarias y primarias poseen dos y tres hidrógenos respectivamente. La menor solvatación del ion amino, que se forma a partir de la amina terciaria, contrarresta en exceso el efecto inductivo de los tres grupos metilo, y hace que las aminas terciarias sean menos básicas en solución acuosa que las primarias y las secundarias. Sin embargo, el efecto inductivo de los grupos alquilo, si hace que las aminas terciarias sean más básicas que el amoniaco (Fessenden, 1983).

En la tabla 1.2 aparece una lista de los valores de pK<sub>a</sub> de algunos iones amonio e indica que hay un intervalo importante de basicidad de las aminas. La fuerza como base de las alquilaminas más sencillas es similar, con valores de pK<sub>a</sub> para sus iones amonio en el intervalo pequeño de 10 a 11. Sin embargo, las arilaminas (como la anilina) son considerablemente menos básicas que las alquilaminas, al igual que las aminas heterocíclicas, piridina y pirrol.

Tabla 1.2 Basicidad de algunas aminas comunes

Nombre	Estructura	pK <sub>a</sub> del ión amonio
<b>Amoniaco</b>	NH <sub>3</sub>	9.26
<b>Alquilamina primaria</b> Etilamina Metilamina	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	10.81 10.66
<b>Alquilamina secundaria</b> Pirrolidina  Dietilamina	  (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH	11.27  10.98
<b>Alquilamina terciaria</b> Trietilamina	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	10.76
<b>Arilamina</b> Anilina		4.63
<b>Amina heterocíclica</b> Piridina  Pirrol	  	5.25  0.4

Fuente: Mc Murry, 2004.

La menor basicidad de la piridina (pK<sub>a</sub> 5.25) se debe a que el par de electrones libre en el nitrógeno está en un orbital sp<sup>2</sup>, mientras que el par de electrones libre de una alquilamina está en un orbital sp<sup>3</sup>. Debido a que la densidad máxima de electrones de los orbitales s se encuentra en el núcleo y a que los orbitales p poseen un nodo en el núcleo, los electrones en un orbital con más carácter s se encuentran más cerca del núcleo con carga positiva y están menos disponibles para formar un enlace. Como resultado, el átomo de nitrógeno con hibridación sp<sup>2</sup> (33% de carácter s) en la piridina es menos básico que el nitrógeno con hibridación sp<sup>3</sup> en una alquilamina (25% de carácter s) (Murry, 2004).



La falta casi completa de basicidad en el pirrol se debe a que el par de electrones libre forma parte de un sexteto aromático. Como resultado, no están disponibles para unirse con un ácido sin romper la estabilidad aromática del anillo.

#### **1.4.2.2 Valor de amina.**

El valor de amina se define como los miligramos de hidróxido de potasio (KOH) equivalente a la basicidad de las aminas totales en 1 gramo de muestra. La determinación del valor de amina se realiza mediante una titulación ácido-base. El ácido utilizado es ácido clorhídrico y la base, son las aminas contenidas en la muestra. El valor de amina no solamente se encuentra restringido a la determinación total de amina en la muestra sino también a la cuantificación de aminas primarias, secundarias o terciarias.

# Capítulo II

## EXPERIMENTAL

## Capítulo II: Experimental

### 2. Aminas como agentes neutralizantes.

Se realizó la formación de clorhidratos de las aminas seleccionadas: monoetanolamina, dimetilaminopropilamina y morfolina, además de la etilendiamina como referencia, esto con el objetivo de observar la apariencia física a temperatura ambiente, determinar su punto de fusión y realizar pruebas de solubilidad en hidrocarburo.

#### ► Formación de clorhidratos.

Los clorhidratos se obtienen mediante la adición estequiométrica de ácido clorhídrico concentrado a 5 mL de la amina correspondiente contenida en una caja petri. La adición se realiza gota a gota ya que la reacción es exotérmica. Finalmente se tapa la caja petri y coloca en un desecador por un lapso de 24 horas. Transcurrido este tiempo es posible su manipulación.

#### ► Solubilidad.

Una vez obtenidos los clorhidratos se pesa 1 gramo de muestra en un tubo de ensaye que contenga 10 mL de hexano, se somete a agitación por un lapso de 30 minutos y se observa la solubilidad.

#### ► Determinación del punto de fusión.

El punto de fusión se determinó en un equipo digital Stuart SMP30, con un intervalo de temperatura de 25°C- 400°C y una exactitud +/- 2°C.

## 2.1 Implementación de un dispositivo para evaluar depósitos y corrosión.

MATERIAL	EQUIPO	REACTIVOS
Matraz de Bola de 1000 mL de 3 bocas	Bomba Peristáltica	Hexano 98%
2 Adaptadores de reducción 24/40	2 Reóstatos	Ácido Clorhídrico concentrado 37.4%
2 Termómetros de mercurio	Agitador magnético	Etilendiamina 99%
2 Termómetros digitales	Bomba de desplazamiento positivo	Dimetilaminopropilamina 99%
Adaptador múltiple de 2 bocas paralelas	Recirculador con control de temperatura.	Morfolina 99%
Embudo de separación de 60mL	Mangueras tygon silicón 3350	Monoetanolamina 99%
Embudo de adición de 125mL	Manguera tygon R-3603	Cloroformo grado reactivo
Columna Fraccionada	3 Elevadores de laboratorio "N1"	Acetona grado reactivo
Línea de domo	Cupones de acero al carbón de dimensiones 3" x 0.5 " x 0.062" nuevos.	Solución de ácido clorhídrico inhibido al 10%
Condensador	Balanza digital analítica cuya precisión sea de hasta diez milésimas de gramo.	Solución de bicarbonato 10%
Mantilla de calentamiento	Estufa	Agua destilada
Cinta de calentamiento	Desecador	
	Cronómetro	
	Cepillo de cerdas de plástico	

## 2.2 Limpieza de cupones de acero al carbón SAE 1010.

La limpieza de cupones se práctica con el fin de retirar las sales de neutralización y subproductos. Se limpian, lavándolos por 20 segundos con cada uno de los siguientes disolventes: cloroformo, acetona, solución de ácido clorhídrico inhibido al 10%, solución de bicarbonato al 10% y agua destilada. Concluido este ciclo se retiran los productos de corrosión aún adheridos al metal con ayuda de un cepillo de cerdas de plástico y utilizando jabón. Se enjuaga con agua destilada y seca con papel absorbente.

### 2.3 Propiedades físicas y químicas del IMP-NBG-3.

Se caracterizó el IMP-NBG-3 a partir de sus propiedades físicas y químicas tales como: densidad, viscosidad, temperatura de inflamación, temperatura de congelación y valor de amina, con el objetivo de dar a conocer especificaciones del producto.

► Densidad.

Este parámetro se cuantifico con el método del picnómetro. Este consiste en registrar el peso de dicho picnómetro, perfectamente limpio y seco ( $M_1$ ), posteriormente se añade agua hasta el aforo y se vuelve a pesar ( $M_2$ ). Finalmente se registra el peso del picnómetro con el líquido problema ( $M_3$ ). La densidad del líquido problema se calcula mediante la siguiente ecuación.

$$\rho = (M_3 - M_1)/(M_2 - M_1) \cdot \rho_a \quad (2.0)$$

Donde:

$\rho$ : densidad del líquido desconocido.

$\rho_a$ : densidad del agua a la temperatura contenido en el picnómetro

► Viscosidad.

Se determinó mediante un viscosímetro rotacional digital, ST-2001, precisión +/-1%.

► Temperatura de inflamación.

Se cálculo mediante un equipo K16200, Pensky-Martens Closed Cup Flash Tester, conforme el método ASTM. D 93-90 "Standard Test Methods for Flash point by Pensky-Martens Closed Tester" 1990.

► Temperatura de congelación.

La temperatura de congelación se determino mediante un equipo de análisis térmico, PerkinElmer, TGA-4000.

► Valor de amina.

La metodología general de la determinación del valor de amina total fue obtenida por el método IMP-LSO4044-03, “Prueba Estándar para valores de aminas primarias, secundarias y terciarias por el Método Alternativo de Indicador” (ver Anexo C).

# Capítulo III

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Capítulo III: Resultados y Discusión.

#### 3. Determinación teórica del valor de amina.

Como parte novedosa del contenido de esta tesis, se desarrollo un mecanismo teórico para la determinación del valor de amina, para compuestos de amina alifáticos, a partir de una ecuación de primer grado (Ecuación 3.0).

$$y = 3822.8x + 64.49 \quad (3.0)$$

Se construyó un gráfico, que establece el valor de amina en función del cociente resultante de los gramos de nitrógeno por mol de amina entre el peso molecular de dicha amina. Este gráfico se construye con base a datos conocidos, en el que se observa un comportamiento lineal. La ecuación obtenida es útil para la determinación del valor de amina de muestras cuyos valores no se reportan en la literatura o su requerimiento es inmediato, lo cual se retrasaría con su obtención por vía experimental.

#### PRINCIPIOS BÁSICOS PARA LA CONSTRUCCIÓN DEL GRÁFICO.

El número de moles de ácido clorhídrico requeridos para la neutralización de un mol de amina, se encuentra directamente relacionado con el número de nitrógenos, que intervienen en la reacción de neutralización por mol de amina. Este valor se determina a partir del valor de amina.


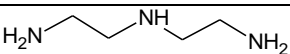
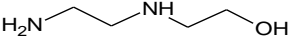
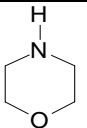
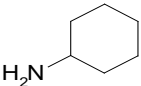
Para la etilendiamina con un valor de amina de 1855 mg KOH/g, y un peso molecular de 60.02 g/mol, el número de nitrógenos que intervienen en la reacción de neutralización es de 1.9846 por mol. El cálculo se determina de la siguiente forma:

$$\left(\frac{1855 \text{ mg KOH}}{\text{g EDA}}\right) \left(\frac{60.02 \text{ g EDA}}{1 \text{ mol EDA}}\right) \left(\frac{1 \text{ meq KOH}}{56.1 \text{ mg KOH}}\right) \left(\frac{1 \text{ eq KOH}}{1000 \text{ meq KOH}}\right) \left(\frac{1 \text{ eq HCl}}{1 \text{ eq KOH}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol HCl}}{1 \text{ eq HCl}}\right) = 1.9846 \frac{\text{mol HCl}}{\text{mol EDA}}$$



En la siguiente tabla se dan a conocer diferentes aminas (incluyendo la anterior), con su respectivo número de nitrógenos reactivos, en la reacción de neutralización, con ácido clorhídrico a partir de su valor de amina.

**Tabla 3. Número de nitrógenos que intervienen en la reacción de neutralización de algunas aminas.**

Amina	Estructura	Peso Molecular (g/mol)	Valor de Amina (mgKOH/g)	Número de nitrógenos <sup>2</sup> reactivos /mol de amina
Etilendiamina (EDA)		60.02	1855	1.9846
Dietilentriamina (DETA)		103.1	1626	2.9882
Aminoetiletanolamina (AEEA)		104.2	1070	1.9874
Morfolina		87.12	687	1.0668
Ciclohexilamina (CHA)		99.17	610	1.0783

Fuente: Technical Bulletin Huntsman y Hojas técnicas IMP.


Con base a los datos obtenidos en la tabla 3, es visible que no existe, diferencia significativa, en la reactividad del nitrógeno por mol, entre aminas del grupo, a pesar de que se observe disparidad en el grupo, al contener, aminas primarias y secundarias. Por lo que el valor de amina, está en función del número de nitrógenos en la molécula.

Teniendo en cuenta este aspecto, es posible visualizar la tendencia del valor de amina, en función de la fracción de nitrógeno por mol de amina (tabla 3.1).

<sup>2</sup> Datos calculados, ver Anexo D.

**Tabla 3.1 Tendencia del valor de amina con respecto a la fracción de nitrógeno.**

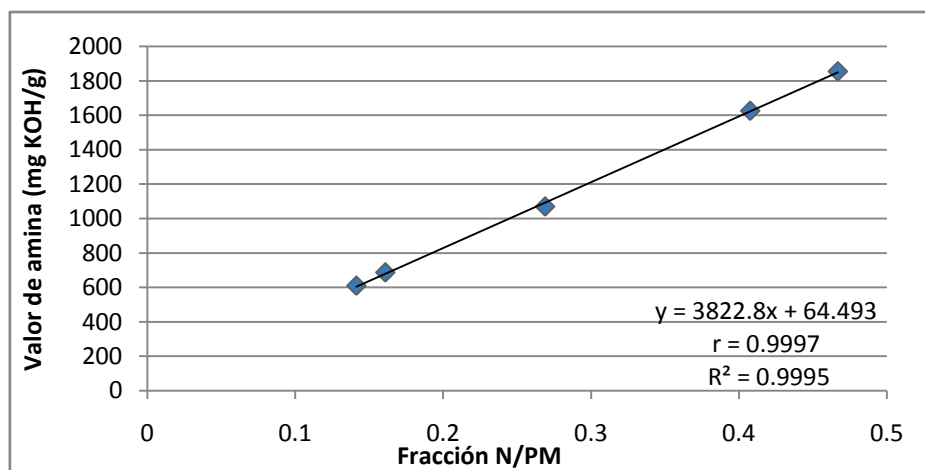
Amina	Valor de Amina	Fracción de Nitrógeno por mol
Etilendiamina (EDA)	1855	0.4669
Dietilentriamina (DETA)	1626	0.4076
Aminoetiletanolamina (AEEA)	1070	0.2689
Morfolina	687	0.1608
Ciclohexilamina (CHA)	610	0.1412



Disminución del valor de amina

**CONSTRUCCIÓN DEL GRÁFICO Y OBTENCIÓN DE LA ECUACIÓN.**

La gráfica del valor de amina en función de la fracción de nitrógeno por mol (N/PM), elucidó la magnitud de correlación entre ambas variables (gráfico 3).



**Gráfico 3. Valor de amina en función de N/PM**

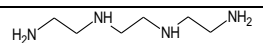
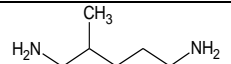
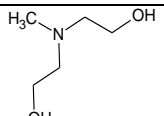
El coeficiente de correlación (r) es positivo y muy próximo a uno, lo cual indica que la correlación tiende a ser lineal directa (mayores valores de X significan mayores valores de Y).

En cuanto al coeficiente de determinación ( $R^2$ ) su valor es muy cercano a uno, lo que señala un buen ajuste al comportamiento lineal. Y posibilita la obtención del valor de amina a partir de su ecuación.

#### EXACTITUD DEL VALOR DE AMINA CÁLCULADO A PARTIR DE LA ECUACIÓN.

Se contrastó el valor de amina reportado para la trietilentriamina, metilpentametildiamina y metildietanolamina, (por Product Information Dow, Technical Information INVISTA y Technical Bulletin Huntsma respectivamente) con respecto al valor teórico obtenido a partir de la ecuación. Los errores relativos fueron menores al 6% (tabla 3.2).

**Tabla 3.2 Error relativo sobre el valor de amina teórico con respecto al reportado**

Amina	Estructura	Peso Molecular (g/mol)	N/PM	Valor de Amina (mgKOH/g) Reportado	Valor de Amina (mgKOH/g) Teórico	Error Relativo (%)
Trietilentriamina (TETA)		150	0.373	1443	1490.3970	3.2
Metilpentametildiamina (MPMD)		116	0.241	967	985.7878	1.94
Metildietanolamina (MDEA)		119.16	0.117	539	511.7606	-5.05

La ecuación 3.0 es útil para calcular el valor de amina de una forma aproximada y es válida para aminas alifáticas. También puede ser utilizada, cuando el valor de amina no se reporta en la literatura o su requerimiento es inmediato.

### **3.1 La importancia de elegir un agente neutralizante adecuado para una planta de destilación de crudo.**

La corrosión en el sistema de domo de plantas de destilación de crudo, se debe principalmente a la presencia de ácido clorhídrico, que afecta en mayor medida a zonas que se encuentran en contacto con el condensado inicial, ya que es donde la concentración de ácido clorhídrico es alta y el pH bajo, esto ocurre a lo largo de la línea de domo.

El problema no se resuelve en su totalidad simplemente con añadir un neutralizante cualquiera. Si bien es indudable que se reduce la corrosión, no se obtiene una inhibición óptima. Generándose pérdidas económicas a largo plazo, por distintas causas, tales como el aumento de la dosificación, costos del neutralizante y el desgaste del equipo.

La elección de un agente neutralizante inadecuado, propicia que se siga ocasionando corrosión, principalmente en zonas en contacto con el condensado inicial, además de generarse incrustaciones, que emergen a temperaturas mayores del condensado inicial. Lo que produce nuevamente corrosión.

Al seleccionar correctamente un neutralizante se reducen notablemente estos dos efectos, corrosión y depósitos, sin embargo para que se generen estas condiciones es necesario que las aminas cuentan con determinadas características, de manera que se optimice su uso como neutralizante, si lo que se entiende como principal problema es la corrosión en los equipos de destilación.

La necesidad de un neutralizante adecuado ya es una prioridad, esto, debido a que actualmente se procesan crudos más pesados que hace 80 años, lo que exige un neutralizante con una elevada eficiencia.

### 3.2 Factores involucrados en el óptimo funcionamiento de un agente neutralizante.

Los problemas asociados con el uso de neutralizantes es la incapacidad de algunas aminas para condensar en el punto de rocío del agua, con lo que resulta un condensado inicial muy corrosivo.

La mayoría de las aminas utilizadas son volátiles, por lo que se encuentran en fase gaseosa a temperaturas menores a la del condensado inicial. Si bien reaccionan con algo de ácido clorhídrico gaseoso, no existe tiempo suficiente para que neutralicen todo el ácido antes del punto de condensación. En consecuencia el resto de ácido clorhídrico debe ser neutralizado en la solución acuosa.

Por lo que al elegir un agente neutralizante es preferente que tenga un punto de ebullición similar al del punto de rocío del agua, de esta manera podrá condensar a una temperatura similar y neutralizar el condensado inicial.

La aplicación de agua de lavado también puede ser un recurso útil para diluir el ácido del condensado inicial y precipitar el neutralizante.

De igual preocupación es la formación de clorhidratos y sales de sulfuro que resultan de la reacción de neutralización y que se incrustan sobre superficies metálicas. Estas sales incrustantes emergen antes del punto de rocío del agua.

En el equilibrio del sistema, la presión parcial del cloruro de amonio sobre la superficie interna en la que se ha depositado es igual a la presión de vapor del cloruro de amonio a la temperatura de la superficie interna. Si la presión de vapor del cloruro de amonio sobre la superficie interna excede la presión de vapor de equilibrio del sistema, entonces el cloruro de amonio se acumulará.

De modo que las sales incrustantes generan una presión de vapor mayor a la del equilibrio del sistema a una temperatura menor a la del punto de rocío (Braden, 1999).

Se ha demostrado que aminas con valores de  $pK_a$  entre 5 y 8 producen una menor cantidad de incrustaciones, respecto a aminas que tienen valores más altos de  $pK_a$ , debido a que forman clorhidratos con baja presión de vapor a temperaturas menores a la del punto de rocío. Una vez que el punto de rocío ocurre, el agua presente lava los cloruros de amina (Lehrer, 1993). Este factor puede ser considerado para disminuir la formación de incrustaciones.

### 3.3 Selección de aminas como agentes neutralizantes alternativos para ácido clorhídrico con igual o menor tendencia a la formación de depósitos con respecto al IMP-NBG-1.

Las características involucradas en la selección de aminas, fueron determinadas con base a las propiedades físicas y químicas relacionadas con la basicidad y tendencia a la formación de depósitos del IMP-NBG-1, cuya composición es etilendiamina en solución acuosa. A continuación se presentan las propiedades elegidas para la selección de aminas (tabla 3.3).

**Tabla 3.3 Características involucradas para la selección de aminas.**

Propiedades Físicas y Químicas	Especificación	Etilendiamina
Punto de ebullición	La temperatura de condensación de la amina seleccionada debe ser lo más aproximada al punto inicial de condensación del agua en la línea de domo, que oscila en el intervalo de entre 100-125°C. Esto disminuye la corrosión y los depósitos en el sistema de domo.	116°-117°C <sup>3</sup>
pKa	Aminas de pKa entre 5-8 poseen menor tendencia a formar depósitos.	9.98, 7.52 <sup>4</sup>
Valor de Amina	Se encuentra relacionada con el poder de neutralización. Se hace referencia a ella como una propiedad comparativa entre la etilendiamina y la amina en cuestión.	1855 <sup>5</sup>
Solubilidad en Agua	La neutralización de HCl es en solución acuosa.	Muy soluble <sup>6</sup>

Obedeciendo las particularidades del agente neutralizante, las aminas seleccionadas y sus características son mostradas en la tabla 3.4.


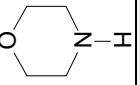

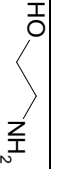
<sup>3</sup> The Merck Index and Encyclopedia of chemicals and Drugs, 1976.

<sup>4</sup> Handbook of chemistry and physics, 1995-1996.

<sup>5</sup> Huntsman, Technical Bulletin, 2009.

<sup>6</sup> Diccionario de Química y de Productos Químicos, 1993

Tabla 3.4 Aminas seleccionadas.

AMINA	FORMULA	ESTRUCTURA	P.M (g/mol)	P.eb. (°C)	Solubilidad en Agua	pKa	Valor de Amina (mgKOH/g)
Etilendiamina	$C_2H_8N_2$		60.02	116-117	Soluble	9.98 7.52	1855
Morfolina	$CH_3CH_2CH_2NH_2$		87.12	128.9	Soluble	8.33	687
Dimetilaminopropilamina	$(CH_3)_2NCH_2CH_2CH_2NH_2$		102.07	123	Soluble	9.9 7.7	1061.130 <sup>7</sup>
Monoetanolamina	$NH_2CH_2CH_2OH$		61.08	170.80	Soluble	9.50	906.297 <sup>7</sup>

Fuente: The Merck Index and Encyclopedia of chemicals and Drugs, 1976, Handbook of chemistry and physics, 1995-1996, Huntsman, Technical Bulletin, 2000, Diccionario de Química y de Productos Químicos 1993.

<sup>7</sup> Determinación vía experimental. Ver Anexo C.

Tres aminas fueron seleccionadas como agentes neutralizantes alternativos. Cabe destacar que la elección fue coherente con su accesibilidad como materia prima industrial.

La morfolina es una amina con baja tendencia a la formación de depósitos de acuerdo a su pKa, posee una temperatura de ebullición dentro de un rango aceptable para neutralizar en el punto inicial de condensación, sin embargo su valor de amina es considerablemente menor. La dimetilaminopropilamina por otro lado es una amina con un punto de ebullición bastante cercano al punto inicial de condensación y alto valor de amina, su inconveniente resulta en su elevado pKa que propiciaría la formación de incrustaciones.

De este conjunto la más discordante en cuanto a las características requeridas es la monoetanolamina con una temperatura de ebullición muy alta y menor valor de amina respecto a la etilendiamina. Su elección se basó en su disponibilidad comercial y su uso en refinerías nacionales, con el fin de evaluar su comportamiento como agente neutralizante y tendencia a la formación de depósitos.

#### **3.4 Formación de clorhidratos de amina.**




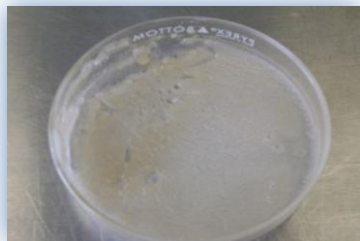
Se realizó la formación de clorhidratos de las aminas seleccionadas: monoetanolamina, dimetilaminopropilamina y morfolina. Además de la etilendiamina como referencia, con el objetivo de observar la apariencia física a temperatura ambiente, determinar su punto de fusión y realizar pruebas de solubilidad en hidrocarburo. Los resultados obtenidos son mostrados en la tabla 3.5.

En apariencia la sal más difícil de manejar en el sentido de que presenta mayor adherencia a la caja petri, es la de etilendiamina, seguida por la de monoetanolamina. En tanto que la de dimetilaminopropilamina presenta mayor viscosidad e hidratación, esta última es una característica predominante en el clorhidrato de morfolina. No existe diferencia apreciable en cuanto a su solubilidad en hexano.

El punto de fusión del clorhidrato de monoetanolamina es 75°C, lo que reduciría la cantidad de depósitos ya que sus sales pasarían al estado líquido, sin incrustarse.



Tabla 3.5 Características de clorhidratos obtenidos de aminas seleccionadas

SALES OBTENIDAS	Temperatura de Fusión (°C)	Solubilidad en hexano (1g/10mL)	OBSERVACIONES
Clorhidrato de etilendiamina 	303	No soluble	La sal formada presenta grumos muy sólidos, que se incrustan fuertemente al vidrio
Clorhidrato de monoetanolamina 	75	No soluble	Sus cristales son más homogéneos, sin presencia de grumos, sin embargo su sal es más incrustante que la de la etilendiamina.
Clorhidrato de dimetilaminopropilamina 	240	No soluble	Tiene una apariencia muy viscosa y es altamente higroscópica.
Clorhidrato de morfolina 	173	No soluble	Es una sal que cristaliza en capas muy delgadas fácilmente removibles sin ser de apariencia viscosa.

Esta es una propiedad deseable que evita se forme incrustaciones y corrosión en el equipo. Dista notablemente del punto de fusión de la sal de etilendiamina, tomada como referencia. Sin embargo la monoetanolamina exhibe un valor de amina (906.297 mgKOH/g) de casi la mitad respecto a la etilendiamina (1855 mgKOH/g). En tanto que el clorhidrato de dimetilaminopropilamina indica un elevado punto de fusión 240°C lo que es desfavorable, empero, cuenta con un alto valor de amina (1061.130mgKOH/g).

El clorhidrato de morfolina posee propiedades intermedias respecto a las sales de dimetilaminopropilamina y etilendiamina. A partir de los datos obtenidos es posible entender porque la etilendiamina es un neutralizante con altos problemas de incrustaciones. Es indispensable una prueba que discrimine con base a la adherencia de estas sales al acero al carbón, principal material en la línea de domo, la cual se realiza en la siguiente sección.

### **3.5 Implementación de un dispositivo para evaluar depósitos y corrosión.**

La evaluación de los agentes neutralizantes: monoetanolamina, etilendiamina, dimetilaminopropilamina y morfolina, se efectuó mediante la construcción de un equipo que permite cuantificar la cantidad de depósitos incrustantes sobre acero al carbón, formados por la reacción entre ácido clorhídrico y la amina en turno, además de su corrosión en determinadas condiciones. Concluido este objetivo se procedió a evaluar los agentes neutralizantes mediante este equipo y los resultados obtenidos se compararan con los de la etilendiamina.

#### **3.5.1 Montaje de un equipo para cuantificar depósitos incrustantes y su corrosión de agentes neutralizantes.**

El diseño del equipo que se utilizó se realizó tomando como referencia<sup>8</sup> la literatura, patentes y artículos sobre el tema, además de trabajos anteriores desarrollados en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) para la evaluación de inhibidores de corrosión. El equipo empleado para cuantificar depósitos incrustantes de agentes neutralizantes (figura 3), fue construido con el objetivo de generar un medio dinámico de ácido clorhídrico y hexano, en el sentido de que se produzca un reflujo constante por parte de ambos. El ácido clorhídrico provoca un ambiente corrosivo para

---

<sup>8</sup>(3) Baboian, 2005, (10) Cypriano, 2009, (20) Garverick, 1994, (25) Jenkins, 1999, (27) Lehrer, 1993, (35) Pollard y Lawson, 1995, (40) Slaiman y Nassouri, 1984 y (43) Timmins, 1996. Ver Bibliografía.

un cupón de corrosión de acero al carbón SAE 1010 (de dimensiones 3" x "0.5 x 0.062") incluido en el equipo. Y el hexano propicia un ambiente de hidrocarburo similar al que se produce en la línea de domo. Generadas estas condiciones se añade un agente neutralizante al sistema, produciéndose una reacción de neutralización entre el ácido clorhídrico y la amina en turno, con el propósito de determinar la cantidad de productos adheridos al cupón, por diferencia de peso y bajo estas condiciones. El medio dinámico es un ambiente generado con el propósito de determinar la influencia de éste sobre la incrustación de las sales al metal. El objetivo del montaje del equipo además de cuantificar los depósitos es medir la corrosión generada únicamente por los mismos, esto es posible debido a que el tiempo de exposición en el medio corrosivo no es muy prolongado, además de que la ubicación (figura 3.5) del cupón induce a que se mantenga continuamente cubierto con una delgada capa de hexano, lo que imposibilita el ataque directo del ácido hacia el metal. Esto propicia que la corrosión sin agente neutralizante sea mínima.



**Figura 3. Equipo utilizado para cuantificar depósitos incrustantes de agentes neutralizantes.** (1) Agitador Magnético, (2,3) Reóstato, (4) Matraz de bola con 3 bocas, (5) Embudo de adición de ácido clorhídrico, (6) Columna de destilación, (7) Línea de domo, (8) Embudo de adición del agente neutralizante, (9) Bomba de desplazamiento positivo, (10) Condensador, (11) Bomba peristáltica y (12) Recirculador.

### 3.5.1.1 Descripción del equipo.

El equipo presentado en la figura 3.0. Consta de un matraz redondo de tres bocas, el cual, es utilizado como contenedor de hexano. Una de las bocas laterales del matraz, se conecta a un embudo de adición de ácido clorhídrico, mediante un adaptador múltiple. La otra boca lateral se utiliza como receptora del reflujo, impulsado por la bomba peristáltica y proveniente del condensador. La boca central se encuentra conectada a una columna, unida a la línea de domo y esta al condensador, que proporciona un circuito cerrado al retornar el condensado nuevamente al matraz, lo que genera estabilidad al sistema.

La línea de domo (figura 3.1), contiene dentro de su estructura secciones para el ingreso del neutralizante e inhibidor de corrosión sin embargo esta última es bloqueada, con el fin de añadir únicamente al neutralizante (figura 3.2). La adición se realiza desde un embudo de separación mediante una bomba de desplazamiento positivo.

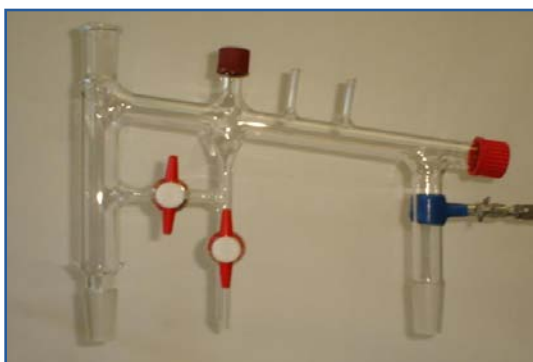


Figura 3.1 Línea de domo

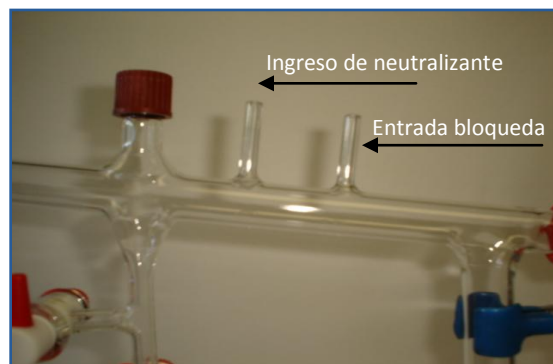
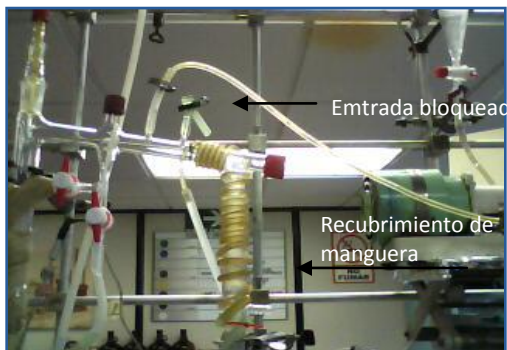
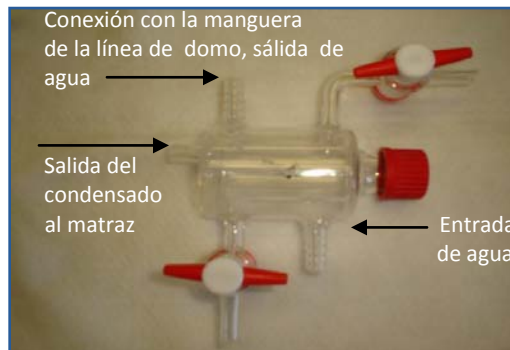


Figura 3.2 Sección de adición del neutralizante en la línea de domo

La línea de domo se recubre de manguera en su sección final, justo después de la entrada bloqueada (figura 3.3). A través de la manguera circular agua a una temperatura 10°C que mantendrá fría esta zona, con el fin de reducir el aumento de temperatura que genera la reacción exotérmica de neutralización. Esta manguera está conectada al condensador (figura 3.4), el cual contiene otra entrada para el ingreso del agua proveniente del recirculador.



**Figura 3.3 Zona de recubrimiento de manguera en la línea de domo**



**Figura 3.4 Condensador**

El cupón de corrosión de acero al carbono SAE 1010 es ingresado por la tapa de la línea de domo y colocado muy cerca de esta (figura 3.5).



**Figura 3.5 Ubicación del cupón de corrosión en la línea de domo**

Alrededor de la columna se coloca una cinta de calentamiento, que permite obtener la temperatura adecuada para el ascenso de los gases. La temperatura es monitoreada desde cuatro zonas: El domo, parte media de la columna, fondo del matraz e inicio de la línea de domo (figuras 3.6 y 3.7).



**Figura 3.6** Monitoreo de la temperatura en la parte inferior del equipo, con un termómetro al fondo del matraz y un termopar a la mitad de la columna



**Figura 3.7** Registro de la temperatura en la parte superior del equipo, con un termómetro en el domo y un termopar al inicio de la línea de domo.

### 3.5.2 Desarrollo Experimental.

Se ensambla el equipo para cuantificar depósitos incrustantes de agentes neutralizantes, de acuerdo a la figura 3.0. Concluido su montaje se procede con los siguientes puntos.

---

---

**INGRESO DE REACTIVOS AL EQUIPO.**

- En el matraz de bola de 1000 mL perfectamente limpio y seco adicionar 800 mL de hexano.
- Colocar 15 mL de ácido clorhídrico en el embudo de adición, seguidos por 3 mL de hexano.
- Añadir 3 mL del neutralizante al embudo de separación y a continuación agregar 2 mL de hexano.

**INTRODUCCIÓN DEL CUPÓN DE CORROSIÓN.**

Se deberá colocar cuidadosamente el cupón de acero al carbón SAE 1010<sup>9</sup> y dimensiones 3" x 0.5 " x 0.062" en la línea de domo, muy cercano a la tapa de ingreso y previamente pesado<sup>10</sup> (P<sub>0</sub>). Es indispensable que para la manipulación del cupón se utilicen, pinzas, hojas de papel o guantes de polietileno, perfectamente limpios (NRF-194-PEMEX-2007).

**OPERACIÓN DEL EQUIPO.**

1. Encender los reóstatos (conectados a la canasta y cinta de calentamiento), baño de recirculación a 10°C y termómetros digitales. El aumento de temperatura deberá de ser gradual, cada 6 minutos se incrementara el porcentaje de los reóstatos, en 5% para el de la canasta y en 10% para el de la cinta de calentamiento. Deberá registrarse la temperatura en cada incremento.
2. En el momento en que comience la destilación del hexano registrar el tiempo, encender la bomba peristáltica y contabilizar 25 minutos. A su término adicionar el ácido clorhídrico en un tiempo de 2 minutos.

---

<sup>9</sup> Marca Control. Los testigos de corrosión utilizados cumplen con los estándares de calidad, basados en las siguientes normas ASTM Designation G1-90 (Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens). NACE Standard RP0775-99, Item No. 21017. Standard Recommended Practice, Preparation, Installation, Analysis and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations. Norma PEMEX 4.411.03 de 1988.

<sup>10</sup> La balanza analítica debe estar calibrada.

3. Después de 10 minutos desde la adición del ácido clorhídrico añadir el neutralizante en un tiempo de 3 minutos.
4. Al término de la adición tanto del neutralizante como la del ácido esperar 60 minutos más.
5. Transcurrido este periodo, apagar el recirculador, reóstatos y bomba peristáltica. En el instante en que la temperatura del equipo sea la del ambiente, deberá esperar transcurrir 20 minutos.
6. Concluido el tiempo se retira el cupón de corrosión cuidadosamente, se introduce a la estufa a 50°C durante un periodo de 30 minutos, se procede a introducirlo al desecador durante 30 minutos. Transcurrido el tiempo, se registra el peso del cupón con depósitos ( $P_1$ ).
7. Retirar los depósitos del cupón, como se mencionó en la parte experimental (Sección, 2.2)
8. Colocar los cupones en la estufa por una hora a 50°C, concluido el tiempo se depositan en un desecador por un lapso de 30 minutos y finalmente se registra su peso ( $P_2$ ).

#### CÁLCULOS.

Los depósitos adheridos al metal se calculan por una diferencia, entre el peso del cupón con depósitos y el peso inicial del mismo. Las unidades se dan en gramos (g).

$$\text{Depósitos} = P_1 - P_0 \quad (3.1)$$

La corrosión se determina con la pérdida de peso del acero al carbón SAE 1010. Mediante la siguiente ecuación:

$$C = P_0 - P_2 \quad (3.2)$$



### RECOLECCIÓN DE DATOS.

El formato utilizado para la recolección de datos se indica a continuación:

**Nombre del agente neutralizante:**

**Características:**

A) Registro de inicio del funcionamiento del sistema.

Tiempo	%Reóstato Canasta/%Reóstato Cinta Calentamiento	Temperatura de Fondo (°C)	Temperatura de Domo (°C)	Temperatura inicio de la línea de Domo (Termo par °C)	Temperatura de la Cinta de calentamiento (°C)	Observaciones

B) Cupón de corrosión

	Peso (g)
Cupón inicial ( $P_0$ )	
Cupón con Depósitos ( $P_1$ )	
Cupón Lavado ( $P_2$ )	
<b>Depósitos</b>	
<b>Corrosión</b>	

C) Observaciones generales.

### 3.6 Evaluación de los agentes neutralizantes.

Las pruebas se realizaron cinco veces para cada agente neutralizante y el blanco. A partir de los valores obtenidos se cálculo la cantidad de depósitos adheridos al cupón y la corrosión, esto mediante las ecuaciones 3.1 y 3.2 Los resultados son presentados en la siguiente tabla.

**Tabla 3.6 Resultados de la evaluación de los agentes neutralizantes con el equipo.**

Conjunto	Agente Neutralizante	Corrosión (Pérdida de metal g)	Depósitos
A	Blanco	0.0036	-
		0.0037	
		0.0038	
		0.0038	
		0.0035	
	$\bar{x}$	<b>0.0036</b>	
	S	$10^{-3.884}$	
	$s^2$	$10^{-7.769}$	
	<b>%C.V</b>	<b>3.5430</b>	
B	Etilendiamina	0.0273	0.0387
		0.0298	0.0390
		0.0288	0.0398
		0.0280	0.0386
		0.0287	0.0363
	$\bar{x}$	<b>0.0285</b>	<b>0.0384</b>
	S	$10^{-3.028}$	$10^{-2.883}$
	$s^2$	$10^{-6.057}$	$10^{-5.767}$
	<b>%C.V</b>	<b>3.2836</b>	<b>3.3953</b>
C	Dimetilaminopropilamina	0.0098	0.0193
		0.0101	0.0198
		0.0103	0.0187
		0.0097	0.0200
		0.0095	0.0188
	$\bar{x}$	<b>0.0098</b>	<b>0.0193</b>
	S	$10^{-3.495}$	$10^{-3.236}$
	$s^2$	$10^{-6.991}$	$10^{-6.472}$
	<b>%C.V</b>	<b>3.2325</b>	<b>3.0047</b>

D	Monoetanolamina	0.0074	0.0145
		0.0078	0.0159
		0.0073	0.0154
		0.0072	0.0147
		0.0073	0.0149
	$\bar{x}$	<b>0.0074</b>	<b>0.0150</b>
	<b>S</b>	<b><math>10^{-3.629}</math></b>	<b><math>10^{-3.246}</math></b>
	<b>s<sup>2</sup></b>	<b><math>10^{-7.259}</math></b>	<b><math>10^{-6.492}</math></b>
	<b>%C.V</b>	<b>3.1691</b>	<b>3.7629</b>
E	Morfolina	0.0050	0.0100
		0.0049	0.0102
		0.0052	0.0101
		0.0051	0.0109
		0.0053	0.0103
	$\bar{x}$	<b>0.0051</b>	<b>0.0103</b>
	<b>S</b>	<b><math>10^{-3.801}</math></b>	<b><math>10^{-3.451}</math></b>
	<b>s<sup>2</sup></b>	<b><math>10^{-7.602}</math></b>	<b><math>10^{-6.903}</math></b>
	<b>%C.V</b>	<b>3.1002</b>	<b>3.4325</b>

Se les asignó con la letra A, B, C, D y E a cada conjunto de 5 datos, que involucran el número de pruebas por neutralizante, incluyendo al blanco, señalados en la tabla 3.6. A estos 6 conjuntos se les determinó la media aritmética ( $\bar{x}$ ), varianza ( $s^2$ ), desviación estándar ( $s$ ) y el coeficiente de variación (%C.V). Mediante las siguientes ecuaciones:

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad (3.3)$$

$$s^2 = \sum_i (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1) \quad (3.4)$$

$$s = \sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1)} \quad (3.5)$$

$$\%C.V = \frac{s}{\bar{x}} (100) \quad (3.6)$$

La media aritmética proporciona una medida de carácter central para cada conjunto, con la finalidad de establecer un solo valor para comparar la eficiencia entre neutralizantes en función de la cantidad de depósitos adheridos al metal.

La dispersión de los datos de cada conjunto alrededor de la media es determinada con la varianza y desviación estándar, la primera eleva al cuadrado dicha dispersión, en tanto que la desviación

estándar no lo hace, manteniendo así las mismas unidades respecto a la media, además de que genera una idea acerca de la precisión en el desarrollo del experimento, de modo que si entre los datos de determinado conjunto existe alta proximidad, la desviación estándar es mínima y la precisión alta.

Las desviaciones estándar en los 6 conjuntos son muy pequeñas. Para la corrosión se encuentran en un intervalo de entre  $10^{-3.8}$  y  $10^{-3.0}$  y para los depósitos entre  $10^{-3.4}$  y  $10^{-2.8}$ , sin embargo este es un valor relativo a sus medias aritméticas, si bien indica un alto grado de precisión entre los datos de cada conjunto, es difícil comparar por este parámetro la precisión entre cada conjunto. Para realizarlo es necesario determinar el coeficiente de variación que se expresa como un porcentaje de la media (ecuación 3.6).

Todos los conjuntos presentan un C.V menor al 5% lo que indica en buena medida la precisión en el método empleado. Estos resultados dan a conocer una buena repetibilidad del equipo y del procedimiento empleado en dichas determinaciones

Teniendo en cuenta la confiabilidad del método empleado, en la siguiente tabla se ordena de forma descendente la cantidad de sales incrustadas<sup>11</sup> de cada uno de los neutralizantes al cupón de acero al carbón SAE 1010 y su respectiva corrosión.

**Tabla 3.7 Incrustaciones y corrosión de clorhidratos de amina al acero al carbón 1010.**

Clorhidrato	Depósitos	Corrosión
Etilendiamina	<b>0.0384</b>	<b>0.0285</b>
Dimetilaminopropilamina	<b>0.0193</b>	<b>0.0098</b>
Monoetanolamina	<b>0.0150</b>	<b>0.0074</b>
Morfolina	<b>0.0103</b>	<b>0.0051</b>



<sup>11</sup> Ver anexo E. Imágenes de la evaluación de los agentes neutralizantes con el equipo.

### 3.7 Formación de depósitos y su relación con la corrosión y el valor de amina.

A partir de los datos de la tabla 3.7 se observa una proporcionalidad directa entre los depósitos y la corrosión. Esta misma tendencia se mantiene con respecto al valor de amina y el porcentaje de incremento de corrosión, en referencia al blanco (Ver tabla 3.8).

**Tabla 3.8 Tendencia a la corrosión y depósitos en función del valor de amina.**

Clorhidrato	Depósitos	Corrosión	Valor de Amina	Incremento de la corrosión con respecto al blanco
Blanco		0.0036		
Etilendiamina	<b>0.0384</b>	<b>0.0285</b>	<b>1855</b>	<b>691%</b>
Dimetilaminopropilamina	<b>0.0193</b>	<b>0.0098</b>	<b>1061.130</b>	<b>172%</b>
Monoetanolamina	<b>0.0150</b>	<b>0.0074</b>	<b>906.297</b>	<b>106%</b>
Morfolina	<b>0.0103</b>	<b>0.0051</b>	<b>687</b>	<b>42%</b>

La relación entre la cantidad de depósitos y el valor de amina se explica con base a la basicidad de las aminas, ya que esta aumenta en función de su valor de amina, y por lo tanto la cantidad de sales de neutralización.

La proporcionalidad de la corrosión y el valor de amina que se presenta en el grupo de neutralizantes, explica la adecuada medición de la corrosión por depósitos. La etilendiamina posee el más alto valor de amina, lo que debiese traducirse en una menor corrosión, ya que puede neutralizar mayor cantidad de ácido clorhídrico, respecto a las demás aminas, sin embargo esto no ocurre, su explicación se encuentra en las condiciones del equipo empleado, que propicia que la corrosión en ausencia de neutralizante (blanco) sea muy baja, correspondiente a su tiempo de exposición de 10 minutos antes de añadir al neutralizante, además de que la ubicación del cupón (figura 3.5) induce a que se mantenga continuamente cubierto con una delgada capa de hexano, lo que imposibilita el ataque directo del ácido hacia el metal. Contrario con la alta reactividad entre las aminas y el ácido clorhídrico, además de favorecerse la reacción, debido a la zona de aplicación del neutralizante, superior al flujo de hexano.

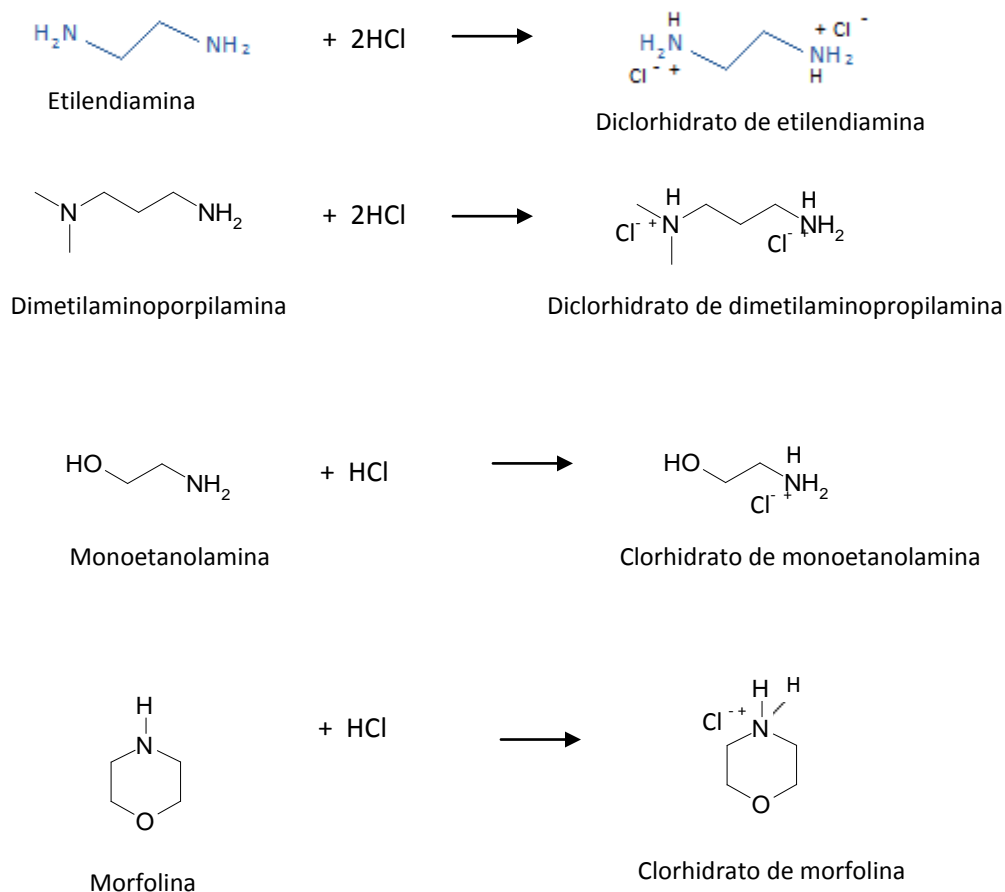
La corrosión generada en el blanco es mínima con respecto a la causada por los depósitos, esta se incrementa en hasta un 691% más con las sales de etilendiamina y el 42% con las de morfolina,

amina con menor cantidad de depósitos. Esto refleja el alto impacto de los depósitos sobre la corrosión.

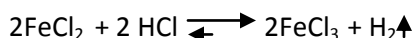
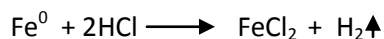
Una característica sobresaliente es la cantidad de depósitos de dimetilaminopropilamina, ya que son la mitad con respecto a los de la etilendiamina (tabla 3.8, resaltado en gris), sin embargo es 3 veces menos corrosiva. Presenta un 172% de incremento de corrosión comparado con el de etilendiamina de 691% y con solo la mitad de depósitos.

### 3.8 Reacciones de neutralización.

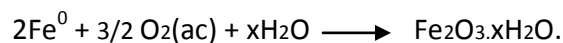
Las reacciones de neutralización de las aminas utilizadas son presentadas a continuación:



Los clorhidratos de amina no son los únicos productos de corrosión, entre los subproductos posibles se encuentran el  $\text{FeCl}_2$  y el  $\text{FeCl}_3$  siendo este último el más predominante debido a su estabilidad con respecto al  $\text{FeCl}_2$ .



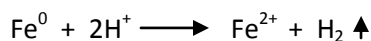
Otro subproducto probablemente generado es el óxido de hierro (III), a pesar de que su cantidad debió ser mínima, por el poco contenido de agua en el medio, provista únicamente por los reactivos y la humedad del ambiente.



### 3.9 Incrustaciones de sales de neutralización.

La acción de corrosión previa a la adición del neutralizante propicia que se generen zonas anódicas y catódicas con diferente potencial eléctrico.

La ecuación de corrosión es la siguiente:


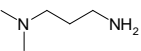
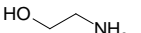



Esta diferencia eléctrica es la que favorece la incrustación de las sales. Los clorhidratos de amina incrustados, al hacer contacto con la humedad del medio, absorben agua formando una pasta con un pH ácido, con el que se genera nuevamente un ambiente altamente corrosivo para el metal.

### 3.10 Elección del neutralizante alternativo al IMP-NBG-1.

En la siguiente tabla se indican las propiedades físicas y químicas recopiladas y determinadas tanto de las aminas como de sus clorhidratos.

**Tabla 3.9 Propiedades físicas y químicas de las aminas.**

Amina	Estructura	P.M (g/mol)	P.eb. (°C)	Solubilidad en Agua (1mL/5mL)	pKa	Valor de Amina (mg KOH/g)	Solubilidad del Clorhidrato en Hexano (0.1g/5mL)	Punto de fusión Clorhidrato (°C)	Corrosión	Incrustación
Etilendiamina		60.02	116-117	Soluble	9.98 7.52	1855	No soluble	303	0.0285	0.0384
Dimetilaminopropilamina		102.07	123	Soluble	9.9 7.7	1061.130	No soluble	240	0.0098	0.0193
Monoetanolamina		61.08	170.80	Soluble	9.50	906.297	No soluble	75	0.0074	0.0150
Morfolina		87.12	128.9	Soluble	8.33	687	No soluble	173	0.0051	0.0103



La etilendiamina tiene un alto valor de amina, lo que propicia que sea muy eficaz neutralizante. De acuerdo a su punto de ebullición puede condensar en el punto rocío de la línea de domo (100°C- 125°C), sin embargo la desventaja que presenta se debe esencialmente a sus sales de neutralización, ya que son muy corrosivas e incrustantes.

La monoetanolamina por otra parte presenta un punto de fusión bajo en su clorhidrato, que le permitiría disminuir la incrustación en zonas de temperaturas más altas a este punto. Sin embargo su temperatura de ebullición no posibilita que condense en el punto de rocío de la línea de domo, siendo muy ineficiente en este aspecto, además de que cuenta con un poder neutralizante de casi la mitad respecto a la etilendiamina.

A pesar de las desventajas evidentes que presenta la monoetanolamina se utiliza en algunas refinerías nacionales como neutralizante alterno. Su causa se debe a que es la única amina del grupo producida a nivel nacional, lo que favorece su disponibilidad comercial.

La dimetilaminopropilamina de acuerdo a los resultados es buen agente neutralizante alternativo, cuenta con un elevado valor de amina, su sal se deposita en menor cantidad con respecto a la de la etilendiamina, a pesar de que su clorhidrato tenga un elevado punto de fusión, la corrosión de este es menor con respecto a la de etilendiamina. Su temperatura de ebullición favorece su condensación en la línea de domo. La dimetilaminopropilamina presenta características óptimas para su uso alternativo al de etilendiamina.

La literatura indica que la aminas con un pka entre 5-8 son menos incrustantes, lo cual se comprueba con la morfina, sin embargo es ineficaz neutralizante, cuenta con un valor de amina muy bajo respecto a las demás, siendo de casi un tercio al de la etilendiamina, su temperatura de ebullición la favorece, empero es más costosa, respecto a las otras aminas, lo que reduce notablemente sus beneficios.

### 3.1.1 Agente neutralizante alternativo para el sistema de domo en una planta primaria.

La dimetilaminopropilamina se recomienda como agente neutralizante alternativo a la etilendiamina, compuesto activo del IMP-NBG-1. El agente neutralizante alternativo es presentado como una solución al 50% en volumen y se denominó IMP-NBG-3. Algunas de las características determinadas del nuevo producto son presentadas en la tabla 3.10.

**Tabla 3.10 Propiedades físicas y químicas del IMP-NBG-3.**

Densidad	0.9551
Viscosidad a 20°C, cst	13.01
Temperatura de inflamación, °C	81
Temperatura de congelación, °C	-42
Valor de amina	511.3

# Capítulo IV

## CONCLUSIONES

## Conclusiones

El procedimiento empleado con el equipo construido para cuantificar depósitos incrustantes y su corrosión, presenta buena repetibilidad, y por ende precisión, con un coeficiente de variación menor al 4%. La metodología para utilizar el equipo requiere mucha dedicación y esfuerzo, es conveniente indicar que fue uno de los primeros proyectos desarrollados en el IMP encaminados a establecer un nuevo método de evaluación de incrustación en el acero al carbón, por lo que es necesario incorporar automatización en determinados parámetros, tales como la adición del ácido clorhídrico, neutralizante, regulación de temperatura y velocidad de flujo de la bomba de desplazamiento positivo, ya que estos se realizan de forma manual.

La ventaja que presenta este método con respecto a los existentes es que permite medir la corrosión por depósitos, evalúa la incrustación en un sistema dinámico y posibilita observar el transcurso de la reacción de neutralización, lo que proporciona una idea próxima a su comportamiento en la línea de domo de una planta primaria.

Las propiedades físicas y químicas de la etilendiamina fueron comparadas con las de la dimetilaminopropilamina, morfina y monoetanolamina. En tanto que la incrustación de sus sales y corrosión de la mismas se cuantificaron mediante el equipo construido. Del grupo de aminas, la dimetilaminopropilamina exhibió características más favorables, para su uso como neutralizante alternativo. La ventaja que presenta es su valor de amina (1061.130 mgKOH/g), que indica un alto poder de neutralización, a pesar de que corresponde solo al 58% del valor de amina de la etilendiamina (1855 mgKOH/g), sus sales de neutralización son tres veces menos corrosivas y genera menor cantidad de depósitos. Su punto de ebullición (123°C), la favorece ya que permite que condense en el punto inicial de condensación.

La dimetilaminopropilamina se recomienda como agente neutralizante alterno a la etilendiamina, compuesto activo del IMP-NBG-1. El agente neutralizante alterno es presentado como una solución al 50% en volumen y se denominó IMP-NBG-3. Esta nueva formulación se encuentra en proceso para las pruebas en campo.

---

En la actualidad existen problemas de incrustación y corrosión en unidades de destilación atmosférica de la mayoría de refinerías mexicanas por el uso del IMP-NBG-1, por lo que se está considerando reemplazarlo con el nuevo producto IMP-NBG-3

**ANEXOS**

# A A N E X O

# GLOSARIO

**Adsorción:** La adsorción es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material. La adsorción de una sustancia es su acumulación en una determinada superficie interfacial entre dos fases. El resultado es la formación de una película líquida o gaseosa en la superficie de un cuerpo sólido o líquido.

**Asfáltenos:** La definición de los asfáltenos se basa en su solubilidad. Los asfáltenos son, en términos generales, la fracción del petróleo insoluble en n-heptano o n-pentano y soluble en benceno / tolueno. Consisten principalmente de carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre, así como pequeñas cantidades de vanadio y níquel. La estructura molecular exacta de los asfáltenos no se conoce hoy en día debido a la complejidad de sus moléculas.

**Combustóleo:** Es un es un producto resultante de la destilación del petróleo y es más denso y viscoso que este, constituido por mezclas complejas de componentes con un peso molecular relativamente elevado. Contiene hidrocarburos aromáticos policíclicos y en pequeña proporción hidrocarburos aromáticos menos pesados (tolueno, etilbenceno, xileno,...). Esta mezcla de hidrocarburos puede representar hasta el 50% del crudo original (petróleo).

El combustóleo se clasifica en 2 tipos, combustóleo ligero (340°C-400°C) y combustóleo pesado (400°C - 500°C).

El combustóleo se utiliza como combustible para buques y locomotoras, además como materia prima para ceras, cremas y aceites.

**Electrolito:** Un electrolito es cualquier sustancia que contiene iones libres y se comporta como un medio conductor eléctrico. También son conocidos como soluciones iónicas, sin embargo existen electrólitos fundidos y electrólitos sólidos.

**Gasóleo:** También denominado gasoil o diesel, es un líquido denso (0,9 g/mL), de apariencia verdosa o blanquizca y aceitosa. Compuesto fundamentalmente por parafinas que destila entre 275°C y 325°C. Sus hidrocarburos poseen más de 18 átomos de carbono. Se utiliza principalmente como combustible en motores diésel y en calefacción doméstica.

Cuando es obtenido de la destilación del petróleo se denomina petrodiesel y cuando es obtenido a partir de aceites vegetales se denomina biodiesel.

**Grados API:** De sus siglas en inglés *American Petroleum Institute*, es una medida de densidad que describe cuán pesado o liviano es el petróleo comparándolo con el agua. Si los grados API son mayores a 10, es más liviano que el agua, y por lo tanto flotaría en esta. La gravedad API es también usada para comparar densidades de fracciones extraídas del petróleo. Por ejemplo, si una fracción de petróleo flota en otra, significa que es más liviana, y por lo tanto su gravedad API es mayor.

La fórmula usada para obtener la gravedad API es la siguiente:

$$\text{Gravedad API} = (141,5/\text{GE}(\text{gravedad específica}) \text{ a } 60 \text{ }^\circ\text{F}) - 131,5$$

**Kerosina:** Es una fracción de destilación que se encuentra en un rango de entre 175°C - 275°C, siendo de densidad mediana (densidad= 0,8 g/mL). Sus componentes son hidrocarburos de 12 a 18 átomos de carbono.

La kerosina se utiliza ampliamente para reactores de energía-los aviones con motor (combustible de avión), y algunos cohetes, pero también es comúnmente usado como combustible para calefacción.

**Línea de domo:** Se refiere a la tubería que se encuentra entre la columna atmosférica y el intercambiador de domo. Sección utilizada para la adición de neutralizante.

**Nafta:** (del árabe, *naft*), también conocida como éter de petróleo, es un derivado del petróleo extraído por destilación. La nafta es el hidrocarburo más ligero y de más alta calidad que se extrae de la parte superior de la columna (densidad= 0,75 g/mL). Su temperatura de destilación es menor de 180°C. Está compuesta por hidrocarburos de 5 a 12 átomos de carbono (alcanos de



---

---

cadena recta y ramificada mezclados con algunos arenos). Ya que tiene muy bajos niveles de impureza, la nafta normalmente tiene una apariencia visual clara y cristalina.

La nafta se clasifica en 2 tipos, nafta ligera y nafta pesada: La nafta ligera es la obtenida como corriente del producto de tope a los 80°C a 100°C de temperatura final de destilación (punto final); la nafta pesada es la obtenida con un punto final de 150°C a 180°C; la nafta total es la suma de ambas.

La nafta es utilizada principalmente como materia prima de la industria petroquímica ("nafta petroquímica" o "nafta no energética"), en la producción de alquenos, como etileno y propileno, así como de otras fracciones líquidas como benceno, tolueno y xilenos.

**Pasivación:** Se refiere a la formación de una película relativamente inerte, sobre la superficie de un metal, que lo enmascara y evita la acción de agentes corrosivos. Aunque la reacción entre el metal y el agente corrosivo sea termodinámicamente factible a nivel macroscópico, la capa o película pasivante no permite que éstos puedan interactuar, de tal manera que la reacción química o electroquímica se ve reducida o completamente impedida.

**Planta primaria:** Es un término utilizado como sinónimo de planta de destilación atmosférica. Nombrada así, debido a que es la primera zona de procesamiento del crudo en una refinería.

**PSI:** Se denomina psi (del inglés *Pounds per Square Inch*) a una unidad de presión cuyo valor equivale a una libra por pulgada cuadrada (psi o lb/pulg<sup>2</sup>) es una unidad británica y estadounidense ampliamente utilizada. 1 psi es igual a 6,894.76 Pascal.

**Punto de rocío:** El punto de rocío o temperatura de rocío es la temperatura a la que empieza a condensarse el vapor de agua contenido en el aire, produciendo rocío, neblina o, en caso de que la temperatura sea lo suficientemente baja, escarcha.

**Resina:** La resina es un compuesto natural o sintético, que comienza en un estado de alta viscosidad y se endurece con el tratamiento. Normalmente, la resina es soluble en alcohol, pero no en agua. Hay un número de diferentes clases de resina, dependiendo de la composición química exacta. En el caso del crudo la resina es un factor influyente en su viscosidad.

**Tensión de tracción:** Se denomina tensión de tracción al esfuerzo al que está sometido un cuerpo por la aplicación de dos fuerzas que actúan en sentido opuesto, y tienden a estirarlo. Todo cuerpo

sometido a un esfuerzo sufre deformaciones por efecto de su aplicación. La tracción produce un alargamiento sobre el eje "X" a su vez la disminución en los ejes "Y" y "Z".

**Valor de amina:** Son los miligramos de KOH equivalente al HCl añadido para neutralizar un 1g de muestra. Es una medida de la basicidad de aminas. (Ver también tema 2.1.1.1)



# DIAGRAMAS Y TABLAS

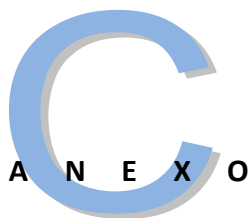
Tabla B.1 Principales Procesos de Refinación del Petróleo.

Nombre del Proceso	Acción	Método	Objetivo	Alimentación(s)	Producto
<b>Procesos de Fraccionamiento</b>					
Destilación Atmosférica	Separación	Térmico	Separación de Fracciones	Crudo Desalado	Gas, Naftas, destilados, gasóleo, Residuo
Destilación al Vacío	Separación	Térmico	Separación y/o Desintegración	Residuo Atmosférico	Gasóleo, lubricantes, residuo
<b>Procesos de Conversión-Descomposición</b>					
Desintegración Catalítica	Alteración	Catalítico	Mayor Rendimiento de gasolinas	Gasóleo Atmosférico y de Vacío	Gasolina, productos de alimentación a petroquímicas
Coquización	Descomposición	Térmico	Conversión de Residuos de Vacío	Residuos de Vacío, combustóleos	Nafta, Gasóleo, Coque
Hidrodesintegración	Hidrogenación	Catalítico	Conversión de fracciones pesadas a HC's más ligeros	Gasóleos, residuos de desintegración y de vacío	Productos más ligeros y de mayor calidad
Reductora de Viscosidad	Descomposición	Térmico	Reducir la Viscosidad	Residuos Atmosféricos, y de vacío	Destilados Intermedios
<b>Procesos de Conversión-Unificación</b>					
Alquilación	Combinación	Catalítico	Unir olefinas y producir isoparafinas, reacciones de Friedel y Crafts	Isobutano y olefinas de desintegración	Isoctano (alquilado)
Polimerización	Combinación	Catalítico	Unir 2 o más olefinas	Olefinas de desintegración	Naftas de alto octano
<b>Procesos de Conversión-Alteración</b>					
Reformación Catalítica	Alteración-Deshidrogenación	Catalítico	Aumentar el número de Octano de las naftas	Naftas de destilación, coquización, o hidrodesintegración	Reformado de Alto Octano
Isomerización	Rearreglo molecular	Catalítico	Convertir cadenas lineales a ramificadas	Butano, Pentano, Hexano	Isobutano, Isopentano, Isohexano
<b>Procesos de tratamiento</b>					
Desalado	Deshidratación	Absorción	Remover Contaminantes, principalmente NaCl	Petróleo Crudo	Petróleo Crudo Desalado
Hidrodesulfuración	Tratamiento	Catalítico	Remover Azufre y otros contaminantes	Residuos y gasóleos de alto azufre	Olefinas desulfuradas
Hidrotratamiento	Hidrogenación	Catalítico	Remover impurezas de hidrocarburos saturados	Residuos, Hidrocarburos de desintegración	Alimentaciones a Desintegración, destilados, lubricantes
Endulzamiento	Tratamiento	Catalítico	Remover H <sub>2</sub> S, Convertir Mercaptanos	Gasolinas y destilados no tratados	Gasolinas y destilados de alta calidad.

Nota: Los procesos enlistados no son todos los procesos de refinación, no todos estos procesos son empleados por una refinería.

Fuente: Speight, 1998.





# DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL VALOR DE AMINA

- Prueba estándar para valores de aminas primarias, secundarias y terciarias por el método alternativo de indicador (IMP-LSO4044-03).

La determinación del valor de amina se realiza mediante una titulación ácido-base. El ácido utilizado es HCl 0.2N (La estandarización del ácido clorhídrico puede verse en la sección C.1 de este anexo).

MATERIAL	EQUIPO	REACTIVOS
4 Matraces aforado de 25 mL	Agitador Magnético	Alcohol isopropílico (99%)
4 Matraces Erlenmeyer de 25 mL	Estufa	100 mL HCl 0.2N
Pipeta volumétrica de 5 mL		Dimetilaminopropilamina (99%)
Barra magnética		Monoetanolamina (99%)
Bureta de 50 mL		Indicador azul de bromofenol
Matraz aforado de 100 mL		

## PREPARACIÓN DE SOLUCIONES

- Solución Indicadora de azul de Bromofenol.

Disolver 0.1 g de Bromofenol en 50 mL de isopropanol

- Soluciones de amina

Pesar con exactitud 0.1 g de la amina correspondiente en un matraz aforado de 25 mL, para cada muestra añadir 5 mL de alcohol isopropílico y calentar por 1 minuto, esto elimina cualquier cantidad de amonio libre que pudiera estar presente. Enfríe a temperatura ambiente y proceda a realizar el aforo con el alcohol.

**DESARROLLO EXPERIMENTAL**

Añadir 5 gotas del indicador de azul de bromofenol (color del ácido amarillo, color de la base azul-violeta, rango de pH 3.0-4.6) a un matraz erlenmeyer de 25mL contenido de 5mL de la solución de amina en cuestión y titular con HCl estandarizado hasta el punto de equivalencia, el cual indica un color amarillo, agitar mientras titula. La valoración se determina 4 veces (Los valores obtenidos se presentan a detalle en la sección C.2 de este anexo).

**CÁLCULOS PARA LA DETERMINACIÓN DEL VALOR DE AMINA**

$$\text{Valor de amina total} = \frac{VxNx56.1}{Sx\frac{V_m}{V_{af}}} = \frac{VxNx56.1}{SxK}$$

Donde:

V= HCl requerido para la titulación

V<sub>m</sub>= Volumen de la muestra

V<sub>af</sub>= Volumen del aforo

K= Factor de dilución

N= Normalidad de la solución HCl

S= Peso de la muestra, g.

**RESULTADOS**

AMINA	Valor de amina (mgKOH/g)	Valor de amina teórico (mgKOH/g)
Dimetilaminopropilamina	1061.130	1113.886
Monoetanolamina	906.297	941.325

### C. 1. ESTANDARIZACIÓN DE HCl 0.2N

MATERIAL	EQUIPO	REACTIVOS
Vaso de precipitado de 50 mL	Estufa	100 mL HCl 0.2N (en alcohol isopropílico, 99%)
4 Matraces Erlenmeyer de 25 mL	Balanza Analítica	Indicador verde de bromocresol
Pipeta volumétrica de 5 mL	Dsecador	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> anhidro
Matraz aforado de 50 mL		
Matraz aforado de 100 mL		
Bureta de 50 mL		
Vidrio de reloj		
Termómetro		
Espátula		
Pesafiltro		
Perilla		

#### METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

- Pesafiltro a peso constante.

Para realizar correctamente el tratamiento del patrón primario es necesario que el pesafiltro mantenga un peso constante. Se inicia registrando su peso inicial, posteriormente se coloca dentro de un vaso de precipitado con su tapón a un costado y se procede a cubrir el vaso con un vidrio de reloj. Se introduce a la estufa de 20 a 30min a una temperatura de 105 a 110°C. Concluido el tiempo, se retira de la estufa y espera a que su temperatura disminuya, para después colocarlo en el desecador durante 20min. A continuación se retira del vaso de precipitado y registra nuevamente su peso. Se repite la metodología anterior hasta que su peso no varíe  $\pm 0.0002$  g.

- Tratamiento del patrón primario.

Pesar 1.5 g de carbonato de sodio anhidro en el pesafiltro, colocarlo en la estufa a 285°C, durante 30min. Este tratamiento elimina toda el agua y transforma las trazas de hidrogenocarbonato en carbonato. Puesto que esta sustancia es algo higroscópica, debe pesarse rápidamente después de



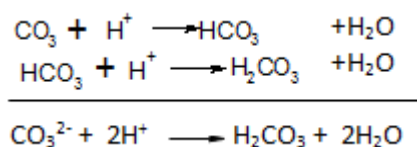
enfriarse en un desecador, no resulta recomendable guardarla por períodos prolongados (Flaschka, 1980).

Concluido este período se procede a pesar nuevamente el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en intervalos de 30 minutos a una temperatura más baja ( $120\text{-}150^\circ\text{C}$ ) hasta adquirir un peso constante con un mínimo de error  $\pm 0.0001$  g.

■ Titulación del ácido clorhídrico.

Terminado el tratamiento para el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  se procede a preparar una solución de 50 mL 0.1N. La solución es colocada en la bureta. Se toman 4 muestras de 5 mL de HCl 0.2N y se colocan en 4 matraces erlenmeyer de 25 mL con 3 gotas de verde bromocresol (color del ácido amarillo, color de la base azul, rango de pH 4.0-5.6) y se realiza la valoración.

Reacción de valoración:



## RESULTADOS

No. muestra (5mL de HCl)	V(mL de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 0.1N)	Concentración de HCl (estandarizada)
1	9 mL	
2	8.8 mL	
3	9.1 mL	
4	8.9 mL	
<b>Promedio</b>	<b>8.95 mL</b>	<b>0.179N</b>

El ácido clorhídrico utilizado para determinar el valor de amina tiene una concentración de 0.179N

**C. 2. RÉPLICAS DE LAS VALORACIONES PARA LA OBTENCIÓN DEL VALOR DE AMINA**

Monoetanolamina, 0.1590 g.

No. muestra (5 mL de Morfolina)	V(mL de HCl estandarizado)
1	2.8
2	2.9
3	2.8
4	3.0
<b>Promedio</b>	<b>2.87</b>

Dimetilaminopropilamina, 0.1301 g.







No. muestra (5 mL de DMPA)	V(mL de HCl estandarizado)
1	2.8
2	2.7
3	2.8
4	2.7
<b>Promedio</b>	<b>2.75</b>

## NÚMERO DE NITRÓGENOS REACTIVOS POR MOL

Amina	Peso Molecular (g/mol)	Valor de Amina (mgKOH/g)	Cálculo
Dietilentriamina (DETA)	103.1	1626	$\left(\frac{1626\text{mg KOH}}{\text{gDETA.}}\right) \left(\frac{103.1\text{g DETA}}{1\text{ mol DETA}}\right) \left(\frac{1\text{meq KOH}}{56.1\text{mgKOH}}\right) \left(\frac{1\text{eq KOH}}{1000\text{meqKOH}}\right) \left(\frac{1\text{eq HCl}}{1\text{eq KOH}}\right) \left(\frac{1\text{mol HCl}}{1\text{eq HCl}}\right) = 2.9882 \frac{\text{mol HCl}}{\text{mol DETA}}$
Aminoetiletanolamina (AEEA)	104.2	1070	$\left(\frac{1070\text{mg KOH}}{\text{gAEEA.}}\right) \left(\frac{104.2\text{g AEEA}}{1\text{ mol AEEA}}\right) \left(\frac{1\text{meq KOH}}{56.1\text{mgKOH}}\right) \left(\frac{1\text{eq KOH}}{1000\text{meqKOH}}\right) \left(\frac{1\text{eq HCl}}{1\text{eq KOH}}\right) \left(\frac{1\text{mol HCl}}{1\text{eq HCl}}\right) = 1.9874 \frac{\text{mol HCl}}{\text{mol AEEA}}$
Morfolina	87.12	687	$\left(\frac{687\text{mg KOH}}{\text{g Morf.}}\right) \left(\frac{87.12\text{g Morf.}}{1\text{ mol Morf.}}\right) \left(\frac{1\text{meq KOH}}{56.1\text{mgKOH}}\right) \left(\frac{1\text{eq KOH}}{1000\text{meqKOH}}\right) \left(\frac{1\text{eq HCl}}{1\text{eq KOH}}\right) \left(\frac{1\text{mol HCl}}{1\text{eq HCl}}\right) = 1.0668 \frac{\text{mol HCl}}{\text{mol Morf.}}$
Ciclohexilamina (CHA)	99.17	610	$\left(\frac{610\text{mg KOH}}{\text{g CHA}}\right) \left(\frac{99.17\text{g CHA}}{1\text{ mol CHA.}}\right) \left(\frac{1\text{meq KOH}}{56.1\text{mgKOH}}\right) \left(\frac{1\text{eq KOH}}{1000\text{meqKOH}}\right) \left(\frac{1\text{eq HCl}}{1\text{eq KOH}}\right) \left(\frac{1\text{mol HCl}}{1\text{eq HCl}}\right) = 1.0783 \frac{\text{mol HCl}}{\text{mol CHA}}$

# EVALUACIÓN DE LOS AGENTES NEUTRALIZANTES CON EL EQUIPO

Incrustaciones de clorhidratos de amina	Línea de domo	Cupón de Corrosión
Etilendiamina	 <p>Depósitos en el condensador, sección de conexión y línea de domo.</p>	
Dimetilaminopropilamina		

<p>Monoetanolamina</p>		
<p>Morfolina</p>		
<p>Blanco</p>		

**Bibliografía**

1. Andrade Carmen y Feliú Sebastián (1991) Corrosión y protección metálica, Vol. 1, Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, España.
2. Ayres Gilbert H. (1987) Análisis Químico Cuantitativo, 6ta. Edición, Ed. Harla, México.
3. Baboian Robert (2005) Corrosion tests and standards: application and interpretation, Vol. 20 de series de manual ASTM , 2da Edición ilustrada, Baltimore.
4. Benitez Dominguez Jose Luis y Roldán Pérez Raúl (1997) Composición neutralizante soluble en hidrocarburos para plantas de destilación de aceites Crudos, IMP.
5. Bilurbina Alter Luis, Liesa Mestres Francisco, Iribarren Laco José I. (2003) Corrosión y protección, 1ra. Edición, Ed. UPC, Barcelona.
6. Boepple, John T. (1995) Refined product prices, en The New Global Oil Market, S. Shojai editor, Ed. Praeger.
7. Braden K. Veronica, Fearnside Paul y Murphy J. Christopher (12 de Octubre 1999) Amine Blend Neutralizer for Refinery Process Corrosion, United States Patent, 5965785.
8. Castellanos, Fernández Julián M.en C. Simposio: "Situación Actual y Futuro de las Profesiones de la Ingeniería Química y de la Química"(CONIQQ, 50 Aniversario), 6 de Septiembre 1996
9. Castillo Piedra, Claudia.. (2003) Desarrollo y Evaluación de un Inhibidor de Corrosión para plantas de destilación de crudo con altas temperaturas de Domo (136°-160°) Estudio Teórico Experimental, Tesis de Licenciatura, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Facultad de Ciencias Químicas.
10. Cypriano D.L.N, Ponciano J.A.C, Jambo H.C.M (10 de Octubre 2009) Crude unit overhead corrosión-pH profile and corrosión rate of carbon steel under controlled condensation, Materials and Corrosion.
11. David R. Lide (1995-1996) Handbook of chemistry and physics Editor-in-Chief 76<sup>th</sup> Edition
12. Devore L. Jay (1998) Probabilidad y estadística para ingeniería y ciencias, 4ª edición, Ed. International Thomson, México.
13. Documento Normativo. Inhibidores de corrosión. NRF-005-PEMEX-2000
14. Documento Normativo. Testigos y Probetas corrosimétricas NRF-194-PEMEX-2007

15. Dow (2001) [www.dow.com](http://www.dow.com).
16. Estudillo, Antonio. (1998) La región Asia Pacífico, un mercado alternativo para el petróleo mexicano, Tesis de Maestría, ESIA U.-Ticomán
17. Fernández Hernando Pilar, Pérez Conde Concepción y Vidal Miguel (2002) Toma y tratamiento de muestra, Ed. Sintesis, España
18. Fessenden Ralph J.(1983) Química Orgánica, 2da. Edición, Editorial Iberoamericana, México.
19. Flaschka H., Bernard A. J., Sturrock P.E. (1980) Química Analítica Cuantitativa, 4ta. Edición, Ed. Continental, México.4444Garverick, Linda (1994) Corrosion in the petrochemical industry Ed. ASM international, USA.
20. Garverick, Linda (1994) Corrosion in the petrochemica industry Ed. ASM international, USA.
21. Gary, James H., Glenn E. Handwerk (2003) Refino de petróleo: tecnología y economía, 1ª Reimpresión Reverté, España.
22. Huntsman (2009) [www.huntsman.com](http://www.huntsman.com)
23. Hawley G. (1993) Diccionario de Química y de Productos Químicos Ediciones Omega
24. INVISTA (2006) [www.intermediates.invista.com](http://www.intermediates.invista.com)
25. Jenkins, C.F. (12 de Enero 1999) A study of caustic corrosión of carbón steel waste tanks, Westinghouse Savannah River Company Aiken, USA 29808.
26. Kermany, M.B y Harrop D., BP International, SPE 29784, 1995
27. Lehrer Scott E. y Edmondson James G. (18 de Mayo, 1993) Neutralizing amines with low salt precipitation potential, United States Patent, 5211840.
28. Lieberman, Norman P. (July 5, 1993) Four steps solve crude-tower overhead corrosion problems, Process Improvement Engineering Metairie, La. Oil & Gas Journal.
29. Lluch Urpi José (2008) Tecnología y margen de refino del petróleo, 1ra. Edición, Editorial Díaz de Santos, España.
30. Mc Murry John (2004) Química Orgánica, 6ta. Edición, Editorial Thomson, México.
31. Merck & Co; Inc. (1976) The Merck Index and Encyclopedia of chemicals and Drugs. Ninth Edition.
32. Merrick R.D y Auerbach T. (September, 1993) Crude Unit Overhead Corrosion Control, National Association of Corrosion Engineers.

- 
- 
33. Miller N. James (2002) Estadística y Quimiometría para química analítica, 4ª edición Ed. Prentice Hall, Madrid.
  34. Morrison, Thornton Robert, Boyd Neilson Robert (1994) Química Orgánica, 11va. Edición, Editorial Fundacao Calouste Gulbenkian, México.
  35. Pollard W.R. y Lawson J.V (Noviembre 1995) Pilot plant studying corrosion rates, Vol. 47 No. 11 Industrial and engineering, USA.
  36. Proyecto de Norma Mexicana PROY-NMX-AA-001-SCFI-2001 Residuos líquidos y/o soluciones acuosas, corrosividad al acero al carbón.
  37. Ramette Richard W., Fiedler Peter. (1983) Equilibrio y Análisis Químico Fondo Educativo Interamericano, México.
  38. Ruiz Escamilla, Antonio. (2000) Desarrollo de un Sistema de Simulación Dinámico para la Refinación de Crudos Pesados, Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Facultad de Química.
  39. Self Freeman, Ekholm Ed, Browers Keith (2000) "Refining Overview-Petroleum, Process and Products," Ed. Ekholm, USA.
  40. Slaiman, Q.J.M y Nassouri, H.J. (1984) Laboratory study of corrosion in a crude oil fractionators overhead system, National Association of Corrosion Engineers, Materials Performance.
  41. Solomons Graham T.W. (2004) Fundamentos de Química Orgánica, 2da. Edición, Editorial. Limusa, México.
  42. Speight, J.G. (2007) The Chemistry and Technology of Petroleum. 4ta. Ilustrada, CRC Press, USA.
  43. Timmins, P.F. (1996) Predictive corrosion and failure control process operations: as applied to the refining, petrochemical and process industries, ASM International, The Materials Information Society.
  44. Uhlig, Herbert (1987) Corrosión y control de la corrosión, 1ra. Edición, Urmo S.A de ediciones Bilbao, España.
  45. Uhlig H. H. (2000) Corrosion Handbook, 2da. Edición, Ed. R.W. Revie John Wiley & Sons, Londres.