

01180



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

FACULTAD DE INGENIERÍA

*ANÁLISIS TEÓRICO DE LA DIFUSIÓN
DE HIDRÓGENO A TRAVÉS DEL
ACERO A PARTIR DE UNA MEZCLA
 $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{S}$*

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**DOCTOR EN INGENIERÍA
(MECÁNICA)**

PRESENTA:

JULIO CESAR MARTÍNEZ ESPINOSA

DIRECCIÓN DE TESIS:

**DR. FEDERICO MÉNDEZ LAVIELLE
UNAM**



08/2005

m346991



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Resumen

En este trabajo se ha analizado teóricamente la conversión del ácido sulfídrico en hidrógeno atómico, en un flujo bidimensional de estancamiento perpendicular a la superficie de una placa metálica horizontal. Se considera que el flujo de estancamiento laminar esta compuesto de una mezcla gaseosa binaria de ácido sulfídrico y metano. Con el afán de caracterizar este fenómeno complejo que involucra actividad química en la superficie de la placa, se ha propuesto un esquema heterogéneo de reacción basado en cuatro etapas: dos electroquímicas, una de adsorción y una adicional exotérmica que se requieren para completar la conversión directa de ácido sulfídrico a hidrógeno en la superficie del metal. Las ecuaciones adimensionales que gobiernan el fenómeno, las cuales incluyen la conservación de masa, especies y cantidad de movimiento de la mezcla gaseosa y la difusión molecular del hidrógeno atómico dentro del material, fueron resueltas numéricamente mediante un método convencional de diferencias finitas. Los resultados numéricos muestran las condiciones críticas de la descomposición como función de los parámetros adimensionales involucrados en el presente modelo. Particularmente se muestra de forma paramétrica la influencia de la cobertura de la superficie de los productos de las reacciones químicas y electroquímicas.

Abstract

In this work, we have theoretically analyzed the conversion process of hydrogen sulfide, to hydrogen in a planar stagnation-point flow over an iron metallic surface. We consider a laminar stagnation flow of a binary mixture of hydrogen sulfide and methane. In order to characterize this complex phenomenon with very specific chemical activities on the surface of the plate, we propose a heterogeneous reaction scheme based on four reactions: electrochemical and adsorption reactions and an additional exothermic reaction needed to complete the direct conversion of hydrogen sulfide to hydrogen on the surface of the iron. The non-dimensional governing equations, which include the mass species and momentum conservation of the mixture and the molecular diffusion of hydrogen into the iron plate, are solved numerically by conventional finite-difference methods. The numerical results show the critical conditions of the decomposition as functions of the involved nondimensional parameters of the present model. In particular, we show parametrically the influence that has the initial concentration of on the surface coverage of the chemical products, and derived from the chemical and electrochemical reactions.

Índice

1. Antecedentes	1
2. Introducción	2
2.1. Daño por el flujo de Hidrógeno a través del acero	2
2.1.1. Ampollamiento	4
2.1.2. Fragilización	5
2.2. Presencia de Sulfuros y la Evolución del Hidrógeno	8
2.2.1. Ambiente Amargo	8
2.3. Disociación del H_2S como un fenómeno de superficie	10
3. Análisis Teórico	13
3.1. Ecuaciones que Gobiernan el Fenómeno	14
3.1.1. Rapideces de Adsorción y de Reacción	14
3.1.2. Ecuaciones de la Fase Gaseosa	16
3.1.3. Ecuaciones de Difusión de Hidrógeno en el Metal	17
3.2. Estado Estacionario	18
3.2.1. Ecuaciones Adimensionales	18
4. Solución Numérica y Resultados	21
5. Conclusiones	32
6. Apéndices	36
6.1. Adsorción Molecular	36
6.1.1. Curvas de Energía Potencial	37
6.1.2. Cinética de la Adsorción	40
6.1.3. Dependencia de la Temperatura y Presión	43
6.2. Transporte Electrónico	45
6.3. Análisis de órdenes de magnitud	49
6.4. Obtención de las ecuaciones adimensionales	51
6.5. Tablas de datos	53

Lista de Simbolos.

A_S	Area de la superficie [cm^2]
D_i	Coefficiente de difusión de la especie i [$\frac{m^2}{s}$]
ΔE_j	Energía de activación de la reacción j [$\frac{J}{mol}$]
e_0	Carga del electrón $1,602 \times 10^{-19}$ [C]
F	Constante de Faraday $9,648 \times 10^4$ [$\frac{C}{mol-eg}$]
F_M	Flujo molecular [$\frac{moleculas}{s}$]
h_P	Constante de Planck $6,626 \times 10^{-34}$ [Js]
h	Espesor de la placa de acero (cm^2)
I	Corriente [A]
k_B	Constante de Boltzmann $1,380 \times 10^{-23}$ [$\frac{J}{K}$]
k_j	Factor de frecuencia de la reacción j
N_A	Número de Avogadro $6,022 \times 10^{23}$ [$\frac{atomos}{mol}$]
n_{eqj}	Número de moles equivalentes de la reacción j
n_{ej}	Número de electrones que intervienen en la reacción j
P_M	Presión de la mezcla gaseosa [Pa]
Q	Carga transportada electródicamente [C]
R	Constante universal de los gases $8,314$ [$\frac{J}{mol K}$]
S_i	Probabilidad de ocupación por adsorción de la especie i
T	Temperatura [K]
ΔV_j	Diferencia de potencial en condiciones de equilibrio de la reacción j [V]
v_i	Frecuencia de vibración atómica de la especie i [$\frac{1}{s}$]
W_i	Peso molecular de la especie i [$\frac{g}{mol}$]
z_{ion}	Número de iones involucrados en el transporte electrónico
α	Coefficiente de acomodamiento para la adsorción
Γ	Concentración molar en la superficie [$\frac{sitios}{cm^2}$]
Π	Perturbación en la diferencia de potencial [V]
Λ	Longitud característica de la monocapa. [mm]
θ_i	Fracción de moléculas adsorbidas de la especie i
θ_v	Fracción de lugares vacantes en la superficie
μ	Viscosidad de la mezcla gaseosa [$\frac{kg}{m s}$]
ρ	Densidad de la mezcla gaseosa [$\frac{kg}{m^3}$]
σ_i	Concentración de las moléculas adsorbidas de la especie i [$\frac{moléculas}{cm^2}$]
σ_{vt}	Concentración total de lugares vacantes en la superficie [$\frac{lugares}{cm^2}$]
ω_j	Rapidez de la reacción j

1. Antecedentes

El daño por flujo de hidrógeno parte de la idea de que en una de las caras del material existe una concentración de hidrógeno atómico (H^0), que se absorbe en la superficie del metal, teniendo de esta forma una gran capacidad de penetrar en la red cristalina del material. El hidrógeno atómico puede combinarse para formar hidrógeno molecular en defectos estructurales del material como pueden ser poros, vacancias intersticiales, dislocaciones, fronteras de grano, inclusiones no metálicas o microfisuras. Estos defectos son conocidos como trampas y una vez formadas las moléculas de hidrógeno, éste permanece atrapado hasta se libera provocando una falla en el material.

El fenómeno se puede conceptualizar en dos problemas independientes con una frontera en común; el primero es el debilitamiento mecánico que sufre la estructura del metal por el flujo de hidrógeno a través del mismo y el segundo es la formación y concentración de dicho hidrógeno atómico sobre la superficie a partir de la disociación de mezclas ácidas, siendo la frontera en común la superficie del material. El segundo problema es el que atañe al presente trabajo, ya que se estudian los mecanismos que provocan la formación y concentración del hidrógeno atómico en la superficie del metal, por lo cual se consideran fenómenos tales como los efectos hidrodinámicos y electroquímicos en la misma.

Durante mi trabajo de maestría [1], se observó un efecto de inhibición en las mediciones del flujo de hidrógeno cuando la concentración del H_2S se elevaba y se propuso la siguiente explicación al efecto.

En la Fig. (1) el valor máximo del flujo de hidrógeno corresponde -como en toda curva de permeación-, al lapso de tiempo en el que se satura la estructura del sólido con átomos de hidrógeno y una vez saturado el material se llega al valor estacionario o de equilibrio difusivo. Se observa que a medida que aumenta la concentración de H_2S también lo hace la razón de formación de hidrógeno. Sin embargo, a concentraciones mayores de 0.3 M comienza a disminuir. La explicación que se propuso, apoyados en el análisis químico y en el diagrama de equilibrio para especies de Azufre[2], es que la concentración de HS^- (ya que es la especie dominante) se vuelve tan alta que retarda la adsorción del hidrógeno en el metal.

Los puntos anteriores establecen la posibilidad y conveniencia de utilizar compuestos que contengan H_2S como inhibidores del flujo de hidrógeno a través del material y para ello es necesario conocer con buena certeza el fenómeno en su totalidad.

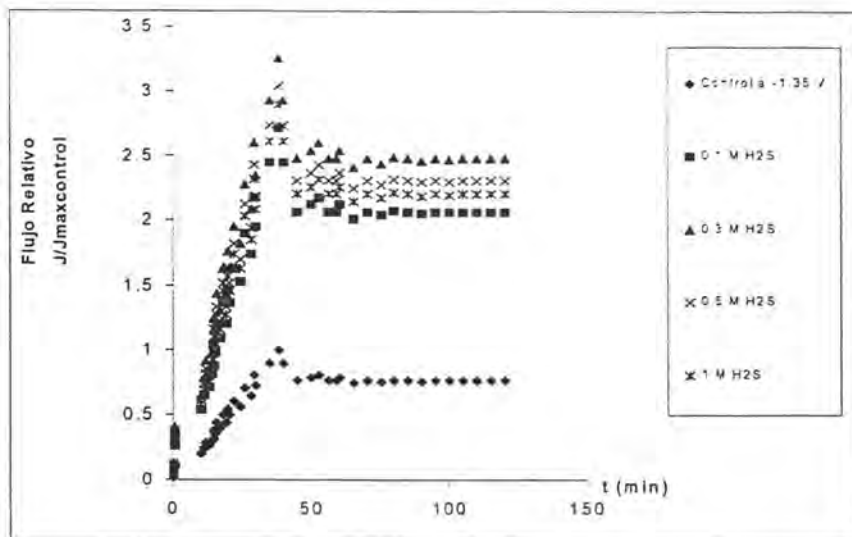


Figura 1: Curvas de permeación de Hidrogeno

2. Introducción

2.1. Daño por el flujo de Hidrógeno a través del acero

Es conocido que el hidrógeno es un gas con alto potencial tecnológico, por ejemplo en los procesos de gasificación de carbón y diseño de celdas combustibles entre otros. El hidrógeno se genera de manera directa o indirecta en muchos procesos industriales (fabricación de acero, procesos de soldaduras, industria petrolera, industria química, recubrimientos electrolíticos, sistemas de protección catódica, etc.) como producto de reacciones en forma gaseosa, en medios ácidos (ambiente amargo). Sin embargo, los materiales expuestos al hidrógeno pueden presentar problemas de degradación mecánica, afectando severamente la integridad estructural de los equipos, siendo el caso más crítico el evento de una falla.

Aunque el problema no es puramente de corrosión (ya que no existe la disolución del material), si son los científicos e ingenieros especializados en corrosión los que han tomado la iniciativa en el estudio del fenómeno. Los problemas que afectan estructuralmente instalaciones y equipos tradicionalmente se han catalogado como problemas de Integridad Estructural. En esta área de estudio, la corrosión impacta particularmente la Integridad Mecánica

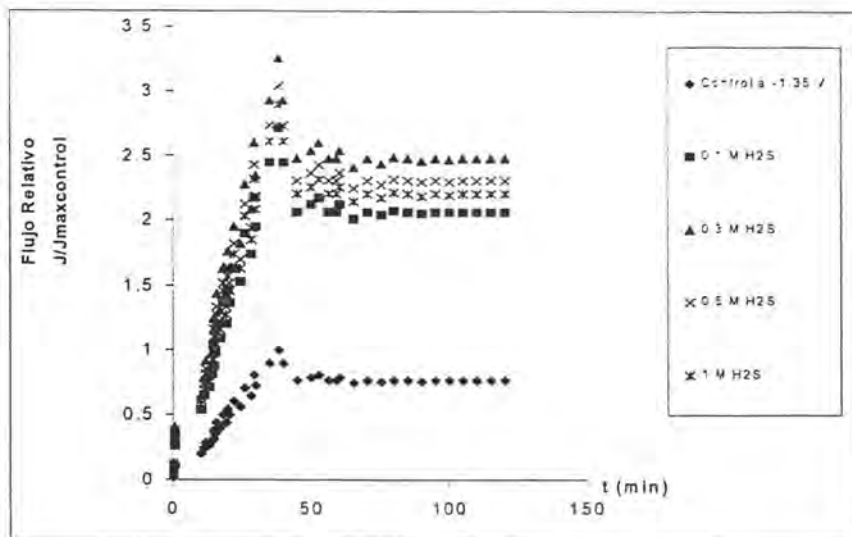


Figura 1: Curvas de permeación de Hidrogeno

2. Introducción

2.1. Daño por el flujo de Hidrógeno a través del acero

Es conocido que el hidrógeno es un gas con alto potencial tecnológico, por ejemplo en los procesos de gasificación de carbón y diseño de celdas combustibles entre otros. El hidrógeno se genera de manera directa o indirecta en muchos procesos industriales (fabricación de acero, procesos de soldaduras, industria petrolera, industria química, recubrimientos electrolíticos, sistemas de protección catódica, etc.) como producto de reacciones en forma gaseosa, en medios ácidos (ambiente amargo). Sin embargo, los materiales expuestos al hidrógeno pueden presentar problemas de degradación mecánica, afectando severamente la integridad estructural de los equipos, siendo el caso más crítico el evento de una falla.

Aunque el problema no es puramente de corrosión (ya que no existe la disolución del material), si son los científicos e ingenieros especializados en corrosión los que han tomado la iniciativa en el estudio del fenómeno. Los problemas que afectan estructuralmente instalaciones y equipos tradicionalmente se han catalogado como problemas de Integridad Estructural. En esta área de estudio, la corrosión impacta particularmente la Integridad Mecánica

por lo que se identifica el debilitamiento por hidrógeno como un problema de esta disciplina.

La manera mas simple de seguir el efecto de un posible ataque por hidrógeno en un acero, es mediante la medición de sus propiedades mecánicas a temperatura ambiente. En acero, la formación de fisuras siempre se da y causa un cambio sensible en dichas propiedades[1]. El efecto es más pronunciado en pruebas de impacto, seguido en las de ductilidad, las de resistencia a la tracción y las de el esfuerzo de cedencia.

Por lo general, para propiciar el debilitamiento del metal se requieren temperaturas y presiones elevadas de hidrógeno (síntesis de amoniaco, procesos de gasificación de carbón etc.); pero también, el ataque por hidrógeno puede presentarse como resultado de reacciones químicas de un proceso de corrosión y un material susceptible.

Antes que el hidrógeno pueda penetrar en un metal, este debe ser primero adsorbido en la superficie del mismo como hidrógeno atómico, de tal suerte que este tenga gran capacidad de penetrar en la red cristalina del material. Una vez dentro del material, el hidrógeno puede combinarse para formar hidrógeno molecular en defectos estructurales del material como pueden ser poros, vacancias intersticiales, dislocaciones, fronteras de grano, inclusiones no metálicas o microfisuras. Estos defectos son conocidos como trampas y una vez formado el hidrógeno molecular permanece atrapado.

El comportamiento del hidrógeno dentro del metal esta en función de su solubilidad y difusividad. La solubilidad depende de la fase en la cual se encuentre el metal, de la composición de la aleación, la temperatura y la presión parcial del hidrógeno en el medio. Dentro del material, el hidrógeno provoca alteraciones en la estructura al grado de no poderse revertir el fenómeno.

Algunos métodos mediante los que se logra aumentar la velocidad de paso del hidrógeno a través del material para evitar que se acumule en la estructura del mismo son:

- Utilizando incrementos de temperatura en el rango de 100°C a 400°C, provoca un escape efectivo del hidrógeno.
- Tratamientos de calentamiento en el rango de 955°C a 1 125°C resultan efectivos para remover hidrógeno del acero, sin embargo se modifican sus propiedades mecánicas.

En términos generales, el daño por hidrógeno se ha clasificado en los siguientes términos:

- Ampollamiento.
- Fragilización.
- Decarburización.

Los efectos del hidrógeno en el comportamiento mecánico del material son en general controlados por: a) la forma en que ingresa el hidrógeno al material (atómico), y b) el nivel de resistencia mecánica y estado de esfuerzos en que se halle el material. Por ejemplo, aceros en estado de recocido con niveles de esfuerzos por debajo del punto de cedencia serán afectados por ampollamientos. En el caso contrario, aceros endurecidos con trabajo en frío o aceros de alta resistencia mecánica son más susceptibles a fragilización y fisuramiento. A continuación se presenta un panorama general de los procesos de deterioro por hidrógeno mencionados anteriormente.

2.1.1. Ampollamiento

El hidrógeno atómico se adsorbe en la superficie, entra y difunde a través del acero. Este proceso continua hasta que encuentra un hueco o defecto, donde le es posible combinarse con otro átomo de hidrógeno y formar una molécula. A medida que el hidrógeno molecular sigue formándose, la presión en el defecto se incrementa en relación directa con el régimen de difusión, provocando una separación de las capas del material. El crecimiento del defecto interno continua a tal grado que es posible observarlo en la parte externa del material. Una ampolla es el daño más evidente por difusión de hidrógeno. Fig. (2)

El material fluye durante su deformación adelgazándose y perdiendo la capacidad de soportar los esfuerzos propios de la operación. Es importante tener presente que en muchas instancias prácticas los fluidos se conducen dentro de los ductos en forma recíproca, manteniéndose con ello una carga de esfuerzos cíclica y por ende también presentándose fallas por fatiga. La simultaneidad de los efectos del daño causado por la corrosión del material y por el ampollamiento debido al flujo de hidrógeno se puede explicar cualitativamente de la siguiente manera: ya que el esfuerzo cortante, τ (inducido por las fuerzas dinámicas), se define como el cociente de la fuerza y el área de la sección transversal de material sobre el cual ejerce acción dicha fuerza, al disminuir el espesor del material se tiene una disminución del área correspondiente, provocando el obligado aumento en la magnitud del esfuerzo



Figura 2: Ampollamiento

cortante a valores que en la mayoría de los casos rebasa el esfuerzo nominal del material, provocando con ello la falla. Gracias al sobrediseño, se tiene algún tiempo para detectar el problema y remediarlo; sin embargo, en algunos casos el tiempo no es suficiente y se conoce el problema debido a sus consecuencias tales como derrames de petróleo o de sus derivados afectando gravemente el equilibrio ecológico. Fig. (3)

Para que el ampollamiento se produzca, se requiere un material susceptible así como las condiciones que promuevan la entrada de hidrógeno. Algunos ejemplos de esto último pueden ser: a) exceso de inclusiones no metálicas en el material y defectos en la estructura cristalina (dislocaciones, deslizamiento planar, etc.), b) condiciones ácidas (en particular en presencia de "venenos" o ambiente amargo) que promueven la entrada de hidrógeno en el acero y c) hidrógeno a alta presión.

El ampollamiento también puede resultar de una corrosión continua del acero. En este caso, el daño será por hidrógeno atómico subproducto de una reacción de corrosión, en lugar del mecanismo debido a la disociación de una sustancia más compleja dependiendo del proceso involucrado.

2.1.2. Fragilización

El hidrógeno puede entrar al acero a partir de una fase gaseosa o una fase acuosa. En el primer caso, las reacciones involucradas son adsorción de hidrógeno molecular u otro gas tal como H_2S , como en la industria petroquímica y la disociación del mismo que produce hidrógeno atómico adsorbido

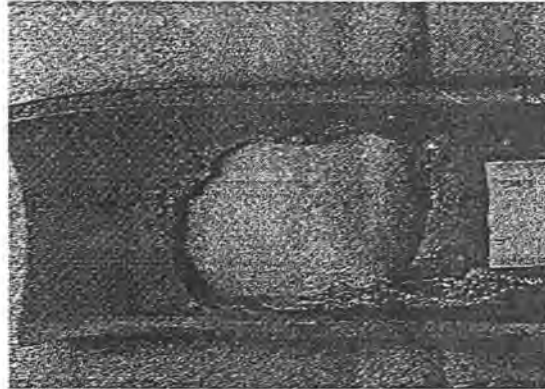
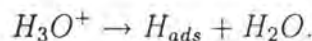


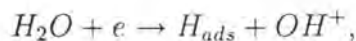
Figura 3: Falla por Apollamiento

en la superficie y la subsecuente difusión del hidrógeno en la red de la estructura cristalina del acero.

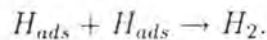
Para el segundo caso, generalmente se acepta que la reacción que lo produce ocurre en dos etapas principales: la primera etapa es la transferencia de carga inicial para producir un átomo de hidrógeno adsorbido. En una solución ácida, esta involucra la reducción de un ion hidrógeno:



En soluciones neutras o alcalinas, donde la concentración de iones de hidrógeno es muy baja, la reacción cambia e involucra la reducción de H_2O :

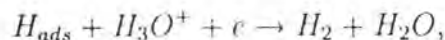


la segunda etapa de la reacción para producir H_2 puede darse de dos formas: la primera, conocida como recombinación química, dos átomos de hidrógeno adsorbido se combinan para producir una molécula de H_2 ,



Alternativamente, el hidrógeno atómico adsorbido puede participar en una segunda reacción conocida como desorción (proceso contrario a la adsorción) electroquímica:

(ácido)



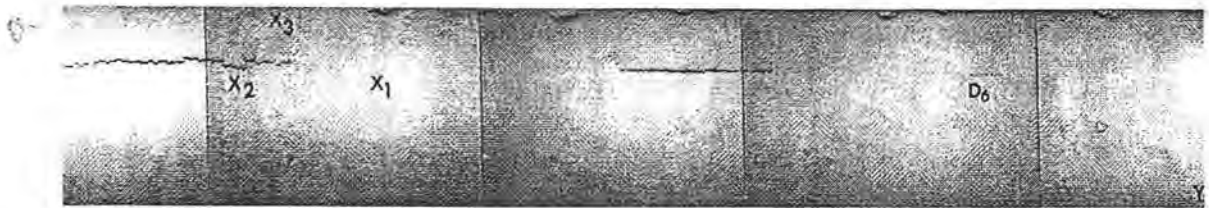
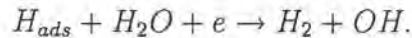


Figura 4: Propagacion de Fractura en direccion preferencial (cupones distintos del mismo tubo)

(neutral o alcalino)



El mecanismo exacto de fragilización por hidrógeno no esta cabalmente entendido, existen varias teorías que intentan explicar este fenómeno, entre ellas pueden mencionarse: la teoría de la presión planar, la teoría de energía superficial y la teoría de decohesión. Los efectos se pueden apreciar en la Fig. (4), donde se observa que al ensayar pruebas de HIC en cupones distintos de un mismo tubo se localizan con gran exactitud las direcciones preferenciales para el desarrollo de las fisuras.

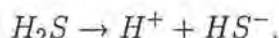
En general, es comúnmente reportado que los problemas de fragilidad por hidrógeno se presentan a temperatura ambiente (T_a) y a velocidades de deformación bajas. Existe mucha controversia para explicar lo anterior; pero se ha reportado[3] que a altas velocidades de deformación, el hidrógeno disuelto en el acero no tiene efecto en su comportamiento, ya que el movimiento de dislocaciones es más rápido comparado con la difusión de hidrógeno, sin embargo es seguro que la presencia de éste estuvo involucrado en el inicio de la deformación.

A temperaturas por debajo de T_a , la velocidad de difusión de hidrógeno es baja. A temperaturas por arriba de T_a , hay mayor posibilidad de que el hidrógeno escape del acero tan rápido como entra. Sin embargo debe considerarse que el acero cargado con hidrógeno a temperaturas arriba de 650°C puede mostrar fragilización si es sometido a bajas velocidades de deformación (por ejemplo en un paro repentino del equipo).

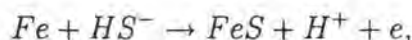
2.2. Presencia de Sulfuros y la Evolución del Hidrógeno

En el contexto de la industria petroquímica, suele denotarse “ambiente amargo” a la presencia de sulfuros en el crudo o derivado del petróleo que se conduce (en la siguiente sección se define ambiente amargo de manera más explícita). Por ello, una forma de llamar al defecto provocado por la presencia de estos compuestos en contacto con materiales sujetos a esfuerzos es denotarlo como “falla por esfuerzos en presencia de sulfuros” (SSC ó Sulfide Stress Cracking) y al defecto específico provocado por la evolución del hidrógeno en el material como “falla inducida por hidrógeno” (HIC ó Hydrogen Induced Cracking). Lo anterior trae consigo la posibilidad de los siguientes mecanismos de deterioro: ampollamiento, fragilización y decarburización.

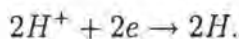
En particular, autores como Yamakawa y Nishimura[4] han estudiado experimentalmente la forma como se disocia el hidrógeno de sustancias sulfurosas más complejas como el H_2S , dejando una capa de hidrógeno atómico sobre la superficie del metal. En este caso, el mecanismo de sulfuración en la superficie del acero, dadas las altas concentraciones de cerca de la pared y las condiciones propicias, se inicia mediante la siguiente reacción:



El hidrógeno atómico se adsorbe de inmediato, mientras en la misma escala de tiempo se crea una capa de HS^- [5], la cual una vez transcurrido el tiempo necesario permite que continúe el mecanismo de disociación vía la reacción:



en esta reacción se adsorbe de nuevo el ion de hidrógeno para su subsecuente recombinación dentro del material una vez que encuentra un sitio o defecto en la estructura mediante la reacción:



En la figura 5 se muestra el daño inducido por hidrógeno (HIC), esto es en los estratos internos del material donde los sulfuros no están presentes.

2.2.1. Ambiente Amargo

Se define ambiente amargo como aquel compuesto líquido o gaseoso que contiene H_2S . Estas condiciones promueven un medio agresivo para los ma-

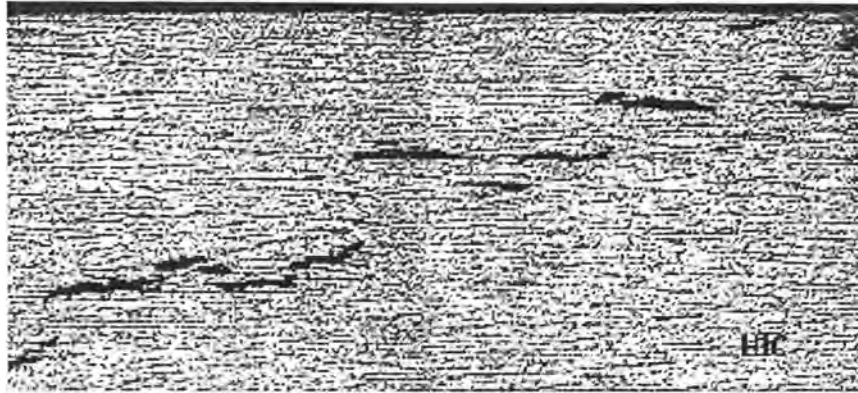


Figura 5: Microfractura

teriales metálicos, principalmente para los aceros al carbono que por sus propiedades mecánicas son los más utilizados en la industria petroquímica. Para el caso particular del fenómeno del flujo de hidrógeno, las condiciones del ambiente amargo son promotoras de la generación de hidrógeno atómico en la superficie del material. Aunado a esto la evolución del hidrógeno por efecto de la carga catódica de los sistemas de protección anticorrosiva en ductos, permite que se den las condiciones críticas para que se considere el fenómeno del flujo de hidrógeno como un mecanismo agresivo y de gran deterioro para el material[6] como se muestra más adelante.

El fenómeno de deterioro se controla por la compleja interacción de distintos parámetros tales como: la composición química del metal, propiedades mecánicas y microestructura, pH, concentración y presión parcial del H_2S , temperatura y tiempo.

En el caso de las líneas de crudo, se encuentra un extracto acuoso denso formado por agua como base, hidrocarburos y un contenido muy considerable de H_2S , que por su consistencia se le ha llamado aceite amargo. Este extracto al ser sometido a los esfuerzos viscosos en la pared de los ductos genera una configuración estratificada multifase para la cual se han identificado ciertos parámetros que promueven la evolución del hidrógeno atómico como son: el porcentaje de la fase gaseosa, la concentración de H_2S en forma de gas (superior al 15 % se considera crítico)[6], la configuración del flujo en las cercanías de la pared del material entre otros factores que se han estudiado, etc. [1].

2.3. Disociación del H_2S como un fenómeno de superficie

En la actualidad el auge por utilizar el hidrógeno como combustible ha convertido la obtención del hidrógeno y sus técnicas en tema de actualidad, una de ellas es la obtención de hidrógeno molecular a partir de la disociación del H_2S por medios térmicos ya sean directos como lo presenta Fraji[7], o por medio de la catálisis en reactores a alta temperatura (Chan et al.[8], Ohashi[9]). También se han presentado estudios para provocar esta disociación utilizando óxidos metálicos a altas temperaturas como lo establece Reshetenko[10], o bien aprovechando las reacciones derivadas de la obtención de combustibles sólidos[11]. Sin embargo el común denominador de todos ellos son las altas temperaturas para la obtención de hidrógeno molecular H_2 , cuando el problema que atañe al presente trabajo es la disociación del H_2S en hidrógeno atómico a temperaturas cercanas a la T_a , ya que esas son las condiciones promedio en las que operan las líneas para ambiente amargo.

En este sentido en la literatura especializada no se han reportado aún trabajos específicos en estudiar el fenómeno en tales condiciones y por otra parte hay un acervo de trabajos sobre el efecto de la disociación del H_2S asociado a la adsorción de especies en la superficie de metales y cerámicos. Estos trabajos muestran un primer acercamiento al concepto teórico del fenómeno en cuestión. A continuación haremos una descripción detallada de algunos de ellos.

Los reportes que existen a este respecto tienen la finalidad de obtener la pasivación de la superficie del superconductor mediante sulfuros del mismo material, tal es el caso de Lai[12] donde establece el estudio de la adsorción y desorción térmica del H_2S en Silicio (Si), considerando que el compuesto de azufre se disocia en HS^- y H^+ a temperatura ambiente, estableciendo los rangos de adsorción y desorción mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. En dicho trabajo se reporta que la absorción de las especies disociadas puede ser selectiva por las condiciones de la superficie y dependiente de la temperatura debido al cambio estructural que provoca en la misma. Además propone una trayectoria del fenómeno como se muestra en la figura 6, donde en primera instancia al entrar en contacto el H_2S con la superficie de Silicio, el primero se disocia en las especies antes mencionadas y se adsorben en la superficie mediante un enlace inestable con los átomos del sólido.

Durante el proceso de desorción térmica, se logra disociar ya dentro de la

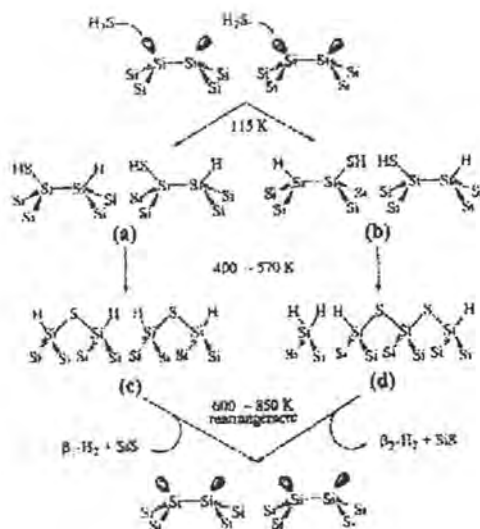
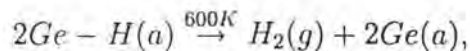
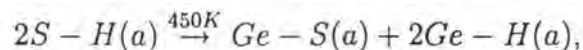
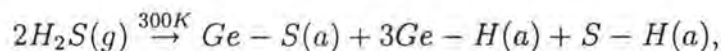
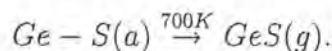


Figura 6: Trayectoria de reaccion propuesta por Lai

superficie, al HS formando el sulfuro de Silicio (SiS) y enlaces inestables de $Si-H$. Al aumentar la temperatura se provoca la recombinación de los iones hidrogeno para dar lugar al hidrógeno molecular que escapa de la superficie, dejando tan solo una capa del sulfuro del material, que es lo que buscaba finalmente el autor.

De igual manera Addepalli[13] estudia el mismo fenómeno en la aleación Ni_3Al y los resultados son similares. Nelem[14] utilizando técnicas tales como espectroscopia electrónica Auger y la espectroscopía fotoelectrónica ultravioleta, identifica las mismas subespecies de la disociación del H_2S que se adsorben en la superficie del Germanio (Ge), buscando de igual manera pasivar la superficie mediante la formación de sulfuros del material. Aquí plantea la disociación del H_2S y la adsorción en la superficie de las subespecies a 300 K y propone el siguiente mecanismo,





Sin embargo, estos reportes no contemplan que la fase gaseosa esté en movimiento y la mayoría de los procesos de la industria petroquímica donde se pretende enfocar el estudio se dan en condiciones de flujo. Echard y Leglise[15] , presentan el estudio de adsorción del H_2S en condiciones de flujo utilizando para medirla una técnica termogravimétrica de alta presión en un rango de temperaturas de 313 a 573 K, obteniendo resultados que indican que el movimiento favorece la adsorción.

El estudio teórico del fenómeno no está discutido aún, ya que para efectos prácticos lo importante es la pasivación del conductor y el método práctico para lograrlo[16]. Ningún reporte fue encontrado donde este fenómeno sea caracterizado en superficies de acero al carbono. En el presente trabajo se desarrolla un modelo teórico de la descomposición del H_2S sobre la superficie de una placa de hierro, tomando en cuenta que el ambiente amargo -aquí representado como una mezcla binaria de ácido sulfídrico y metano- fluye con un patrón de estancamiento laminar; de tal suerte que la competencia reactiva entre las especies mencionadas y la difusión de hidrógeno en el metal, sustenten el mecanismo de disociación estacionario propuesto. De igual forma se considerarán los efectos hidrodinámicos en la superficie ya que el trabajo de Echard[15] confirma las estadísticas de que el daño por hidrógeno aparece en equipos y elementos que contienen ambiente amargo en condiciones de flujo, mientras los contenedores estáticos de estos compuestos presentan en su mayoría corrosión localizada por otros fenómenos.

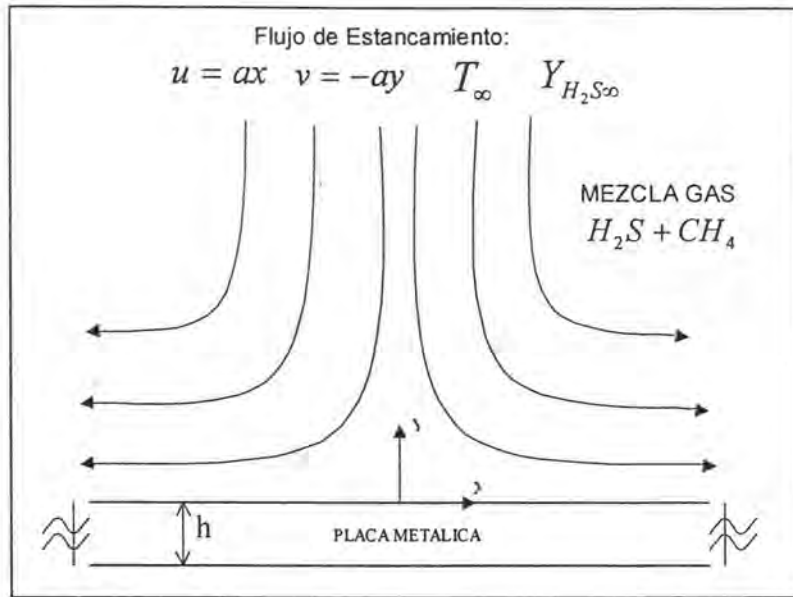
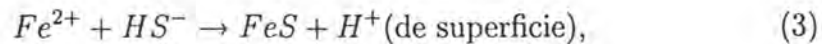
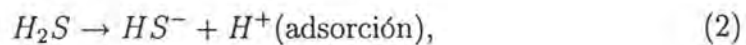
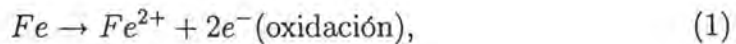


Figura 7: Esquema del Fenómeno

3. Análisis Teórico

El problema físico se modela como una corriente de una mezcla binaria de gas amargo puro ideal ($CH_4 + H_2S$) que incide perpendicularmente sobre una placa plana infinitamente larga de acero al carbono, como se muestra en la Fig. 7.

Apoyados en el mecanismo propuesto por algunos autores como D. Abayathna [17] y R. Cabrera et al. [18], mecanismo el cual fue verificado por sus mediciones espectroscópicas de las especies involucradas en el fenómeno (que no han sido aún sustentadas teóricamente), en el presente trabajo se propone, con la evidencia experimental anterior, el siguiente esquema cinético reducido:



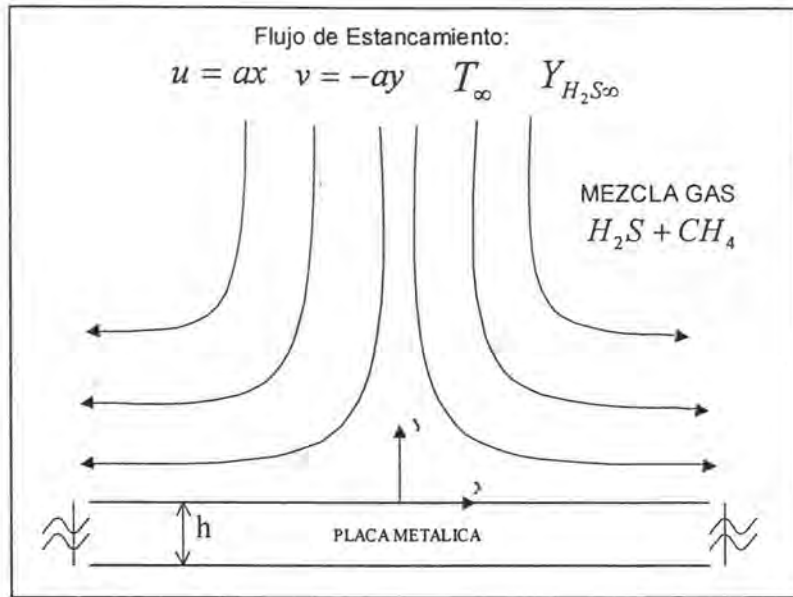
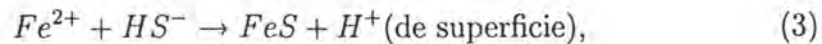
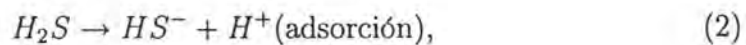
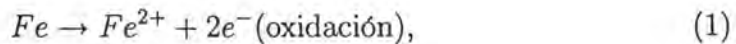


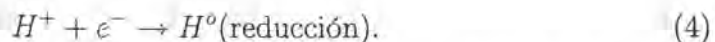
Figura 7: Esquema del Fenómeno

3. Análisis Teórico

El problema físico se modela como una corriente de una mezcla binaria de gas amargo puro ideal ($CH_4 + H_2S$) que incide perpendicularmente sobre una placa plana infinitamente larga de acero al carbono, como se muestra en la Fig. 7.

Apoyados en el mecanismo propuesto por algunos autores como D. Abayathna [17] y R. Cabrera et al. [18], mecanismo el cual fue verificado por sus mediciones espectroscópicas de las especies involucradas en el fenómeno (que no han sido aún sustentadas teóricamente), en el presente trabajo se propone, con la evidencia experimental anterior, el siguiente esquema cinético reducido:





Al poner el metal en contacto con un medio amargo se inicia un mecanismo de intercambio electrónico (ver apéndice 6.2), vía la reacción de oxidación ec. (1). De forma independiente se establece un mecanismo de adsorción disociativa del H_2S , ec. (2), cuya activación a temperatura ambiente se esperaría que estuviese relacionada con la diferencia de potencial electroquímico espontáneo y asociado a la reacción de oxidación. Tal fenómeno de adsorción coincide con los datos recabados según las experimentaciones de Nelen et al.[14] y Ying-Huang Lai et al.[12] quienes estudiaron por medio de técnicas espectroscópicas la adsorción disociativa del H_2S en placas de Germanio y Silicio, respectivamente. La teoría de adsorción es extremadamente amplia y puede ir desde simples gradientes de presión hasta complicadas relaciones de cinética molecular; el caso que atañe al presente trabajo es más simple y se puede entender mediante las curvas de energía potencial y fuerzas de atracción fisicoquímicas (apéndice 6.1).

Bajo estas suposiciones, el problema del flujo de hidrógeno se puede estudiar desde el punto de vista de los lugares ocupados en la superficie. En este caso debe existir una reacción que consuma al HS^- existente, para evitar que compita con el hidrógeno atómico por los espacios disponibles en la superficie del sólido. Esta reacción queda representada por la ec. (3), la cual genera más iones de hidrógeno. Dado lo anterior, hasta este punto están coexistiendo iones de hidrógeno y electrones libres, lo que da lugar a la activación de la reacción de reducción, ec. (4), dando como resultado una concentración de átomos de hidrógeno en la superficie que se difunden a través del metal.

3.1. Ecuaciones que Gobiernan el Fenómeno

3.1.1. Rapideces de Adsorción y de Reacción

En el presente trabajo se estudia el fenómeno desde el punto de vista de la ocupación por adsorción de los lugares disponibles en la superficie, así como los detalles propios relativos a las rapideces de reacción y a la adsorción molecular (ver apéndice 6.1), definiendo θ_i como la fracción de espacios ocupados por la especie adsorbida i y θ_v como la de los lugares vacantes, de tal forma que todas las fracciones cumplan una relación conservativa y que el cambio en la ocupación de cada especie se definen en función de las rapideces de las reacciones involucradas:

$$\theta_v + \theta_{HS^-} + \theta_{H^+} + \theta_{H^0} = 1, \quad (5)$$

$$\frac{d\theta_{HS^-}}{dt} = \omega_2 - \omega_3, \quad (6)$$

$$\frac{d\theta_{H^+}}{dt} = \omega_2 + \omega_3 - \omega_4. \quad (7)$$

Además, el mecanismo de ocupación de átomos de hidrógeno en la superficie del metal se ve afectado por la difusión de hidrógeno hacia el metal; de esta manera la rapidez de ocupación equivalente para el hidrógeno atómico vendría dada por la siguiente expresión:

$$\frac{d\theta_{H^0}}{dt} = \omega_4 - \frac{D_{H^0}}{\Gamma} \left| \frac{\partial C_{H^0}}{\partial y} \right|_{y=0}. \quad (8)$$

En las expresiones anteriores, las rapidezces de reacción se definen de la siguiente forma:

$$\omega_2 = k_2 \theta_v^2, \quad (9)$$

$$\omega_3 = k_3 \theta_v \theta_{HS^-}, \quad (10)$$

$$\omega_4 = k_4 \theta_{H^+}, \quad (11)$$

donde las k_j se definen como:

$$k_2 = S_0^2 \frac{P_M}{\Gamma (2\pi W_{H_2S} RT)^{1/2}} \exp\left(-\frac{\Delta E_2}{RT}\right), \quad (12)$$

$$k_3 = A_3 \exp\left(-\frac{\Delta E_3}{RT}\right), \quad (13)$$

$$k_4 = \frac{k_B T}{h_P} \exp\left(-\frac{n_{e4} F \Delta V_4}{RT}\right). \quad (14)$$

(Para entender con mayor detalle la naturaleza de las reacciones electroquímicas y parámetros propios que se utilizarán a continuación, véase apéndice 6.2). En las expresiones anteriores, S_0^2 es el factor preexponencial de la forma de Arrhenius de la probabilidad de contacto que para aceros es

del orden de 0,02[33], $\Gamma = \frac{\sigma_{vt}}{N_A} \sim 3 \times 10^{-27} \frac{\text{sitios}}{\text{cm}^2}$, es la concentración molar en la superficie. $\sigma_{vt} = \# \text{atomos} \exp(\frac{-Q_v}{k_B T})$ [34] es la concentración total neta de vacancias o lugares disponibles por unidad de área, Q_v es la energía de formación de vacancias y depende del material ($\sim 1,08 \text{eV}$) [35], n_{e4} es el número de electrones que participan en la reacción 4, N_A es el número de Avogrado ($6,022 \times 10^{23} \frac{\text{eq}}{\text{mol}}$), R es la constante universal ($8,314 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$), F es la constante de Faraday ($9,648 \times 10^4 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$), k_B es la constante de Boltzmann ($1,380 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$) y h_P es la constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34} \text{Js}$).

En el presente trabajo se supone que la energía de adsorción, ec. (2) es del mismo orden de magnitud que la correspondiente energía de activación de la reacción de oxidación, ec. (1), que podemos escribir como $\Delta E_2 \sim \Delta E_1 \sim n_{e1} F \Delta V_1$, con $\Delta V_1 = 0,44$ y $\Delta V_4 = 0$, donde las unidades de estos potenciales electroquímicos están en volts [36].

3.1.2. Ecuaciones de la Fase Gaseosa

Las ecuaciones de conservación para la configuración de flujo propuesta en la figura 7, son ampliamente conocidas y corresponden a las ecuaciones de capa límite para flujo de estancamiento para una mezcla binaria. Por otro lado, se considera que la mezcla isotérmica se comporta como gas ideal, de tal suerte que,

$$\frac{P}{\rho} = R_i T_\infty = \frac{P_\infty}{\rho_\infty} \quad (15)$$

y recordando que en la teoría clásica de capa límite, las variaciones de presión transversales son despreciables comparadas con las longitudinales, se puede escribir sin pérdida de generalidad $P \sim P_\infty$ lo cual implica que $\rho = \rho_\infty$, [30].

Con ayuda de lo anterior, las ecuaciones de conservación quedan como sigue:

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0, \quad (16)$$

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial x} + \rho v \frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial y} \right) + \rho_\infty a^2 x, \quad (17)$$

donde el término $\rho_\infty a^2 x$ representa el gradiente de presión en dirección x y puede estimarse fácilmente fuera de la capa límite - donde los efectos viscosos

son despreciables -, con ayuda de las ecuaciones de Euler correspondientes que se resuelven con la teoría de flujo potencial. Es bien conocido que el perfil de velocidades para el flujo de estancamiento esta dado por $u = ax$ y $v = -ay$, donde a es una constante[32].

Para la conservación de especies se tiene,

$$u \frac{\partial \bar{Y}_i}{\partial x} + v \frac{\partial \bar{Y}_i}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left(D_{H_2S} \frac{\partial \bar{Y}_i}{\partial y} \right) \quad (18)$$

donde $i = CH_4, H_2S$ y evidentemente las especies de la mezcla cumplen la relación conservativa $\sum \bar{Y}_i = 1$. Para resolver el sistema anterior, disponemos de las siguientes condiciones en las fronteras del sistema:

$$y = 0 : u = v = 0, \frac{\partial \bar{Y}_{H_2S}}{\partial y} - \frac{\omega_2 \Gamma W_{H_2S}}{\rho_\infty D_{H_2S}} = 0 \quad (19)$$

$$y \rightarrow \infty : u = ax, \bar{Y}_i = \bar{Y}_{i\infty} \quad (20)$$

3.1.3. Ecuaciones de Difusión de Hidrógeno en el Metal

Para considerar el efecto de la difusión de hidrógeno a través del sólido, es necesario añadir la difusión de esta especie en este medio mediante la ecuación unidimensional:

$$\frac{\partial \bar{C}_{H^0}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left(D_{H^0} \frac{\partial \bar{C}_{H^0}}{\partial y} \right), \quad (21)$$

con las siguientes condiciones de frontera,

$$t = 0 : \bar{C}_{H^0} = 0, \quad (22)$$

$$y = 0 : \frac{\partial \bar{C}_{H^0}}{\partial y} = \frac{\omega_4 \Gamma}{D_{H^0}}, y = -h : \bar{C}_{H^0} = 0. \quad (23)$$

Evidentemente el consumo de H_2S y la consiguiente generación de H^0 en la pared de la placa deben ser calculadas al resolver la fase gaseosa y la difusión en el sólido con el grado de cobertura de las especies adsorbidas. De esta manera, el sistema de ecuaciones (5)-(23), constituye por sí mismo un sistema conjugado de transferencia de masa.

3.2. Estado Estacionario

En el presente trabajo sólo se ha considerado el estado estacionario, en virtud de que los tiempos de reacción, en general, suelen ser extremadamente pequeños. Por otro lado, el proceso mismo de difusión de hidrógeno que desata el fenómeno de la corrosión suele ser extremadamente lento y por consiguiente, en una primera aproximación, evitamos el análisis de esta etapa. De las ecs. (6)-(11) se puede obtener para el estado estacionario, la cobertura de todas las especies involucradas en función de la fracción de lugares vacantes de la superficie θ_v tal que de la condición,

$$\frac{d\theta_{HS^-}}{dt} = \frac{d\theta_{H^+}}{dt} = \frac{d\theta_{H^0}}{dt} = 0, \quad (24)$$

se obtiene

$$\omega_2 = \omega_3 = \frac{1}{2}\omega_4, \quad (25)$$

y finalmente

$$\theta_{HS^-} = \frac{k_2}{k_3}\theta_v, \quad (26)$$

$$\theta_{H^+} = \frac{2k_2}{k_4}\theta_v^2, \quad (27)$$

$$\omega_4 = \frac{D_{H^0}}{\Gamma} \left| \frac{\partial C_{H^0}}{\partial y} \right|_{y=0} = 2k_2\theta_v^2 \quad (28)$$

y usando la ecuación (5) se obtiene,

$$\theta_{H^0} = 1 - \theta_v - \frac{k_2}{k_3}\theta_v - \frac{2k_2}{k_4}\theta_v^2. \quad (29)$$

3.2.1. Ecuaciones Adimensionales

Del análisis de órdenes de magnitud (ver apéndice 6.3), se obtienen las siguientes relaciones. Por ejemplo de la ecuación de cantidad de movimiento se puede demostrar fácilmente que el espesor de la capa límite hidrodinámica viene dado por la expresión siguiente:

$$\delta \sim \left(\frac{\mu_\infty}{\rho_\infty a} \right)^{1/2}, \quad (30)$$

análogamente, de la ecuación de especies el espesor de la capa de difusión del H_2S sería:

$$\delta_D \sim \left(\frac{D_{H_2S}}{a} \right)^{1/2}, \quad (31)$$

donde la relación entre estos espesores:

$$\frac{\delta}{\delta_D} \sim \frac{\left(\frac{\mu_\infty}{\rho_\infty a} \right)^{1/2}}{\left(\frac{D_{H_2S}}{a} \right)^{1/2}} = Sc_{H_2S}^{1/2} \quad (32)$$

define el número de Schmidt para el H_2S , $Sc_{H_2S} = \frac{\mu_\infty}{\rho_\infty D_{H_2S}}$.

Para la fase gaseosa se introduce una función de corriente $\psi(x, y)$ que satisface la ecuación de conservación de masa (ec. 16): $u = \partial\psi/\partial y$ y $v = -\partial\psi/\partial x$ y puede demostrarse del mismo análisis de orden de magnitud que existe una función de corriente característica definida como:

$$\psi_c = x (a\nu_\infty)^{1/2}, \quad (33)$$

de tal suerte que podemos adimensionalizar las ecuaciones de gobierno con las siguientes variables adimensionales:

$$f = \frac{\psi}{\psi_c} = \frac{\psi}{x (a\nu_\infty)^{1/2}}, \quad (34)$$

$$\eta = \frac{y}{\delta} = \left(\frac{a}{\nu_\infty} \right)^{1/2} y, \quad (35)$$

$$Y_{H_2S} = \frac{\bar{Y}_{H_2S}}{\bar{Y}_{H_2S\infty}}, \quad (36)$$

obteniéndose las siguientes ecuaciones adimensionales (ver apéndice 6.4)

$$\frac{d^3 f}{d\eta^3} + f \frac{d^2 f}{d\eta^2} - \left(\frac{df}{d\eta} \right)^2 + 1 = 0, \quad (37)$$

para la cantidad de movimiento y para la conservación de la especie H_2S :

$$\frac{d^2 Y_{H_2S}}{d\eta^2} + Sc_{H_2S} f \frac{dY_{H_2S}}{d\eta} = 0. \quad (38)$$

Las condiciones de frontera adimensionales están dadas por:

$$\eta \rightarrow \infty : \frac{df}{d\eta} - 1 = 0, \quad (39)$$

$$Y_{H_2S} = 1, \quad (40)$$

$$\eta = 0 : f = \frac{df}{d\eta} = 0, \quad (41)$$

$$\frac{dY_{H_2S}}{d\eta} = \left(\frac{\nu_\infty}{a}\right)^{1/2} \frac{k_2 \Gamma W_{H_2S}}{\rho_\infty D_{H_2S} \bar{Y}_{H_2S\infty}} \theta_v^2. \quad (42)$$

Para la difusión en el sólido se definen las siguientes variables adimensionales,

$$\xi = -\frac{y}{h}, \quad (43)$$

$$C_{H^0} = \frac{\bar{C}_{H^0}}{\bar{C}_{H_2S\infty}}, \quad (44)$$

entonces la ecuación adimensional para la difusión queda como:

$$\frac{\partial^2 C_{H^0}}{\partial \xi^2} = 0 \quad (45)$$

para $\xi = 1$,

$$C_{H^0} = 0 \quad (46)$$

para $\xi = 0$,

$$\frac{\partial C_{H^0}}{\partial \xi} = -\frac{h k_2 \Gamma W_{H_2S}}{\rho_\infty D_{H^0} \bar{Y}_{H_2S\infty}} \theta_v^2. \quad (47)$$

Siendo entonces que la ecuación para el problema acoplado se puede escribir como,

$$\left| \frac{\partial C_{H^0}}{\partial \xi} \right|_{\xi=0} = \beta \left| \frac{dY_{H_2S}}{d\eta} \right|_{\eta=0} \quad (48)$$

obteniéndose el factor adimensional de acoplamiento

$$\beta = -\frac{h}{\left(\frac{\mu_{\infty}}{\rho_{\infty} a}\right)^{1/2}} \frac{D_{H_2S}}{D_{H^0}}. \quad (49)$$

Este último parámetro adimensional representa la competencia de la velocidad de difusión del H_2S en la mezcla a la velocidad de difusión del H^0 en el metal y en el contexto del problema conjugado de la transferencia de masa, definiría el parámetro conjugado de difusión de masa. En términos generales este parámetro puede asumir valores arbitrarios mientras no se identifiquen tanto a la mezcla como al sólido participante. En este trabajo y dadas las condiciones fijas de temperatura se supuso un valor fijo que más adelante se dará (véase la sección correspondiente a los cálculos numéricos).

4. Solución Numérica y Resultados

De forma general el procedimiento utilizado para la solución numérica es el siguiente: se supone un valor arbitrario inicial de la concentración de hidrógeno en la superficie del metal (C_{H^0}), para poder calcular en primera aproximación la ec. (48). De esta manera y con $\beta = 4,9922 \times 10^{-2}$, se puede obtener el gradiente de concentración de H_2S en la pared de la placa, y se resuelve el sistema de ecs. (37-42) de la mezcla gaseosa, y se continua el proceso iterativo (utilizando el método de disparo de Runge-Kutta de cuarto orden) hasta que se cumple la condición de frontera $\eta \rightarrow \infty : Y_{H_2S} \rightarrow 1$. Esto permite finalmente obtener el valor del gradiente de la concentración de H_2S en la pared y con ayuda de la ecs. (48) y (26)-(29) estimar el valor de θ_{H^0} y las correspondientes coberturas de cada especie producto.

Por otra parte, θ_{H^0} por definición es,

$$\theta_{H^0} = \frac{\sigma_{H^0}}{\sigma_{vt}} = (C_{H^0})_{\xi=0} \left(\frac{\Lambda}{\Gamma} \right), \quad (50)$$

donde Λ es el espesor característico de la monocapa de la estructura cristalina del sólido y Γ es la concentración molar de lugares disponibles en la superficie. Para relacionar C_{H^0} con θ_{H^0} , se resuelve la ecuación adimensional para la difusión en el metal, ec. (45) y se obtiene lo siguiente:

$$C_{H^0} = \frac{\partial C_{H^0}}{\partial \xi} (\xi - 1), \quad (51)$$

obteniéndose el factor adimensional de acoplamiento

$$\beta = -\frac{h}{\left(\frac{\mu_{\infty}}{\rho_{\infty} a}\right)^{1/2}} \frac{D_{H_2S}}{D_{H^0}}. \quad (49)$$

Este último parámetro adimensional representa la competencia de la velocidad de difusión del H_2S en la mezcla a la velocidad de difusión del H^0 en el metal y en el contexto del problema conjugado de la transferencia de masa, definiría el parámetro conjugado de difusión de masa. En términos generales este parámetro puede asumir valores arbitrarios mientras no se identifiquen tanto a la mezcla como al sólido participante. En este trabajo y dadas las condiciones fijas de temperatura se supuso un valor fijo que más adelante se dará (véase la sección correspondiente a los cálculos numéricos).

4. Solución Numérica y Resultados

De forma general el procedimiento utilizado para la solución numérica es el siguiente: se supone un valor arbitrario inicial de la concentración de hidrógeno en la superficie del metal (C_{H^0}), para poder calcular en primera aproximación la ec. (48). De esta manera y con $\beta = 4,9922 \times 10^{-2}$, se puede obtener el gradiente de concentración de H_2S en la pared de la placa, y se resuelve el sistema de ecs. (37-42) de la mezcla gaseosa, y se continua el proceso iterativo (utilizando el método de disparo de Runge-Kutta de cuarto orden) hasta que se cumple la condición de frontera $\eta \rightarrow \infty : Y_{H_2S} \rightarrow 1$. Esto permite finalmente obtener el valor del gradiente de la concentración de H_2S en la pared y con ayuda de la ecs. (48) y (26)-(29) estimar el valor de θ_{H^0} y las correspondientes coberturas de cada especie producto.

Por otra parte, θ_{H^0} por definición es,

$$\theta_{H^0} = \frac{\sigma_{H^0}}{\sigma_{vt}} = (C_{H^0})_{\xi=0} \left(\frac{\Lambda}{\Gamma} \right), \quad (50)$$

donde Λ es el espesor característico de la monocapa de la estructura cristalina del sólido y Γ es la concentración molar de lugares disponibles en la superficie. Para relacionar C_{H^0} con θ_{H^0} , se resuelve la ecuación adimensional para la difusión en el metal, ec. (45) y se obtiene lo siguiente:

$$C_{H^0} = \frac{\partial C_{H^0}}{\partial \xi} (\xi - 1), \quad (51)$$

donde $\frac{\partial C_{H^0}}{\partial \xi}$ es constante. De ello que utilizando la condición de frontera en la pared se tiene,

$$(C_{H^0})_{\xi=0} = - \left(\frac{\partial C_{H^0}}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} = \frac{hk_2\Gamma W_{H_2S}}{\rho_\infty D_{H^0} \bar{Y}_{H_2S\infty}} \theta_v^2, \quad (52)$$

y finalmente de la ec. (50) se tiene,

$$\theta_{H^0} = \Lambda \frac{hk_2 W_{H_2S}}{\rho_\infty D_{H^0} \bar{Y}_{H_2S\infty}} \theta_v^2. \quad (53)$$

Los valores de las propiedades físicas utilizadas en los cálculos numéricos, se presentan en el apéndice 6.5. Adicionalmente se utilizaron los siguientes valores, $k_2 = 2,85 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, $k_{11} = 6,25 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$, estimados a $T = 300K$; con excepción de las gráficas que más adelante se presentan en función de Γ , donde se varió la temperatura de $300K < T < 500K$. En estas gráficas la finalidad es presentar la respuesta que tiene la concentración de hidrógeno en la superficie del metal al incrementar la temperatura.

En la sección del análisis teórico se comentó que no se encuentra reportado el valor de k_3 , por lo que se utilizará a este mismo parámetro, a través de la relación adimensional k_2/k_3 , -que representa la formación y consumo de la especie HS^- , para establecer la sensibilidad de la cinética química.

En la Fig. (8), se muestra la cobertura de la especie HS^- en función de k_2/k_3 , y se presentan curvas a distintos valores de la concentración de H_2S en infinito ($Y_{H_2S\infty}$). En ella se observa claramente el significado del parámetro k_2/k_3 , como se explicó anteriormente. La cobertura de igual forma se incrementa a medida que se incrementa el valor de $Y_{H_2S\infty}$. El rango donde se tiene la mayor sensibilidad de este parámetro es aproximadamente $0,03 < k_2/k_3 < 70$.

Por otro lado en la Fig. (9), se muestra la cobertura del H^0 con respecto al mismo parámetro y el efecto es contrario, lo que demuestra la competencia entre estas dos especies por los lugares vacantes en la superficie. El rango de mayor sensibilidad es $0,1 < k_2/k_3 < 10$, y es la región donde se tiene la mejor correspondencia entre los resultados experimentales reportados por otros autores y el presente modelo. Adicionalmente se observa en esta misma figura la tendencia a disminuir la cobertura a medida que se incrementa la concentración de H_2S en infinito lo cual apoya la hipótesis central de este trabajo, ya que al disminuir la cobertura de H^0 , disminuirá la cantidad de hidrógeno que difunde a través del metal.

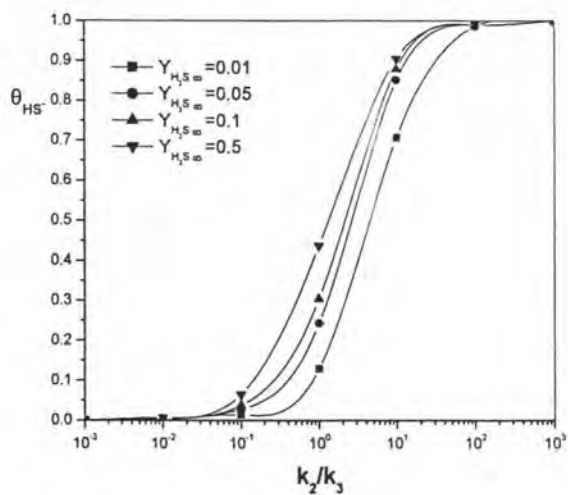


Figura 8: Cobertura del HS^- como función de k_2/k_3 a distintos valores de $Y_{H_2S\infty}$.

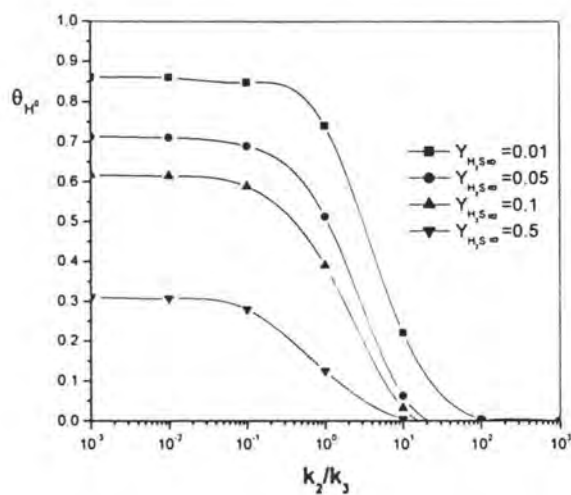


Figura 9: Cobertura del H^0 como función de k_2/k_3 a distintos valores de $Y_{H_2S\infty}$.

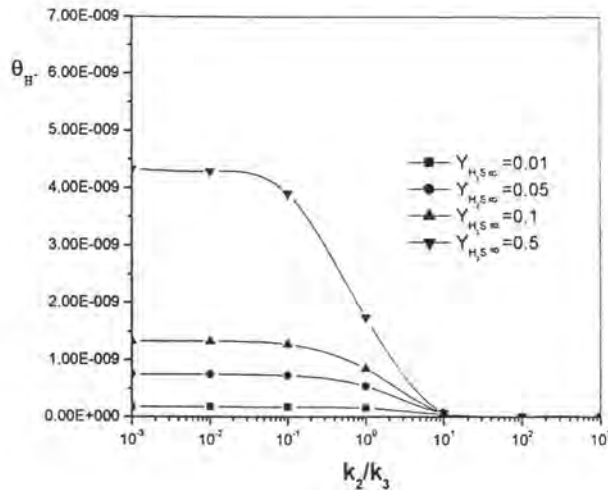


Figura 10: Cobertura del H^+ como función de k_2/k_3 a distintos valores de $Y_{H_2S_\infty}$.

En las Figs. (10) y (11), se muestra el comportamiento de la cobertura de la especie H^+ y de sitios vacantes disponibles (θ_v), respectivamente. En la primera se comprueba la naturaleza transitoria del ion de hidrógeno ya que su cobertura es despreciable y esto se explica de debido a que los sitios que ocupa son los mismos que ocupa la especie H^0 ya que son la misma especie, pero en condición ionica diferente y al ser muy rápida la reacción de reducción, ec. (4), su cobertura es mínima. Tanto θ_{H^+} como θ_v comparten prácticamente el mismo intervalo de mayor sensibilidad con respecto al parámetro en cuestión $0,01 < k_2/k_3 < 100$.

En la Fig. (12), se presenta la cobertura de todas las especies involucradas en función del parámetro k_2/k_3 , fijando el valor de la concentración de H_2S en infinito en 0.1, el cual es representativo de los ambientes amargos. En ella se puede observar claramente la competencia entre las especies H^0 y HS^- ; de igual forma, es evidente la despreciable contribución de la especie H^+ a la cobertura total de la superficie y es claro el efecto del mecanismo de difusión hacia el sólido para mantener una cantidad suficiente de sitios vacantes para sostener de manera estacionaria al mecanismo.

A continuación se presentan las Figs. (13), (14), (15) y (16), que corresponden a las coberturas de las especies HS^- , H^0 , H^+ y sitios vacantes en la

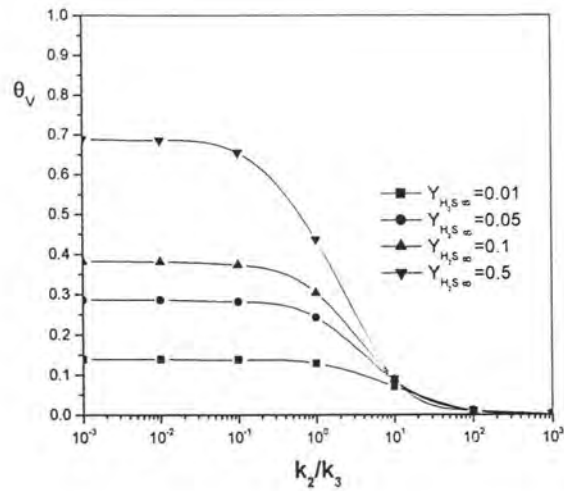


Figura 11: Sitios vacantes como función de k_2/k_3 a distintos valores de $Y_{H_2S_{\infty}}$.

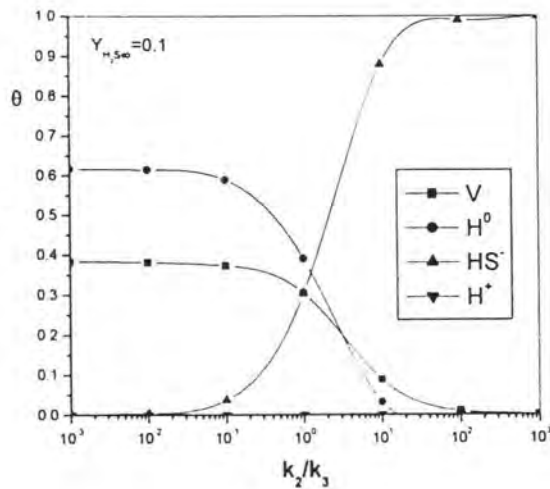


Figura 12: Cobertura por especie como función de k_2/k_3 a $Y_{H_2S_{\infty}} = 0.1$

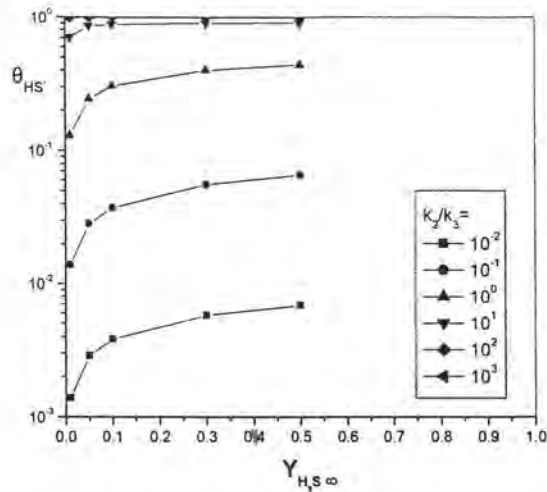


Figura 13: Cobertura de HS^- como función de $Y_{H_2S\infty}$, a distintos valores de k_2/k_3 .

superficie (θ_v); respectivamente, pero en función de la concentración del H_2S en infinito ($Y_{H_2S\infty}$) y se presentan curvas a distintos valores del parámetro k_2/k_3 . La finalidad de presentar dichas gráficas, es mostrar explícitamente el efecto del incremento de $Y_{H_2S\infty}$ en la cobertura de la superficie, y para el H^0 es evidente el efecto de inhibición.

En la Fig. (17), se observa la cobertura de todas las especies en función de la concentración de H_2S en infinito ($Y_{H_2S\infty}$), y se presentan para un valor de 10^{-1} del parámetro k_2/k_3 . Nuevamente se observa la competencia entre las especies H^0 y HS^- y la forma en que mantiene el mecanismo la difusión de hidrógeno al interior del metal al permitir la existencia de lugares vacantes en la superficie y evitando así la saturación de la misma y por ende que el mecanismo no colapse.

La Fig. (18), muestra la difusión del hidrógeno atómico (H^0) a través del espesor de la placa metálica, presentando curvas de concentración de H^0 para distintos valores de la concentración de H_2S en infinito ($Y_{H_2S\infty}$) y $k_2/k_3 = 10^{-1}$. Es claro que a medida que aumenta $Y_{H_2S\infty}$, disminuye el perfil de concentraciones de hidrógeno atómico dentro del sólido. Por otro lado en la Fig. (19), se tienen curvas similares pero para distintos valores de k_2/k_3 y

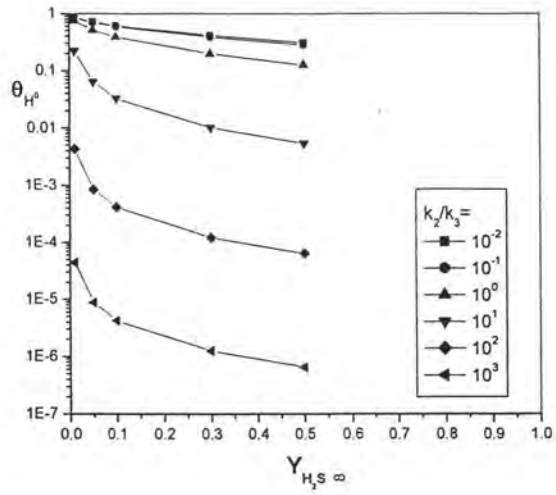


Figura 14: Cobertura de H^0 como función de $Y_{H_2S \infty}$. a distintos valores de k_2/k_3 .

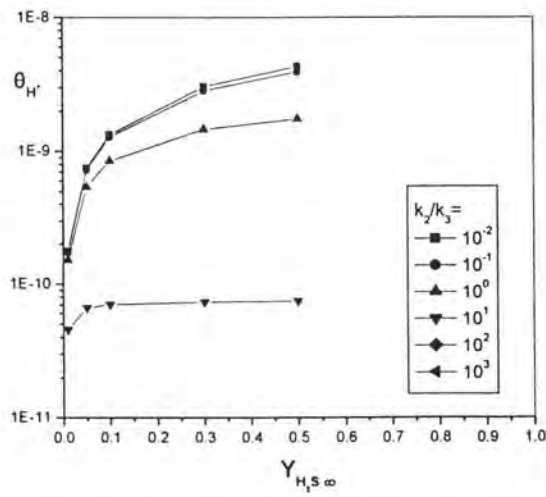


Figura 15: Cobertura de H^+ como función de $Y_{H_2S \infty}$. a distintos valores de k_2/k_3 .

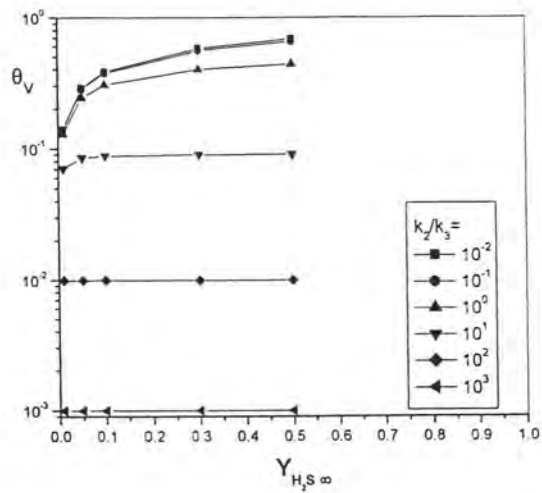


Figura 16: Sitios vacantes como función de $Y_{H_2S_\infty}$ a distintos valores de k_2/k_3 .

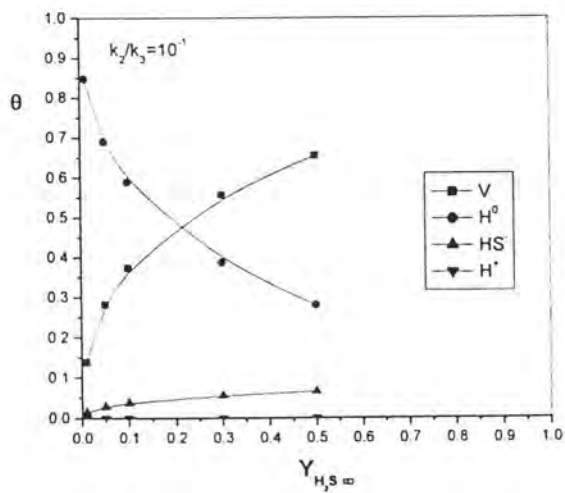


Figura 17: Cobertura por especie como función de $Y_{H_2S_\infty}$ a $k_2/k_3 = 0,1$

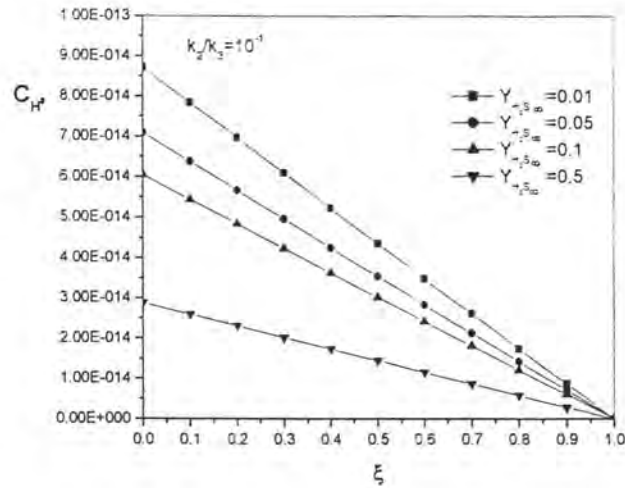


Figura 18: Concentración de H^0 dentro de la placa metálica a distintas concentraciones de H_2S en infinito.

$$Y_{H_2S_\infty} = 0.1.$$

Como se había comentado previamente, a continuación se presentan las gráficas donde se muestra la sensibilidad con respecto al parámetro Γ (concentración de sitios disponibles en la superficie). En la Fig. (20), se observa una gran dependencia de la concentración de H^0 en la superficie del metal con respecto a Γ , para valores de $Y_{H_2S_\infty} = k_2/k_3 = 0,1$. De igual forma en la Fig. (21), se tiene el mismo tipo de curva para las mismas condiciones paramétricas, pero analizando la concentración de H_2S que se ha disociado en la superficie del metal.

Para mostrar el perfil de concentración del H_2S en la fase gaseosa, se presenta la Fig. (22). Se observan curvas a distintos valores de Γ , y para $Y_{H_2S_\infty} = k_2/k_3 = 0,1$.

Finalmente, para completar el esquema de la fase gaseosa, se muestra en la Fig. (23) la solución clásica para el flujo de estancamiento considerado en el presente trabajo.

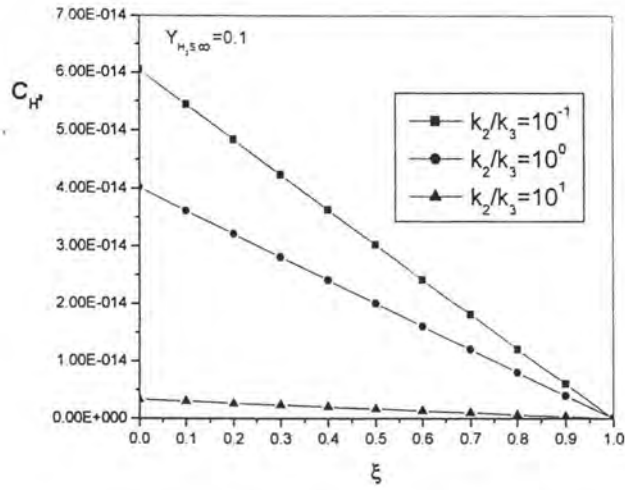


Figura 19: Concentración de H^0 dentro de la placa metálica a distintos valores de k_2/k_3 .

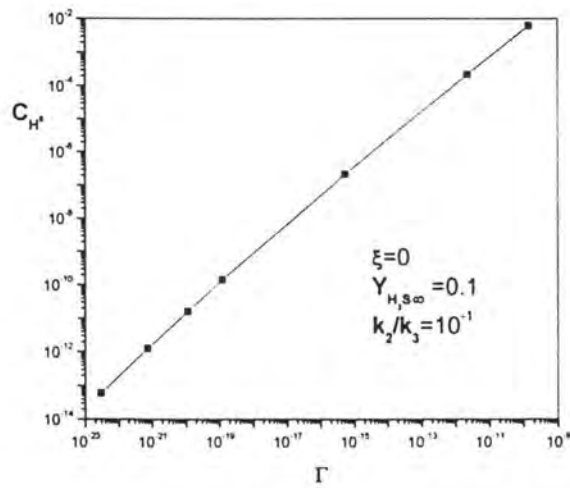


Figura 20: Concentración de H^0 en la superficie de la placa metálica en función de la concentración de sitios disponibles en el material.

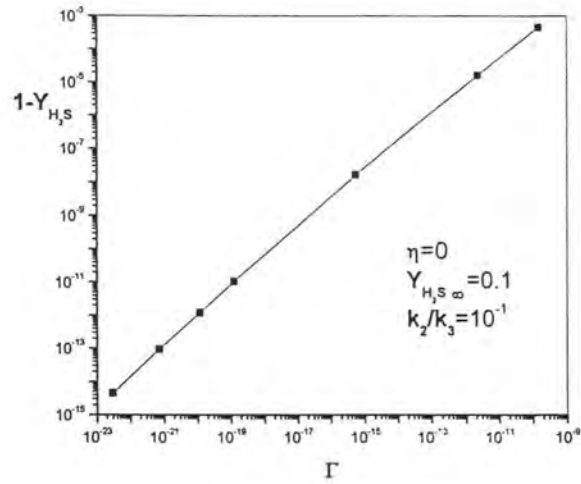


Figura 21: Concentración de H_2S disociado en la superficie de la placa metálica en función de la concentración de sitios disponibles en el material.

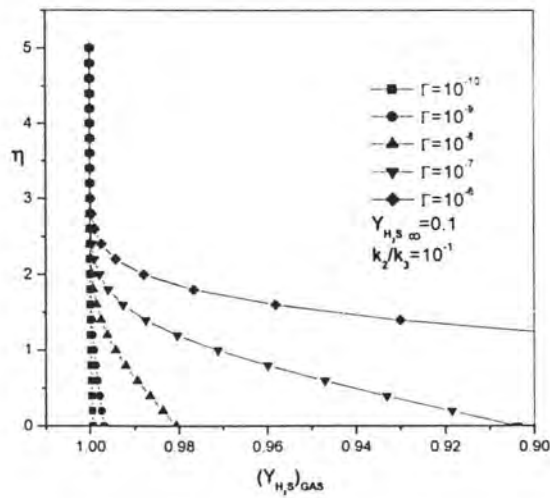


Figura 22: Perfil de concentración del H_2S en la fase gas como una función de la coordenada adimensional en la dirección y .

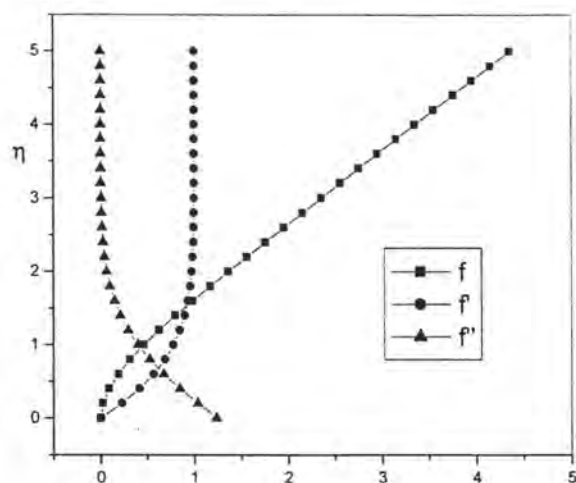


Figura 23: Perfil de la función de cantidad de movimiento en la fase gas como una función de la coordenada adimensional en la dirección y .

5. Conclusiones

En el presente trabajo se ha desarrollado un primer modelo analítico para entender el mecanismo de disociación del H_2S en H^0 , y su consecuente adsorción en el metal, complementando el estudio con la introducción de una aproximación lineal para la difusión del hidrógeno atómico dentro del sólido. Se utilizó un modelo simple para el flujo de estancamiento laminar, perpendicular a una placa de acero, de una mezcla binaria ($CH_4 + H_2S$) a temperatura ambiente.

En estas condiciones el metal reacciona fácilmente con la mezcla ácida generando una diferencia de potencial electroquímico que permite el inicio del mecanismo de adsorción disociativa del H_2S y de la producción, -mediante una cinética química simplificada de 4 pasos-, de H^0 en la superficie de la placa.

La especie HS^- , que aparece directamente después de la disociación del H_2S , reacciona con los iones de hierro (Fe^{2+}); resultado del intercambio electrónico entre el metal y la mezcla ácida, en la superficie para producir más hidrógeno atómico. En virtud de que se desconocen los datos correspondientes

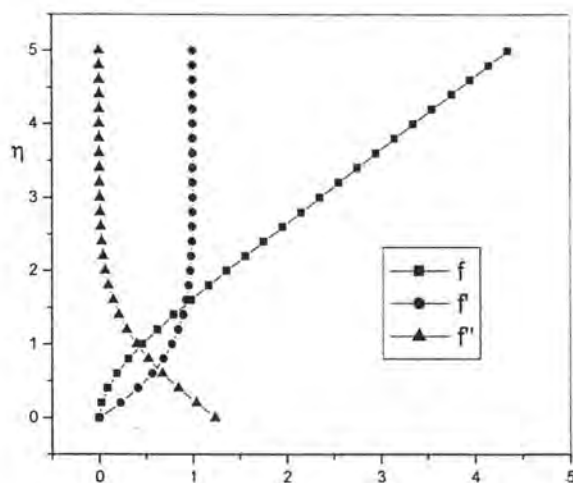


Figura 23: Perfil de la función de cantidad de movimiento en la fase gas como una función de la coordenada adimensional en la dirección y .

5. Conclusiones

En el presente trabajo se ha desarrollado un primer modelo analítico para entender el mecanismo de disociación del H_2S en H^0 , y su consecuente adsorción en el metal, complementando el estudio con la introducción de una aproximación lineal para la difusión del hidrógeno atómico dentro del sólido. Se utilizó un modelo simple para el flujo de estancamiento laminar, perpendicular a una placa de acero, de una mezcla binaria ($CH_4 + H_2S$) a temperatura ambiente.

En estas condiciones el metal reacciona fácilmente con la mezcla ácida generando una diferencia de potencial electroquímico que permite el inicio del mecanismo de adsorción disociativa del H_2S y de la producción, mediante una cinética química simplificada de 4 pasos-, de H^0 en la superficie de la placa.

La especie HS^- , que aparece directamente después de la disociación del H_2S , reacciona con los iones de hierro (Fe^{2+}); resultado del intercambio electrónico entre el metal y la mezcla ácida, en la superficie para producir más hidrógeno atómico. En virtud de que se desconocen los datos correspondientes

de esta última reacción, [véase ecs. (3) y (13). se utilizó el parámetro adimensional k_2/k_3 para mostrar la influencia que este tiene sobre la cobertura de la superficie de cada especie producto, teniendo presente que dicho parámetro representa la relación entre la generación y el consumo de la especie HS^- .

Cabe mencionar que en el presente esquema cinético, existe la especie de transición H^+ que se reduce casi instantáneamente en H^0 , gracias a la existencia de exceso de electrones libres en la región interfacial de intercambio electrónico, por medio de la reacción $H^+ + e^- \rightarrow H^0$ y que en general, suele ser mas rápida cuando se le compara con las demás reacciones del mecanismo propuesto.

La utilización del concepto de cobertura de la superficie para las especies producto de la cinética química, permitió el entendimiento y apreciación de la competencia entre las especies que rigen el fenómeno, resultando la más importante la generación y consumo del HS^- , ya que esta controla el mecanismo de reacción y verifica la hipótesis inicial de presentarse un efecto de inhibición en la generación de hidrógeno atómico en la superficie con concentraciones altas de H_2S en la mezcla.

Debido a que la disponibilidad de sitios para la adsorción del H^0 es indispensable para la existencia del fenómeno, la introducción del efecto de la difusión en el sólido fue fundamental para la realización del análisis estacionario ya que sin éste, llegaría el momento en que se saturaría la superficie del sólido y se detendría el mecanismo. De ahí la importancia y relevancia del estudio conjugado por estar íntimamente ligados los efectos en la fase gaseosa con lo que sucede dentro del sólido y viceversa.

Por otra parte la adsorción depende de igual manera del flujo de incidencia molecular sobre la superficie y este a su vez de la presión en la mezcla, de la concentración de la especie a adsorber y de la orientación tanto de los estratos superficiales como de las moléculas de la fase gaseosa. En esta primera aproximación teórica, se utilizó un modelo simplificado para la adsorción molecular el cual engloba el efecto de las orientaciones y demás condiciones superficiales en el parámetro denominado "probabilidad de pegado" (sticking probability, S^+) y basa su efectividad en la presión de la mezcla y la concentración de la especie a adsorber, la que se utilizó de igual forma como parámetro para la solución numérica. El flujo de estancamiento permitió estimar sin dificultad estos efectos.

Referente a los resultados, se puede concluir de las gráficas de cobertura con respecto al parámetro k_2/k_3 (Figs. (8)-(12), que el mayor rango de sensibilidad a este parámetro esta en el intervalo $(10^{-1}, 10^2)$, ya que fuera de

éste los valores de cobertura son asintóticos y no representativos del problema físico. De igual manera se observa claramente la competencia entre las especies HS^- y H^0 por los sitios disponibles en la superficie, y se muestra la poca influencia de la especie de transición H^+ . Esto último se explica debido a que tanto H^+ como H^0 son la misma especie pero en condición iónica distinta, y se pasa de una a otra gracias a la reacción de reducción, ec. (4). Esto significa que para efectos de cobertura, cada sitio ocupado por la especie de transición será al final ocupado por el hidrógeno atómico y consecuentemente será adsorbido en la red cristalina del sólido.

El efecto del aumento en la concentración del H_2S en infinito ($Y_{H_2S\infty}$), muestra mayores efectos en las curvas de cobertura del H^0 (Fig. (8)), que en las del HS^- (Fig. 9), notándose a que a pequeños incrementos de este último es dramática la reducción de la cobertura del primero.

La contribución del efecto de la difusión en el metal para mantener el número de sitios disponibles para la adsorción con valores suficientes para mantener el carácter estacionario del fenómeno dentro del intervalo antes mencionado, $10^{-1} < k_2/k_3 < 10^2$, se puede apreciar claramente en la Fig. (12), donde muestra la cobertura de todas las especies para $Y_{H_2S\infty} = 0.1$.

Con respecto a las Figs. (13)-(17), se muestra de forma explícita el efecto del aumento del H_2S en infinito sobre la cobertura de las especies involucradas y se presentan curvas a distintos valores de k_2/k_3 dentro del intervalo de mayor sensibilidad citado en el párrafo anterior. En estas gráficas, nuevamente es evidente la competencia entre las especies HS^- y H^0 , siendo notable la diferencia en las tasas de cambio con respecto al incremento de $Y_{H_2S\infty}$, observándose claramente este efecto en particular en la Fig. (17).

El efecto de inhibición de la adsorción de hidrógeno en el metal se aprecia en las Figs. (18) y (19), donde los perfiles muestran el carácter lineal del modelo simple utilizado para incluir dicho efecto dentro del modelo.

Aunque el problema real se desarrolla a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente, se puede concluir de las Figs. (20) y (21), que tanto la concentración de hidrógeno atómico en la pared como la fracción del H_2S disociado en la mezcla gaseosa, guardan gran dependencia con respecto a la concentración de sitios vacantes en la superficie (Γ). Esta misma dependencia en la fase gaseosa se observa en los perfiles de concentración de la especie H_2S de la Fig. (22).

El presente modelo, aún siendo simple, es la primera aproximación (ya que todavía no hay estudios reportados en la literatura especializada) y la puerta de entrada al estudio de muchos fenómenos multidisciplinarios que

involucran la adsorción molecular y los efectos electroquímicos de superficie, que serán tratados en posteriores trabajos del sustentante.

Algunas de las mejoras que se pretenden realizar son la inclusión de modelos integrales más complejos para la adsorción disociativa molecular, y de igual forma modelos más completos del fenómeno de difusión del hidrógeno a través del sólido que contemplen relaciones complejas y más aproximadas para el coeficiente de difusión. Es necesario mencionar que la realización de pruebas experimentales sin la guía de un modelo teórico carecen del carácter predictivo de este último y demanda un exceso de recursos económicos, humanos y de tiempo. Por ejemplo, en el presente modelo es suficiente con cambiar el valor del parámetro adimensional conjugado β de la ec. (49), para modelar diferentes mezclas binarias y diferentes metales reactivos; de tal suerte que el uso de parámetros adimensionales permite entender con mayor cuidado el posible carácter "universal" del problema tratado.

Para el caso particular de estudio, el mecanismo de cinética química utilizado cumplió cualitativamente con las predicciones experimentales reportadas por otros autores: el aumento de la concentración del H_2S en la mezcla trae consigo una disminución del hidrógeno en el metal. Además, el modelo en su totalidad mostró la pertinencia de la hipótesis sobre el efecto de inhibición del flujo de hidrógeno a través del metal a concentraciones altas de H_2S , y nos permitió estimar el orden de magnitud de la reacción de superficie que consume a la especie HS^- , para mantener dicha correspondencia con los resultados experimentales.

El estudio del efecto del parámetro Γ , nos indica que se podría tener el mismo efecto de inhibición si se modifican las condiciones de la superficie en contacto con la mezcla ácida como por ejemplo con la aplicación de un enchapado o "cladding" de algún material con muy bajo valor de este parámetro, lo cual abre de igual forma el estudio del fenómeno para sólidos multiestratificados. Todo ello con la finalidad de elevar y mejorar las condiciones de vida útil de los equipos que operan en condiciones de servicio amargo.

6. Apéndices

En los siguientes apéndices se fundamentan las teorías, transformaciones y aproximaciones utilizadas durante el desarrollo del trabajo.

6.1. Adsorción Molecular

Existen dos tipos principales de adsorción, la adsorción física y la adsorción química, la principal diferencia entre ambos tipos es que el primero forma enlaces débiles por fuerzas de Van der Waals, y el segundo lleva implícito el reacomodo electrónico de las moléculas produciendo enlaces del tipo covalente o iónico. El siguiente cuadro muestra las características típicas del proceso de adsorción.

CARACTERÍSTICA	ADSORCIÓN QUÍMICA	ADSORCIÓN FÍSICA
Rango de Temperaturas	Ilimitado (depende de cada molécula)	Próximo al punto de condensación del gas
Entalpias de Adsorción	Amplio Rango (40 - 800 kJ/mol)	Bajas, entre 5 -40 kJ/mol
Acoplamiento Cristalográfico	Varia mucho dependiendo del plano	Virtualmente independiente de la geometría de la superficie
Naturaleza de la Adsorción	A menudo disociativa Puede ser irreversible	No disociativa. Reversible
Saturación	Monocapa (debido a que forma compuestos que trabajan como barrera)	Multicapa
Cinética de adsorción	Variable, suele ser proceso activado.	Rápida, no es un proceso activado.

La forma definitiva de establecer la formación de un enlace químico entre la superficie y la molécula adsorbida, es mediante el uso apropiado de técnicas espectroscópicas.

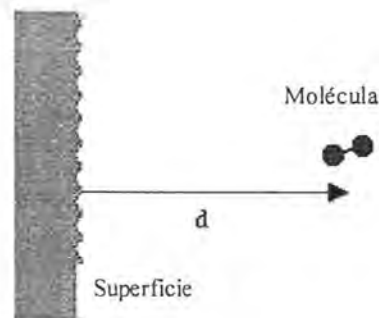


Figura 24: Atracción Potencial

6.1.1. Curvas de Energía Potencial

La curva de energía potencial para la absorción es la representación de la variación de la energía del sistema en función de la distancia a la superficie. En el modelo más simple unidimensional, la única variable es la distancia d , ver figura 24.

$$E_P = f(d)$$

esta simplificación además considera que la molécula simple se acerca a una superficie limpia y homogénea.

Sin embargo, en la mayoría de los procesos existen fuertes dependencias a

- la orientación angular de la molécula,
- cambios en los tipos de enlace de la molécula como son la disociación
- los diferentes componentes de la superficie así como sus defectos.

Por lo general todos los procesos comienzan con una etapa de adsorción física para después por efecto de algún tipo de activación se inicie la adsorción química. En el caso particular del H_2S se tiene el fenómeno identificado como adsorción física + adsorción química disociativa.

Tomando como primera aproximación la curva de energía potencial para el proceso de adsorción física, ver figura 25 y considerando el caso simple de

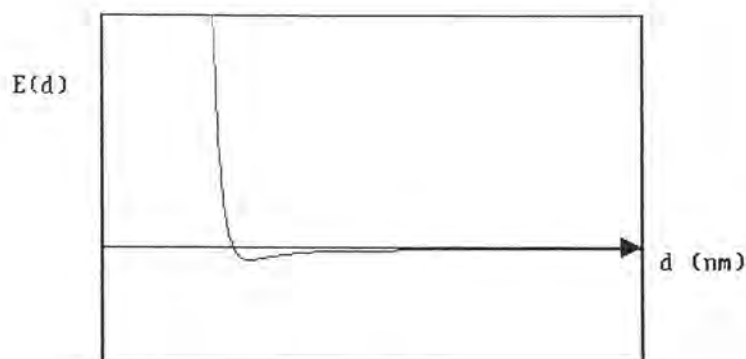
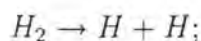


Figura 25: Curva típica de Adsorción Física

una molécula de hidrógeno inicialmente aislada en la superficie, para causar la disociación de la molécula es indispensable agregar energía suficiente tal que se pueda producir la reacción,



esta energía de disociación [D(H-H)] debe ser del orden de los 435 kJ/mol y en la curva de energía potencial se tendría lo que se muestra en la figura 26, donde la curva de los elementos disociados necesita mucha mas energía para la absorción, lo cual se traduce en enlaces iónicos fuertes.

En el proceso combinado, esta energía de disociación está lejos de ser tan alta, ya que la disociación será gobernada por las fuerzas y tendencias de intercambio energético vibracional y electrónico cerca de la superficie, de tal forma que una molécula de hidrógeno se acerca a la superficie sobre la curva de adsorción física y con la suficiente energía pasa al estado de adsorción química donde forma enlaces químicos fuertes con los componentes de la superficie y es en estas zonas de intercambio electrónico donde se activa la disociación de la molécula.(ver figura 27)

Queda claro entonces que el proceso de adsorción química disociativa estará fuertemente influenciado por la posición del punto de intersección de las dos curvas ya que de ello dependerá la existencia y severidad de alguna barrera para el proceso.

En lo que se refiere a la adsorción química disociativa del hidrógeno, se ha reportado fuerte dependencia con respecto a,

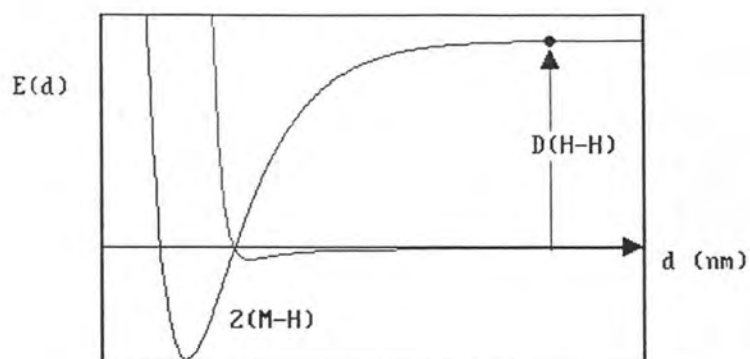


Figura 26: Trayectorias de Adsorción para H2

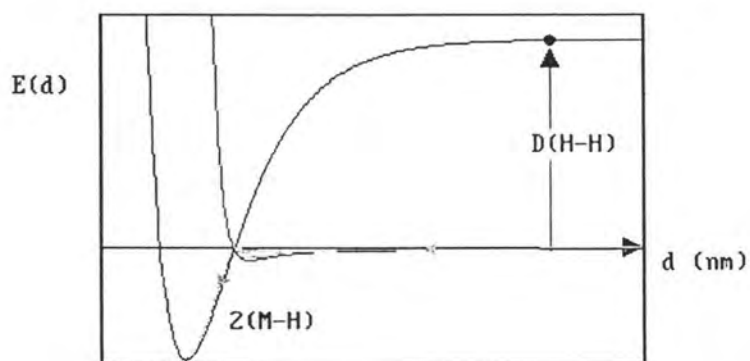


Figura 27: Curva de Adsorción Química-disociativa para H2

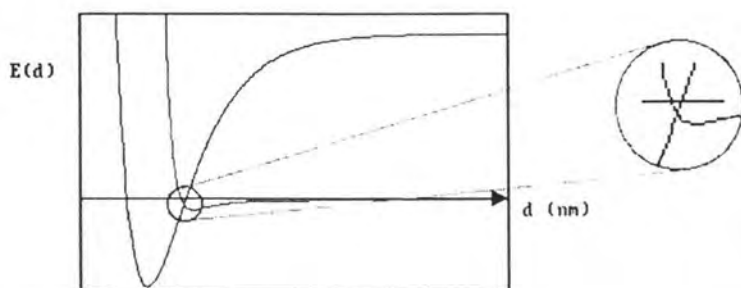


Figura 28: Adsorción sin barrera.

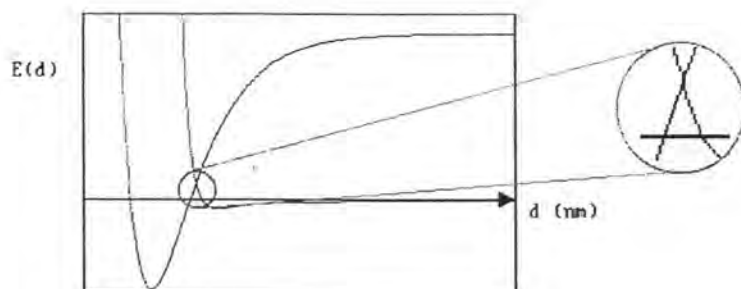


Figura 29: Adsorción con barrera

- la orientación angular de la molécula con respecto de la superficie y
- a la composición de la superficie y sus defectos microestructurales. En este caso se tiene evidencia de que las superficie que contienen carbono beneficia el proceso disociativo.

Para estimar el efecto de la orientación angular de la molécula con respecto a la superficie se definirá más adelante el termino de probabilidad de contacto.

6.1.2. Cinética de la Adsorción

La rapidez de adsorción de una molécula en una superficie sólida puede ser expresada como cualquier expresión cinética,

$$R_{ads} = kC^x$$

donde x es el orden de la cinética, k es la constante de rapidez y C la concentración de la molécula adsorbida. También se puede expresar como:

$$R = k'P^x$$

donde k' es una constante de rapidez modificada y P la presión parcial de la molécula.

Si se expresa la constante de rapidez en la forma de Arrhenius, se obtiene una ecuación que dé mucha más información sobre los parámetros que rigen el proceso tal que,

$$R_{ads} = AC^x \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

donde E_a es de energía de activación para la adsorción y A el factor de frecuencia.

La rapidez de adsorción esta gobernada por la concentración de las moléculas que llegan a la superficie y por la capacidad de la superficie de admitir a dichas moléculas (saturación). Por lo tanto se puede expresar en función del flujo molecular y un factor dependiente de la saturación de la superficie,

$$R_{ads} = F_M \cdot f(s) \left[\frac{\text{moléculas}}{m^2 s} \right], \quad (54)$$

donde $f(s)$ es algún tipo de función que depende de la saturación de la superficie. A su vez el flujo de incidencia F_M tomado de la teoría cinética molecular, esta dado por la ecuación de Hertz-Knudsen

$$F_M = \left(\frac{N_A P_M}{2\pi MRT} \right) \left[\frac{\text{moléculas}}{m^2 s} \right], \quad (55)$$

donde N_A es el número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$ átomos/mol), P_M es la Presión del gas [N/m²], M es el peso molecular [kg/kmol], T la temperatura [K] y R la constante universal.

La concentración de moléculas adsorbidas en la superficie, $\sigma \left[\frac{\text{moléculas}}{\text{área}} \right]$, es el producto del flujo de incidencia F_M y el tiempo de residencia τ .

$$\sigma = F_M \tau$$

La interacción de superficie entre el sólido y el gas $f(s)$ (ver ecuación 54) depende de muchos factores. El potencial de atracción entre las moléculas o átomos del gas y la superficie del sólido es función de la estructura molecular y electrónica de ambas sustancias al momento de la colisión, lo cual a su vez depende de la orientación con la cual se aproxime la molécula del gas a la superficie.

En gran parte, dicha interacción es función de la energía de la especie gaseosa (energía cinética E_k o traslacional E_T , energía interna E_I , rotación E_R , vibración E_V o excitación electrónica), la temperatura y la estructura molecular de la superficie del sólido. Durante la colisión la molécula de la fase gaseosa, se da un intercambio de energía con los modos de vibración de la superficie del sólido V_S .

La adsorción ocurre cuando la molécula incidente tiene energía menor que el potencial de atracción de la superficie. En caso contrario la molécula se proyecta de la superficie con o sin intercambio de energía. Para entender este comportamiento de naturaleza estadística, se define el concepto de coeficiente de acomodamiento α como la capacidad del potencial de atracción de la superficie para atrapar y mantener a la molécula el tiempo necesario para que se de la adsorción de la misma.

$$\alpha = \frac{E_G - E_p}{E_G - k_B T_S}$$

donde $E_G = E_k + E_T + E_I + E_R + E_V + \dots$ y representa todas aquellas energías que afecten la condición de la molécula de la fase gaseosa, E_p es la energía de la molécula proyectada, k_B es la constante de Boltzmann y T_S la temperatura de la superficie. Este coeficiente α se puede calcular mediante experimentos de proyección molecular. Es importante aclarar que las energías son moleculares; es decir, que se calculan dividiéndolas entre el número de Avogadro.

Debido a la complejidad y aleatoriedad para el cálculo del coeficiente de acomodamiento y a la falta de técnicas más avanzadas que las actuales para el estudio experimental de las condiciones al momento de la colisión, se debe determinar la fracción de moléculas que logran ser adsorbidas θ mediante un planteamiento probabilístico que se define como la probabilidad de ocupación por adsorción.

La probabilidad de ocupación por adsorción S se define como la razón de adsorción entre la razón de colisión; es decir, de todo lo que colisiona, cuanto es adsorbido en la superficie. lo anterior depende claramente del sistema molécula - superficie (es mucho mayor cuando la superficie es rugosa $S = 0,7 - 0,99$)[26], además de la concentración de especies adsorbidas θ_i y de algún tipo de barrera con respecto a la energía de activación. En general se puede considerar como una representación del coeficiente de acomodamiento.

La fracción de especies adsorbidas se define como

$$\theta_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_{vt}}, \quad (56)$$

donde σ_{vt} y σ_i es la concentración total de espacios netos disponibles y de las especies en la monocapa adsorbida que se puede formar en la superficie del metal.

Se han propuesto muchos modelos para explicar el complejo comportamiento del fenómeno de adsorción, según Lombardo y Bell[27], para adsorbatos que no reaccionan entre ellos mismos, la rapidez de adsorción se puede establecer como;

$$r_a = S^x(\theta)F_M, \quad (57)$$

donde F es el flujo molecular establecido en la ecuación 55, y $S^x(\theta)$ es el coeficiente de ocupación por adsorción. Los valores que tomará el exponente x son de 1 para adsorción no disociativa y 2 para adsorción disociativa[20].

$S^x(\theta)$ depende de si la adsorción se da directamente o necesita de algún estado precursor para que suceda, en el caso del presente trabajo la adsorción disociativa se da de manera directa por lo cual se tiene la siguiente expresión para el coeficiente de ocupación por adsorción

$$S^x(\theta) = S^x(0)(1 - \theta)^x, \quad (58)$$

donde $S^x(0)$ es la probabilidad de ocupación por adsorción a cero cobertura de la superficie. Si se establece que obedece a una expresión tipo Arrhenius se tiene[25],

$$S^x(0) = S_0^x \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T_S}\right), \quad (59)$$

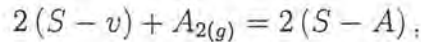
donde S_0^x y E_a son el factor pre-exponencial y la energía de activación molecular de la adsorción, respectivamente.

Para sostener el proceso de adsorción es necesario que interactúe algún mecanismo para evitar la saturación de la superficie y que la probabilidad de contacto no tome valores nulos. De esta forma es así como el fenómeno de difusión del hidrógeno adsorbido promueve la continuación del mecanismo de adsorción en régimen permanente.

6.1.3. Dependencia de la Temperatura y Presión

Aunque el fenómeno en cuestión no es 100 % activado y tampoco existe el proceso de desorción, conocer el rango de energía de desorción ayudará a estimar la entalpia de adsorción del sistema. Para ello es útil plantear la extensión para adsorción disociativa de la teoría isotérmica de Langmuir [25](relaciona el efecto de la temperatura y presión con el grado de saturación de la superficie), la cual establece lo siguiente:

La adsorción disociativa de una molécula diatómica, puede ser representada por la siguiente ecuación química,



donde $S - v$ representa un sitio vacante en la superficie.

Las ecuaciones para la razón de adsorción y desorción son las siguientes respectivamente,

$$R_{ads} = f(\theta)F_M \text{ y } R_{des} = f'(\theta)F_M,$$

donde f es el factor de frecuencia para la desorción y son funciones de θ que pueden escribirse como,

- Adsorción $f(\theta) = c(1 - \theta)^2$; es decir, este factor es proporcional al cuadrado de la fracción de sitios que no están ocupados; (en el entendido de que c representa el coeficiente de adsorción)
- Desorción $f'(\theta) = c'\theta^2$ es proporcional al cuadrado de la fracción de sitios ocupados por átomos adsorbidos (similarmente, c' representa el coeficiente de desorción).

Igualando las razones de adsorción y desorción, obtenemos una ecuación de la forma,

$$\frac{P(1 - \theta)^2}{\theta^2} = B(T),$$

que da origen a la Isoterma de Langmuir para adsorción disociativa,

$$\theta = \frac{\sqrt{bP}}{1 + \sqrt{bP}},$$

donde $b(= 1/B(T))$ es función de la temperatura y contiene al término exponencial de la forma,

$$b = \dots \exp \left[\frac{(E_a^{des} - E_a^{ads})}{RT} \right] = \dots \exp \left[-\frac{\Delta H_{ads}}{RT} \right],$$

por lo tanto b sólo se puede considerar constante con respecto al grado de saturación si la entalpia de adsorción es ella misma independiente del grado de saturación.

6.2. Transporte Electrónico

Dado que las reacciones (1) y (4) del análisis teórico son de naturaleza electroquímica, permitiendo el intercambio interfacial de electrones en la placa de acero debido al contacto con la mezcla ácida, es importante para los propósitos de este trabajo definir la Electroquímica como sigue: "Electroquímica es la disciplina que describe la formación de sustancias por medio de la electricidad y la generación de electricidad por medio del consumo de sustancias" [22]. Para el caso de estudio la placa de acero hace a la vez de electrodo, por lo cual se utilizará la siguiente teoría electródica para el planteamiento de las ecuaciones que describan el efecto de las reacciones antes mencionadas dentro del fenómeno global.

Ya que el intercambio o movimiento de electrones se traduce en corriente eléctrica, se toma la primera aproximación obtenida por Butler-Volmer (1950's) para la expresión de la corriente como:

$$i = Z \exp(B\Pi), \quad (60)$$

donde se puede identificar que es análoga a una rapidez de reacción en la forma de Arrhenius, donde Z es un factor de frecuencia por la concentración de iones en la ocurrencia del intercambio electrónico y el factor exponencial $B\Pi$ es la superposición de la barrera química y de potencial eléctrico para que dicho intercambio se lleve a cabo. La teoría electródica se puede definir formalmente como aquella concerniente a la transferencia de carga interfacial entre un conductor electrónico (electrodo) y un conductor iónico (electrolito). En el caso del presente trabajo la placa funciona como electrodo y la interfaz entre el sólido (ya que las reacciones son de superficie), y la mezcla ácida como el electrolito. En la figura 30 se esquematiza la región que es objeto de estudio de la teoría antes mencionada y la dirección del intercambio electrónico.

En este fenómeno la transferencia interfacial de electrones es el principal evento y siendo estos los principales portadores de carga hacia una fase donde los principales portadores de carga son los iones, entonces se puede asociar dicho transporte a una corriente eléctrica tal que la ecuación 60 se puede escribir como:

$$i = A_{quim} B_{elec} \sigma_{ion} e^{(\Delta G/RT)} e^{(-\beta\Pi F/RT)}, \quad (61)$$

donde i es el paso de carga en la interfaz por unidad de área, A_{quim} y B_{elec} son los factores de frecuencia del evento debido a efectos químicos y a

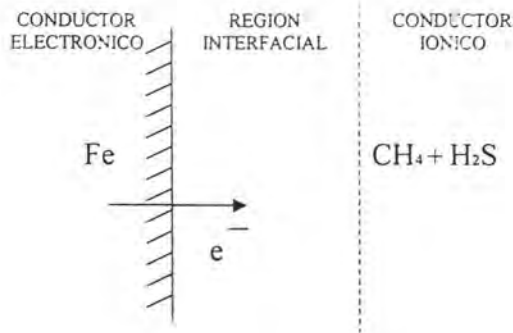


Figura 30: Esquema de Intercambio Electrónico

equivalentes efectos eléctricos; respectivamente. σ_{ion} es la concentración de iones en la interfaz, B es la barrera química, β es el factor de simetría de la región interfacial, Π es la perturbación del potencial eléctrico a través de la interfaz del correspondiente al equilibrio (definiendo lo anterior como el transporte de electrones en ambas direcciones y con las mismas rapidezces), T es la temperatura, R es la constante universal de los gases y F es la constante de Faraday.

Desde el punto de vista de transferencia de materia (iones de materia), se considera para el caso en cuestión que la corriente $I_{Fe^{2+}}$ relacionada con la reacción 1 debe ser proporcional a la corriente I_{H^+} relacionada a la reacción 4, ya que en el contexto de la teoría electroquímica estas corrientes corresponden a la corriente que parte del electrodo hacia la interfaz I_e y la que recibe el electrolito de la misma I_{ion} . En estado estacionario y por un tiempo t ,

$$I_e = I_{ion},$$

lo cual significa que la cantidad de carga Q transportada por los electrones es igual a la carga transportada por los iones:

$$Q_e = Q_{ion}.$$

Si se define la carga transportada por los electrones en la reacción electroquímica como:

$$Q_e = N_A e_0$$

y la carga de cada ion participante en dicha reacción como:

$$Q_{ion} = z_{ion}e_0$$

donde z_{ion} es número de iones, entonces el número requerido de iones para preservar la igualdad de corriente y carga transportadas a través de la interfaz en un tiempo t será:

$$\frac{N_A e_0}{z_{ion} e_0} = 1 = \frac{N_A}{z_{ion}} (\text{iones}) = \frac{1}{z_{ion}} (\text{moles de iones}) = 1 \text{ equivalente},$$

lo anterior es la ley de Faraday que marca la equivalencia entre materia (iones como materia) y carga eléctrica asociada a la misma[23][24]. Tomando en cuenta lo anterior, el factor de frecuencia correspondiente a la equivalencia eléctrica B_{elec} en la ecuación 61, toma la siguiente forma:

$$B_{elec} = n_{eq}F. \quad (62)$$

Por otro lado, el factor de frecuencia correspondiente a la interacción química A_{quim} esta relacionado con la frecuencia de vibración interna del átomo que cede electrones (ν) y debe ser concordante con la ley de Planck donde establece que la energía esta dada por:

$$E = h_P \nu,$$

donde h_P es la constante de Planck. Dicha vibración esta relacionada con desplazamientos o traslación, la cual a su vez depende de la energía traslacional dada por la teoría cinética molecular como:

$$E = k_B T,$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura, igualando ambas expresiones se obtiene la expresión para la frecuencia ν tal que:

$$\nu = \frac{k_B T}{h_P}.$$

Al aplicar el análisis anterior a la ecuación 61 y 62, se obtiene:

$$i = \frac{k_B T}{h_P} n_{eq} F \sigma_{ion} e^{(\Delta G/RT)} e^{(-3nF/RT)}, \quad (63)$$

donde la energía libre de la reacción esta dada por $\Delta G = n_e F \Delta V$, n_e es el número de electrones que toman parte en la reacción electroquímica y ΔV es la diferencia de potencial en la interfaz. Dado que el fenómeno en estudio no esta sujeto a perturbaciones en dicha diferencia de potencial, $\Pi = 0$.

6.3. Análisis de órdenes de magnitud

De la ecuación de cantidad de movimiento se determina el orden de magnitud del espesor de la capa límite del fluido, considerando para este problema alguna longitud característica en x como L y tomando similarmente la velocidad característica en la misma dirección $U_c \sim aL$, entonces un balance de cantidad de movimiento entre el gradiente de presión y los efectos viscosos produce la siguiente relación,

$$\rho_\infty a^2 L \sim \frac{\mu_\infty U_c}{\delta^2} = \frac{\mu_\infty aL}{\delta^2},$$

que después de simplificar se puede escribir que el espesor de la capa límite hidrodinámica viene dado por la expresión

$$\delta \sim \left(\frac{\mu_\infty}{\rho_\infty a} \right)^{1/2} \quad (64)$$

De manera análoga, de la ecuación de conservación de especies se puede fácilmente demostrar que el término de difusión debe ser del mismo orden que el término convectivo de transporte de masa; tal que lo anterior se puede escribir como,

$$\rho_\infty \frac{D_{H_2S}}{\delta_D^2} \sim \rho_\infty \frac{U_c}{L} = \rho_\infty \frac{aL}{L},$$

entonces el espesor de la capa de difusión para el H_2S puede escribirse como

$$\delta_D \sim \left(\frac{D_{H_2S}}{a} \right)^{1/2}, \quad (65)$$

y la relación entre ambos espesores quedaría como,

$$\frac{\delta_D}{\delta} \sim \left(\frac{\rho_\infty D_{H_2S}}{\mu_\infty} \right)^{1/2} = (Sc_{H_2S})^{-1/2}. \quad (66)$$

Este último cociente es importante tomarlo en cuenta en virtud de que representa la definición del número de Schmidt. Similarmente, de la ecuación de conservación de masa se determina la velocidad característica en la dirección y como,

$$\frac{\rho_{\infty} V_c}{\delta} \sim \frac{\rho_{\infty} U_c}{L} = \frac{\rho_{\infty} a L}{L}$$

y utilizando la relación anterior para δ se obtiene que

$$V_c \sim a\delta \sim \left(\frac{a\mu_{\infty}}{\rho_{\infty}} \right)^{1/2}. \quad (67)$$

Para definir la función de corriente característica ψ_c , se escala con δ y se toma la condición $u = \frac{\partial \psi}{\partial y}$ tal que se obtiene,

$$\psi_c \sim U_c \delta_D = aL \left(\frac{\nu_{\infty}}{a} \right)^{1/2} = L (a\nu_{\infty})^{1/2} \quad (68)$$

y

$$\psi_c = x (a\nu_{\infty})^{1/2} \quad (69)$$

6.4. Obtención de las ecuaciones adimensionales

Partiendo de las expresiones obtenidas del análisis de órdenes de magnitud (ver apéndice 6.3) y definiendo:

$$f = \frac{\psi}{x(a\nu_\infty)^{1/2}},$$

$$\eta = \left(\frac{a}{\nu_\infty}\right)^{1/2} y$$

se puede demostrar fácilmente que de las definiciones $u = \frac{\partial\psi}{\partial y}$ y $v = -\frac{\partial\psi}{\partial x}$; estas pueden reescribirse como:

$$u = \frac{d}{d\eta} \left(x(a\nu_\infty)^{1/2} f \right) \frac{\partial\eta}{\partial y} = x \left(\frac{\nu_\infty a^2}{\nu_\infty} \right)^{1/2} \frac{df}{d\eta}$$

$$u = xa \frac{df}{d\eta} \quad (70)$$

y

$$v = - \left(x(a\nu_\infty)^{1/2} \frac{d}{d\eta} (f) \frac{\partial\eta}{\partial x} + f \frac{d}{dx} x(a\nu_\infty)^{1/2} \right),$$

tal que,

$$v = - (a\nu_\infty)^{1/2} f \quad (71)$$

sustituyendo en la ecuación de cantidad de movimiento,

$$\rho_\infty \left(xa \frac{df}{d\eta} \right) \frac{d}{dx} \left(xa \frac{df}{d\eta} \right) + \rho_\infty \left(- (a\nu_\infty)^{1/2} f \right) \frac{d}{dy} \left(xa \frac{df}{d\eta} \right)$$

$$= \frac{d}{dy} \left(\mu_\infty \frac{d}{dy} \left(xa \frac{df}{d\eta} \right) \right) + \rho_\infty a^2 x,$$

o bien después de simplificar algunos términos

$$\rho_\infty xa^2 \left(\frac{df}{d\eta} \right)^2 - \rho_\infty xa^2 f \frac{d^2 f}{d\eta^2} = \frac{\mu_\infty}{\nu_\infty} xa^2 \frac{d^3 f}{d\eta^3} + \rho_\infty a^2 x,$$

y dividiendo entre $\rho_\infty a^2 x$ ambos miembros de la ecuación,

$$\left(\frac{df}{d\eta}\right)^2 - f \frac{d^2f}{d\eta^2} = \frac{d^3f}{d\eta^3} - 1.$$

que es justamente la ec. (37).

Para la ecuación de conservación de especies, tomando en cuenta que la única especie que se adsorbe en la superficie es el H_2S , y haciendo uso de la variable adimensional $Y_{H_2S} = \frac{\bar{Y}_{H_2S}}{\bar{Y}_{H_2S\infty}}$ y de las anteriores relativas al campo de velocidad, se tiene que:

$$\begin{aligned} xa\bar{Y}_{H_2S\infty} \frac{df}{d\eta} \frac{dY_{H_2S}}{d\eta} \frac{\partial\eta}{\partial x} + \bar{Y}_{H_2S\infty} \left(-(a\nu_\infty)^{1/2} f \right) \frac{dY_{H_2S}}{d\eta} \frac{\partial\eta}{\partial y} \\ = \bar{Y}_{H_2S\infty} D_{H_2S} \frac{d^2Y_{H_2S}}{d\eta^2} \left(\frac{\partial\eta}{\partial y} \right)^2, \end{aligned}$$

que después de simplificar se puede escribir como:

$$-\bar{Y}_{H_2S\infty} a f \frac{dY_{H_2S}}{d\eta} = \bar{Y}_{H_2S\infty} \frac{D_{H_2S}}{\nu_\infty} a \frac{d^2Y_{H_2S}}{d\eta^2}.$$

y finalmente dividiendo entre $a\bar{Y}_{H_2S\infty}$,

$$\frac{d^2Y_{H_2S}}{d\eta^2} + Sc_{H_2S} f \frac{dY_{H_2S}}{d\eta} = 0.$$

que es justamente la ec. (38).

Para la condición de frontera en la pared del metal ($y = 0$), se tiene que $\frac{\partial\bar{Y}_{H_2S}}{\partial y} = \frac{\omega_2\Gamma W_{H_2S}}{\rho D_{H_2S}}$; de tal forma que en variables adimensionales se tiene que ($\eta = 0$),

$$\begin{aligned} \bar{Y}_{H_2S\infty} \frac{dY_{H_2S}}{d\eta} \frac{\partial\eta}{\partial y} &= \frac{\omega_2\Gamma W_{H_2S}}{\rho_\infty D_{H_2S}}, \\ \bar{Y}_{H_2S\infty} \frac{dY_{H_2S}}{d\eta} \frac{\partial\eta}{\partial y} &= \frac{k_2\Gamma W_{H_2S}}{\rho_\infty D_{H_2S}} \theta_v^2, \end{aligned}$$

donde,

$$k_2 = S_0^2 \frac{P_M}{\Gamma (2\pi W_{H_2S} RT)^{1/2}} \exp\left(-\frac{\Delta E_2}{RT}\right);$$

y finalmente:

$$\frac{dY_{H_2S}}{d\eta} = \left(\frac{\nu_\infty}{a}\right)^{1/2} \frac{k_2 \Gamma W_{H_2S}}{\rho_\infty D_{H_2S} \bar{Y}_{H_2S\infty}} \theta_v^2,$$

que representa la ec. (42).

La ecuación adimensional para la difusión en el sólido se obtiene al sustituir las variables adimensionales $\xi = -\frac{y}{h}$ y $\rho_{H^0} = \frac{\bar{C}_{H^0}}{\bar{C}_{H_2S\infty}}$, con $\bar{C}_{H_2S\infty} = \frac{2\bar{Y}_{H_2S\infty}\rho_\infty}{W_{H_2S}}$, obteniéndose:

$$\frac{\partial^2 C_{H^0}}{\partial \xi^2} = 0.$$

Para la condición de frontera $\frac{\partial \bar{C}_{H^0}}{\partial y} = \frac{\omega_4 \Gamma}{D_{H^0}}$ en $y = 0$ y sabiendo de la cinética química que $\omega_4 = 2\omega_2$, se tiene en $\xi = 0$ fácilmente que,

$$\frac{\partial C_{H^0}}{\partial \xi} = -\frac{hk_2 \Gamma W_{H_2S}}{\rho_\infty D_{H^0} \bar{Y}_{H_2S\infty}} \theta_v^2.$$

Para obtener la condición de frontera acoplada en la pared ($\xi = 0, \eta = 0$), se despeja θ_v^2 de $\frac{dY_{H_2S}}{d\eta}$, y se sustituye en $\frac{\partial \bar{C}_{H^0}}{\partial \xi}$, tal que

$$\frac{\partial C_{H^0}}{\partial \xi} = -\frac{h}{\delta} \frac{D_{H_2S}}{D_{H^0}} \frac{dY_{H_2S}}{d\eta},$$

que define justamente la ec. (48).

6.5. Tablas de datos

Datos tomados de fuentes industriales. [28], [29].

MOLECULA	COND	CH ₄	H ₂ S	H ⁰
W[g/mol]		16.04	34.08	1.0004
ρ [kg/m ³]	@15°C-101.325kPa	6.8x10 ⁻¹	1.45	4.257x10 ⁻²
μ [kg/m s]	@0°C-101.325kPa	1.027x10 ⁻⁴	1.179x10 ⁻⁴	
D[m ² /s]	@15°C-1atmen gasideal	1.771x10 ⁻⁴	1.923x10 ⁻⁴	9.6x10 ⁻⁹ en acero

Una aproximación utilizada ampliamente en gases para el cálculo de la viscosidad es,

$$\mu = \mu_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2}$$

donde para 300K, se tendrá:

$$\begin{aligned} \mu_{H_2S} [kg/m s] &= 1,38 \times 10^{-4} \\ \mu_{CH_4} [kg/m s] &= 1,20 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

Para el cálculo de las propiedades de la mezcla $CH_4 + H_2S$, usando fracción de masa, se tiene que de la teoría de gas ideal que para la mezcla de gases,

$$P_M = \rho_M R_M T_M$$

donde

$$R_M = \frac{R}{W_M}$$

se tiene que,

$$W_M = \sum X_i W_i,$$

con,

$$\begin{aligned} X_i &= \frac{\bar{Y}_i}{\sum \frac{\bar{Y}_j}{W_j}}, \\ \bar{Y}_i &= \frac{\rho_i}{\rho_M}, \end{aligned}$$

y para la densidad de la mezcla,

$$\rho_M = \frac{P_M}{R_M T_M} = \frac{W_M P_M}{R T_M},$$

Para la viscosidad, de la ley de Wilke, se tiene la siguiente expresión,

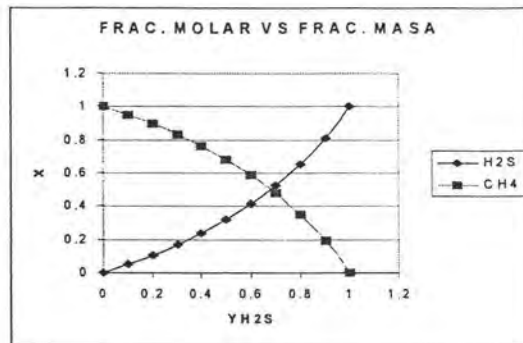


Figura 31:

$$\mu_M = \sum \frac{X_i \mu_i}{\sum X_i \Phi_{ij}}$$

$$\Phi_{ij} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \left(\frac{W_j}{W_i} \right)^{1/4} \right]^2}{\left(8 + 8 \frac{W_i}{W_j} \right)^{1/2}}$$

Dado lo anterior para el cálculo de tales propiedades en función de la concentración de H_2S en infinito se obtiene:

Fracciones molares,

$$X_{H_2S} = \frac{W_{CH_4} Y_{H_2S\infty}}{(W_{CH_4} - W_{H_2S}) Y_{H_2S\infty} + W_{H_2S}}$$

$$X_{CH_4} = \frac{W_{H_2S} - W_{H_2S} Y_{H_2S\infty}}{(W_{CH_4} - W_{H_2S}) Y_{H_2S\infty} + W_{H_2S}}$$

Densidad,

$$\rho_\infty = \frac{P_\infty}{RT_\infty} (W_{H_2S} X_{H_2S} + W_{CH_4} X_{CH_4})$$

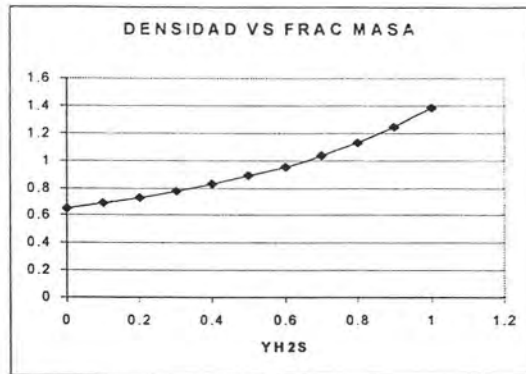


Figura 32:

Viscosidad,

$$\mu_{\infty} = \frac{\mu_{H_2S} X_{H_2S}}{X_{H_2S} \Phi_{12}} + \frac{\mu_{CH_4} X_{CH_4}}{X_{CH_4} \Phi_{21}} = 2.85 \times 10^{-4}$$

$$\Phi_{12} = \frac{\left(1 + \left(\frac{\mu_{H_2S}}{\mu_{CH_4}}\right)^{1/2} \left(\frac{W_{CH_4}}{W_{H_2S}}\right)^{1/4}\right)^2}{\left(8 + 8 \frac{W_{H_2S}}{W_{CH_4}}\right)^{1/2}} = 0.713$$

$$\Phi_{21} = \frac{\left(1 + \left(\frac{\mu_{CH_4}}{\mu_{HS}}\right)^{1/2} \left(\frac{W_{H_2S}}{W_{CH_4}}\right)^{1/4}\right)^2}{\left(8 + 8 \frac{W_{CH_4}}{W_{H_2S}}\right)^{1/2}} = 1.318$$

Número de Schmith,

$$S_{CH_2S} = \frac{\mu_{\infty}}{\rho_{\infty} D_{H_2S}}$$

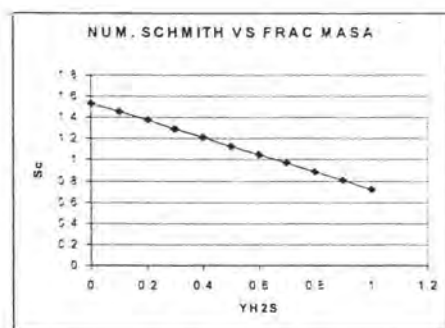


Figura 33:

Referencias

- [1] Tesis para obtener el Grado de Maestro en Ingeniería, Julio Martínez, DEPMI, UNAM (2002)
- [2] GG. Valensi, J. Van Muylder and M. Pourbaix, Repport CEFA/r.15 of the Commission des Etudes Fondamnetales et Appication of CEBELCOR
- [3] G. F. Quan. Corrosion Vol. 53. N° 2. (1997). 99-102.
- [4] Yamakawa K. And Nishimura R. Corrosion Vol. 55, N° 1, (1999). 24-30.
- [5] Kimura M., et. al. Corrosion Sci. Vol. 44 (1988) p. 738
- [6] E. M. Moore and J.J. Warga, . Corrosión /76. March, (1976).Paper 144.
- [7] F. Fraji, I. Safarik, O. P. Strausz, E. Yildirim and M. E. Torres. Int. J. Hydrogen Energy. Vol. 23 No. 6. (1998).451-456.
- [8] P.P. Y. Chan, K. Vanidjee, A.A. Adesina, P.L. Rogers. Catalysis Today, 63. (2000).379-385.
- [9] H. Ohashi, H. Ohya, M. Aihara, Y. Negishi, S.I. Semenova. J. of Membrane Science. Vol. 146. (1998).39-52.
- [10] T.V. Reshetenko, S.R. Khairulin, Z.R. Ismagilov, V.V.Kuznetsov. Int. J. Hydrogen Energy Vol. 27. (2002).387-394.

- [11] J. Ozaki, Y. Yoshimoto, A. Oya, T. Takarada, V. Kusnetzov, Z. Ismagilov. *Carbon* Vol. 39. (2001). 1611-1612.
- [12] Y-H Lai, C-T Yeh, Y-H Lin, W-H Hung. *Surface Science*. 519 (2002).150-156.
- [13] S.G. Adeppalli, N.P. Magtoto, J.A. Kelber, *Surface Science*. 458 (2000).123-134
- [14] L.M. Nelem, K. Fuller, C.M. Greenlief *Applied Surface Science*. 150 (1999).65-72.
- [15] M. Echard, J. Leglice. *Thermochimica Acta* . 379 (2001).
- [16] M. Cakmak, G.P. Srivastava. *Surface Science*. 433-435 (1998). 420-424.
- [17] D. Abayarathna, R. D. Kane, *NACE Corrosion* 96 Paper No. 606.
- [18] R. Cabrera-Sierra, E. Sosa, M. T. Oropeza, I. González, *Electrochimica Acta* 47 (2002).2149-2158.
- [19] Analysis for the Catalytic Ignition of Methane in Stagnation-Point Flow, C. Treviño. *AIChE Jour.* Vol. 45. No. 3 (1999) 567-573.
- [20] *Surface Chemistry*, R. Nix, Department of Chemistry, Queen Mary, University of London.(2000)
- [21] Ab-initio Study of the Adsorption of H₂S onto the Si(001) Surface. M. Cakmak, G.P. Srivastava. *Surface Science*. (1999). 433-435.
- [22] *Moder Electrochemistry*, J O'M. Bockris, K. M. Reddy. 2a. Ed. New York: Plenum Press c. (1997).
- [23] *Electrochemistry of Corrosion*, L. Piron. *NACE* (1994)
- [24] *Corrosion Mechanisms*, edited by Florian Mansfeld, Marcel Dekker, Inc. new York-Basel (1986)
- [25] Somorjai, Gabor A. "Introduction to Surface Chemistry and Catalysis". NY: J. Wiley (1994)
- [26] T.H Lin and G.A. Somorjai, *Surface J. Chem. Phys.* 81:704 (1984)

- [27] S.J. Lombardo and A.T. Bell. Surf. Sci. Rep. 13:1 (1991)
- [28] Universal Industrial Gases Inc.
- [29] AIRLIQUIDE TM.
- [30] Forman A. Williams, "Combustion Theory", Addison Wesley. Publishing Company Inc. (1965)
- [31] Frank M. White, "Viscous Fluids Flow", McGraw Hill, 2nd Ed. (1991)
- [32] Shermann Schlichting, "Boundary-Layer Theory", McGraw Hill, 6th Ed. (1968)
- [33] Dang, B; Hu,S; Whitworth, T, Lee, R. Chapter 13: Innovative strategies for the remediation of chlorinated solvents in the surfaces. Susan Henry, ed. ACS Book Series pp. (2002).181-205.
- [34] W. D. Callister, Jr. Materials Science and Engineering: An Introduction, 5th. Ed. Wiley and Sons, New York, (1999)
- [35] V. V. Ogorodnikov, A. N. Rakitskii, Yu. I. Rogovoi, Sov. Powder Metall. Met. Ceram. (Engl. Transl.) 27 (1988) 59-64.
- [36] J. O'M. Bockris, A. K. N. Reedy, Modern Electrochemistry, vol. 2, pp. 1282, Plenum Press, New York. (1970)