



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTILÁN

**Desarrollo de un inhibidor de corrosión
antiemulsionante para plantas de
hidrodesulfuración de turbosina a base de una
poliamina cicloalifática.**

TESIS:

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

Miguel Ángel Pulido Berber

**ASESORES: I.Q. Raúl Roldán Pérez
I.Q. Ariel Samuel Bautista Salgado**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES**

U. N. A. M.
ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN



DEPARTAMENTO DE
EXAMENES PROFESIONALES

**DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
PRESENTE**

ATN: L. A. ARACELI HERRERA HERNANDEZ
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

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

Desarrollo de un inhibidor de corrosión antiemulsionante
para plantas de hidrodesulfuración de turbosina a base de
una poliamina cicloalifática

que presenta el pasante: Miguel Angel Pulido Berber
con número de cuenta: 09606256-0 para obtener el título de :
Ingeniero Químico

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

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 18 de Febrero de 2008

PRESIDENTE IQ. Margarita Castillo Agreda

VOCAL Dr. Eligio Pastor Rivero Martinez

SECRETARIO O. Celestino Silva Escalona

PRIMER SUPLENTE Dr. Ricardo Paramont Hernández Garcia

SEGUNDO SUPLENTE IQ. María Elena Quiroz Macías

A Dios:

*Por ser una compañía eterna en el
Largo camino de la vida.*

A la memoria de mis Padres:

*Realmente nunca terminaré de agradecer
lo que hicieron por mí. A mi madre Delfina Berber
es a ti a quien dedico con mayor sentimiento mi tesis
y tu recuerdo será mi mayor guía en la vida gracias.
A mi padre Armando Pulido; tu imagen y conducta
serán el ejemplo a seguir en mi vida, te estaré siempre
agradecido por el apoyo brindado para que lograra
mis metas.*

A su recuerdo.

A mis hermanos:

Alfredo y Fernando.

*Por su impulso y por su invaluable apoyo
en los momentos difíciles de mi vida.*

Nunca nos separaremos, siempre estaremos juntos los tres.

A mi hermana Araceli, por tu apoyo y confianza.

A Lupita:

*Por ser mi segunda madre, por abrirme
Las puertas de su corazón y de su hogar.*

A la generación 28 de I.Q:

*Por su amistad, por su compañía y por los
momentos inolvidables que pasamos juntos
por ser la hermandad de compañeros inolvidables
A ti Cesar, Juan Luis, Luis Alberto, Ulises, Arael, y
a todos los que conformaron esta inigualable generación.*

Gracias.

A Gaby:

*Por ser una compañera que me dio su apoyo
Y su corazón te recordare por siempre.*

A la FES Cuautitlán:

*Por ser la formadora de seres humanos
Con principios y gente trabajadora
Por darme la oportunidad de estar en tus aulas
Y por brindarle cobijo a miles de profesionistas.*

A mis profesores:

*Por brindarme sus conocimientos
y por enseñarme las grandes cosas que
se pueden desarrollar con el poder del intelecto.*

Agradecimientos especiales a:

*Al Instituto Mexicano del Petróleo
Que presto sus instalaciones
y el apoyo de su personal
para la realización de este trabajo*

*A mi asesor de tesis
Ing. Raúl Roldan Pérez
Por sus enseñanzas y su apoyo
Y por brindarme la oportunidad de
trabajar a su lado.*

*A Arísteo Estrada
Por su apoyo, consejos, y su conocimiento
durante el desarrollo de este trabajo
y por hacerme sentir uno más de sus amigos.*

INDICE

Objetivos	iv
INTRODUCCIÓN	iv
RESUMEN	vi

Capítulo I Generalidades

1.1 PRINCIPIOS BÁSICOS DE CORROSIÓN.

1.1.1 Concepto de corrosión	2
1.1.2 Tipos de corrosión.	3
Factores que afectan la velocidad de la corrosión.	6
1.1.3 Agentes oxidantes	7
1.1.4 Materiales de construcción.	9

1.2 INHIBIDORES DE CORROSIÓN

1.2.1 Concepto y tipos generales	11
1.2.2 Clasificación de los inhibidores.	12
1.2.3 Tipos de inhibidores de corrosión.	12
1.2.4 Estructura de los inhibidores de corrosión y mecanismo de inhibición.	13
1.2.5 Limitaciones y problemas potenciales	15
1.2.6 Evaluaciones corrosimétricas de laboratorio.	16

Capítulo II El problema de la corrosión en plantas hidrodesulfuradoras

2.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN	20
2.1.1 Sección de carga	21
2.1.2 Sección de reacción.	21
2.1.3 Sección de fraccionamiento.	22
2.1.4 Resumen del proceso.	22
2.2 Química del proceso.	
2.2.1 Reacciones típicas de hidrodemetalización e hidrodesulfuración.	25
2.2.2 Hidrodemetalización.	25
2.2.3 Hidrodesulfuración	25
2.3 TIPOS DE CORROSIÓN, CAUSAS Y MEDIDAS DE CONTROL	27

Capítulo III Desarrollo experimental

Indicaciones experimentales	31
3.1 Desarrollo de un inhibidor de corrosión	32
3.1.1 Inhibidores de corrosión desarrollados	32
3.2 Reacción de síntesis	33
3.2.1 Obtención del CHAME	34
3.2.2 Obtención del DIAMIN MPH.	35
3.2.3 Obtención del DIAMIET MPH 01	36
3.2.4 Obtención del DIAMIN CH.	37
3.2.5 Obtención del DIAMIET CH 01.	38
3.2.6 Obtención del Ester de CHAME.	38
3.2.7 Obtención del Ester de DIAMIN CH.	39
3.2.8 Obtención del Ester DIAMIET CH 01.	40
3.3 METODOLOGÍA DE EVALUACIÓN A NIVEL LABORATORIO	42
3.3.1 Prueba de tolerancia al agua, ASTM D-1094.	42
Resumen del método de prueba	43
Significado y uso.	43
Material.	43
Reactivos.	44
Preparación del material.	44
Preparación de la muestra.	45
Procedimiento	45
Resultados.	46
3.3.2 Determinación de propiedades corrosivas de cargas en tuberías de productos del petróleo, NACE Standard TM0172 -2001.	47
Resumen del método de prueba.	48
Material.	48
Equipo y aparatos de prueba	52
Procedimientos de prueba	56
Clasificación de las muestras.	59
3.3.3 Prueba de botella o método de prueba de la rueda (Wheel Test) usado para la evaluación de la persistencia de inhibidores fílmicos para la aplicación en refinería, (NACE ID-182).	60
Equipos y reactivos de prueba.	60
Procedimientos de prueba	63
Cálculos para determinar el porcentaje de eficiencia del inhibidor en la prueba de botella.	68



3.4 EVALUACIÓN DE COMPUESTOS.

3.4.1 Evaluación de compuestos por la prueba ASTM-D-1094 ----- 68
3.4.2 Evaluación de compuestos por la prueba NACE Standard TM0172-2001. -----70
Comparación de ambas pruebas. -----74
3.4.3 Evaluación de los compuestos por la prueba de botella. -----75

Capítulo IV Conclusiones

CONCLUSIONES. -----80

Anexos

GLOSARIO. -----83

Características principales de la turbosina o combustible Jet A -1 -----85

Bibliografía -----93

OBJETIVOS:

Objetivo general:

El objetivo general de este trabajo es formular un inhibidor de corrosión aplicable en medios alcalinos para los equipos de intercambio de calor de las secciones de reacción y agotamiento de las plantas de hidrosulfuración de destilados intermedios (particularmente turbosina), que presente una elevada eficiencia de protección y permita la adecuada separación de las corrientes de proceso.

Objetivo particular:

Como objetivo particular se pretende que el inhibidor de corrosión tenga el siguiente comportamiento: protección mayor al 80 % en la prueba persistencia de película NACE TM0172-2001, 80 % mínimo de eficiencia en la pruebas dinámicas de corrosión NACETM-ID-182 y un óptimo funcionamiento en la prueba de tolerancia al agua ASTM-D-I094 (1 en grado de separación y 1 en condición de interfase).

INTRODUCCIÓN

La corrosión es un mecanismo de degradación de materiales metálicos. Es un problema tanto de ingeniería como económico y es responsable a nivel mundial de cuantiosas pérdidas económicas. También es la causa general de la alteración y destrucción de la mayor parte de los materiales naturales o fabricados por el hombre. Si bien esta fuerza destructiva ha existido siempre, no se le ha prestado mucha atención hasta los tiempos modernos como resultado de los avances de la civilización en general y la técnica en particular. La prevención del daño de la corrosión se justifica por la necesidad de conservar nuestros recursos naturales, además de que representa un gasto inútil de recursos valiosos y requiere atención para mantener de la seguridad y el bienestar público.

Todos los días la corrosión ataca directamente los procesos en la industria mundial, desde los equipos, tuberías, accesorios, etc., dependiendo del ambiente donde se localice, la materia prima utilizada, factores de diseño y muchos aspectos de estudio específico. La industria de refinación y petroquímica no es la excepción. El equipo de refinación de petróleo es muy susceptible a muchas formas de corrosión. La corrosión tiene alcances importantes que pueden provocar diversos problemas tales como: paro no programado de la planta, reducción de la producción, incremento del mantenimiento, productos pobres en calidad, costos altos de operación, accidentes y otras consecuencias indeseables.

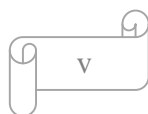
En la práctica es casi imposible eliminar la corrosión y la aplicación de la ingeniería en este campo radica más en su control que en su eliminación, siendo necesario tomar en cuenta el fenómeno corrosivo desde el diseño de las instalaciones y no después de tenerlas en operación.

Para trabajar en problemas de corrosión es necesario saber dónde iniciar y tener un conocimiento básico para reconocer la corrosión, cómo se produce, cómo impedir su severidad, qué herramientas son necesarias, técnicas de inspección, variables de diseño que afectan la misma selección de materiales y la forma de interpretar y aplicar la formación del problema corrosivo.

Encuestas realizadas sobre los problemas que plantea la corrosión en la Industria Mexicana han señalado la incidencia del fenómeno en más de un 90 % de las empresas que la contestaron. Esto habla por sí mismo de la gravedad del problema y engloba a todos los sectores productivos.

Es por lo anterior que a nivel mundial y día con día se incrementan los esfuerzos por el desarrollo de técnicas y métodos para un mejor y más confiable monitoreo y control de la corrosión.

Un programa eficaz para controlar la corrosión depende del uso de inhibidores específicos de corrosión, los cuales son capaces de formar una fina película protectora en la superficie del metal para evitar el contacto con los agentes agresivos. Estos



inhibidores encuentran aplicación en una gran variedad de procesos industriales tales como operaciones con salmueras, procesamiento de petróleo, industria química y muchas más.

El problema que ocasiona la corrosión en la industria del petróleo es muy importante, debido a que produce desgaste en las superficies metálicas de los equipos que se ven expuestos a ella. Lo anterior repercute en costos de mantenimiento por concepto de reparación y limpieza de los equipos y por paro de operaciones.

En el proceso de hidrosulfuración existe ataque a los equipos por contacto con diversos agentes agresivos tales como: sulfuros, bisulfuros, amoníaco y cloruros. El empleo de un sistema adecuado de monitoreo y control de la corrosión en estas plantas es por tal motivo una necesidad primordial.

Existen varias etapas de desarrollo del producto que tendrá que ser completado antes de que el producto sea aplicado a nivel planta. La primera etapa en el desarrollo del producto es reconocer la necesidad de algo. En este caso la necesidad de un nuevo inhibidor de corrosión que tenga las características de actuar como inhibidor y a su vez como un desemulcionante, además de ser un inhibidor exclusivamente hecho para una Hidrosulfuradora de turbosina, ya que, en la actualidad no se tiene un inhibidor con las características mencionadas.

La segunda etapa en el desarrollo es la búsqueda de medios para construir el producto. Este paso consiste en la financiación y la creación del inhibidor. Se tratará de encontrar formas de crear un producto de bajo costo y aún hacer el producto atractivo para los consumidores, en el inhibidor lo atractivo es la alta eficiencia para inhibir la corrosión y la característica de ser desemulsionante. Esta etapa es la que se lleva más tiempo, porque muchas de las ideas se discuten y se combinan para formar el diseño final.

La tercera etapa en el desarrollo del producto es la forma de comercializar el producto, la manera de fabricar el producto, y dónde vender el producto. Una vez que el inhibidor ha sido puesto a prueba a nivel planta, se realizan los cambios de ser

necesario para su óptimo funcionamiento. Esta es una de las etapas finales del desarrollo del inhibidor. Es generalmente durante esta etapa que el producto se mantiene o se desecha en la espera de encontrar un producto más rentable que vender.

RESUMEN

Con base en la necesidad de obtener un producto capaz de ofrecer protección contra la corrosión a las superficies metálicas de los equipos de intercambio de calor de las plantas de hidrodesulfuración, se obtuvo información actualizada de los tipos de compuestos químicos utilizados específicamente para este fin. Partiendo de esta información, se postularon diversos compuestos activos (poliaminas, amidas, aminas, sales, imidazolinas, etc.) para evaluar su funcionamiento como inhibidores de corrosión a través de la prueba NACE Standard TM0172-2001 y su comportamiento en la prueba de tolerancia al agua ASTM-D-1094 (o reacción al agua), a nivel laboratorio.

Los compuestos activos seleccionados fueron aquellos que reportaron una protección a la corrosión mayor a 80 % y una tolerancia al agua no significativa (como valores máximos: 2 en separación de fases y 1b en condición de interfase). Posteriormente, se realizaron las pruebas de corrosión NACE 1D -182, NACE TM0172-2001 (prueba de herrumbre) y la prueba NACE -ID-182 (prueba de botella o dinámica) en un medio alcalino que: contiene amoniaco, sulfuros, bisulfuros (en concentraciones similares a las observadas en el proceso de hidrodesulfuración) e incluso cianuros como catalizador de corrosión.

El producto final es el DIAMIN CH. Presentando una calificación de B⁺⁺ en la prueba de herrumbre y una eficiencia de 60.14% a una dosificación de 75 ppm en la prueba dinámica. Su funcionamiento en la prueba ASTM -D-1094 dentro de los límites permitidos por el método.

Para el desarrollo del tema en el primer capítulo se abordaran los principios básicos de corrosión dando recomendaciones para la su prevención. En el segundo capítulo se aborda el proceso de hidrotreatmento, resaltando la importancia de este en los destilados intermedios, En el capítulo tres se detalla ampliamente el desarrollo experimental dando observaciones y comentarios de las pruebas realizadas, para finalizar se dan las conclusiones que arrojó el desarrollo de este trabajo.

Capítulo I

Generalidades

1.1 PRINCIPIOS BÁSICOS DE CORROSIÓN.

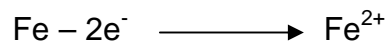
1.1.1 Concepto de corrosión.

La corrosión es un proceso electroquímico en el que un metal es deteriorado física y químicamente por causa del medio que lo rodea. Los elementos necesarios para que se presente son:

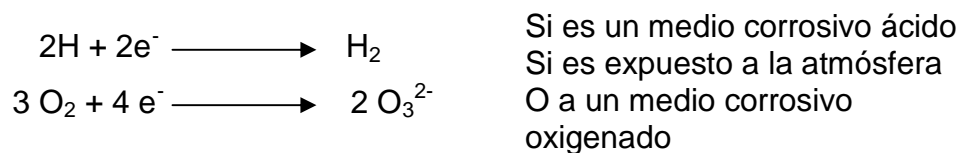
- Metal reactivo
- Electrolito
- Agente corrosivo

En la mayoría de las plantas industriales el metal reactivo es el acero, el electrolito es el agua y el agente corrosivo (u oxidante) es el oxígeno u otra especie química tal como: ácidos, sales, bases, etc. Si uno o más de estos parámetros no está presente, la corrosión no se produce.

En el proceso de corrosión del acero, el metal pierde electrones (se oxida) para formar iones:



Esta es la reacción anódica o de oxidación. La reacción de reducción se lleva a cabo con el agente corrosivo (también llamado dipolarizador catódico) al aceptar los electrones perdidos por el hierro³ (ver figura 1).



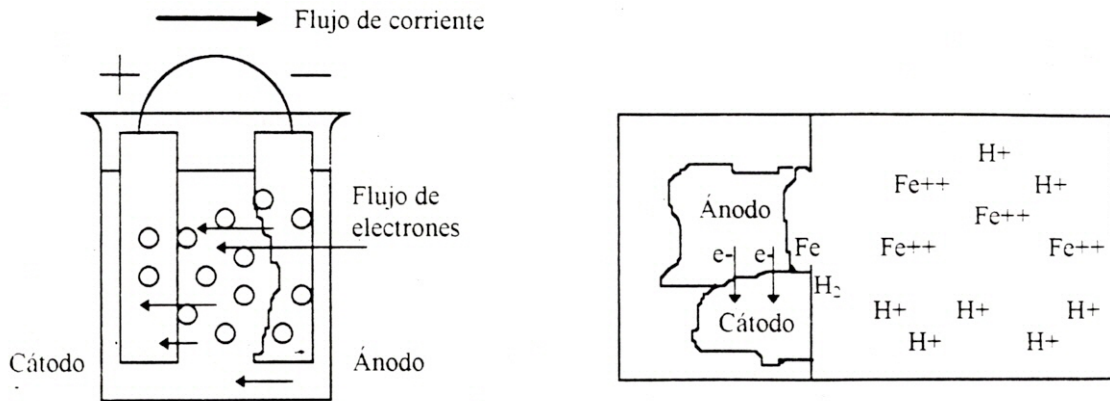


Fig. 1. Ejemplo de una reacción electroquímica.

1.1.2 Tipos de corrosión.

La corrosión se clasifica básicamente según el daño ocasionado al metal en general y localizada.

Corrosión general.

Se caracteriza porque las reacciones ocurren uniformemente sobre la superficie del metal. Es el tipo de corrosión más común, pero el menos serio, debido a que puede ser fácilmente monitoreada y predicha (figura 2).

Se caracteriza porque las reacciones ocurren uniformemente sobre la superficie del metal. Es el tipo de corrosión más común, pero el menos serio, debido a que puede ser fácilmente monitoreada y predicha (figura 2).

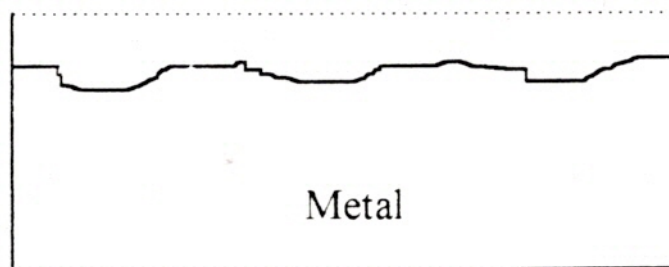


Fig. 2. Superficie afectada por corrosión general.

Corrosión localizada

Este tipo puede presentarse de diversas formas:

Corrosión por picadura.

Las picaduras son una forma de ataque localizada en la que la velocidad de corrosión de un área pequeña es mayor que la general. Las velocidades de picadura son generalmente de 20 a 50 veces mayores, conduciendo así a una pronta falla del metal (figura 3).

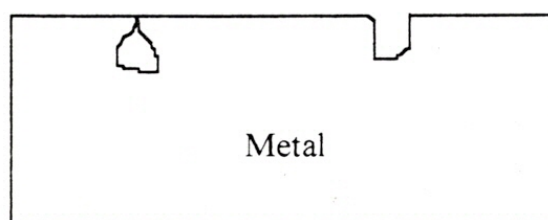


Fig. 3. Formación de incisiones por picadura.

Corrosión por agrietamiento.

Es similar a la de picadura. Ocurre cuando la concentración del agente corrosivo en el interior y exterior de la grieta son diferentes. (figura. 4).

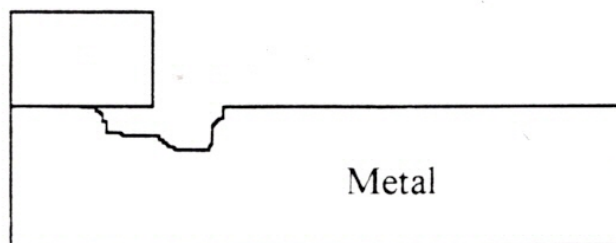


Fig. 4. Ejemplo de corrosión por agrietamiento.

Corrosión de agrietamiento por esfuerzo.

Se presenta cuando un metal falla mecánicamente en un determinado ambiente a niveles de esfuerzo mucho menores que aquellos para los que está diseñado. Se trata de una forma de corrosión anódica localizada (figura 5).

La teoría electroquímica sugiere que el proceso de agrietamiento por esfuerzo (SCC) se efectúa sobre la superficie metálica en una "región potencial", un lugar donde la formación de la película protectora es lenta o inestable. En tal sitio ocurre una transición activación-pasivación (o cerca de él). La evidencia más convincente que apoya esta teoría es la selectividad aparente de los sistemas metal - medio en los que ocurre el SCC

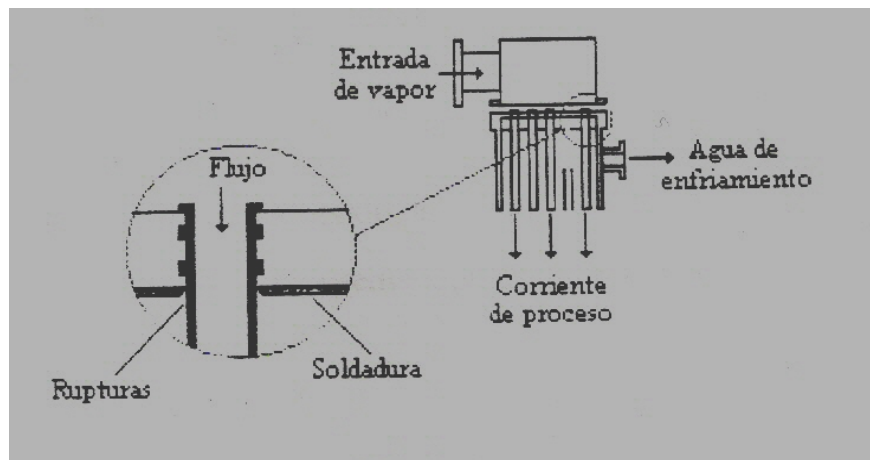


Fig. 5. Falla mecánica en el metal por efecto de la Corrosión de agrietamiento por esfuerzo.

Ampollamiento por hidrógeno.

En este tipo, la superficie metálica absorbe y difunde hidrógeno, que posteriormente forma en el interior gas. Este gas ejerce una presión que causa la formación de ampollas en el exterior (figura 6).

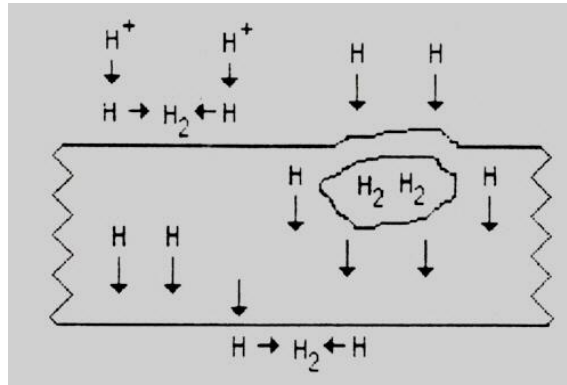


Fig. 6. Absorción y difusión de hidrógeno
Formación de gas en el interior del metal.

1.1.2 Factores que afectan la velocidad de la corrosión.

Agentes corrosivos en los fluidos transportados en ductos.

No obstante de que antes de la prestación del servicio de transporte por ducto y equipo, algunos de los hidrocarburos líquidos y gaseosos son sometidos a variados procesos de eliminación de impurezas, aún conservan contaminantes que pueden afectar la integridad física de las instalaciones de ductos y equipos, debido principalmente al fenómeno de corrosión interior.

Entre los agentes residuales agresivos o contaminantes más frecuentes que es posible detectar en los flujos de transporte por ducto, resaltan; bióxido de carbono (CO_2), oxígeno (O_2), ácido sulfhídrico (H_2S) y microorganismos principalmente, los cuales en presencia de humedad, temperatura, presión, y condiciones operativas particulares, pueden provocar efectos sinérgicos o individuales, con los consecuentes daños por corrosión en el interior de los ductos. Por lo que, la evaluación de dichos contaminantes debe constituir el punto de inicio de cualquier programa de corrosión interior en ductos.

Temperatura.

La corrosión se incrementa, cuando aumenta la temperatura. Se observan algunas excepciones cuando la solubilidad del agente corrosivo disminuye conforme la temperatura se eleva.

Concentración del agente oxidante.

La corrosión se incrementa al aumentar la concentración de los agentes oxidantes en el medio corrosivo, ya que existe una mayor participación de los mismos en el ataque a la zona metálica.

Velocidad del fluido.

La alta velocidad del fluido que está en contacto con las superficies metálicas provoca un aumento en la corrosión por desprendimiento de películas protectoras presentes en éstas (capas de óxidos o de inhibidor de corrosión) y por erosión del material.

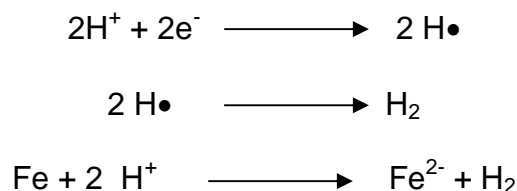
Presión

La presión parcial de los gases corrosivos como oxígeno y dióxido de carbono afecta directamente la velocidad de corrosión, ya que una mayor presión de estos compuestos involucra un aumento en la concentración de los mismos. La presión total en el sistema favorece la solubilidad de los agentes agresivos en el medio.

1.1.3 Agentes oxidantes.

Ácidos.

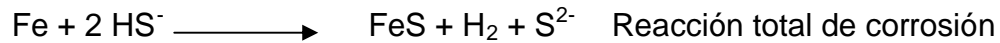
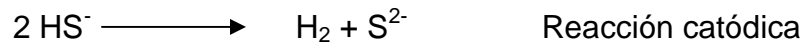
El ejemplo más común de corrosión es el ataque por ácidos, donde el ion hidrógeno (H⁺) es el aceptor de electrones o agente corrosivo.



La reacción de corrosión engloba la disolución del metal y la producción de hidrógeno.

Bisulfuro.

Una segunda causa importante de corrosión en los procesos de refinería es el ataque por bisulfuros. Se origina por la reacción entre ácido sulfhídrico y amoníaco u otra base.

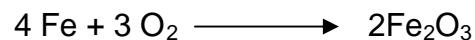


Este es un ejemplo de como la formación de una capa de producto protector (FeS) controla la velocidad de corrosión (factor cinético).

Oxígeno.

La tercera causa de corrosión más importante en los procesos industriales es el oxígeno. Su presencia en concentraciones de partes por millón, en combinación con H₂S puede incrementar la velocidad de corrosión en un factor de 10.

La reacción del oxígeno con el acero es:



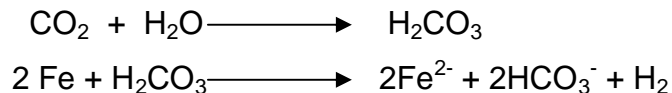
Este tipo de corrosión crea problemas difíciles debido a que los inhibidores a base de aminas generalmente no son efectivos contra ella.

Otras causas de corrosión.

Se ha mencionado que los ácidos, bisulfuros y oxígeno son los principales agentes agresores en casi todas las corrosiones acuosas en las refineries. Sin embargo, hay otras causas posibles bajo ciertas condiciones.

Corrosión por CO₂.

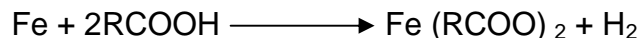
Este compuesto se disuelve en agua y se convierte en un ácido débil semejante al H₂S.

*Corrosión por óxido de azufre.*

El SO₂ forma ácido sulfuroso (H₂SO₃) y si está presente en altas concentraciones se vuelve un problema considerable.

Corrosión por ácidos nafténicos.

Los ácidos nafténicos u otros de tipo orgánico tienen un carácter débil y se comportan como tales. Estos compuestos pueden causar corrosión severa a las elevadas temperaturas observadas en los hornos, líneas de transferencia del horno y columnas de fraccionamiento de plantas de vacío.

**1.1.4 Materiales de construcción.**

Algunos materiales usados comúnmente en refinería son los siguientes:

Acero al carbón.

Es el más importante y excepto por el hierro forjado, el más económico. Posee buenas propiedades mecánicas.

El agua con pH menor a 5 lo ataca rápidamente por corrosión ácida. En pH altos el agua oxigenada lo daña bastante. Si un producto de la reacción de corrosión es hidrógeno reducido y existe presencia de un veneno (sulfuro, arsenatos, cianuros, etc.), el acero al carbón es muy susceptible a corrosión por hidrógeno.

En una corriente de gas caliente ($> 427^{\circ}\text{C}$) el material puede ser corroído rápidamente por compuestos gaseosos de azufre. Este tipo de ataque se encuentra frecuentemente en la tubería de hornos. Debido a las altas temperaturas, la inhibición por medios químicos no es posible en estos casos.

Acero inoxidable.

El término se refiere a un grupo de aleaciones hierro - cromo que contienen al menos 11 % del segundo. Su principal virtud es la mayor resistencia a la corrosión comparada con el acero al carbón. La adición, de níquel generalmente proporciona una mayor resistencia al esfuerzo, son llamados "serie 18 - 8", los de mayor aplicación en procesos industriales son:

304 (18 % Cr, 8 % Ni) Y 316 (18 % Cr, 12 % Ni, 2.5 % Mo). El mecanismo de protección de estos materiales se basa en la formación de una película protectora de óxido de cromo en su superficie.

Su aplicación principal ha sido en corrientes de gas caliente que contienen H_2S . Cuando se usa en sistemas acuosos, éstos deben permanecer libres de cloruros.

Otros materiales menos utilizados son:

Bronces

Munz (40% Zn, 60% Cu)

Amarillo (30% Zn, 70% Cu)

Rojo (15% Zn, 85% Cu)

Titanio

Monel (70% Ni, 30% Cu)

Aluminio

1.2 INHIBIDORES DE CORROSIÓN.

1.2.1 Concepto y tipos generales

Un inhibidor de corrosión es una sustancia química que al ser aplicada en un proceso a una baja dosificación, disminuye sustancialmente la velocidad de corrosión sin alterar las propiedades físicas y químicas de la corriente.

La industria del petróleo aplicó estos productos por vez primera a mediados de la década de 1940's para disminuir el problema de corrosión en los equipos, causado por aguas contaminadas con dióxido de carbono y otros constituyentes ácidos (orgánicos e inorgánicos).

Un método para el combate de la corrosión por el lado de la corriente de proceso en intercambiadores de calor fue el uso de tuberías de aleaciones con mayor resistencia al carácter agresivo de algunos contaminantes: ácido sulfhídrico, clorhídrico, nafténicos, mercaptanos, etc.

En el caso de condensadores se consideró el tratamiento químico del agua el cual incluía el uso de inhibidores inorgánicos (cromatos, silicatos), neutralizadores alcalinos (amoníaco, sosa, bicarbonato de sodio) y ciertos compuestos orgánicos polares.

Los inhibidores orgánicos incluían compuestos que se adherían a las superficies metálicas (aminas complejas) y agentes emulsificantes que prevenían la humectación de las superficies, o una combinación de ambos.

Las primeras formulaciones contenían cresilato de sodio, fenolato de sodio y sales similares de bases orgánicas débiles. Descubrimientos posteriores, guiaron hacia el uso de compuestos semipolares de alto peso molecular conteniendo oxígeno, azufre o grupos nitrógeno (ácidos nafténicos, aminas alifáticas y cicloalifáticas, aminas cuaternarias, y compuestos heterocíclicos).

1.2.2 Clasificación de los inhibidores.

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

Para la protección interior de ductos, la familia de inhibidores más utilizada es la de los inhibidores que actúan por adsorción o filmicos. Este tipo de compuestos se adsorben sobre la superficie del metal formando películas delgadas que resultan de la atracción física o química entre el compuesto y la superficie del metal. Su nivel de protección depende tanto de su concentración, que conduzca a una cobertura de la superficie, como de la fuerza de atracción entre el metal y el compuesto. Las barreras de inhibidor formadas son hidrofóbicas, las cuales rechazan la fase acuosa que contiene las especies corrosivas. De acuerdo a otras formas de clasificación, estos inhibidores pueden clasificarse en anódicos, catódicos o mixtos, de acuerdo a la reacción que inhibe preferencialmente, o bien, de acuerdo a su composición química, estos compuestos son de tipo orgánico.

Por otro lado, dentro de los inhibidores misceláneos se encuentran los biocidas, los cuales son compuestos químicos que se utilizan para disminuir y controlar la población de bacterias. Pueden ser considerados como inhibidores de la corrosión, ya que al disminuir la población bacteriana, la corrosión ocasionada por la presencia de esta clase de microorganismos, también disminuye.

1.2.3 Tipos des inhibidores de corrosión.

Los inhibidores que se seleccionen para el control de la corrosión interior en ductos que transportan hidrocarburos dulces o amargos pueden ser:

- ❖ Formadores de película
- ❖ Solubles en aceite y dispersables en agua
- ❖ Solubles en agua y dispersables en aceite
- ❖ Parcialmente solubles en agua y en aceite
- ❖ Parcialmente dispersables en agua y aceite

1.2.4 Estructura de los inhibidores de corrosión y mecanismo de inhibición.

La mayoría de los inhibidores orgánicos son moléculas hidrocarbonadas de cadena larga que terminan en un grupo funcional nitrogenado. Las estructuras moleculares catiónicas típicas incluyen varias aminas primarias, diaminas, imidazolinas, amido-aminas, amino-amidas dimerizadas, amido-aminas diméricas ácidas, aminas primarias etoxiladas, alquil piridinas y aminas cuaternarias. Las estructuras moleculares aniónicas típicas incluyen ácidos diméricos-triméricos, ácidos grasos, ácidos nafténicos, ácidos dodecil bencen sulfónicos y ésteres fosfatados.

Los productos comerciales contienen de 20 a 30 % de inhibidor disuelto en algún solvente: nafta aromática pesada, querosina, aceite cíclico o un compuesto alifático. Se recomienda la dilución para asegurar su dispersión en las corrientes de proceso.

Se cree que los inhibidores de corrosión orgánicos forman una película protectora sobre las áreas anódicas y catódicas de la superficie metálica, por esta razón son conocidos como inhibidores filmicos-amíraicos. El grupo funcional nitrogenado de la molécula se ancla al metal, mientras que la "cola" hidrocarbonada se extiende en la corriente de proceso formando una capa protectora que evita el contacto entre el agente corrosivo y la superficie metálica (ver figura 7).

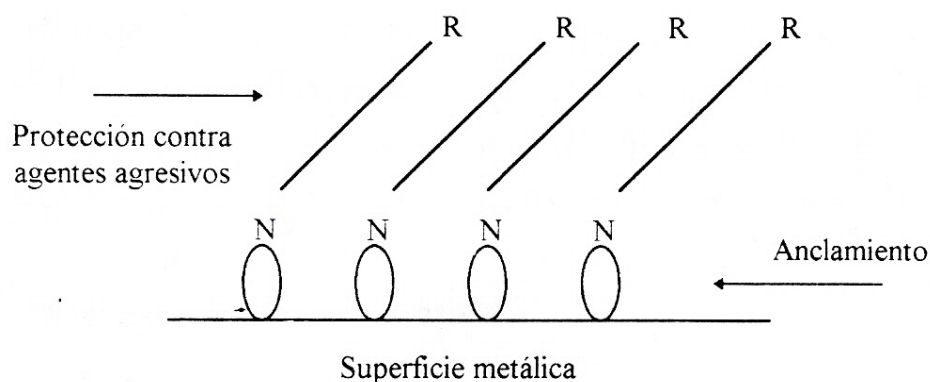


Fig. 7. Mecanismo de inhibición de la corrosión.

La adsorción del inhibidor es el resultado de fuerzas químicas y físicas. En la adsorción química, las moléculas adsorbidas se anclan a la superficie metálica a través de un mecanismo de intercambio de electrones, que puede o no depender de la temperatura. En la adsorción física (van der Waals), la unión se debe a fuerzas de dispersión y varía inversamente a la temperatura. Los procesos de adsorción son reversibles y se ha confirmado con pruebas en campo que se requiere renovación continua de la película para una protección óptima.

Se ha demostrado que el espesor de la capa de inhibición es de una o dos moléculas solamente, dependiendo del compuesto, su concentración y la composición de la corriente.

También hay evidencias de que algunos hidrocarburos provenientes del proceso se integran a la adsorción y ofrecen protección adicional.

La efectividad de un inhibidor puede variar significativamente de un proceso a otro, pues ninguno otorga protección satisfactoria bajo todas las condiciones.

Las moléculas de cadena corta frecuentemente proporcionan cobertura insuficiente, encontrándose incremento en la efectividad con el aumento en la longitud de la cadena. La capacidad de protección varía significativamente para moléculas de cadena larga que

tienen el mismo peso molecular pero diferente arreglo; esto ha sugerido la idea que ciertas estructuras forman películas no adherentes debido a una mala posición molecular.

1.2.5 Limitaciones y problemas potenciales.

Concentración del inhibidor.

Los inhibidores orgánicos forman películas protectoras que son desprendidas gradualmente por efecto del flujo. Para obtener resultados satisfactorios, la inyección del producto al proceso debe ser de manera continua. Cuando existe una sobredosificación pueden ocasionarse problemas como espumación, contaminación de la corriente y principalmente el incremento en la tendencia a emulsificar de las dos fases presentes.

Para la distribución adecuada del inhibidor de corrosión en la corriente de proceso, debe aplicarse diluido y precedente a los equipos a proteger. La dilución permite controlar la cantidad de producto a suministrar y su distribución en la corriente de proceso.

Efectos de turbulencia

Los inhibidores orgánicos no pueden formar una capa protectora en metales sujetos a un flujo excesivamente turbulento o con velocidades excesivamente altas.

Efectos de temperatura

La efectividad de estos productos se altera con el cambio de temperatura. A valores altos, la película no se puede mantener por el incremento en la corrosión, en la desorción de inhibidor y por cambios en la naturaleza de los productos de corrosión.

1.2.6 Evaluaciones corrosimétricas de laboratorio.

Se han utilizado numerosas pruebas para la evaluación de inhibidores orgánicos en la industria del petróleo. Entre las más importantes se pueden citar las siguientes:

a. inmersión estática

Se usa un cupón metálico previamente pesado, que se hace pasar por un medio orgánico que contiene el inhibidor y posteriormente se sumerge en el sistema corrosivo acuoso durante un determinado tiempo a cierta temperatura.

b. inmersión por agitación.

Se suspende un cupón metálico de peso conocido en una mezcla hidrocarburo/medio corrosivo que contenga el inhibidor y se agita rápidamente. Un ejemplo de este tipo de prueba es la descrita en el método ASTM -D-665.

c. Circuito de circulación.

En esta prueba la mezcla hidrocarburo-medio corrosivo se hace circular continuamente a través de un circuito que contiene integrados varios cupones de prueba expuestos al flujo.

d. Prueba dinámica (Wheel test)

Se lleva a cabo mediante la rotación continua de recipientes cerrados que contienen el hidrocarburo, el agente agresivo, el inhibidor y un cupón metálico. La prueba se realiza en una cámara que mantiene las muestras a temperatura controlada. La rotación no solo provee agitación, también asegura que cada cupón sea expuesto constantemente a inhibidor fresco (generalmente disuelto en la fase orgánica) y agente agresivo fresco. Esta prueba es ampliamente utilizada debido a que un gran número de muestras pueden evaluarse simultáneamente.

e. *Simulación de un sistema de destilación.*

Se suspende una pequeña lámina de metal dentro de una columna de reflujo adaptada a un matraz de bola que destila una mezcla de hidrocarburo, inhibidor y agua ácida.

La eficiencia de los inhibidores a evaluar en las pruebas anteriores se determina por la diferencia en peso registrada en los testigos de corrosión. La prueba del circuito de circulación emplea también la medición por resistencia eléctrica.

f. *Métodos electroquímicos.*

Estos procedimientos tienen dos beneficios principales y una limitación. Los beneficios son el corto tiempo de prueba y la información que otorga sobre los mecanismos moleculares que se efectúan. Su limitación principal es el requerimiento de un medio corrosivo conductor.

La velocidad de corrosión puede determinarse en minutos por medios electroquímicos, mientras que por los métodos de pérdida de peso puede tomar incluso días. Con la rapidez de estas pruebas, los cambios en la funcionalidad de un inhibidor con el tiempo son fácilmente medidos. Se hacen así experimentalmente accesibles los resultados sobre la persistencia del inhibidor y su tiempo de formación.

Los métodos electroquímicos generalmente ofrecen información acerca de los mecanismos de reacción. Los inhibidores pueden dar protección cambiando las reacciones anódicas o catódicas, formando una barrera entre el metal y el medio corrosivo, o bien ambas. El conocimiento del mecanismo permite una mejor utilización del inhibidor. Por ejemplo, los inhibidores anódicos frecuentemente se consideran peligrosos porque a una concentración menor a la mínima aceleran la corrosión localizada.

Las técnicas electroquímicas requieren que el agente corrosivo sea un conductor iónico (ej. sal en agua), por lo tanto, no se pueden emplear medios no conductores como hidrocarburos o agua de alta pureza.

Los dos métodos más utilizados son la resistencia de polarización lineal (LPR) y la determinación de la pendiente de TAFEL obtenida mediante mediciones galvanostáticas.

Capítulo II

El problema de la corrosión en plantas hidrodesulfuradoras

2.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN

La característica de los procesos de hidrot ratamiento es el uso de hidrógeno como un componente principal del sistema de alimentación. En la industria se utilizan dos tipos de estos: hidrodesintegración e hidro tratamiento. Este último es el término general aplicado a un grupo de procesos que usan el hidrógeno para remover algunas impurezas (tales como azufre o nitrógeno, por- formación de ácido sulfhídrico o amoníaco), o procesos que adicionan hidrógeno a compuestos insaturados para obtener otros más estables (tales como parafinas). Cuando el proceso de hidrot ratamiento se emplea para remover azufre, se dice que se trata de una hidrodesulfuración. En esta aplicación el hidrot ratamiento se usa en un producto semiterminado para prepararlo para mezcla final o para su venta.

La desulfuración involucra la reacción del hidrógeno con un compuesto azufrado para formar ácido sulfhídrico, el cual se remueve como gas.

La hidrodesulfuración es un proceso de refinación catal ítica que utiliza un catalizador selectivo (níquel – molibdeno), en combinación con una corriente de gas rica en hidrógeno para descomponer los compuestos de azufre, oxígeno, nitrógeno, cloruros y compuestos metálicos, así como para saturar los aromáticos presentes en la carga. Los metales se eliminan por fijación de los mismos sobre la superficie del catalizador. También se elimina agua, obteniéndose un producto seco y libre de impurezas. Todas estas mejoras se logran con poca o ninguna pérdida del producto.

Para realizar lo anterior, la Unidad se ha dividido en las siguientes secciones de procesamiento:

- Sección de carga.
- Sección de reacción.
- Sección de fraccionamiento.
- Sección de compresión de hidrógeno de reposición.
- Sección de tratamiento y regeneración de amina.

2.1.1 Sección de carga.

La Unidad Hidrodesulfuradora de Turbosina, recibe la carga procedente de las Plantas de vacío o bien almacenamiento.

Si la alimentación proviene de los tanques de almacenamiento, se pasa por el precalentador de carga (lado coraza), el cual utiliza como medio de calentamiento vapor de baja, en este equipo la carga se calienta desde 66°C hasta 128°C, utilizando un control de temperatura a la salida del precalentador que en cascada ajusta el flujo de vapor de calentamiento; posteriormente la carga se dirige hacia el filtro de carga.

Enseguida, la corriente ya filtrada pasa al intercambiador de alimentación de carga/Turbosina producto (lado coraza), en donde se calienta desde 128°C hasta 188°C. Para mantener esta temperatura en la corriente de alimentación al tanque de carga se tiene un control a la salida del intercambiador que actúa en rango dividido sobre las válvulas localizadas, una en la línea de alimentación al intercambiador y otra en su "by-pass".

La presión en el tanque de carga, se controla en 2.1 kg/cm² man., por medio de un control de presión en rango dividido,

El tanque de carga, cuenta con una malla coalescedora cuya función es separar el agua arrastrada por la carga, colectándola en una bota de donde la envía a control de nivel de interface hacia el drenaje aceitoso.

2.1.2 Sección de reacción.

La carga de Turbosina libre de agua, se envía por medio de la bomba de carga a con control de flujo y una presión de 154 kg/cm² man. hacia dos destinos. Una corriente se envía a precalentarse y la otra sirve como atemperamiento.

La corriente que se envía a precalentar, pasa por el lado tubos del intercambiador de alimentación de carga/efluente del reactor, y posteriormente se mezcla con una corriente rica en hidrógeno proveniente del compresor de hidrógeno de recirculación; la otra corriente se utiliza como flujo de atemperamiento a la corriente de alimentación al calentador de

carga al reactor para mantener la temperatura de la mezcla de Turbosina/Hidrógeno en 314°C.

La corriente que se envía, hacia el precalentador de alimentación de carga/efluente del reactor aumenta su temperatura desde 188°C hasta 234°C.

Este intercambiador cuenta con un "by-pass" (lado tubos), en donde se encuentra instalada una válvula automática, la cuál recibe señal de un control de temperatura cuya toma de señal se encuentra localizada en la salida del mismo intercambiador (lado coraza), y su función consiste en ajustar la temperatura de alimentación al separador caliente de alta presión en 290°C.

Después de salir la corriente de Turbosina por el lado tubos del intercambiador, se mezcla con una corriente de gas rica en hidrógeno (292 Nm³ de hidrógeno/m³ de carga) la cual tiene una temperatura de 280°C.

La mezcla hidrógeno-Turbosina vaporizada al 3.2% en peso, se envía hacia el calentador de carga al reactor, para alcanzar la temperatura adecuada para llevar a cabo las reacciones de saturación de aromáticos en la sección de demetalización y posteriormente las reacciones de hidrodesulfuración en otra sección de otro reactor.

2.1.3 Sección de fraccionamiento.

En esta sección se eliminan los gases incondensables e hidrocarburos ligeros presentes en el efluente proveniente de la sección de reacción.

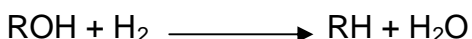
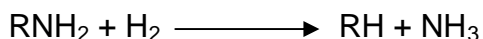
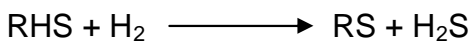
2.1.4 Resumen del proceso.

La característica de los procesos de hidrotratamiento es el uso de hidrógeno como un componente principal del sistema de alimentación. En la industria se utilizan dos tipos de estos: hidrodesintegración e hidrotratamiento. Este último es el término general aplicado a un grupo de procesos que usan el hidrógeno para remover algunas impurezas (tales como azufre o nitrógeno. por- formación de ácido sulfhídrico o amoníaco). o procesos que adicionan hidrógeno a compuestos insaturados para obtener otros más estables (tales como parafinas). Cuando el proceso de hidrotratamiento se emplea para remover azufre.

Se dice que se trata de una hidrodesulfuración. En esta aplicación el hidrotreatment se usa en un producto semiterminado para prepararlo para mezcla final o para su venta.

La desulfuración involucra la reacción del hidrógeno con un compuesto azufrado para formar ácido sulfhídrico, el cual se remueve como gas.

De acuerdo a la figura 1A, el procedimiento consiste en mezclar una corriente rica en hidrógeno con los productos a desulfurar (naftas, turbosina, querosina, gasóleo), se pasa por un tren de calentamiento entre 260 y 425°C y se alimenta a un reactor para ponerse en contacto con un catalizador de níquel - molibdeno con el fin de que los hidrocarburos olefínicos, aromáticos o nafténicos se saturan con hidrógeno y los hidrocarburos polares que contienen azufre, nitrógeno y oxígeno en su molécula se descompongan para regenerar el hidrocarburo y dar lugar a la formación de los siguientes subproductos :



La mezcla gaseosa sale caliente del reactor y es enfriada a 55°C para condensar los hidrocarburos y pasar a un separador, donde, por la parte superior sale el hidrógeno que se recircula a la carga. Los líquidos condensados se eliminan por el fondo para ser alimentados a la torre agotadora para separar los gases amargos (principalmente ácido sulfhídrico) que salen por el domo hacia la planta de tratamiento de gases. Los productos del fondo pasan a la torre fraccionadora para separar los ligeros (isohexano, hexano, isopentano, y pentano) de los pesados (ver figura 1A).

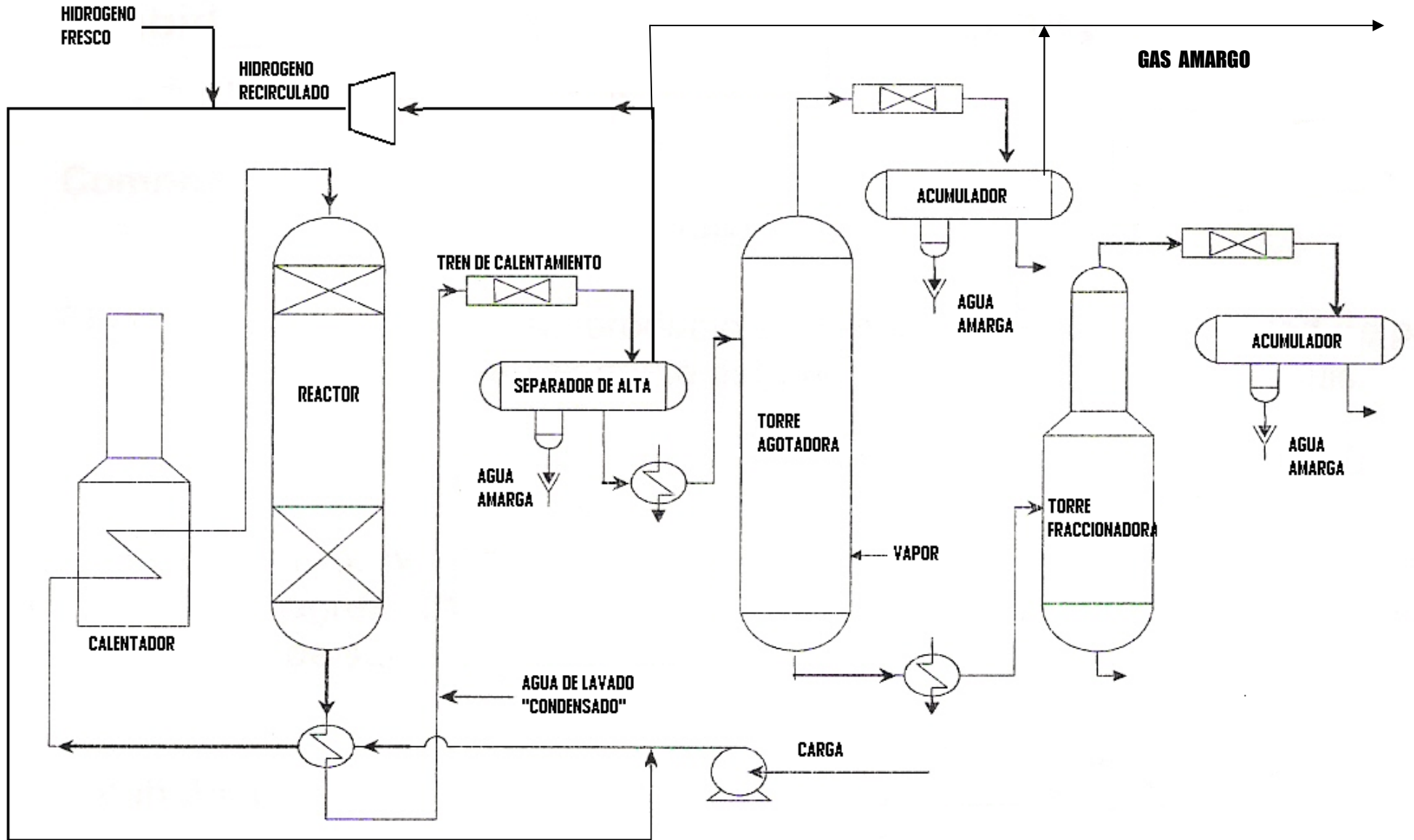


Figura 1A. Diagrama simplificado de una planta Hidrodesulfuradora de turbosina.

2.2 QUÍMICA DEL PROCESO.

2.2.1 Reacciones típicas de hidrodemetalización e hidrodesulfuración.

La carga de hidrocarburos contiene cantidades variables de compuestos contaminantes, que deben ser eliminados para lograr las especificaciones deseadas en el producto final.

Los contaminantes más comunes de la carga a la unidad Hidrodesulfuradora de gasóleos son compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales. Las principales reacciones que se llevan a cabo en el reactor son las de hidrodemetalización e hidrodesulfuración.

2.2.2 Hidrodemetalización.

La hidrodemetalización es una reacción química selectiva que consiste en remover los metales contenidos en los compuestos organometálicos (carbones unidos a un metal, principalmente Níquel y Vanadio). Esta reacción se lleva a cabo sobre la superficie del catalizador.

2.2.3 Hidrodesulfuración

Las reacciones más frecuentes que se tienen en la sección de hidrodesulfuración del reactor son:

- ❖ DESULFURACION.
- ❖ DESOXIGENACION.
- ❖ DESNITROGENACION.
- ❖ SATURACION DE OLEFINAS.

La importancia de la temperatura se puede observar en las siguientes reacciones, por medio de las cuales se efectúa la descomposición de los compuestos contaminantes y la saturación de los aromáticos.

a) *Compuestos de azufre.*



Sulfuro de etil n-butil

Hidrógeno

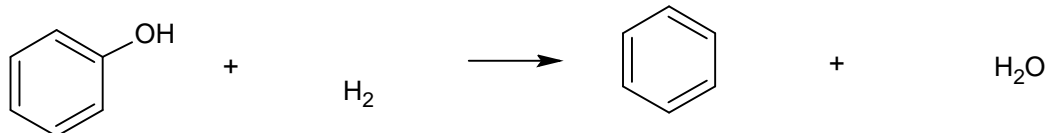
n-butano

etano

Acido
Sulfhídrico

b) *Compuestos de Oxígeno.*

El oxígeno se encuentra disuelto o contenido en compuestos heterocíclicos de azufre o nitrógeno o en forma de peróxidos o compuestos fenólicos. Estos compuestos se transforman en agua e hidrocarburos.



Fenol

Hidrógeno

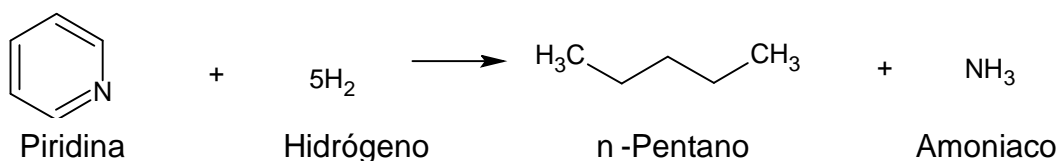
Benceno

Agua

c) *Compuestos de Nitrógeno.*

En productos del petróleo, el nitrógeno se encuentra junto con el azufre, esencialmente en compuestos heterocíclicos siendo por ello más difícil la hidrodesnitrificación que la hidrodesulfuración.

Las reacciones típicas para la eliminación de nitrógeno son las siguientes:



Piridina

Hidrógeno

n-Pentano

Amoniaco

d) *Saturación de olefinas.*

Los compuestos olefínicos son compuestos no saturados o sea deficientes en átomos de hidrógeno, lo que los hace relativamente reactivos.

Las olefinas se convierten a parafinas en el reactor de hidrodesulfuración.

Las reacciones que se efectúan en el proceso de hidrodesulfuración son generalmente exotérmicas. Sin embargo, únicamente la saturación de olefinas y la descomposición de compuestos nitrogenados liberan una gran cantidad de calor.



2.3 TIPOS DE CORROSIÓN, CAUSAS Y MEDIDAS DE CONTROL

Durante el proceso de hidrodesulfuración de los diferentes cortes de destilación del petróleo, se producen como resultado de las reacciones de hidrotratamiento diversos contaminantes de carácter agresivo tales como el ácido sulfhídrico, agua y ocasionalmente ácido clorhídrico, debido a la presencia de compuestos polares con contenido variable de azufre, nitrógeno, oxígeno y cloro en la carga a la planta.

Los agentes agresivos mencionados provocan problemas de corrosión (general y por picadura principalmente) y ensuciamiento en los equipos de intercambio de calor, líneas de transferencia y acumuladores en las columnas de agotamiento y fraccionamiento que incrementan la frecuencia de los paros para limpieza y mantenimiento.

Para mantener bajo control la corrosión y el ensuciamiento en las diversas secciones de la planta de hidrodesulfuración, se requiere la aplicación de las siguientes medidas:

1. Inyección de una cantidad suficiente de agua de lavado, para la remoción de los depósitos de sales de amonio que se forman en los condensadores de la sección de reacción, que adicionalmente a los problemas de restricción de flujo que provocan, promueven la corrosión por debajo de los depósitos, particularmente en forma de picaduras.

El uso de agua de lavado en las columnas de agotamiento y fraccionamiento da origen a la formación de aguas amargas muy corrosivas, por la alta concentración de los contaminantes mencionados y por su carácter alcalino (pH de 8 a 10), las cuales propician el ataque en los metales de los equipos de intercambio de calor, acumuladores y líneas de transferencia.

2. Aplicación de inhibidores específicos para el control de la corrosión en las secciones de agotamiento y fraccionamiento (ver figura 1A).

Para las secciones de reacción y agotamiento, se requiere la utilización de inhibidores de corrosión solubles o dispersables en agua, apropiados para medios alcalinos.

Para el control de la corrosión en la sección de fraccionamiento se requiere de un inhibidor formador de película adecuado para medios ácidos que contienen cantidades moderadas de sulfuros principalmente.

3. Selección adecuada de los materiales de construcción, particularmente en las secciones de reacción y agotamiento, ya que debido a la presencia de un medio alcalino con grandes cantidades de sulfuros y nitrógeno amoniacal, no es adecuado el uso de cobre o sus aleaciones (admiralty).

4. Monitoreo de la corrosión, mediante la instalación de portatestigos de corrosión o terminales para corrosómetro a la entrada y salida de los condensadores de las secciones de reacción, agotamiento y fraccionamiento. De igual forma, se recomienda la determinación de la concentración de hierro total en los condensados amargos obtenidos

en las secciones mencionadas, tanto para monitorear la corrosión como para seleccionar la dosificación óptima de los inhibidores.

Capítulo III

Desarrollo experimental

INDICACIONES EXPERIMENTALES.

Como en las plantas de hidrodesulfuración de turbosina actualmente no se ocupa ningún tipo de inhibidor de corrosión, ya que no cumplen con las especificaciones requeridas una de ellas y la más importante es la propiedad de desemulsión, es decir, los inhibidores aplicados atrapan moléculas de agua, por lo tanto, no pasan las pruebas de reacción al agua, de aquí la importancia del desarrollo de el inhibidor de corrosión.

1. Se realizaron las reacciones de síntesis del ESTER DEL CHAME, ESTER DIAMIET CH 01, ESTER DE DIAMIET MPH01; a reflujo y una temperatura de 120°C.
2. Las formulaciones se preparan pesando 1g. de inhibidor y 1 g. de Xileno; es decir, se preparan todos los inhibidores al 50% en peso, esto se realizó para una mejor dispersión del inhibidor y para facilitar su docificación .
3. La prueba de tolerancia al agua se realiza de acuerdo a las indicaciones descritas en la sección 4.3.1.
4. Los inhibidores que hayan demostrado un desempeño satisfactorio en la prueba ASTM-D-1094 se les realizara la prueba de herrumbre NACE TM0172-2001, alas condiciones descritas en la sección 4.3.2
5. La prueba de botella NACE ID-182 se realizo a los productos que demostraron un desempeño satisfactorio en la prueba NACE TM0172-2001.
6. La prueba se realizó de acuerdo a las indicaciones de la sección 4.3.3 cambiando el medio de la prueba. (de turbosina a querosina)
7. Para obtener la querosina se realizo una destilación a partir de DIESEL a 180°C.
8. Los productos seleccionados como los inhibidores de corrosión son aquellos que muestran los mejores resultados en las pruebas realizadas.

3.1 DESARROLLO DEL INHIBIDOR DE CORROSION.

Para mantener bajo control los problemas de corrosión presentes en las plantas de hidrodesulfuración, se requiere el uso de inhibidores que ofrezcan una elevada eficiencia de protección a bajos niveles de dosificación y que aseguren una adecuada separación de los hidrocarburos y las aguas a margas resultantes del proceso.

Actualmente se encuentran en dosificación en plantas de hidrodesulfuración de naftas los inhibidores IMP-ICATX-9632 e IMP-ICCE-T02 de tipo soluble en hidrocarburo y dispersable en agua para las secciones de reacción y agotamiento (ver página 19). Estos productos presentan la inconveniencia de propiciar una baja eficiencia en separación de las fases (orgánica y acuosa) producidas en las diferentes secciones de las plantas HDS.

Teniendo como punto de partida la necesidad anterior, se procedió a desarrollar un inhibidor de corrosión para medios alcalinos que protegiera los equipos de intercambio de calor de las secciones de reacción y agotamiento, y que permitiera además, la adecuada separación de las corrientes de proceso, con menores costos de tratamiento.

3.1.1 Inhibidores de corrosión desarrollados.

MODIFICAR INCORPORAR LEVE INTRODUCCIÓN

Con el propósito de disponer los compuestos activos para la formación del inhibidor de corrosión para plantas HDS con baja tendencia a emulsificar, se desarrollaron los siguientes inhibidores:

1. ESTER DE CHAME
2. DIAMIN CH
3. DIAMIET CH 01
4. ESTER DIAMIET CH 01
5. DIAMIN MPH
6. DIAMIET MPH 01
7. ESTER DE DIAMIET MPH01

Los siguientes inhibidores de corrosión fueron tomados como referencia para las calificaciones en las pruebas realizadas:

1. IM-ICATX-9632 (desarrolla una alta eficiencia de protección contra la corrosión pero una alta tendencia a emulsificar).
2. IMP-ICCE-T02 (Desarrolla una alta eficiencia para inhibir la tendencia a la emulsión, pero una baja eficiencia a la protección contra la corrosión).

El CHAME se toma tal y como se utiliza en la planta de hidrodesulfuración, y es el inhibidor que es utilizado actualmente pero no muestra un desempeño satisfactorio como inhibidor de corrosión.

3.2 Reacciones de síntesis.

Las siguientes reacciones de síntesis se realizan en el laboratorio con un equipo cuifi conectado a reflujo, con una trampa de agua como se muestra en la siguiente figura:



Fig. 9. Montaje de equipo a reflujo.

Las reacciones de síntesis realizadas en el laboratorio son las siguientes:

- Ester de CHAME.
- Ester de DIAMIET CH 01.
- Ester de DIAMIET MPH01.

Las reacciones de síntesis siguientes fueron realizadas por los laboratorios Quimikao, ya que, son necesarios equipos especiales para llegar a las condiciones de presión y temperatura requeridas para las síntesis.

- DIAMIN CH
- DIAMIET CH 01
- DIAMIN MPH
- DIAMIET MPH 01

3.2.1 Obtención del CHAME.

La reacción de síntesis del CHAME se realiza con una etoxilación a presión elevada y mantener la reacción a una temperatura de entre 110 a 180°C durante 1 a 3 horas, las presiones aplicadas oscilan en valores aproximados a 3 Kg/cm².

Para obtener el CHAME de la reacción de síntesis es la siguiente:

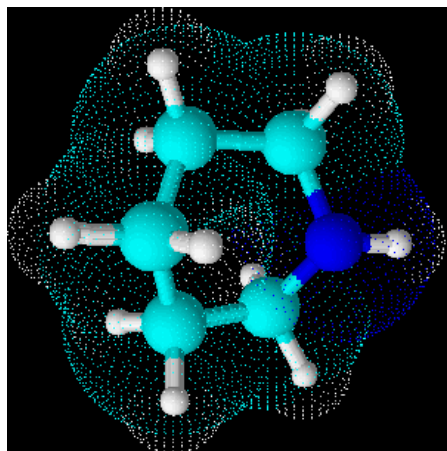
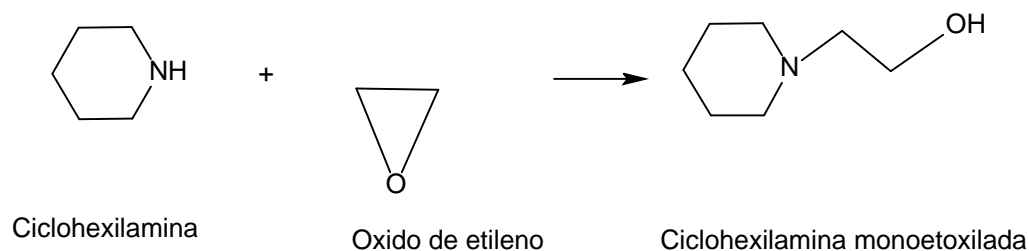


Fig. 10. Ciclohexilamina

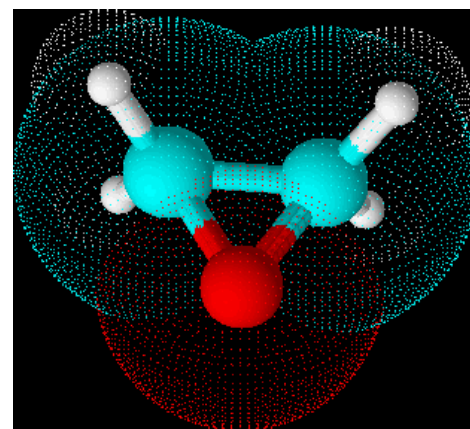


Fig. 11. Oxido de etileno

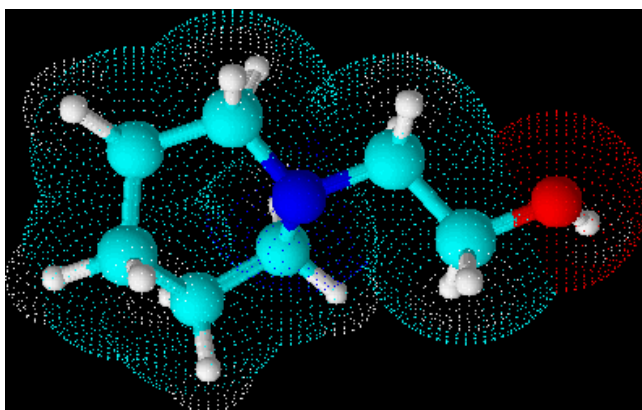


Fig. 12. Ciclohexilamina monoetoxilada

3.2.2 Obtención del DIAMIN MPH.

La reacción de síntesis del DIAMIN MPH se realiza con una alquilación a presión elevada y mantener la reacción a una temperatura de entre 110 a 180°C durante 1 a 3 horas.

Para la obtención del DIAMIN MPH la reacción de síntesis es la siguiente:

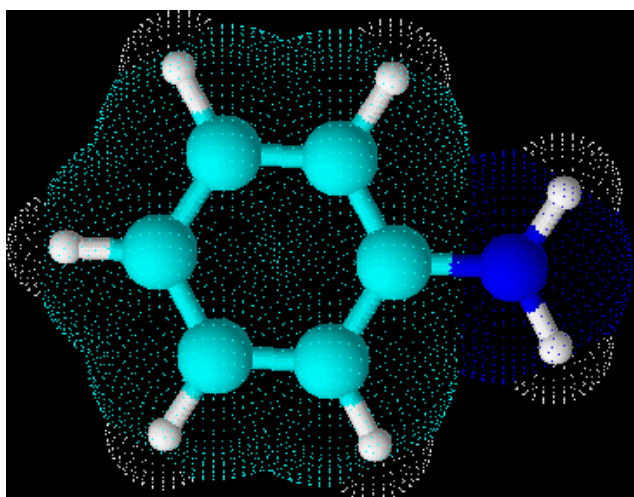
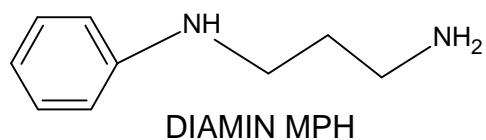
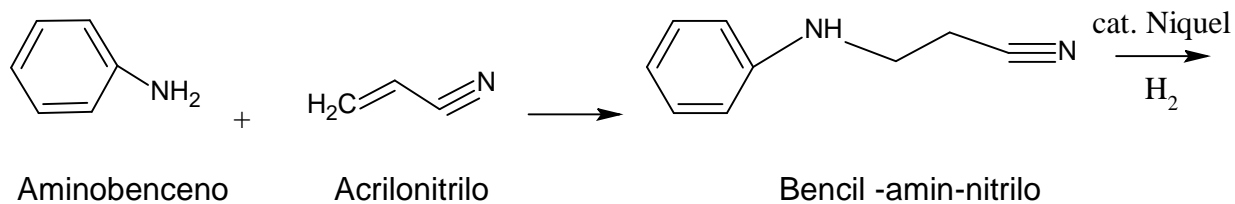


Fig. 13. Aminobenceno

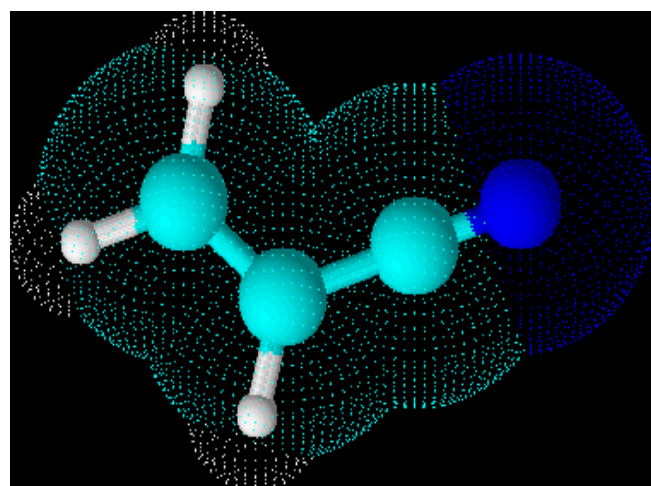


Fig. 14. ACRILONITRILLO

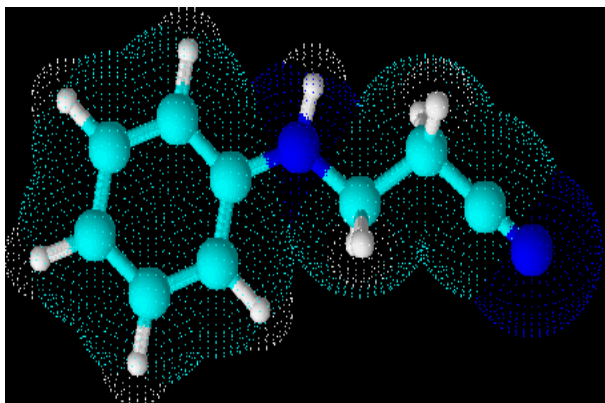


Fig. 15. Bencil-amin-nitrilo

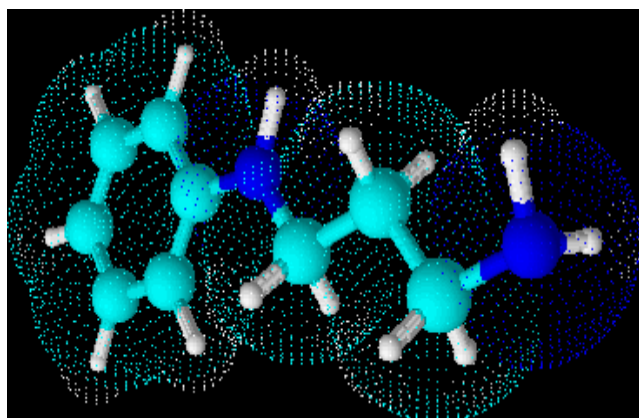


Fig. 16. DIAMIN MPH

3.2.3 Obtención del DIAMIET MPH01.

La reacción de síntesis del DIAMIET MPH 01 se realiza con una etoxilación a presión elevada y mantener la reacción a una temperatura de entre 110 a 180°C durante 1 a 3 horas, las presiones aplicadas oscilan en valores aproximados a 3 Kg/cm².

A partir del DIAMIN MPH se obtiene el DIAMIET MPH 01 de la siguiente manera:

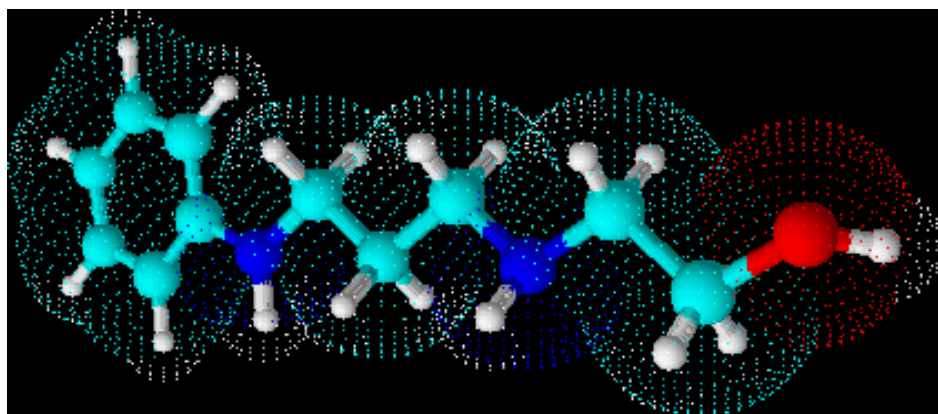
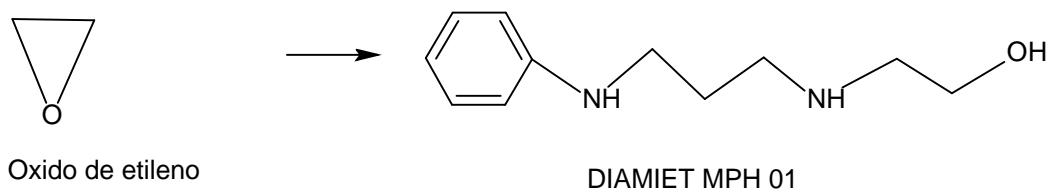


Fig. 17. DIAMIET MPH 01

3.2.4 Obtención del DIAMIN CH.

La reacción de síntesis del DIAMIN CH se realiza con acrilonitrilo a presión elevada y mantener la reacción a una temperatura de entre 110 a 180°C durante 1 a 3 horas, las posterior mente se realiza una reducción en presencia de una catalizador de niquel.

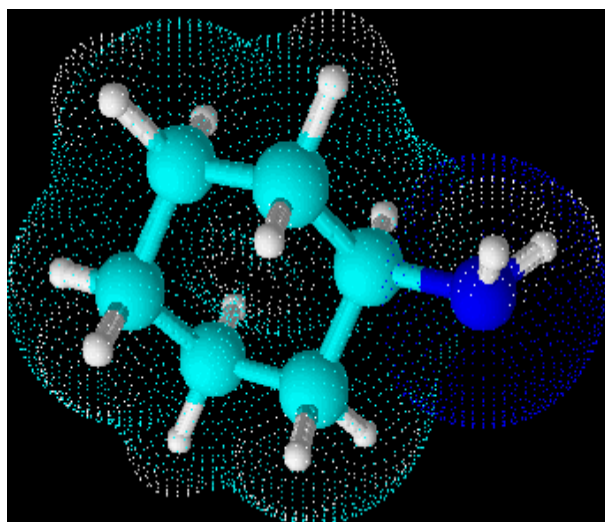
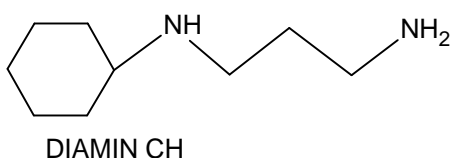
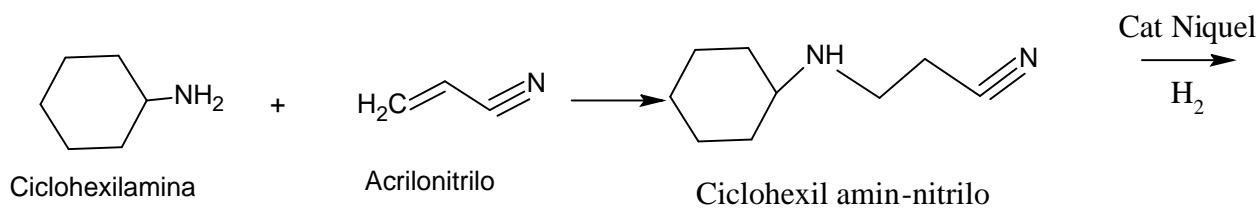


Fig. 18. Ciclohexilamina

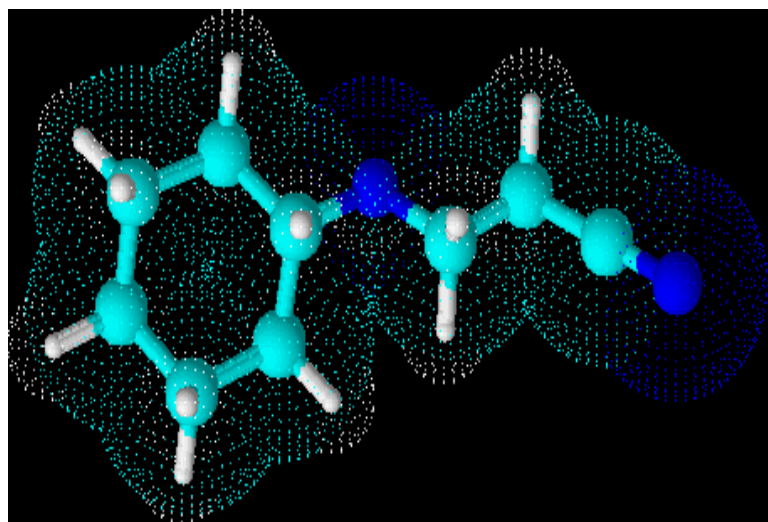


Fig. 19. Ciclohexilamin-nitrilo

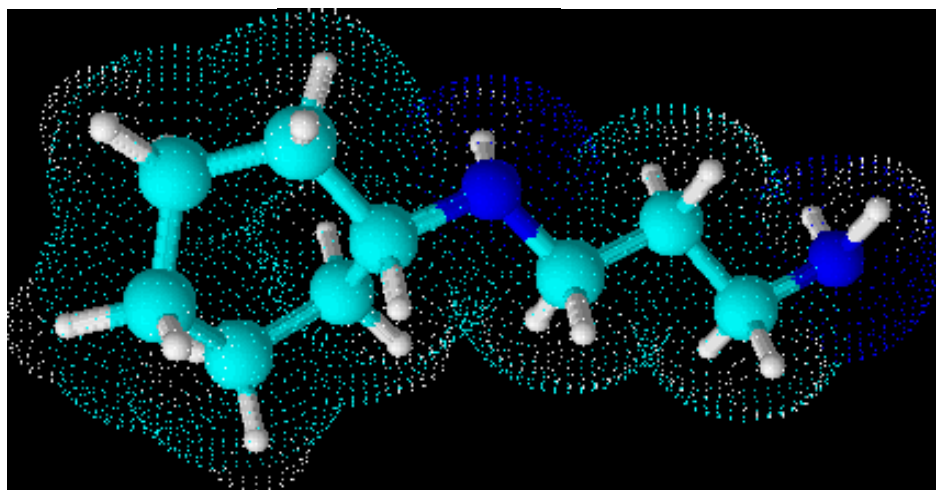


Fig. 20. DIAMIN CH

3.2.5 Obtención del DIAMIET CH 01.

Para obtener el DIAMIET CH 01 la reacción de síntesis es a partir del DIAMIN CH01 que se hace reaccionar con Oxido de etileno:

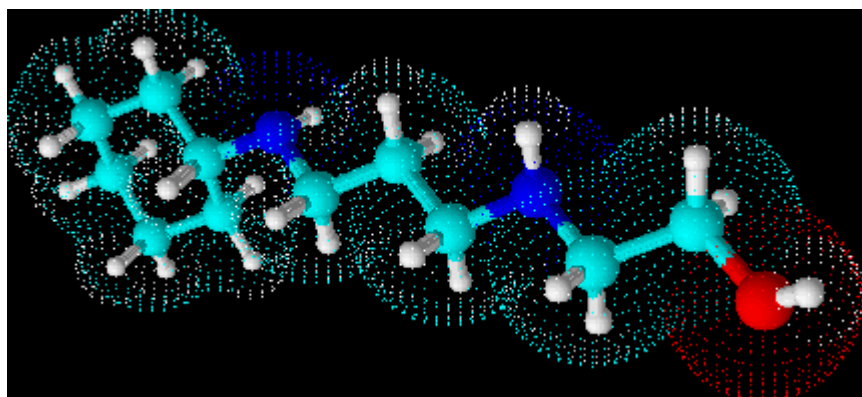
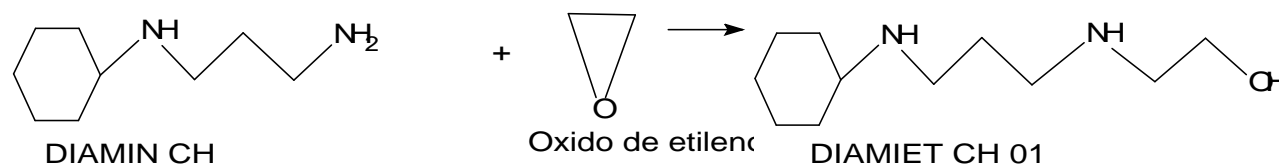
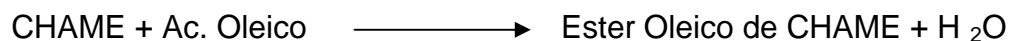


Fig. 21. DIAMIET CH 01

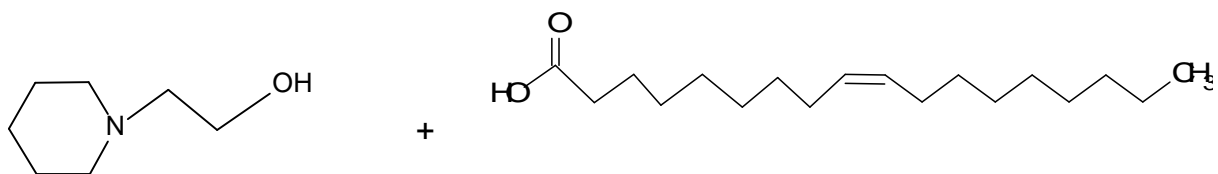
Para la obtención de los esteres correspondientes las reacciones de síntesis fueron las siguientes:

3.2.6 Obtención del Ester de CHAME.

La síntesis del ESTER DE CHAME se realiza en un equipo montado como el de la figura 9 (pagina 26) la reacción se tarda aproximadamente cuatro horas; una manera indirecta de saber que la reacción llegó a su fin es midiendo la cantidad de agua obtenida, esta cantidad depende de las cantidades agregadas de los reactivos.



Relación 1:1



Ciclohexilamina monoetoxilada

Ac. Oleico

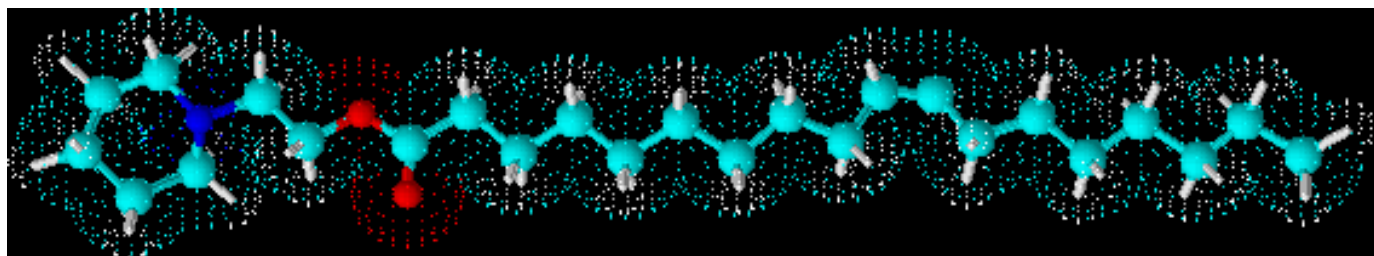
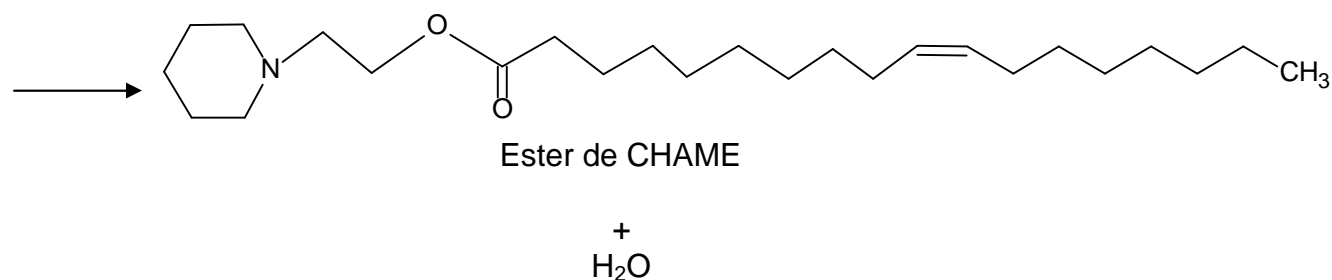
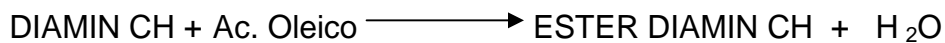


Fig. 22. Ester de CHAME

3.2.7 Obtención del Ester de DIAMIN CH.

La síntesis del ESTER DE DIAMIN CH se realiza en un equipo montado como el de la figura 9 (pagina 26) la reacción se tarda aproximadamente cuatro horas; una manera indirecta de saber que la reacción llegó a su fin es midiendo la cantidad de agua obtenida, esta cantidad depende de las cantidades agregadas de los reactivos.



Relación 1:1

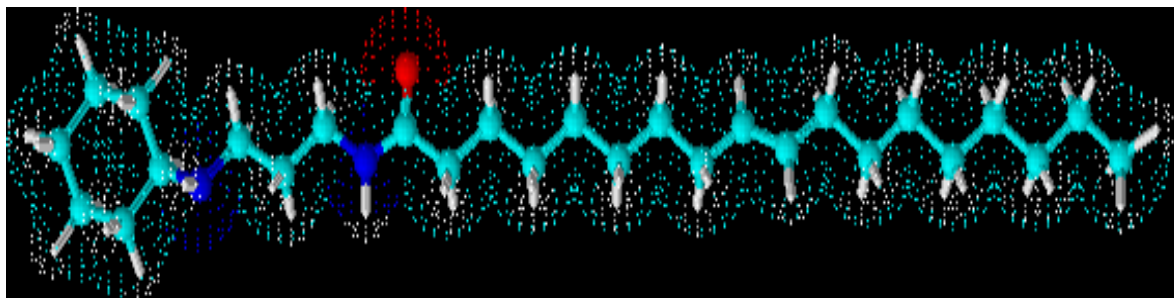
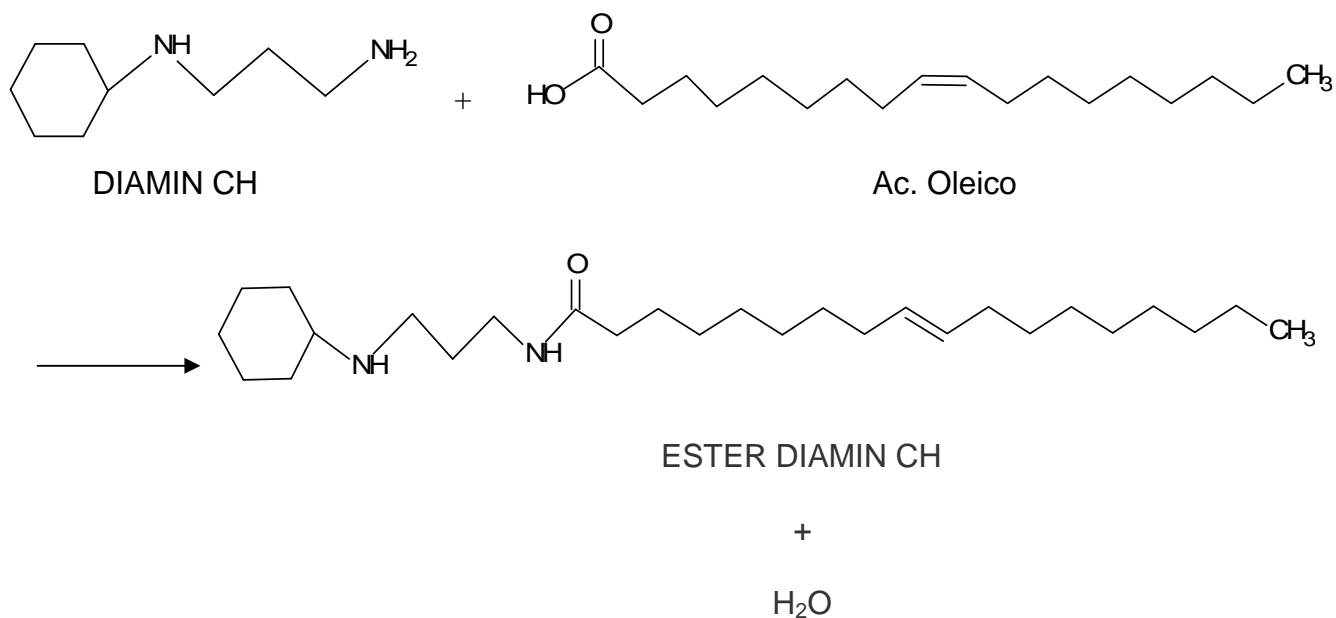
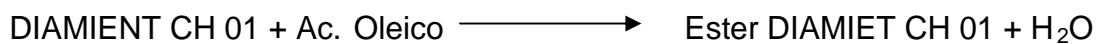


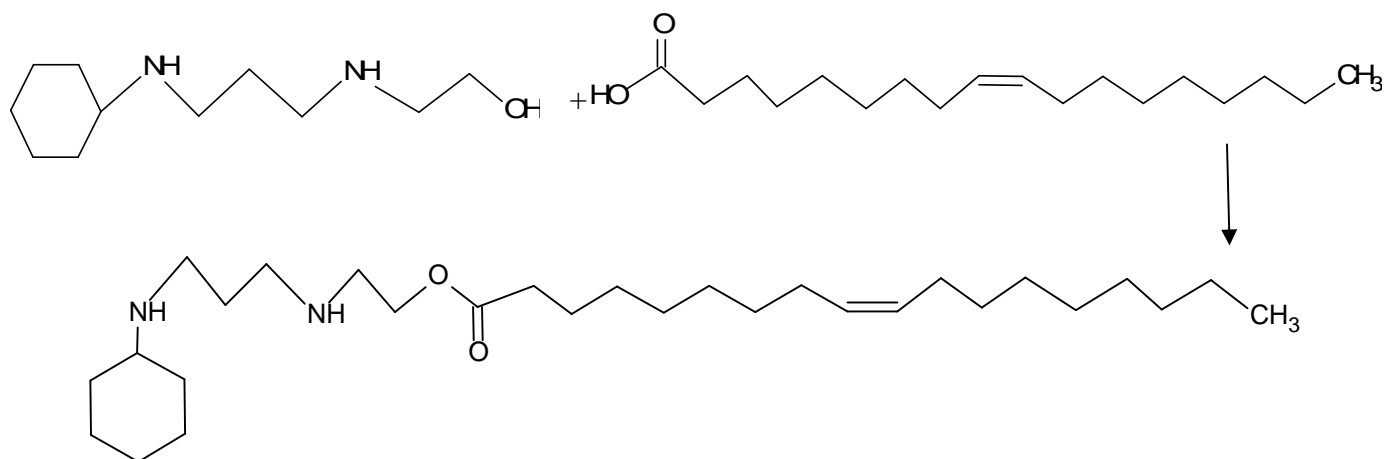
Fig. 23. Ester de DIAMIN CH

3.2.8 Obtención del Ester DIAMIET CH 01.

La síntesis del ESTER DE DIAMIN CH01 se realiza en un equipo montado como el de la figura 9 (pagina 26) la reacción se tarda aproximadamente cuatro horas; una manera indirecta de saber que la reacción llegó a su fin es midiendo la cantidad de agua obtenida, esta cantidad depende de las cantidades agregadas de los reactivos.



Relación 1:1



ESTER DE DIAMIET CH 01

+

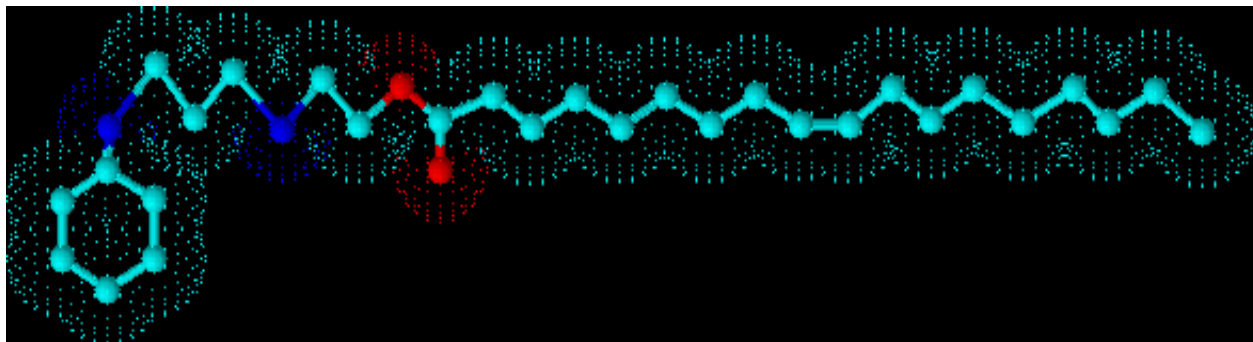
 H_2O 

Fig. 24. Ester de DIAMIET CH 01

3.3 METODOLOGÍA DE EVALUACIÓN A NIVEL LABORATORIO.

Para evaluar el comportamiento de los compuestos y de las formulaciones a desarrollar, se emplearon los procedimientos siguientes:

- Prueba de Tolerancia al agua ASTM D-1094.
- Prueba de determinación de propiedades corrosivas NACE TM0172-2001.
- Prueba de botella o dinámica NACE ID-182.

Las pruebas a realizar tienen como objetivo determinar la eficiencia del inhibidor de corrosión, las condiciones manejadas, así como los reactivos, están determinadas por los métodos mencionados, ya que, para validar o determinar que el inhibidor exhibe una buena protección, debe de estar respaldado por métodos que simulen las condiciones (temperatura, presión, concentración de los agentes agresivos, entre otras) a las que se enfrentara el producto.

En el método de reacción al agua determina si el producto tiende a emulsionar, es decir, si existen componentes que atrapen partículas de agua, en esta prueba se determina una de las características principales del inhibidor a desarrollar, por que el inhibidor debe de tener la característica de ser desemulcionante.

3.3.1 Prueba de tolerancia al agua, ASTM D-1094.

Este método de prueba cubre la determinación de la presencia de componentes miscibles en agua de corrientes de hidrocarburo adicionadas y el efecto de esos componentes sobre el cambio de volumen y la interfase hidrocarburo -agua. También es denominada prueba de reacción al agua.

a) *RESUMEN DEL MÉTODO DE PRUEBA.*

Una muestra de corriente de hidrocarburo es agitada con una solución reguladora fosfatada en una probeta graduada, perfectamente limpia, usando una técnica estandarizada, a temperatura ambiente. La limpieza de la probeta graduada se somete a prueba. El cambio en el volumen de la fase acuosa y la apariencia de la interfase son consideradas como la reacción al agua de la corriente de hidrocarburo aditivada.

b) *SIGNIFICADO Y USO.*

1. El cambio en el volumen por reacción al agua, usando esta técnica, revela la presencia en la corriente de hidrocarburo aditivada de compuestos solubles en agua, tales como alcoholes.
2. La calificación de la interfase por reacción al agua, usando esta técnica, revela la presencia de cantidades relativamente grandes de compuestos parcialmente solubles en agua, tales como surfactantes.

Para esta prueba se dosifican concentraciones de inhibidor de 5, 10, 15, 20 Y 50 ppm o hasta 100 ppm.

c) *MATERIAL.*

1. Probeta graduada de 100 ml. con graduaciones de 1 ml. y tapón esmerilado. La distancia entre la marca de los 100 ml. y el hombro de la probeta debe estar dentro del rango de 50 a 60 mm.
2. Material de vidrio (vasos de precipitado, pipetas volumétricas, pipetas serológicas, etc.)

d) *REACTIVOS.*

1. PUREZA DE LOS REACTIVOS. Deben utilizarse productos grado reactivo químico.
2. PUREZA DEL AGUA. A menos que se indique otra cosa debe entenderse que se trata de agua destilada.
3. ACETONA

Nota 1. *PRECAUCIÓN: Substancia inflamable. Riesgos a la salud.*

- 1 SOLUCIÓN LIMPIADORA DE VIDRIO. Solución saturada de ácido sulfúrico (H_2SO_4) con dicromato potasio($K_2Cr_2O_7$) o dicromato de sodio($Na_2Cr_2O_7$)

Nota 2. *PRECAUCIÓN: Substancia corrosiva. Agente Oxidante. Riesgos para la salud.*

1. n-Hexano, de acuerdo a la especificación ASTM D-1836, o n-Heptano, de acuerdo al material usado en los métodos de prueba ASTM D -611, D-381, D2699 y D-2700.
2. SOLUCIÓN REGULADORA FOSFATADA (pH 7). Para preparar 100ml de solución se deben disolver 1.15 g de fosfato de potasio monohidrogenado anhidro (K_2HPO_4) y 0.47g de fosfato de potasio dihidrogenado anhidro (KH_2PO_4) en agua y aforar.

Nota 3. *Esta solución no debe ser utilizada si tiene más de dos días de haberse preparado.*

e) *PREPARACIÓN DEL MATERIAL.*

1. Todo material de vidrio que entre en contacto con las corrientes de hidrocarburo y/o aditivos se debe limpiar con el siguiente procedimiento.
2. Remover las trazas de aceite, lavando con agua corriente caliente y si es necesario, cepillando evitando dañar la superficie del vidrio. Alternativamente, remover todas las trazas de aceite usando n-hexano o n-heptano. Enjuagar con acetona y posteriormente con agua corriente.

3. Sumergir el material en la solución limpiadora de vidrio, enjuagar con agua corriente, después con agua destilada y finalmente enjuagar con solución reguladora fosfatada y escurrir.

El material de vidrio limpiado inadecuadamente y usado en esta prueba, puede producir indicaciones engañosas de contaminantes. Se deben usar solamente probetas que estén perfectamente limpias. Si el material no escurre limpiamente (forma de gotas en la superficie del vidrio), se debe sumergir en solución limpiadora de vidrio por aproximadamente 30 minutos. Enjuagar con agua corriente, después con agua destilada y finalmente con solución reguladora fosfatada y escurrir.

f) PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.

1. En un vaso de precipitados limpio tomar una muestra de 1g. de el producto a evaluar, y diluir con 1g. de Xileno.
2. De esta solución se toma 1g. y se aforan con 100ml. de turbosina.
3. Se aditiva la muestra a cada una de las probetas (excepto el blanco) en este caso 0.1 ml. equivalen a 10 ppm.

g) PROCEDIMIENTO.

1. Mida 20 ml. de solución buffer fosfatada en la probeta y registre el volumen. Adicione 80 ml. de turbosina y tape con el tapón.
2. Agite manualmente durante 2 minutos exactos, con una frecuencia de 2 a 3 movimientos por segundo y con una elongación de 5 a 10 pulgadas cada uno. Tenga cuidado en evitar la formación de turbulencias, ya que tienden a romper las emulsiones formadas.
3. Coloque inmediatamente la probeta en una superficie libre de vibraciones y deje reposar 5 minutos.
4. Sin levantarla, anote lo siguiente:
 - ❖ Cambio en volumen de la fase acuosa.
 - ❖ Estado de la interfase.
 - ❖ Grado de separación de las fases.

h) RESULTADOS.

La evaluación se determina de acuerdo a la siguiente información:

Tabla 1. Condición de la interfase.

CALIFICACIÓN	APARIENCIA
1	Limpia y clara
1b	Burbujas claras cubriendo no más del 50% de la interfase y sin presencia de fragmentaciones, hilos, o película en la interfase.
2	Fragmentaciones, hilos, o película en la interfase.
3	Hilos sueltos o nata delgada, o ambos.
4	Hilos estrechos o nata gruesa, o ambos.

Tabla 2. Separación

CALIFICACIÓN	APARIENCIA
(1)	Completa ausencia de emulsiones y/o precipitados, en cada fase o sobre la fase del hidrocarburo.
(2)	Mismas condiciones que la clasificación (1), excepto por la presencia de pequeñas burbujas de aire o agua en la fase de hidrocarburo.
(3)	Emulsiones y/o precipitados en cada una de las fases o sobre la fase de hidrocarburo, y/o gotas en la fase acuosa o adheridas a las paredes por arriba de la fase de hidrocarburo.

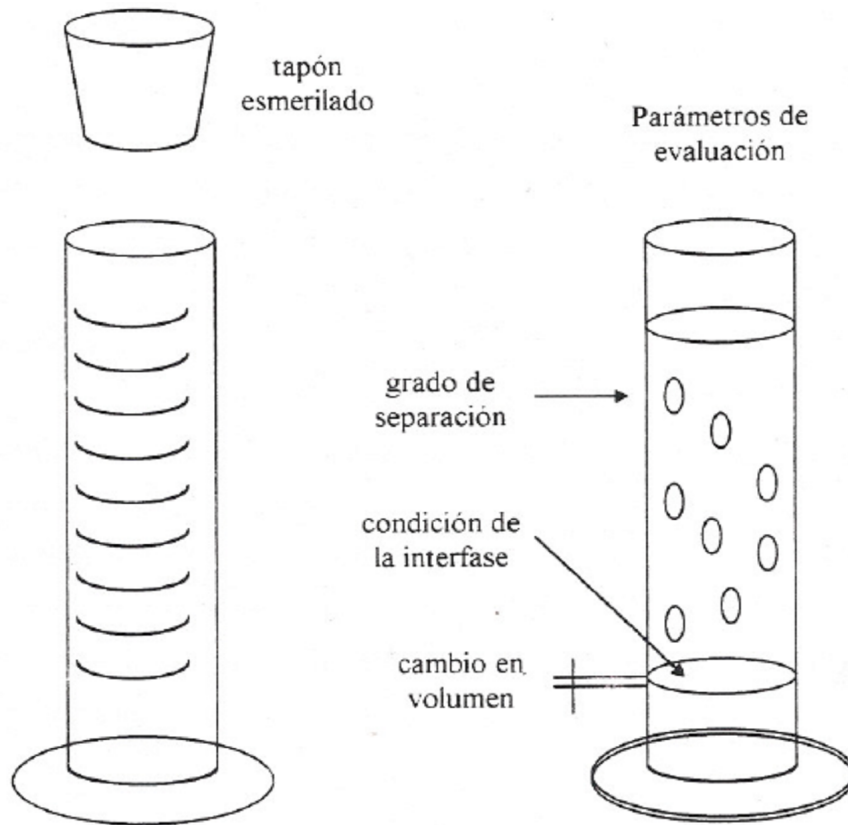


Fig. 25. Probeta para la prueba de tolerancia al agua y parámetros de evaluación

3.3.2 Determinación de propiedades corrosivas de cargas en tuberías de productos del petróleo, NACE Standard TM0172-2001.

EL propósito de este método es proveer un método uniforme para evaluar las propiedades corrosivas de los productos del petróleo en tuberías de carga.

Este estándar provee directrices para desarrollar el método de prueba descrito en American Society for Testing and Materials (ASTM) D 665 modificado de tal manera que sea aplicable a la turbosina y a otros productos del petróleo, de tal manera que permita el análisis dentro de un día de trabajo normal.

Esta prueba corta es particularmente aplicable al procedimiento de control de lotes debido a la necesidad de rápida salida de cargas y porque el tiempo es limitado durante un día de trabajo.

Este método se usa para evaluar cualitativamente la eficiencia de inhibidores aplicados a un medio orgánico (particularmente turbosina) para prevenir la formación de herrumbre en partes ferrosas que estén en contacto con un agente agresivo acuoso. Puede utilizarse también para aceites hidráulicos e incluso fluidos más pesados que el agua.

a) Resumen del método de prueba.

En este método, la superficie de un cilindro de acero, (la muestra de prueba), es preparada e inmersa en una mezcla de combustible de prueba y agua destilada. La mezcla es agitada y es mantenida a una temperatura prescrita (38°C). La muestra de prueba es entonces valorada en proporción de la superficie de prueba que ha sido oxidada. La experiencia muestra que si existe suficiente inhibidor presente para producir una calificación B+ o mejores resultados que los definidos en este estándar, la corrosión general en las tuberías de flujo puede ser controlada.

b) Material.

1. La muestra de prueba debe ser una barra acero hilado de 81.0 X 12.7 mm (3.19X0.500 in) (ver fig. 25), usada con un mango de plástico o politetrafluoretileno (PTFE).

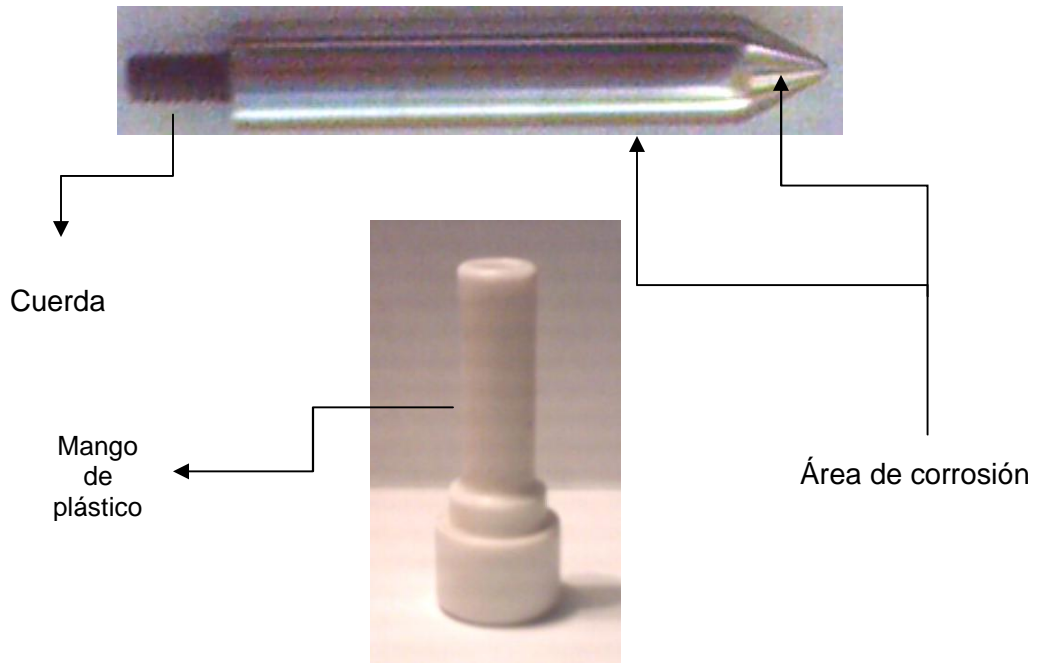
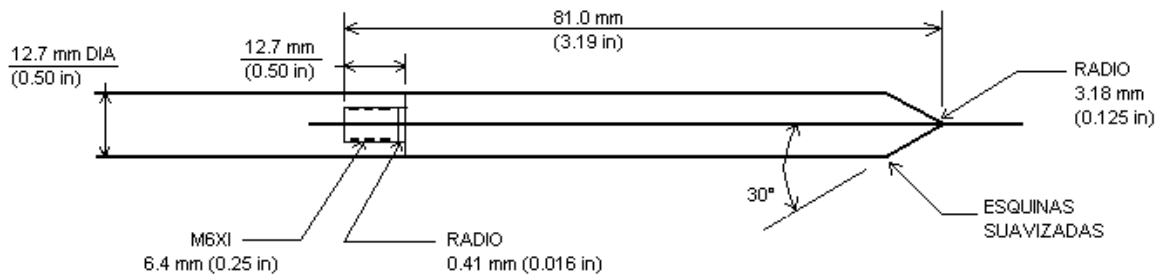


Figura 26: Muestra de prueba

La muestra de prueba debe ser una barra acero hilado con un mango de plástico

- I. La muestra de prueba debe ser hecha de acero conforme a UNS* G10150 (grado 1015) UNS G10180 (1018) UNS G10200 (1020), o UNS G10250 (1025) de ASTM A 108.
- II. Si este acero no está disponible, otro acero equivalente puede ser usado, provisto de que sea satisfactoriamente acorde a las pruebas comparativas usadas en este método de prueba.
- III. Todas las muestras de prueba deben ser evaluadas para establecer su actividad de corrosión en pruebas comparativas usando este método de pruebas.

La muestra de prueba, ya sea tanto nueva o de una prueba previa, debe ser preparada como sigue:

1.1. Pulido preliminar

1.2. Si la muestra de prueba ha sido usada previamente pero esta libre de óxido o cualquier otra irregularidad, el pulido preliminar puede ser omitido y la muestra de prueba se sujeta solo a la preparación final de la superficie como es descrito en el párrafo 2.2.

1.3. Si la muestra de prueba es nueva o si alguna parte de su superficie presenta óxido u otra irregularidad, esta debe ser limpiada con nafta precipitada ASTM (ver ASTM D 91) ó acetona para remover inhibidor, residuos grasos, y agua. La muestra de prueba debe ser almacenada en una atmósfera de laboratorio seca lista para su pulido y uso. Todas las irregularidades visibles, picaduras y rayones deben ser removidas de la superficie de la muestra ya sea por pulido o por lijado con papel abrasivo (lijas).

1.4. Después de limpiar con nafta o acetona, la muestra no debe ser tocada con las manos en ninguna etapa hasta que la prueba este completa. Fórceps, una tela limpia libre de pelusa o un pañuelo seco pueden ser usados para manejarlas.

1.5. La muestra de prueba debe ser montada en el sujetador de pulido, en el equipo de pulido y debe ser rotada a una velocidad de 1700 a 1800 revoluciones por minuto, (rpm), mientras se le lija.

Una tela vieja (lija) puede ser usada para remover óxido o irregularidades mayores, pero el pulido debe ser completado con una tela nueva.

1.6. El pulido final debe ser hecho inmediatamente, o la muestra debe ser removida del sujetador de pulido y almacenada en isoctano o en un desecador hasta que se necesite

1.7. Las muestras reutilizadas deben ser desechadas cuando el diámetro se reduzca a 9.53 mm (0.375 in).

2. El siguiente procedimiento debe ser usado para la preparación final de la superficie de la muestra de prueba. La preparación final de la superficie debe ser hecha inmediatamente antes de que la prueba sea llevada a cabo.

2.1. Si el pulido preliminar se ha completado, detener el motor que rota la muestra. De lo contrario, remueva la muestra almacenada, secar con un trapo libre de pelusa y colocar en el sujetador.

2.2. Frotar con una pieza nueva de lija longitudinalmente sobre la muestra estática hasta que la superficie entera, incluyendo la parte final redondeada, muestre ralladuras visibles.

2.3. Rotar la muestra a una velocidad de 1700 a 1800 rpm y desgaste (pulir) envolviendo la muestra con la parte intermedia de la lija. Apretar con la parte final de la lija hacia abajo firmemente, pero con suave presión por 1 o 2 minutos para producir una superficie uniforme finamente áspera (rayada) libre de ralladuras longitudinales.

2.4. Para asegurar que el hombro liso de los cupones hilados (esa porción de la muestra perpendicular al tallo hilado) esta libre de productos corrosivos, lijar el área sosteniendo una tira de lija entre el sujetador y el hombro mientras se rota la muestra por un breve periodo.

2.5. Complete la fase final de preparación con una nueva lija.

2.6. Remover la muestra del sujetador sin tocarla directamente, y retire cualquier partícula fina examinando la muestra cuidadosamente sobre una superficie limpia, limpiando suavemente con un trapo o pañuelo limpio, seco y libre de pelusa o limpiando suavemente con una brocha de pelo de camello.

2.7. Adjunte la muestra a un mango de plástico y entonces enjuague exhaustivamente con tolueno o xileno seguido de acetona. Todos los disolventes usados deben estar libres de contaminación por agua (técnica o del mejor grado). La muestra debe ser entonces enjuagada con isoctano y colocada inmediatamente en la muestra de combustible caliente para ser probada, o colocada en un tubo de ensayo limpio con isoctano.

La muestra de prueba debe después de ser quitada de este tubo, y dejarla escurrir brevemente antes de ser colocada en el combustible caliente de prueba.

NOTA 4: El alcance del enjuague de la muestra de prueba después del pulido final ha sido extendido para prevenir materiales residuales del proceso de pulido, de contaminantes de la superficie de la muestra o del vaso de prueba.



Fig. 27. Pulido de los cupones de corrosión.

b.1) Equipo y aparatos de prueba

Los aparatos deben consistir de lo siguiente:

Dispositivo medidor de temperatura: Un dispositivo medidor de temperatura debe ser usado.

BAÑO: un baño controlado termostáticamente capaz de mantener una temperatura en la muestra de prueba de $38 \pm 1^\circ\text{C}$ debe de ser utilizado. El baño debe tener una cubierta con orificios para acomodar al vaso de prueba y el dispositivo medido de temperatura (ver figura 28).

VASO: Un vaso modificado de vidrio de 400 ml tipo Berzelius resistente al calor y que no tiene dosificador (ver figura 27) debe ser utilizado. Debe ser de aproximadamente 127 mm. (5.00 in) de alto cuando es medido desde el centro de la base. El diámetro interno debe ser aproximadamente de 71 mm. (2.8 in). La modificación consiste de dos deflectores verticales que están a 180° uno del otro y que sobresalen 10 mm (0.40 in) dentro del vaso. Los deflectores deben tener 102 mm (4.00 in) de longitud y comenzar alrededor de 14 mm. (0.55 in) del fondo del vaso.

Un cristal de borosilicato es un material satisfactorio para los vasos.

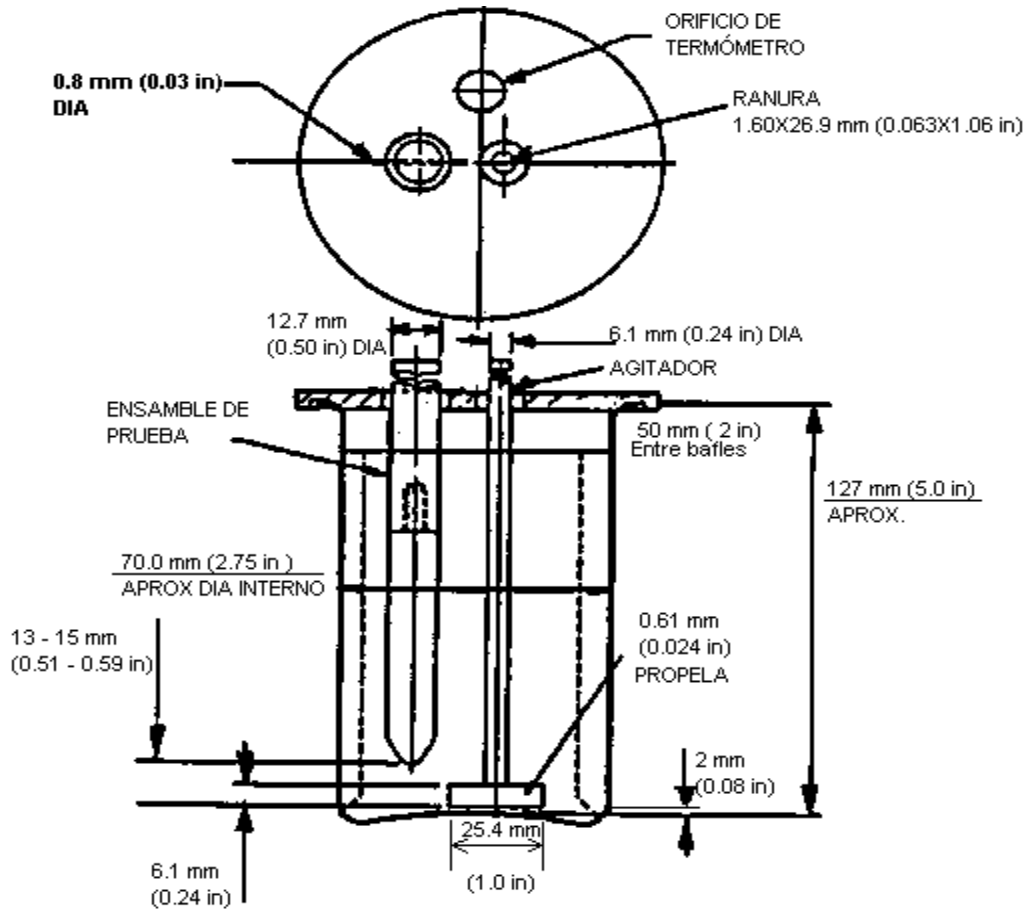


Fig. 28. Equipo de prueba.

TAPA: Una tapa plana de vidrio o de resina de polimetil metacrilato debe ser usada (ver figura 28). Esta debe ser sostenida en su lugar por medios adecuados (p. ej. una montura o ranura). Una caja petri invertida funciona como una tapa adecuada debido a que sus lados sostienen el disco en una posición fija sobre el vaso.

Dos orificios deben ser ubicados en algún diámetro de la tapa. Uno debe acomodar un agitador de 11.66 a 12.17 mm (0.459-0.479 in) de diámetro con centro de 6.1 a 6.6 mm (0.24-0.26 in) del centro de la tapa. El otro orificio debe estar en el lado contrario del centro de la tapa para acomodar el espécimen de prueba ensamblado. Este ensamble debe ser de 17.6 a 18.1 mm (0.693-0.703 in) de diámetro con centro de 15.62 a 16.13 mm (0.615 - 0.635) del centro de la tapa.

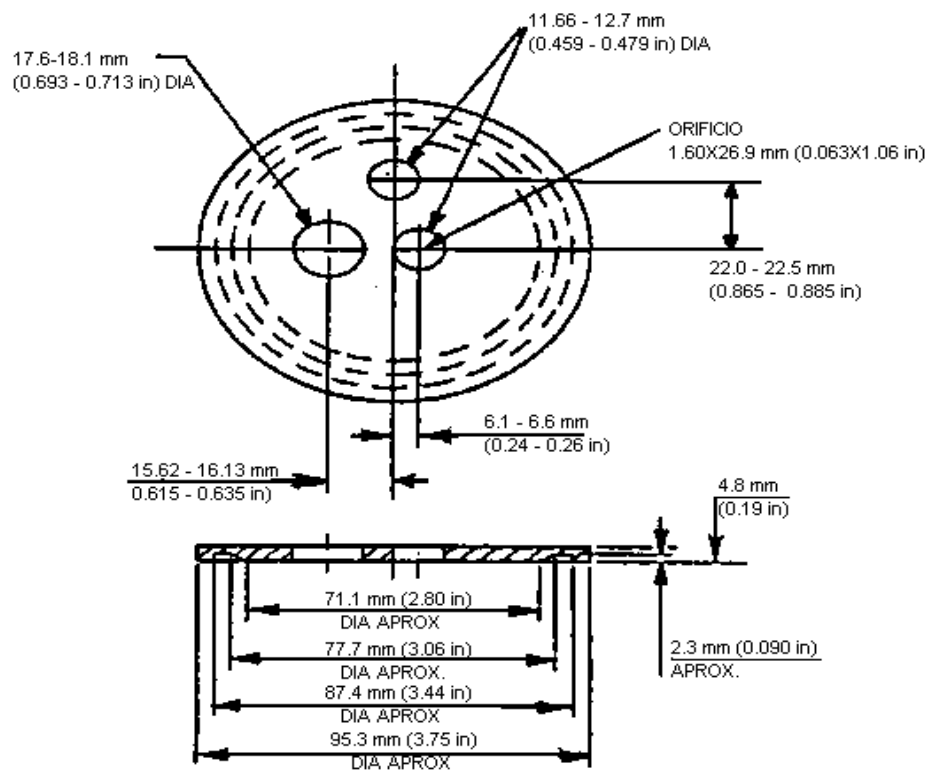


Fig. 29. Tapa del vaso de prueba

Para acomodar el dispositivo medidor de temperatura, un tercer orificio de 11.66 a 12.17 mm. (0.459-0.479 in) de diámetro debe ser centrado de 22.0 a 22.5 mm. (0.865 -

0.885 in) del centro de la tapa y sobre un diámetro en ángulo recto del diámetro de los otros dos orificios.

La figura 29 muestra una característica opcional que consiste en una ranura de 1.60 X 26.9 mm. (0.063X1.06 in) a través del orificio del agitador que está centrado sobre un diámetro en ángulo recto del diámetro de la tapa. Esta característica permite al agitador ser removido mientras la tapa esta colocada en su lugar.

AGITADOR: Un agitador construido por completo de acero de forma de T invertida debe ser usado.

Una hoja lisa de 25 X 6.1 X 0.61 mm. (1X0.24X0.024 in) debe ser añadida a la barra a 6.1 mm. (0.24 in).

Un material adecuado es de 18% de cromo, 8% de acero níquel de acuerdo a la norma UNS S30400 de ASTM A240.

APARATO AGITADOR: Cualquier forma conveniente de aparato agitador capaz de mantener una velocidad de 1000 + - 50 rpm puede ser usado.

EQUIPO DE PULIDO Y LIJADO: Una lija de grano 100 de arena o de carburo de silicón ligero, un sujetador adecuado para las muestras, y un motor para rotar la muestra a una velocidad de 1700 a 1800 rpm deben ser usados.

NOTA 5: Un procedimiento de lijado consistente es crucial para minimizar variaciones en los resultados de la prueba entre laboratorios. Lijas abrasivas de papel presentan resultados diferentes que las lijas abrasivas de tela y por lo tanto no deben ser usadas. Adicionalmente, el uso de una lija de “peso X” no es recomendado debido a que no es lo suficientemente flexible para ser usada como lija de mano.



Fig. 30. Aparato Agitador

c) *Procedimientos de Prueba*

C.1) Los siguientes procedimientos deben ser utilizados para llevar a cabo la prueba:

C.2) Limpiar el vaso y la cubierta con una solución limpiadora apropiada, lavar perfectamente con agua caliente y finalmente con agua destilada, para remover la solución limpiadora completamente, después secar en un horno.

C.3) Limpie el agitador de acero y la tapa de polimetil metacrilato usando una nafta precipitada ASTM o isoctano. Lavar exhaustivamente con agua caliente y finalmente con agua destilada, y después secar a una temperatura que no exceda los 65 ° C, como por ejemplo en un horno.

C.4) Vertir 300 ml del combustible a ser probado en el vaso y coloque el vaso en el baño de aceite (petróleo), el cual debe ser mantenido a una temperatura que mantenga la temperatura de la muestra de combustible a 38 + - 1 °C.

C.5) El nivel de aceite en el baño no debe estar por debajo del nivel de combustible en el vaso de prueba.

C.6) Cubra el vaso con la tapa después de colocar el agitador en la abertura adecuada; después gire el vaso de tal manera que los deflectores estén a 90 grados de la muestra.

C.7) Ajuste el agitador de tal manera que el eje este a 6.1 mm. (0.24 in) fuera del centro en el vaso conteniendo la muestra de combustible y la hoja este dentro 2mm. (0.09 in) del fondo del vaso.

C.8) Suspender el dispositivo medidor de temperatura a través del orificio destinado para este propósito de tal manera que quede inmerso a una profundidad de 56 mm. (2.2 in).

C.9) Encienda el agitador, y cuando la temperatura de la muestra de combustible alcance $38 \pm 1^\circ\text{C}$, inserte la muestra de acero preparado.

C.10) Inserte la muestra en conjunto a través del orificio para la muestra en la tapa del vaso y suspéndalo de manera que la parte inferior este de 13 a 15 mm. (0.51 - 0.59 in) del fondo del vaso.

C.11) Agite a 1000 ± 50 rpm por 30 minutos para asegurar un completo empape de la muestra de acero.

C.12) Con el agitador en movimiento, remueva el dispositivo medidor de temperatura temporalmente y agregue 30 ml de agua destilada a través de este orificio, descargue el agua sobre el fondo del vaso. Esto puede ser realizado inyectando el agua con una jeringa y una aguja o vertiéndola a través de un embudo de cuello largo. Después reacomode el dispositivo medidor de temperatura, o alternativamente, tape el orificio.

C.13) Continúe agitando a una velocidad de 1000 ± 50 rpm por 3.5 horas del tiempo en que fue agregada el agua, manteniendo la temperatura de la mezcla de agua y combustible a $38 \pm 1^\circ\text{C}$.

C.14) Detenga el agitador al final del periodo de 3.5 horas. Remueva la muestra, deje escurrir, después lave ésta con tolueno o xileno seguido de acetona.

C.15) Si se desea, la muestra puede ser conservada laqueándola.



Fig. 31. Adición de agua a la prueba.



Fig. 32. Cupones de corrosión. De izquierda a derecha, el primero muestra corrosión, el segundo se muestra protegido por el inhibidor de corrosión DIAMIET CH 01 a una dosificación de 50 ppm.

d) Clasificación de las muestras.

- La clasificación debe estar basada exclusivamente sobre la porción de la muestra que quedó dentro del fluido de prueba. Los productos de corrosión formados durante la prueba han tenido oportunidad limitada de obscurecerse, y todos los depósitos de sólidos no removidos por el lavado de tolueno y acetona deben ser considerados como productos de corrosión. Marcas sobre la circunferencia pueden aparecer durante el pulido y no deben ser interpretadas como corrosión.
- La inspección final debe ser hecha con una lente iluminada de 2X de aumento.
- La clasificación debe estar basada sobre la porción de la muestra que cambió, y debe ser expresada de acuerdo a la escala de la tabla 3.
- Los registros de datos y tiempos acumulados deben encontrarse en los requerimientos de calidad de los procedimientos de control de calidad de la localidad en particular y del laboratorio, los cuales pueden variar.

Tabla 3. Clasificación de la muestra

Clasificación	Porcentaje de la superficie corroída
A	0 %
B++	Menos de 0.1% (2 o 3 manchas de no más de 1mm de diámetro).
B+	Menos de 5%
B	5 a 25%
C	25 a 50%
D	50 a 75%
E	75 a 100%

3.3.3 Prueba de botella o método de prueba de la rueda (Wheel Test) usado para la evaluación de la persistencia de inhibidores fílmicos para la aplicación en refinería, (NACE ID-182).

Una vez realizada la prueba de herrumbre y acreditada para cierto inhibidor, el siguiente paso es realizar la prueba de botella. Es una de las pruebas más comunes para determinar la velocidad de corrosión por pérdida de peso. La prueba de botella es un procedimiento dinámico desarrollado para fluidos (aceite, agua e inhibidor). Con la realización de esta prueba se garantiza la eficiencia de los productos desarrollados como inhibidores de corrosión y con ella podemos establecer la dosificación óptima.

Equipos y reactivos de prueba.

- a) Evaluador dinámico de inhibidores de corrosión marca CONTROL 5 con controlador de temperatura, velocidad de agitación de 30 rpm. y con capacidad para 52 botellas de 180 ml.



Fig. 33. equipo para la prueba dinámica de corrosión.

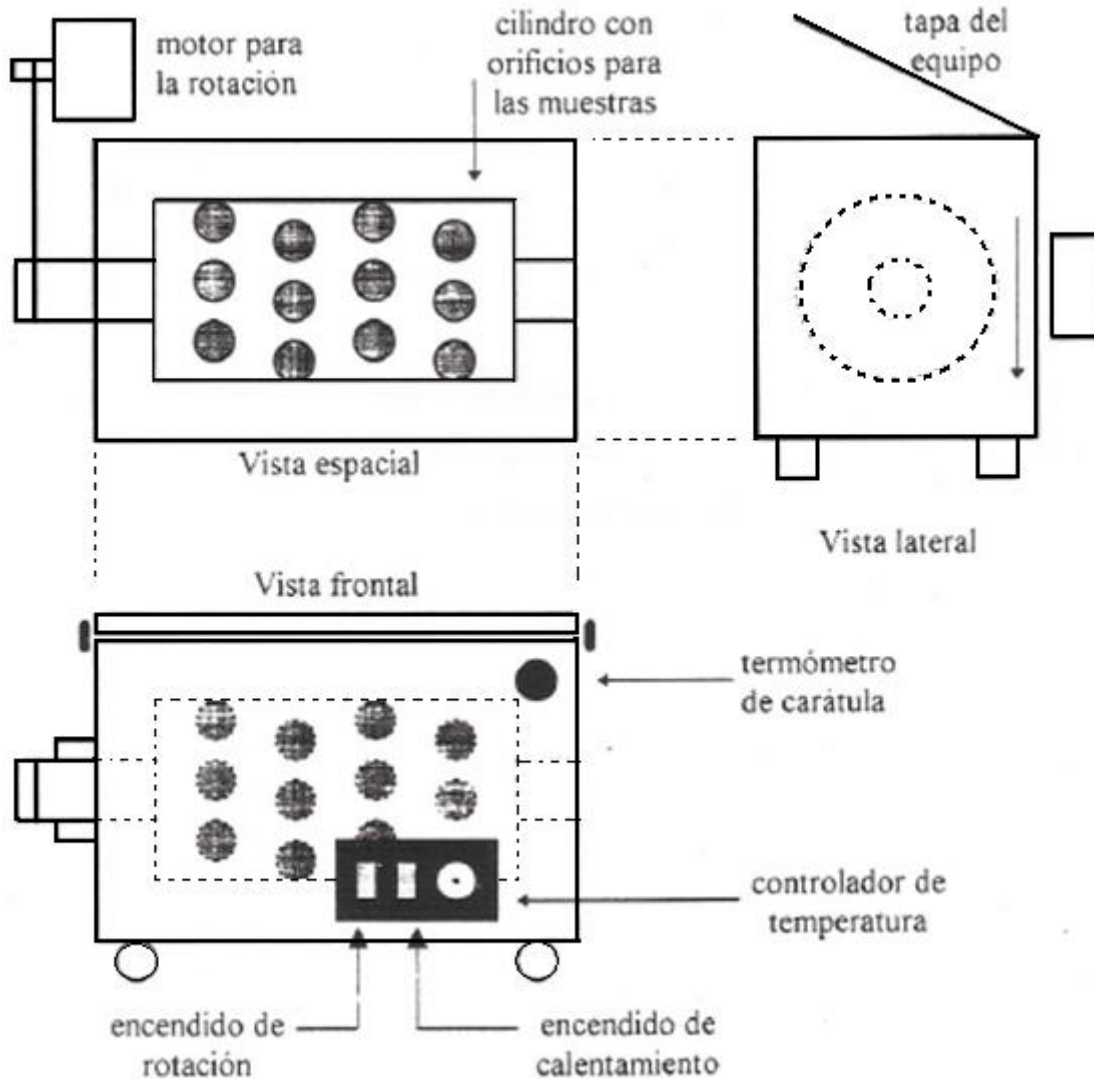


Fig. 34. Equipo para la prueba dinámica de corrosión.

- b) Botellas de vidrio para refresco embotellado, con 200 ml. de capacidad, las cuales han resultado sumamente eficaces, debido a que se pueden sellar con corcholatas mediante una taponadora manual.



Fig. 35. Botella y taponador manual.

- c) Cupones de acero al carbón SAE 1010, de dimensiones 1"x 0.5" x 0.010".



- d) Equipo de vidrio (reactor) para la preparación del medio corrosivo. Este consta de un reactor de vidrio de 2 L. de capacidad equipado con un baño de enfriamiento, agitado r mecánico, burbujeador para gases (de nitrógeno y ácido sulfhídrico), cuenta con un desfogue unido a dos trampas conectadas en serie cargadas (la primera con hidróxido de sodio en lentejas y la segunda con otra solución de hidróxido de sodio al 20 %) con el fin de que el ácido sulfhídrico no contamine el ambiente.

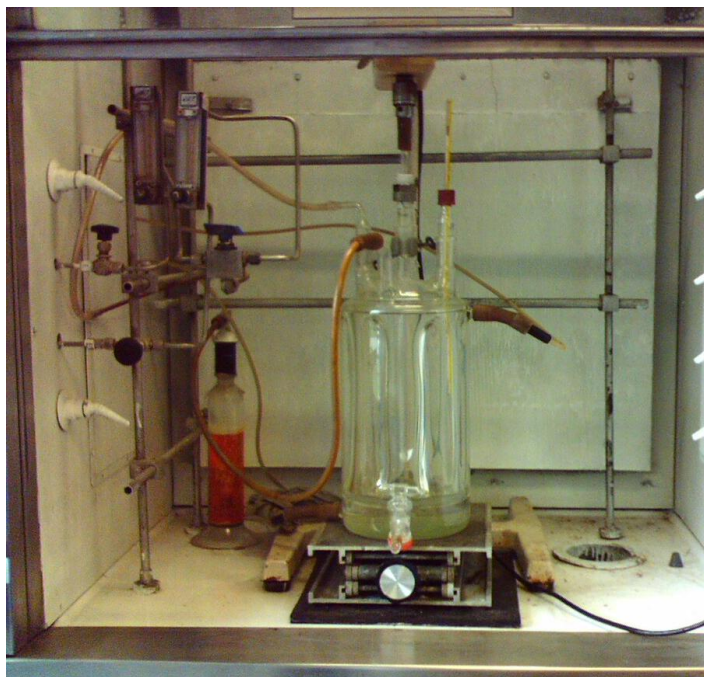


Fig. 36. Reactor

e) Potenciómetro para la medición de pH.

Procedimiento de prueba.

1. El evaluador dinámico se enciende con anticipación, para que la temperatura se estabilice a $70^{\circ}\text{C.} \pm 2^{\circ}\text{C.}$ se recomienda por lo menos media hora de anticipación antes de meter las botellas a la prueba.
2. El reactor de vidrio empleado en la preparación del medio corrosivo se debe lavar perfectamente y evitar la posible existencia de precipitados de sales en el interior del mismo. Se recomienda encender el recirculador de agua antes de añadir la solución de sales, para que la inyección de nitrógeno pueda ser homogénea en toda la solución.
3. Los cupones de prueba antes de ser introducidos a las botellas, se les deben dar un lavado previo, con la finalidad de eliminar todo tipo de error en el peso inicial. Lavar los cupones con hexano y secar con papel absorbente, luego introducir en cloroformo y dar agitación, se seca y por último se pasa a a otro frasco con hexano (no debe ser el mismo que empleo al principio) en donde se da un último lavado y se deja secar por un momento. Recuerde no tocar los cupones en ningún momento del lavado utilice pinzas para poderlos manipular, y utilizar papel absorbente para su

secado, una vez todos secos introducir a un desecador hasta el momento de pesarlos, dicho peso se conocerá como peso inicial.

4. Preparación del medio corrosivo. El medio corrosivo empleado en esta prueba es una salmuera de cianuro en medio amargo con pH de 8.5, se prepara de la manera siguiente:

Para preparar 1000 ml de salmuera se requieren 35000 ppm de NH_3 y 250 ppm de CN.

La solución comercial de NH_4OH contiene aproximadamente 30 g de NH_3 por cada 100 g de solución (30 %).

Cálculos para preparar 35000 ppm de NH_3 :

$$35000 \text{ ppm} \longrightarrow 35000 \text{ mg/l} = 35.0 \text{ g/l}$$

Es decir: 35.0 g de NH_3

La solución de NH_4OH tiene de pureza de 28.99 %, en base a estas condiciones:

$$28.99 \text{ g de } \text{NH}_3 \longrightarrow 100 \text{ g de solución de } \text{NH}_4\text{OH}$$

$$35.0 \text{ g de } \text{NH}_3 \longrightarrow X$$

$$X = 120.73 \text{ g de } \text{NH}_4\text{OH}$$

Cálculos para preparar 250ppm de CN:

$$250 \text{ ppm} \longrightarrow 250 \text{ mg/l} = 0.25 \text{ g/l}$$

Peso molecular de NaCN = 49 g/gmol

Peso molecular del CN = 26 g/gmol

$$26 \text{ g de CN} \longrightarrow 49 \text{ g NaCN}$$

$$0.25 \text{ g de CN} \longrightarrow X$$

$$X = 0.47 \text{ g de NaCN}$$

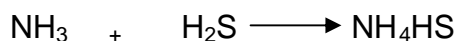
- i. Para preparar 1000 ml de Salmuera, se vierte un litro de agua destilada a un reactor de vidrio provisto de una chaqueta envolvente de enfriamiento alimentada de un flujo

continuo de agua /isopropanol, mediante un baño de recirculación con temperatura controlada, dicho reactor estará provisto de cuatro entradas con junta esmerilada 24/40, en la entrada central se suministrara agitación mediante un agitador mecánico con propela de vidrio/teflón y guía hermética, en las entradas laterales se distribuirá ordenadamente; un termómetro de -20 a 100°C , un difusor, el cual suministrará el flujo de nitrógeno y ácido sulfhídrico y en la última se colocará un desfogue de gases conectado a 2 frascos lavadores provistos de solución saturada de NaOH.

Teniendo el agua destilada en el reactor se le suministra agitación por medio de un agitador mecánico, dicha agitación deberá ser a 300 r.p.m., manteniéndola así el tiempo que dure la preparación de la salmuera.

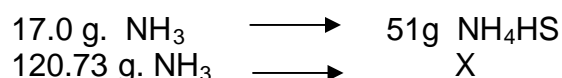
- ii. Se baja la temperatura accionando el baño de recirculación hasta alcanzar $0 \pm 5^{\circ}\text{C}$.
- iii. Se le aplica un flujo de Nitrógeno de 5.5 a 7.0 lt/min durante 30 minutos para eliminar todo el Oxígeno presente, ya que este afecta la estabilidad de los bisulfuros que se quieren obtener, se adicionan 120.73 g. de NH_4OH .
- iv. A continuación se inicia el suministro de H_2S aplicando un flujo de 1.0 lt/min el tiempo necesario hasta obtener un pH de 8.5 ± 0.2 . Es importante mantener el pH ya que a pH menor se propicia la presencia de H_2S libre, y pH mayor se forma el sulfuro de amonio.
- v. Una vez alcanzado este pH, se adicionan 0.47 g de NaCN manteniendo la agitación para lograr la disolución completa.

La reacción efectuada es la siguiente:



Peso molecular de $\text{NH}_4\text{HS} = 51 \text{ g/gmol}$

Peso molecular de $\text{NH}_3 = 17 \text{ g/gmol}$



$$\text{X} = 362.19 \text{ g de NH}_4\text{HS / litro de salmuera}$$

Por lo consiguiente en 100 ml de salmuera hay 326.19 g de bisulfuro de amonio.

5. Preparación de la celda de prueba.
 - a) Se secan con disolvente.
 - b) Se enumeran las botellas.
 - c) Agregar primeramente a la botella la cantidad indicada de querosina (30 ml.) según la dosificación del inhibidor que se va aplicar para cada diferente botella (10, 25 y 50 ppm). Adicionar dos botellas más a las cuales no se les adicionara dosificación del inhibidor, esto es con el fin de tenerlos como referencia (blanco) y estas si tendrán la cantidad completa de querosina, para la posterior valoración del % de eficiencia de recubrimiento del inhibidor, estas dos botellas siempre se enumeran al último.
 - d) Agregar la dosis indicada del inhibidor formulado para cada diferente botella. Una vez que halla terminado de dosificar, colocar los cupones de acero al carbón, en sus correspondientes botellas, verificando que coincida el número de la botella y el número asignado en la pesada inicial. Depositarlos por lo menos media hora antes. Lo anterior se recomienda para que se forme en la superficie metálica la película protectora del inhibidor de corrosión.
 - e) Pasada la media hora proceda agregar el medio corrosivo (salmuera) a cada botella una vez cumplido con los puntos anteriores. La cantidad de salmuera es de 150 ml. y para todas las botellas va a ser la misma cantidad de salmuera a agregar.
 - f) Colocar las corcholatas fichas en las botellas de la manera siguiente: coloque sobre la boquilla de la botella un plástico con las dimensiones adecuadas y coloque la corcholata en forma céntrica a la boquilla de la botella. Sellar con la taponadora manual cuidando que el sellado, sea totalmente hermético.
 - g) Introducir las botellas al evaluador dinámico, cuidando que la carga de las mismas en el rodillo rotatorio este equilibrada, para lograr una rotación homogénea, de no estar equilibrada la carga, los resultados no serán homogéneos.
 - h) Por último encienda el motor para comenzar a realizar la rotación del rodillo y la prueba se dará por comenzada a partir de este momento. Se debe tomar como tiempo inicial y contar a partir de este 46 hrs. Una vez cumplidas parar el equipo y la prueba se dará por terminada.

- i) Una vez cumplido el tiempo de prueba apague el equipo por completo. Proceda a sacar las botellas con la protección adecuada (de manos y ojos) y esperar media hora para que se enfríen, para su posterior destape.
- j) Una vez enfriadas las botellas destape cuidadosamente cada una. Luego proceda a extraer el cupón del interior de la botella con una barra magnética, y para cada cupón extraído realizar el siguiente lavado por 20 segundos con cada uno de los siguientes disolventes: cloroformo, acetona, agua destilada, solución de ácido clorhídrico inhibido al 10 %, solución de bicarbonato de sodio al 10 % y finalmente agua destilada.

1. Preparación del ácido clorhídrico inhibido :

A 1000 ml de HCl al 10% se le agrega 5.4 g de trióxido de antimonio y 13.5 g. de cloruro de estaño ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). La mezcla se agita por 15 min.

2. Preparación de la solución de bicarbonato de sodio al 10%:

Pesar 10g. de bicarbonato de sodio y disolver en 100 ml de agua bidestilada.

- k) Una vez lavados los cupones con los anteriores disolventes proceda a lavar con agua y jabón ayudándose de un cepillo dental, para eliminar todos los productos generados por la corrosión, y por último lavar con agua destilada, secar el cupón con papel higiénico perfectamente para evitar la formación de óxidos en el cupón que son posibles fuentes de error, para la pesada final. Procurar siempre colocar el cupón correspondiente en su respectivo vasito numerado.
- l) Una vez lavados y secos los cupones colóquelos en la estufa por una hora a 40 °C, una vez pasado el tiempo colocarlos en un desecador, por media hora, luego saque los cupones.
- m) Pesar el cupón en su respectivo vaso numerado, en las mismas condiciones de cómo realizó la pesada inicial, para eliminar al máximo cualquier tipo de error, tomar la lectura cuidadosamente tratando de solo anotar el peso cuando la balanza haya estabilizado sus dígitos, este valor por lo menos debe permanecer cinco segundos en la pantalla. Anote su peso obtenido en su registro de datos y definir a dicho peso como peso final.

Cálculos para determinar el porcentaje de eficiencia del inhibidor en la prueba de botella.

La diferencia en peso de los cupones antes y después de haber sido expuestos al líquido corrosivo por 46 horas, es una indicación directa del metal perdido debido a la corrosión.

La pérdida de peso de los cupones sin inhibidor o corrosión no inhibida constituyen los patrones o referencias.

Se puede establecer un valor numérico en por ciento, comparando el peso perdido entre los cupones protegidos con los cupones sin protección. La fórmula es la siguiente:

$$(P - p) / P \times 100 = \% \text{ de eficiencia.}$$

Donde:

P = peso perdido del cupón testigo (blanco).

p = peso perdido del cupón inhibido.

3.4 EVALUACIÓN DE COMPUESTOS.

3.4.1 Evaluación de compuestos por la prueba ASTM -D-1094.

Los Compuestos activos y productos fueron evaluados inicialmente a través de la prueba de reacción al agua ASTM-D-1094, ya que es una de las causas principales por las que los inhibidores de corrosión utilizados en la actualidad son rechazados, la prueba se realizó a una dosificación de 10, 25, 50, 100 ppm con respecto al volumen del medio (turbosina-solución buffer fosfatada) en la tabla 4 se muestra el comportamiento exhibido por los productos en esta prueba.



Esta prueba se llevó a cabo con la finalidad de realizar una discriminación inicial de los compuestos que no desempeñen una buena separación de fases y tiendan a emulsionar.

Tabla 4. Resultados de la prueba de reacción al agua ASTM -D-1094

PRODUCTO A EVALUAR	Concentración % peso	REACCION AL AGUA							
		ppm							
		10		25		50		100	
		I	S	I	S	I	S	I	S
CHAME Ciclohexilamina monoetoxilada	50	1b	1	1	1	1	1	1b	2
ESTER DE CHAME	50	1b	1	1b	1	1	1	1	1
DIAMIN CH	50	1b	1	1b	1	1b	2	2	2
DIAMIET CH01	50	1	1	1	2	1b	2	1b	2
ESTER DE DIAMIET CH01	50	1b	3	1b	3	1b	3	2	3
DIAMIN MPH	50	1	1	1	2	1b	2	1b	2
DIAMIET MPH01	50	1b	2	1b	2	1b	1	1b	1
ESTER DE DIAMIET MPH01	50	1b	2	1b	2	2	3	2	3
IMP-ICATX-9632		2	3	2	3	2	3	2	3
IMP-ICCE-T02		1b	1	1	1	1	1	1b	2

I = interfase.

S = separación.

 NO pasa en separación
 NO pasa en interfase

Las calificaciones están dadas de acuerdo a la tabla 1 de la página 38.

Observaciones:

- Los productos marcados () son productos de referencia, además, se dosifican tal y como son elaborados en el CPI/San Martín Texmelucan.
- Las especificaciones a cumplir son:
 - a) SEPARACIÓN **2 máx.**
 - b) INTERFASE **1b.**

Al analizar los resultados se observan las siguientes conclusiones:

- ✓ El CHAME tiene un desempeño óptimo separación, presentando su dosificación óptima entre 25 y 50 ppm.
- ✓ El ESTER DEL CHAME, presenta un desempeño alto las dosificaciones óptimas están entre 25 y 50 ppm.
- ✓ El DIAMIN CH pasa la prueba con los niveles máximos permitidos en interfase La dosificación máxima de este producto es de 50 ppm.

- ✓ El DIAMIET CH 01 pasa la prueba, encontrando su dosificación insuperable en 10 ppm.
- ✓ El producto ESTER DE DIAMIET CH 01 NO pasa la prueba.
- ✓ El DIAMIN MPH pasa la prueba.
- ✓ El DIAMIET MPH01 pasa la prueba, encontrando que entre más alta su dosificación mejor es su comportamiento.
- ✓ El ESTER DEL DIAMIET MPH01 supera la prueba, hasta la dosificación de 25 ppm.
- ✓ El producto IMP-ICATX-9632 NO pasa la prueba.
- ✓ El IMP-ICCE-T02 exhibe un desempeño muy bueno.

Por lo tanto los inhibidores que quedan descartados para la siguiente prueba son:

1. DIAMIN CH a 100 ppm.
2. ESTER DE DIAMIET MPH01 a 50 y 100 ppm.
3. ESTER DE DIAMIET CH01.
4. IMP-ICATX-9632.

3.4.2 Evaluación de compuestos por la prueba NACE Standard TM0172-2001.

En esta prueba se examinaron los productos:

1. CHAME.
2. ESTER DE CHAME.
3. DIAMIN CH.
4. DIAMIET CH01.
5. DIAMIN MPH.
6. DIAMIET MPH01.

Los productos evaluados, se dosificaron a 25, 50 y 100 ppm; en la tabla 5 se muestran los resultados obtenidos en esta prueba.

Tabla 5. Resultados de la prueba de herrumbre.

Medio utilizado	Producto	Cupón	Dosificación ppm.	Calificación
TURBOSINA	CHAME	A	25	B++
	CHAME	B	25	B++
	CHAME	A	50	B++
	CHAME	B	50	B++
	CHAME	A	100	A
	CHAME	B	100	A
	ESTER DE CHAME	A	25	E
	ESTER DE CHAME	B	25	E
	ESTER DE CHAME	A	50	B++
	ESTER DE CHAME	B	50	B+
	ESTER DE CHAME	A	100	B++
	ESTER DE CHAME	B	100	A
	DIAMIN CH	A	25	B
	DIAMIN CH	B	25	B+
	DIAMIN CH	A	50	B++
	DIAMIN CH	B	50	A
	DIAMIN CH	A	100	B++
	DIAMIN CH	B	100	A
	DIAMIET CH 01	A	25	A
	DIAMIET CH 01	B	25	B+
	DIAMIET CH 01	A	50	A
	DIAMIET CH 01	B	50	A
	DIAMIET CH 01	A	100	A
	DIAMIET CH 01	B	100	B
	DIAMIN MPH	A	25	B+
	DIAMIN MPH	B	25	B+
	DIAMIN MPH	A	50	A
	DIAMIN MPH	B	50	B++
	DIAMIN MPH	A	100	B++
	DIAMIN MPH	B	100	A
	DIAMIET MPH 01	A	25	B
	DIAMIET MPH 01	B	25	B
	DIAMIET MPH 01	A	50	B+
DIAMIET MPH 01	B	50	A	
DIAMIET MPH 01	A	100	B+	
DIAMIET MPH 01	B	100	A	
BLANCO	A	-	E	

Las calificaciones están dadas de acuerdo a la tabla 3 de la página 49.

De la tabla 5 se puede observar que existen varios compuestos que exhiben un desempeño que es el suficiente para pasar esta prueba (B⁺) se tomaron como opciones los siguientes compuestos:

- CHAME a 25, 50, 100 ppm.
- ESTER DE CHAME a 50 y 100 ppm.
- DIAMIN CH 50 y 100 ppm.
- DIAMIET CH01 a 25, 50 y 100 ppm.
- DIAMIN MPH a 25, 50 y 100 ppm.
- DIAMIET MPH01 a 50 Y 100 ppm.

A continuación se muestran algunas fotografías de la prueba realizada.



Fig. 36. Cupón de corrosión del producto CHAME con calificación de B⁺⁺



Fig. 37. Cupón de corrosión del producto ESTER DE CHAME con calificación de B⁺⁺.



Fig. 38. Cupón de corrosión del producto DIAMIN CH con calificación de B⁺.



Fig. 39. Cupón de corrosión del producto DIAMIET CH01 con calificación de A.



Fig. 40. Cupón de corrosión del producto DIAMIN MPH con calificación de B⁺⁺.

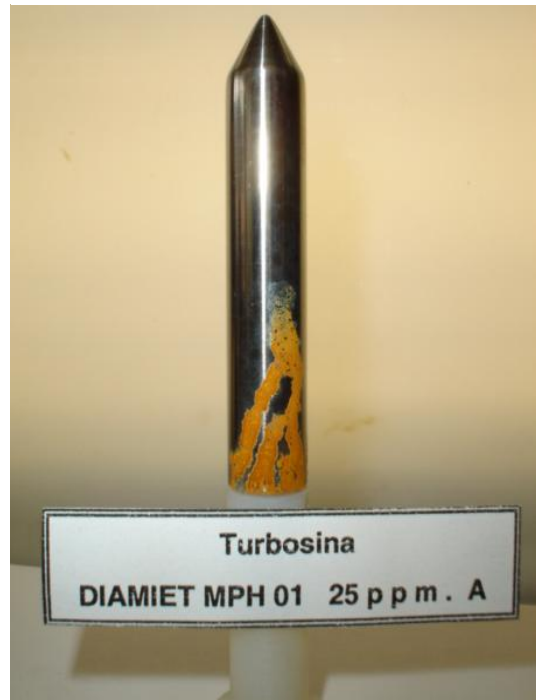


Fig. 41. Cupón de corrosión del producto DIAMIET MPH01 con calificación de B.

3.4.3 Comparación de ambas pruebas.

Tabla 6: Tabla comparativa de las pruebas de herrumbre y tolerancia al agua

PRODUCTO	NACE TM-0172-2001			ASTM-D-1094					
	25 ppm	50 ppm	100 ppm	25 ppm		50 ppm		100 ppm	
				I	S	I	S	I	S
CHAME	B ⁺⁺	B ⁺⁺	A	1	1	1	1	1b	2
ESTER DE CHAME	E	B ⁺	B ⁺⁺	1b	1	1	1	1	1
DIAMIN CH	B	B ⁺⁺	B ⁺⁺	1b	1	1b	2	2	2
DIAMIET CH01	B ⁺⁺	A	A	1	2	1b	2	1b	2
DIAMIN MPH	B ⁺	B ⁺⁺	A	1	2	1b	2	1b	2
DIAMIET MPH01	B	B ⁺⁺	B ⁺⁺	1b	2	1b	1	1b	1

Valor mínimo permitido en la prueba NACE TM -0172-2001:

B⁺

Valor máximo permitido en la prueba ASTM -D-1094:

I = 1b y S= 2

Como se puede ilustrar en la tabla 6 los productos que muestran un funcionamiento dentro de las especificaciones requeridas son:

- ✓ CHAME a 25, 50, y 100 ppm, teniendo que a 100 ppm exhibe un comportamiento dentro de los límites establecidos para la prueba de tolerancia al agua.
- ✓ ESTER DE CHAME a 25 y 50 ppm, presentando un funcionamiento en la prueba de herrumbre (NACE TM-0172-2001), dentro del límite mínimo establecido en esta prueba.
- ✓ DIAMIN CH a 50 ppm y a una dosificación menor a 100 ppm, este producto se comporta dentro de los límites de la prueba de reacción al agua.
- ✓ DIAMIET CH01 a 25, 50 y 100 ppm, a las dosificaciones mencionadas, existe un comportamiento dentro de los parámetros en la prueba ASTM -D-1094 en la variable de separación.
- ✓ DIAMIN MPH a 25, 50 y 100 ppm, el producto funciona a concentraciones altas en los límites máximos permitidos en la prueba de tolerancia al agua.
- ✓ DIAMIET MPH01 a 50 ppm ya que no aumenta su eficiencia a una mayor concentración.

3.4.4 Evaluación de los compuestos por la prueba de botella.

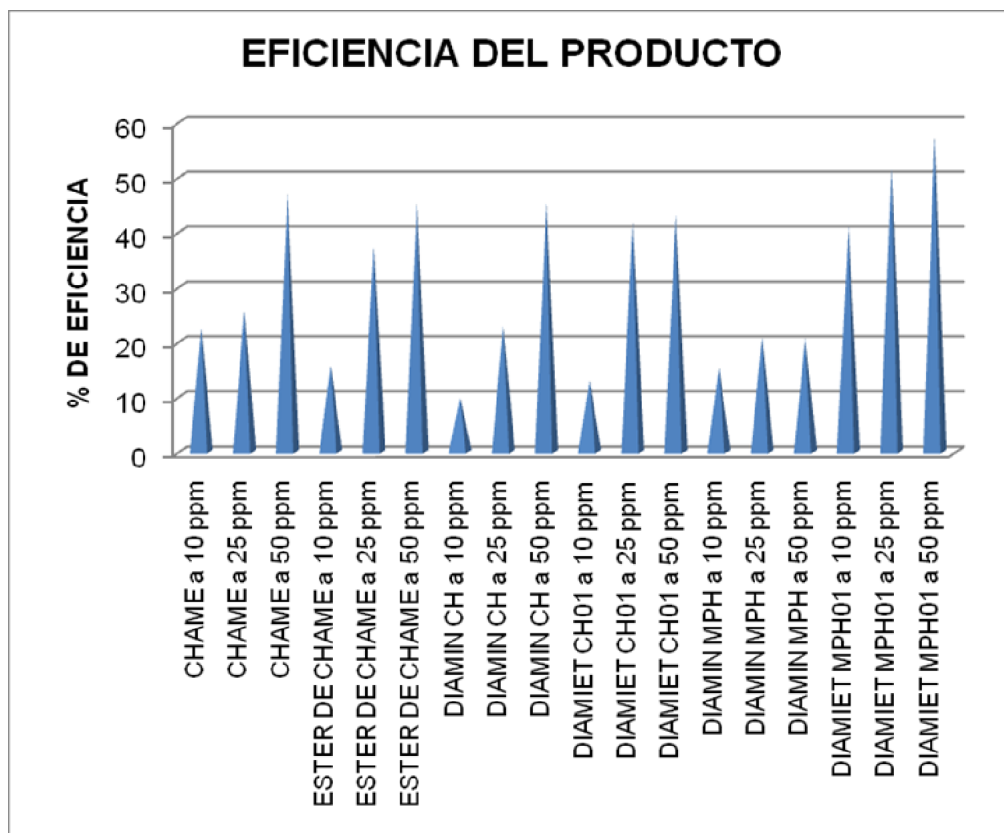
Para determinar el producto final que ofrezca un buen grado de inhibición, se tiene una prueba más severa del grado de inhibición de corrosión la prueba NACETM -ID-182, la cual se efectuó a las dosificaciones de 10, 25 y 50 ppm respecto al volumen del medio de prueba.

El medio de prueba inicialmente fue preparado con turbosina -salmuera, pero se tuvo el inconveniente de que las botellas presentaron fugas provocadas por la presión de vapor ejercida por la turbosina, por lo cual, se cambió el medio. La turbosina en consecuencia fue sustituida por querosina; esta fue obtenida a partir de la destilación del diesel, teniendo un mejor desarrollo de la prueba.

Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 7: Resultados de la prueba de botella.

PRODUCTO	NACETM-ID-182		
	10 ppm	25 ppm	50 ppm
CHAME	22.5%	25.82%	47.05%
ESTER DE CHAME	15.68%	37.5%	45.68%
DIAMIN CH	9.8%	22.86%	45.57%
DIAMIET CH01	12.91%	41.68%	43.23%
DIAMIN MPH	15.24%	20.84%	20.53%
DIAMIET MPH01	40.91%	51.82%	57.73%
Valor mínimo	80%		



Gráfica 1. Comparación de las eficiencias de los productos.

Como lo muestra la tabla 7 e ilustra el gráfico 1, ninguno de los productos muestra un desempeño satisfactorio en esta prueba.

Para elegir los productos que se seguirán probando se tomaron las siguientes consideraciones:

1. El producto CHAME se excluyó por que las pruebas realizadas a nivel planta no muestra un desempeño satisfactorio.
2. El ESTER DEL CHAME no se siguió probando por que no mostro repetitibilidad en las pruebas realizadas.
3. Por ser productos con una síntesis compleja y por consiguiente no poderse fabricar en planta el DIAMIET CH01 y el DIAMIET MPH01.

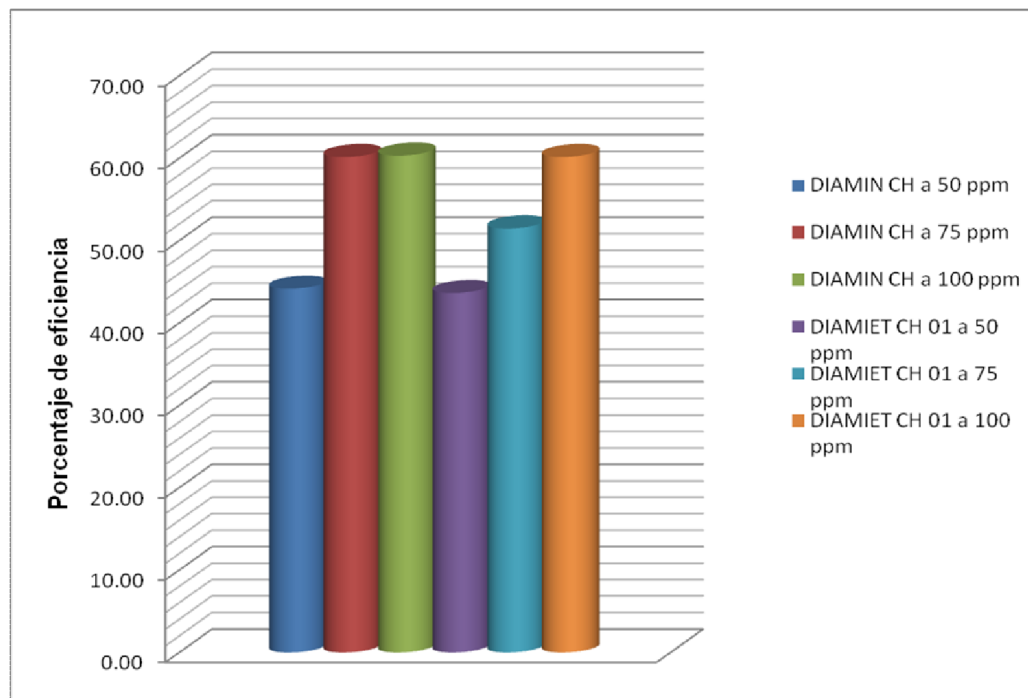
Por lo tanto los productos a considerar son:

1. DIAMIN CH.
2. DIAMIET CH01.

Se realizo una última prueba dinámica a estos dos productos, elevando la dosificación en la prueba, las dosificaciones aplicadas son 50, 75 y 100 ppm, teniendo los siguientes resultados:

Tabla 8. Resultados de la última prueba de botella.

PRODUCTO	NACETM-ID-182		
	50 ppm	75 ppm	100 ppm
DIAMIN CH	44.12	60.14	60.31
DIAMIET CH01	43.61	51.45	60.14
Valor mínimo	80%		



Gráfica 2. Resultados prueba de botella.

Con los anteriores resultados el producto seleccionado es el DIAMIN CH a una dosificación de 75 ppm, por presentar un mejor comportamiento en esta prueba.

A continuación se muestra una tabla en la que se resumen los resultados del inhibidor de corrosión DIAMIN CH:

Tabla 9. Resultados finales del inhibidor DIAMIN CH.

PRODUCTO	ASTM-1094								NACE TM0-172			NACETM-ID-182				
	10 ppm		25 ppm		50 ppm		100 ppm		25 ppm	50 ppm	100 ppm	10 ppm	25 ppm	50 ppm	75 ppm	100 ppm
	I	S	I	S	I	S	I	S								
DIAMIN CH	1b	1	1b	1	1b	2	2	2	B	B⁺⁺	B⁺⁺	9.8	22.86	44.12	60.14	60.31
Valores permitidos	Máximo I=1b S=2								B ⁺ mínimo			80% mínimo				

Al analizar los resultados del inhibidor de corrosión DIAMIN CH mostrados en la tabla 9 se observa lo siguiente:

- Presenta mejor protección contra la corrosión que el DIAMIET CH01.
- Su comportamiento en emulsificación (ASTM-D-1094) es suficiente a la dosificación escogida (75 ppm).
- No supera las especificaciones requeridas en la prueba NACETM-ID-182, en la que es necesario un 80% de eficiencia de protección como mínimo.

Tomando en cuenta que a nivel industrial no se está aplicando ningún inhibidor de corrosión en plantas HDS de turbosina, el nuevo inhibidor se puede tomar como una opción, efectuando su aplicación en los siguientes puntos:

- Condensadores de la sección de reacción (separador de alta presión).
- Condensadores de la sección de domo de la columna agotadora.
- Condensadores de la sección de domo de la columna fraccionadora .

Sin embargo, se entrará a una etapa de optimización de este producto.

Capítulo IV

Conclusiones

CONCLUSIONES.

Las conclusiones y comentarios al respecto del desarrollo del inhibidor de corrosión DIAMIN CH son las siguientes:

- ❖ El inhibidor de corrosión DIAMIN CH es un producto que se puede tomar como una opción para la protección de los equipos de intercambio de calor y líneas de transferencia de las secciones de reacción, domo de la columna agotadora y domo de la columna fraccionadora de las plantas hidrodesulfuradoras de turbosina.
- ❖ El inhibidor se comporta satisfactoriamente en la prueba de reacción al agua al ser aplicado en turbosina, aunque cabe mencionar que esta en los límites establecidos en la prueba.
- ❖ Se puede decir que el producto es estable ya que, en el transcurso de las pruebas se determinó que:
 1. No forma precipitados a temperatura ambiente.
 2. No necesita de un almacenaje especial.
 3. Es totalmente soluble en hidrocarburos en especial la turbosina.
- ❖ Se entrará a una etapa de optimización del producto que consta de las siguientes fases:
 1. Se realizará una destilación a vacío para purificar el producto DIAMIN CH y quitar los subproductos generados en la reacción de síntesis, esta se llevará a cabo a una presión de 10 mmHg.
 2. Se ejecutará una resonancia magnética para determinar qué porcentaje de DIAMIN CH existe en la muestra, además para cuantificar y determinar qué subproductos existen.
 3. Al producto puro extraído se le realizarán las pruebas ASTM-1094, NACE TM0-172 y NACETM-ID-182, para determinar su efectividad.

-
4. De ser necesario se efectuará una reformulación del producto, agregándole agentes desmenuionantes o combinarlo con otro ingrediente activo, que no genere antagonismo, esto dependerá de los resultados obtenidos en las pruebas.
 5. Con lo anterior se observará si existe una mezcla sinérgica para así, obtener la formulación final

- ❖ Como la planta de hidrodesulfuración de turbosina en la actualidad no ocupa ningún tipo de inhibidor de corrosión, ya que los inhibidores que se han probado tienden a emulsionar, es decir, atrapan moléculas de agua, siendo uno de los objetivos principales el desarrollo de este inhibidor por lo que se puede considerar el DIAMIN CH como una solución viable para este fin.
- ❖ El presente trabajo servirá para futuras referencias de cómo se desarrolla un inhibidor de corrosión.
- ❖ Se ilustra el funcionamiento y comportamiento básico de los inhibidores de tipo fílmico.
- ❖ Se demuestra en forma general el funcionamiento de una planta de hidrodesulfuración de turbosina.
- ❖ Este trabajo es de importancia para los estudiantes de ingeniería química ya que muestra un aspecto que no se da a conocer en materias impartidas en la facultad, como lo es, el desarrollo de nuevos productos.
- ❖ El diseño de inhibidores de corrosión, no solamente está dirigido a la industria de la refinera, por el contrario, es de suma importancia en los diferentes aspectos de la industria en general.
- ❖ Los diferentes mecanismos de prueba que se explican aquí se dan a conocer ampliamente para que los estudiantes de ingeniería los puedan tomar como referencia.

Anexos

GLOSARIO.

Aditivo: Sustancia que se añade en pequeñas proporciones a un medio para provocar un cambio ventajoso en alguna de sus propiedades.

Corrosión metálica: Deterioro de un metal, generalmente un metal por la reacción química ó electroquímica con su medio.

Disolvente: Líquido en el cual se disuelven los activos para facilitar el manejo del producto, este puede ser agua o cualquier solvente orgánico como diesel, queroseno, aromina, diáfano, alcohol isopropílico, alcohol metílico, por mencionar algunos. Este componente no toma parte en la eficiencia del inhibidor de corrosión, ya que solamente es el vehículo, pero tiene que ser compatible con el sistema a tratar y no alterar la calidad del fluido a tratar.

Ingrediente activo: Sustancia contenida en una formulación que actúa como inhibidor de la corrosión. Una formulación puede contener una o más sustancias o componentes activos.

Inhibidor de corrosión tipo fílmico: Es un compuesto químico orgánico, que al dosificarse al interior de los ductos forma una película entre la pared metálica y el medio corrosivo disminuyendo la velocidad de corrosión interior.

Inhibidor de corrosión: Compuesto químico o formulación, ya sea orgánico o inorgánico, que se adiciona al fluido transportado en concentraciones adecuadas para controlar o reducir la corrosión.

Medio amargo: Se define al fluido que contiene sulfuro de hidrógeno.

Medio Dulce: Se define al fluido que contiene bióxido de carbono.

Mezcla envenenada: Mezcla de dos o más compuestos inhibidores de corrosión que en forma conjunta aceleran el proceso de corrosión.

Mezcla sinérgica: Mezcla de dos o más compuestos inhibidores de corrosión que en forma conjunta alcanzan niveles de protección mayores a los esperados de cada compuesto aisladamente.

Monitoreo de la corrosión: Determinación de la velocidad de corrosión en tiempo, mediante la aplicación de diferentes técnicas gravimétricas y electroquímicas.

Parafinas: Familia de hidrocarburos alifáticos saturados (alcanos), con fórmula general $C(n)H(2n+2)$

Sonda corrosimétrica: Elemento electrónico de medición de velocidad de corrosión por el principio de operación de resistencia eléctrica o resistencia a la polarización.

mediante el apoyo de instrumentación adecuada puede obtener registros instantáneos acumulados, locales o remotos.

Testigo corrosimétrico: Espécimen de material metálico de especificación conocida, también denominado “cupón”, que se utiliza para hacer observaciones y mediciones gravimétricas de velocidad de la corrosión.

CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DE LA TURBOSINA O COMBUSTIBLE JET A-1

Debido a que estos motores de los aviones se diseñaron insensibles a las propiedades del combustible, la turbosina además fue elegida por su disponibilidad considerando que cada gota de nafta era requerida para necesidades bélicas.

Después de la Segunda Guerra Mundial, la fuerza aérea norteamericana comenzó a utilizar el corte amplio de combustible (*wide cut*), que es esencialmente una mezcla de hidrocarburos que incluye gasolina y queroseno. Nuevamente esta opción se tomó debido a consideraciones de disponibilidad.

No obstante, la gasolina comparada con la turbosina, posee una serie de desventajas como su gran volatilidad, que ocasiona:

- Grandes pérdidas por evaporación a grandes altitudes.
- Grandes probabilidades de riesgo de incendio durante el manipuleo.

Cuando la industria comercial del jet se desarrolló en los '50, se eligió la turbosina por reunir la mejor combinación de propiedades. El Jet B (*wide cut*) aún se utiliza en zonas como Canadá y Alaska, debido a su adaptación a los climas fríos, pero son el Jet A y el Jet A-1 los mundialmente utilizados.

En EE.UU. se utiliza el Jet A (punto de congelación -40°C) por precio y disponibilidad. En el resto del mundo se utiliza el Jet A-1 ya que posee un punto de congelación de -47°C , propiedad que lo hace adecuado para largos vuelos internacionales, especialmente en rutas polares y en invierno.

Especificaciones

Existen dos organizaciones que tomaron el rol de la implementación y mantenimiento de las especificaciones para el combustible jet comercial para turbinas de

aviones: ASTM (*American Society for Testing and Materials*) y MOD (*United Kingdom Ministry of Defence*).

Las especificaciones emitidas por estos dos organismos son muy similares. Otros países tienen sus propias especificaciones para el combustible jet siendo muy similares o idénticas a las emitidas por ASTM o MOD. En los estados independientes del Commonwealth (CIS) y parte del este europeo las especificaciones del combustible jet adoptan el estándar GOST.

Las principales especificaciones son:

- ASTM D-1655: *The Standard Specification for Aviation Turbine Fuels*. Incluye las especificaciones de los tres combustibles jet comerciales: Jet A, Jet A -1 y Jet B.
- Defence Standard 91-91: *United Kingdom Ministry of Defence* mantiene esta especificación (formalmente titulada DERD 2494) para el Jet A -1.
- CGSB-3.22: Es una especificación de Canadá y cubre el Jet B utilizado en partes de Canadá y Alaska.
- GOST 10227: especificación rusa para combustible tipo queroseno liviano, TS-1, usado en CIS y parte del Este Europeo.
- Joint Checklist: es la combinación de los requerimientos más estrictos de ASTM D-1655 y DEF STAND 91-91 en un documento: *Aviation Fuel Quality Requirements for Jointly Operated System*.
- IATA: *International Air Transport Association* publica el documento *Guidance Material for Aviation Turbine Fuels Specifications*. Contiene especificaciones para cuatro tipos de combustible para turbina de aviones: Jet A; Jet A -1 y TS-1 y el corte amplio Jet B.

El Jet A cumple con los requerimientos de ASTM, Jet A-1 con los de *Joint Checklist*, TS-1 con los de GOST de Rusia y Jet B con los de CGSB de Canadá.

Funcionamiento del Jet A-1

La función primaria del combustible para jet es suministrar potencia al avión, siendo parámetros claves su contenido energético y la calidad de combustión.

Otras propiedades de funcionamiento significativas son:

- a) estabilidad
- b) lubricidad
- c) fluidez
- d) volatilidad
- e) condición de no-corrosividad.
- f) limpieza.

Además de proveer la energía, el combustible es usado también como fluido hidráulico en los sistemas de control del motor y como refrigerante para ciertos componentes del sistema de combustible.

a) Estabilidad

Existen factores que pueden deteriorar la calidad del combustible jet: el tiempo (estabilidad al almacenaje) y exposición del jet a altas temperaturas en el motor (estabilidad térmica).

La inestabilidad del combustible es causada por ciertas reacciones químicas que involucran oxidación de algunos componentes, que permanecen disueltos en el seno del combustible y luego pueden atacar y acortar la vida útil de elastómeros del sistema de alimentación.

También, como consecuencia de estas reacciones químicas, se pueden generar gomas y partículas sólidas insolubles pudiendo obturar filtros de combustible, e incluso depositarse sobre conductos por donde pasa el combustible jet y reducir el flujo del mismo.

La Estabilidad Térmica es una de las propiedades más importantes del combustible jet porque éste es utilizado también como medio de intercambio de calor del motor y fuselaje. El motor puede evidenciar problemas causados por cambios en la propiedad de estabilidad térmica sólo a partir de cientos o miles de horas de operación.

Por estas razones el combustible jet es sometido a ensayos bajo condiciones severas, con el objetivo de analizar efectos medibles en un lapso razonable.

b) Lubricidad

Las turbinas de avión están diseñadas para trabajar con combustible jet dentro de un rango de viscosidad, en el cual el combustible jet provee una adecuada lubricación hidrodinámica.

Existen compuestos químicos incluidos que forman parte de la composición del combustible jet, que tienen propiedades lubricantes. Estos compuestos contienen nitrógeno, azufre y oxígeno.

c) Fluidez

Las propiedades físicas como la viscosidad y el punto de congelamiento se usan para caracterizar la fluidez del combustible jet.

1. Viscosidad

El combustible jet se inyecta a alta presión dentro de la cámara de combustión de la turbina a través de los inyectores. Allí el combustible líquido se transforma en gotas muy pequeñas en forma de *spray*, que se evaporan rápidamente al mezclarse con el aire. El tamaño de gota está influenciado por la viscosidad del combustible. Si ésta es muy alta, el motor puede tener dificultades de reencendido en vuelo.

Además somete a la bomba de combustible a trabajo forzado, para mantener una velocidad de flujo de combustible constante.

2. Punto de Congelación

El principio básico del combustible jet para su normal funcionamiento es su bombeabilidad, que es la habilidad que posee el combustible jet para ser movido desde el tanque hasta la turbina, y que depende de su fluidez y del diseño del sistema de combustible. El combustible jet generalmente permanece bombeable de 4 °C a 15 °C por debajo de su punto de congelamiento.

d) Volatilidad

Es la tendencia que tiene el combustible jet a vaporizar y su caracterización se determina mediante dos propiedades físicas como la Presión de Vapor y la Curva de Destilación.

La volatilidad es importante ya que el combustible jet debe vaporizarse para ser quemado, pero si ésta es muy alta puede producir pérdidas por evaporación o *vapor lock* en el sistema de combustible.

e) Corrosión

El combustible no debe corroer los materiales con los que está en contacto durante su distribución y uso. Para ello, los fabricantes de motores y equipos involucrados en el sistema de combustible, controlan muy estrictamente, para asegurar la compatibilidad del combustible jet, antes de aprobar los materiales usados con este fin. El combustible jet contiene compuestos potencialmente corrosivos, como mercaptanos y ácidos orgánicos.

f) Limpieza

Hablar de un combustible limpio implica libre de partículas sólidas y de agua. Las partículas, como suciedad, óxidos, etc., pueden obstruir filtros y aumentar el desgaste en la bomba de combustible.

El agua, además de no que interfiere a una buena combustión, se congela a elevadas altitudes con la consiguiente formación de hielo y el riesgo de bloquear el sistema de flujo de combustible. Además puede facilitar la corrosión de algunos metales y permitir el desarrollo microbiano. Existen otros productos que pueden afectar la pureza del combustible, como los surfactantes, mezclas, anilinas, microbios, etc.

Propiedades de seguridad

El combustible jet puede ser peligroso si no se lo manipula adecuadamente ya que su ignición es muy fácil y quema rápidamente. Existen dos propiedades que permiten determinar las características del combustible jet y que están relacionadas con el manipuleo.

Punto de Inflamación:

Es una indicación del riesgo al fuego, asociado al combustible, y mide la tendencia del producto a formar una mezcla inflamable con el aire bajo condiciones controladas.

Este parámetro es usado en las regulaciones de seguridad y transporte para clasificar los materiales en inflamables y combustibles, definiéndose, a partir de esto, el manejo que deben considerarse durante su distribución y almacenaje.

Conductividad Eléctrica:

Cuando el combustible jet se mueve por ductos, bombas, válvulas o filtros finos, se generan cargas eléctricas estáticas. La velocidad a la cual estas cargas se disipan es proporcional a la capacidad conductora de electricidad del líquido.

Cuando las cargas acumuladas en el combustible exceden el potencial de ionización del aire que se encuentra sobre el líquido, éstas pueden descargarse como chispa. La energía contenida en la chispa puede generar una explosión si el líquido es inflamable y la composición del vapor y aire está en el rango de inflamabilidad.

Para prevenir la acumulación de cargas se usa un aditivo disipador estático

Contenido Energético

La turbina genera potencia mediante la conversión de la energía química almacenada en el combustible en una combinación de energía mecánica y calor.

Esta propiedad puede ser medida a partir del Calor de Combustión, que es el calor liberado cuando se quema una fracción conocida de combustible bajo determinadas condiciones.

Su valor dependerá del tipo de hidrocarburos que constituyen el combustible y puede preverse a partir de la densidad, ya que ésta también es función de la composición química del combustible.

Su valor puede expresarse en volumen (energía por unidad de volumen) o gravimétricamente (energía por unidad de peso).

Generalmente, un combustible jet menos denso tiene un contenido energético gravimétrico menor, mientras que un combustible jet más denso tiene un contenido energético volumétrico mayor.

Un combustible jet con alto contenido energético volumétrico aumenta la energía que puede almacenarse en los tanques de la aeronave, proveyendo así una mayor autonomía de vuelo.

Características de combustión

En una turbina de avión, durante los procesos de combustión se forman prematuramente pequeñas partículas carbonosas. Estas partículas continúan quemándose a medida que pasan por la llama y se consumen totalmente. Pero estas partículas se vuelven incandescentes bajo ciertas condiciones de presión y temperatura dentro de la sección de combustión de la turbina, haciendo que las paredes del combustor absorban la

radiación infrarroja. Así aumenta el calor recibido por la transferencia de calor de los gases de combustión, pudiendo generar rupturas prematuras o fallas del motor.

Si estas partículas carbonosas no son completamente consumidas por la llama, pueden impactar sobre los álabes de la turbina y sobre los estatores causando la erosión de los materiales. Además, las partículas carbonosas son las responsables del humo visible que pueden emitir las turbinas.

BIBLIOGRAFÍA

- Método ASTM-D-665. “Standard test method of rust preventing characteristics of inhibited mineral oil in the presence of water”. **ASTM international**. May 1, 2006
- Método NACETM-ID-182. “Standard test method for evaluating corrosion test specimens (Wheel test)”, **NACE international, The corrosion society** .1986.
- Método NACETM-0172-2001, Item: 21204; “Determining corrosive properties of cargoes in petroleum product pipelines”, **NACE international, The corrosion society**. 2001
- Método ASTM-G-1, “ Standard test for preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens” **ASTM international** , 1988
- Método ASTM-D-1094, “Standard test method for water reaction of aviation fuels”, **ASTM international** , 2005.
- Método IMP-LS04044-02. “Determinar la reacción al agua de corrientes de hidrocarburo dosificadas con aditivos IMP”. **Sistema Institucional de calidad IMP** . México, 2004.
- Método F-IMP-LPDIC-08, “Procedimiento para la preparación de una salmuera de Cianuro para pruebas de inhibición a la corrosión en medio amargo (pH 8.5), **Laboratorio de pruebas de desarrollo de inhibidores de corrosión** , clave: LS04044. México 2005.
- Método F-IMP-LPDIC-0, “Procedimiento para la preparación de una salmuera de sales para pruebas de inhibición a la corrosión en medio amargo (pH 4), **Laboratorio de pruebas de desarrollo de inhibidores de corrosión** , clave: LS04044. México 2005
- Patente de invención SU 611410A1, “Obtención de inhibidores de corrosión aplicables en combustibles de aviación”, Rusia 1993.
- Patente de invención 9810614, “Proceso para la producción de una ciclohexilamina monoetoxilada inhibidora de la corrosión y producto resultante” **Roldán Raúl**, México 1998.
- “Desarrollo de un inhibidor de corrosión para plantas hidrosulfuradoras”. **Roldán Raúl**, Informe IMP. Gerencia de Productos Químicos, México, Diciembre de 1996.

-
- “A COMPREHENSIVE STUDY ON DEMULSIFICATION PROCESS IN PETROLEUM INDUSTRY”, **T. K. Goswami**, Hindoildesing Institute Oil & Natural Gas Commission Dehradun, Petroleum and hydrocarbons, Vol. 7, No. 3 October 1972.
 - “Manual de operación básico para la planta hidrosulfuradora de gasóleos de la refinería Miguel Hidalgo en Tula, Hgo.”, **PEMEX REFINACIÓN**, Tula Hidalgo, Octubre 2002.
 - “PROTECCION INTERIOR DE DUCTOS CON INHIBIDORES”, COMITÉ DE NORMALIZACIÓN DE PETRÓLEOS MEXICANOS Y ORGANISMOS SUBSIDIARIOS. 18-diciembre-2000.
 - Genesca Joan, Ávila M. Javier. “Más allá de la herrumbre”. La ciencia desde México No. 19. Primera edición, Secretaría de Educación Pública, México 1986.
 - Paul Eaton and Greg Sunon. "The effect of flow on inhibitor film life", Champion Technologies Inc. Corrosion 94. Fresno Texas 77545, Paper 30.
 - Edward Knyles. "Fundamentals of corrosion in process systems". Chemlink Industrial Chemicals June 1993.
 - Petrolite Industrial Chemicals Group, "Basic Process Treatment". Chapters 4 and 10, U.S.A. 1987.
 - Instituto Mexicano del Petróleo, "Principios básicos de refinación", Subdirección de Capacitación y Servicios Técnicos. Gerencia de Productos Químicos. Agosto de 1996,
 - Raúl Roldán, "Control de la corrosión en plantas de hidrosulfuración de destilados intermedios", XXXIV Convención Nacional del IMIQ, Participación en trabajos técnicos, Veracruz. Ver., Octubre de 1994,