



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTILÁN**

**EVALUACIÓN DEL PODER DE
INHIBICIÓN DE LA CORROSIÓN Y
ESTUDIO QUÍMICO DE UNA
FORMULACIÓN PARA EL TRATAMIENTO
DE TURBOSINA EN PLANTAS DE
HIDRODESULFURACIÓN**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
QUÍMICO INDUSTRIAL**

**P R E S E N T A:
JORGE FRANCISCO RAMÍREZ PÉREZ**

**ASESORES:
DR. ENRIQUE RAMÓN ÁNGELES ANGUIANO
ING. RAÚL ROLDAN PÉREZ**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLÁN



DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

DEPARTAMENTO DE
EXAMENES PROFESIONALES

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 :

Evaluación del poder de inhibición de la corrosión y estudio
químico de una formulación para el tratamiento de turbosina
en plantas de Hidrodesulfuración.

que presenta el pasante: Jorge Francisco Ramírez Pérez
con número de cuenta: 40507056-5 para obtener el título de :
Licenciado en Química Industrial

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 15 de Octubre de 2010.

PRESIDENTE	<u>Dr. Enrique Ramón Angeles Anguiano</u>	
VOCAL	<u>M.C. Graciela Martínez Cruz</u>	
SECRETARIO	<u>Dr. César Soto Figueroa</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>M.C. Eva Hernández Godinez</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>Q. Ofelia Esperanza Arroyo Fal</u>	

AGRADECIMIENTOS

Gracias dios mío por darme la grandiosa oportunidad de concluir mi carrera, por estar conmigo cuando te necesitaba y por guiarme en esta etapa de mi vida.

Gracias a mi madre Francisca Pérez García por apoyarme, por su cariño y comprensión. A mis abuelos Guadalupe García Santana y Salomón Pérez Salinas por estar conmigo en todo momento.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, la institución más importante del país por acogerme en sus aulas. A los profesores que me transmitieron sus conocimientos.

Al Instituto Mexicano del Petróleo por el apoyo en la realización de este trabajo de tesis, especialmente al Ingeniero Raúl Roldán Pérez por alentarme a ser mejor, Aristeo Estrada Buendía por las facilidades otorgadas en laboratorio y ser un ejemplo para mí.

Gracias al Dr. Enrique Ramón Ángeles Anguiano por confiar en mí, y darme la oportunidad de realizar este trabajo.

A la generación 10 de Química Industrial

ÍNDICE

OBJETIVOS.....	5
INTRODUCCIÓN.....	6
CAPITULO I. CORROSIÓN E INHIBIDORES DE CORROSIÓN	
❖ Definición de corrosión e importancia en la industria.....	8
❖ Tipos de corrosión.....	9
❖ Definición de Inhibidor de corrosión.....	15
❖ Tipos de inhibidores de corrosión.....	16
CAPITULO II. TURBOSINA	
❖ Obtención de la turbosina.....	17
❖ Características y propiedades de la turbosina.....	18
❖ Dificultades en el manejo de la turbosina.....	18
CAPITULO III. PLANTA DE HIDRODESULFURACIÓN	
❖ Funcionamiento de una planta de hidrodesulfuración.....	24
❖ Estrategia de control de la corrosión en plantas de hidrodesulfuración.....	28
❖ Características del medio Acuoso (agua de lavado).....	29
❖ Aplicación de inhibidores de corrosión.....	31
CAPITULO IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL	
❖ Evaluación de inhibidores de corrosión para plantas de hidrodesulfuración de turbosina.....	32
➤ “Método estándar para la prueba de reacción al agua en combustibles de aviación” ASTM D 1094-07.....	32
➤ “Método estándar de prueba para la determinación de las propiedades corrosivas de corrientes transportadas en tuberías de productos del petróleo” NACE TM0172-2001.....	36
❖ Separación del inhibidor de corrosión.....	43
❖ Caracterización estructural	
➤ Análisis de IR.....	47
➤ Análisis de RMN ¹³ C.....	48
➤ Análisis de RMN ¹ H.....	49
Propuesta estructural de un inhibidor de corrosión.....	50

CAPITULO V. CONCLUSIONES

❖ Conclusiones.....	59
---------------------	----

ANEXOS

❖ Glosario.....	60
❖ Bibliografía.....	62

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Realizar el análisis de una formulación usada como inhibidor de corrosión y proponer posibles estructuras del mismo y que sirva como antecedente para estudios en un futuro.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Evaluar formulaciones que funcionan como inhibidores de corrosión, basado en los métodos ASTM 1094-07 “Método estándar para la prueba de reacción al agua en combustibles de aviación” y NACE TM 0172-2001 “Método estándar de prueba para la determinación de las propiedades corrosivas de corrientes transportadas en tuberías de productos del petróleo” y así elegir una formulación que se aproxime a un funcionamiento óptimo como protector contra la corrosión.
- Llevar a cabo un estudio químico que permita aislar el principio activo que actúa como inhibidor de corrosión.
- Realizar estudios espectroscópicos de IR, y RMN, para así proponer posibles estructuras químicas de dicho inhibidor o inhibidores.

INTRODUCCIÓN

El estudio de los inhibidores de corrosión surge de la necesidad de conocer el cambio en el desempeño de productos que ofrecen una protección y funcionamiento contra la corrosión. El desarrollo de inhibidores de corrosión se ha visto limitada debido a que los productos desarrollados no cumplen con las expectativas requeridas para su empleo a nivel industrial, así como los cambios en los procesos obligan a que los requerimientos de inhibidores de corrosión sean mayores y al no cumplir con las exigencias requeridas se vuelven ineficientes.

La corrosión es un problema que afecta estructuras metálicas que son necesarias en el manejo de hidrocarburos, especialmente en lo que se refiere a la turbosina ya que hasta hoy día algunas empresas de refinación no han podido controlar el efecto no solo corrosivo sino también el emulsionante. Así mismo, se encuentran en el mercado aditivos que reducen y controlan la corrosión pero realmente no cumplen con los requerimientos necesarios de acuerdo a las necesidades y usos del mismo aditivo, ya que pueden ofrecer una buena protección contra la corrosión pero provocan un efecto emulsionante y viceversa.

La importancia del estudio de la corrosión radica en la actualidad desde el punto de vista económico, ya que el reponer estructuras y maquinaria o componentes dañados generan pérdidas directas considerables. Por otro lado, se tienen pérdidas indirectas como interrupciones en la producción, pérdidas de producto, contaminación en el producto o requerimiento de reprocesamiento.

En el proceso de tratamiento de hidrocarburos en una planta de hidrodesulfuración, se tiene el problema de la corrosión porque se generan ácidos resultantes de las reacciones catalíticas de hidrodesulfuración. Los compuestos orgánicos de azufre se consideran contaminantes y es necesario remover la mayor cantidad de azufre posible. Por ejemplo con la turbosina que está destinada a ser usada como combustible, en la combustión del mismo resultará que los componentes sulfurados presentes en este hidrocarburo son convertidos en óxidos de azufre, que son dañinos para el medio ambiente.

Es importante mencionar que en este trabajo de tesis, la parte esencial del proceso de hidrodesulfuración de turbosina es la problemática existente de la corrosión generada en dicho proceso, ya que la explicación detallada del proceso de hidrodesulfuración no es el objetivo planteado, pero si es importante identificar dentro del proceso las dificultades que se presentan hablando de corrosión en la que el uso de inhibidores podría ser una posible alternativa de solución.

Al llevar a cabo el análisis de un conjunto de inhibidores de corrosión se obtiene información vital que sirve para explicar el mecanismo de acción que se lleva a cabo en el tratamiento de la turbosina, también arroja datos que conducen a proponer una posible estructura que cumpla con los requerimientos y necesidades deseadas.

Particularmente, el estudio y aplicación de pruebas a los productos comerciales que ofrecen protección contra la corrosión permite desarrollar un criterio de evaluación y poder valorar la calidad del producto, así como, la necesidad de conocer el porqué del funcionamiento de aquellos que tienen un rendimiento adecuado en base a las pruebas realizadas.

Es esencial la utilización de técnicas instrumentales ya que no solamente es importante conocer el desempeño de un inhibidor de corrosión, sino también conocer su composición y así establecer las bases que permitan ofrecer un mejor producto, que presente un desempeño óptimo.

Con el estudio de inhibidores de corrosión no solo se pretende plasmar resultados, si no también establecer las bases que sirvan a generaciones siguientes.

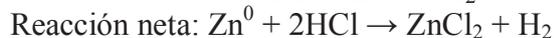
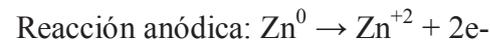
CAPITULO I. CORROSIÓN E INHIBIDORES DE CORROSIÓN

Definición de corrosión e importancia en la industria

Se entiende por corrosión a la interacción de un metal con el medio que lo rodea, produciendo el consiguiente deterioro en sus propiedades tanto físicas como químicas. Los daños causados por medios físicos se denominan erosión, abrasión o desgaste. En algunos casos, el ataque químico va acompañado de daños físicos y entonces se denomina corrosión-erosión, desgaste corrosivo o corrosión por fricción. [1]

Los procesos de corrosión son casi siempre electroquímicos que cumplen con las características fundamentales de una pila o batería. Para que se forme una celda electroquímica, o celda de corrosión, se requiere la presencia de un material que cede electrones en contacto con otro que los acepta, y de un medio conductor de iones. El material que pierde electrones se conoce como ánodo y es el que experimenta la reacción de oxidación, mientras que el material que acepta los electrones se reduce y se le llama cátodo; el medio en el que se encuentran el ánodo y el cátodo y que permite el flujo de iones se conoce como solución electrolítica.

Por ejemplo, consideremos el material zinc atacado por ácido clorhídrico diluido. En el caso del zinc, los átomos metálicos de Zn^0 ceden electrones convirtiéndose en cationes (Zn^{2+}) mientras que los iones H^+ aceptan estos electrones formando moléculas de H_2 . Las reacciones involucradas son la disolución del zinc para formar $ZnCl_2$ y la producción de gas H_2 son las siguientes:



Frecuentemente se intercambian los términos de corrosión y oxidación. El término oxidación normalmente se aplica a los materiales ferrosos, hierro y acero. El término más utilizado es corrosión, porque incluye también los metales no ferrosos. [2]

Los problemas de corrosión acompañan a la humanidad desde que esta aprendió a utilizar los metales existentes en la naturaleza, especialmente los poco nobles como el hierro, zinc, aluminio, cobre y todas sus aleaciones. Miles de años más tarde los efectos del fenómeno corrosión, se involucran en todas las actividades productivas de la industria, produciendo daños y hasta catástrofes en edificios, obras civiles, obras públicas, transporte, industria química, petroquímica, equipos domésticos, entre otros.

Cuando este fenómeno empezó a causar grandes pérdidas económicas, los industriales empezaron a avanzar en la comprensión y el dominio de los problemas de corrosión y en su prevención. Entendiendo que su complejidad se derivaba de la coexistencia de problemas electroquímicos, metalúrgicos, atmosféricos, biológicos y mecánicos principalmente, y en su interrelación con las superficies o las interfases de los materiales. Podemos hablar desde fracturas, hasta fugas en tanques, disminución de la resistencia mecánica de las piezas y muchas otras maneras de efectos por los ataques. Aún así, lo peor de todo es que si no son prevenidas estas clases de ataques por corrosión, la seguridad de las personas es algo que se ve permanentemente afectado.

Existen dos clases de pérdidas desde el punto de vista económico:

- ✓ **DIRECTAS:** las pérdidas directas son las que afectan de manera inmediata cuando se produce el ataque. Estas se pueden clasificar en varios tipos también, de las cuales las más importantes son el costo de las reparaciones, las sustituciones de los equipos deteriorados y costos por medidas preventivas.
- ✓ **INDIRECTAS:** se consideran todas las derivadas de los fallos debidos a los ataques de corrosión. Las principales son la suspensión ó demora de la producción debido a las fallas y las responsabilidades por posibles accidentes.

De aquí se desprende la importancia de la prevención del fenómeno de la corrosión. En general, los costos producidos por la corrosión oscilan cerca del 4% del P.I.B. de los países industrializados. Muchos de estos gastos podrían evitarse con un mayor y mejor uso de los conocimientos y técnicas que hoy en día están disponibles.[3]

Tipos de corrosión

La corrosión se suele clasificar de acuerdo a la forma en que se manifiesta, es decir, a la apariencia del material corroído [4]

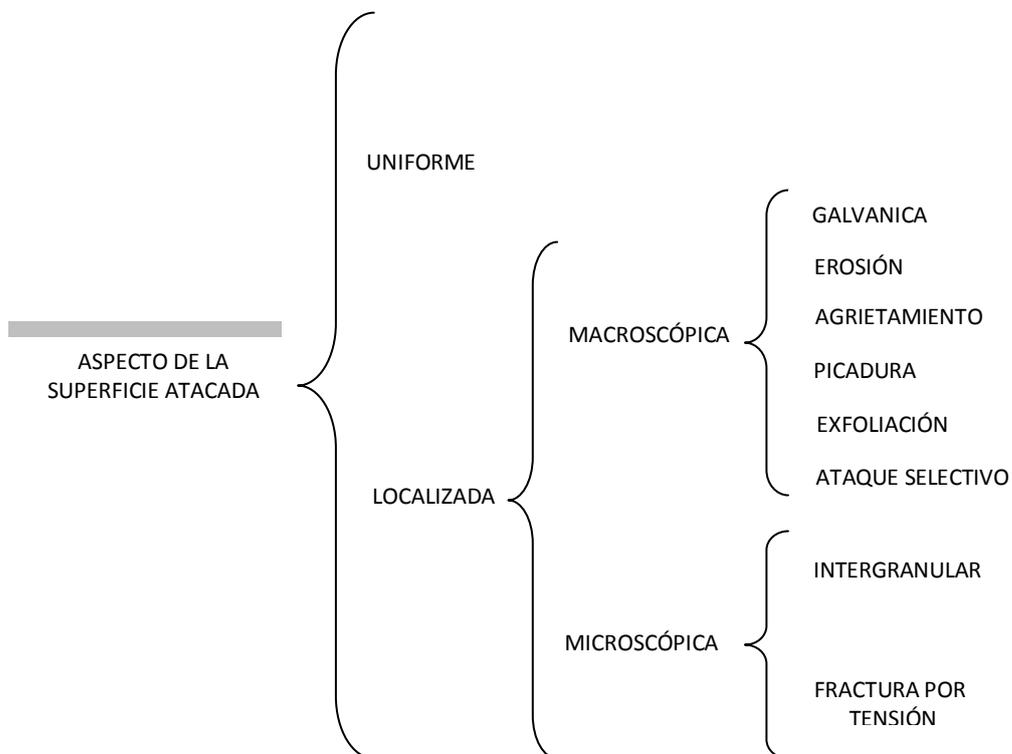


DIAGRAMA 1. Tipos de corrosión

Aunque existen más clasificaciones referidas a la corrosión como el medio en que se produce (Vía seca y vía húmeda) y el mecanismo (químico, electroquímico y microbiológico), se considera la clasificación referida al aspecto de la superficie afectada la más adecuada ya que en una planta de hidrodesulfuración de turbosina estos tipos de corrosión son los más comunes.

Corrosión uniforme

También conocida como homogénea o localizada, la penetración media es aproximadamente la misma en todos los puntos de la superficie. Se puede dar cuando el ataque se extiende sobre toda la superficie expuesta del metal en forma de agresión progresiva y a velocidad constante. Es el menos peligroso porque la velocidad de corrosión es medible y por lo tanto puede calcularse, con bastante aproximación, la duración del metal. En el área de la construcción se presenta comúnmente en los marcos de estructuras metálicas. Sin embargo, es común también cuando la capa pasiva del acero de refuerzo ha sido destruida como resultado de la carbonatación del concreto, o cuando hay una cantidad suficiente de cloruros a lo largo de la barra. [4]



FIGURA 1. Ejemplo de corrosión uniforme

Corrosión galvánica

Cuando dos metales diferentes se colocan en una solución de electrolitos, generalmente se forma una diferencia de potencial, y también se ponen en contacto directo los metales, entonces hay flujo de electrones entre ellos. El metal menos resistente a corrosión pasa a ser ánodo (el de menor potencial eléctrico), el más resistente pasa a ser cátodo. El cátodo se corroe muy poco en este caso, pero el ánodo aumenta su corrosión, comparado con los metales aislados entre sí.

Este principio puede usarse como forma de protección de una estructura. La estructura se usa como cátodo. Como ánodo se usa zinc o magnesio, que no son resistentes a corrosión. El ánodo se sacrifica. [2]

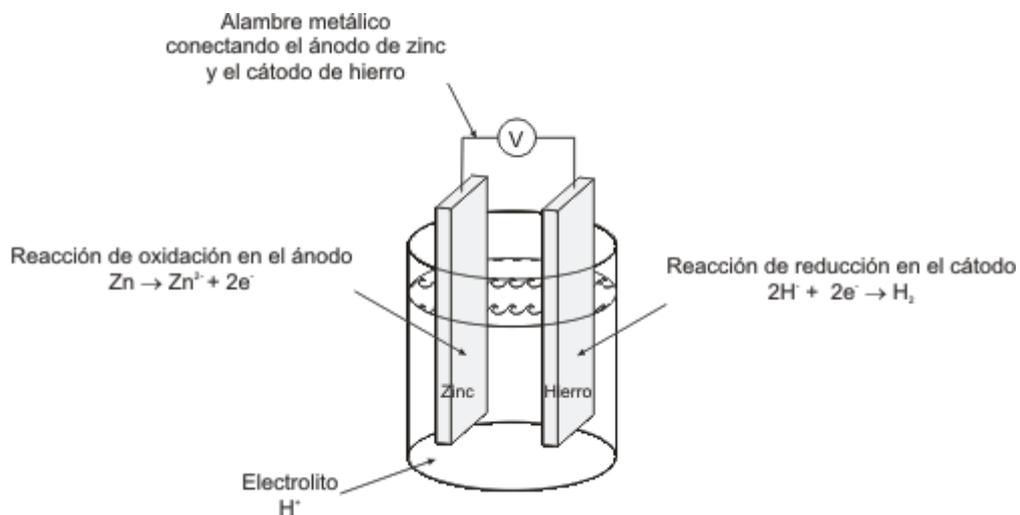


FIGURA 2. Ejemplo de corrosión galvánica

El ataque galvánico puede ser uniforme o localizado en la unión entre aleaciones, dependiendo de las condiciones. La corrosión galvánica puede ser particularmente severa cuando las películas protectoras de corrosión no se forman o son eliminadas por erosión.

Esta forma de corrosión es la que producen las celdas galvánicas, sucede que cuando la reacción de oxidación del ánodo se va produciendo se van desprendiendo electrones de la superficie del metal que actúa como el polo negativo de la pila (el ánodo) y así se va produciendo el desprendimiento paulatino de material desde la superficie del metal.

Quizá la problemática mayor sobre corrosión esté en que al ser este caso bastante común se presente en variadas formas y muy seguido. Por ejemplo, la corrosión de tuberías subterráneas se puede producir por la formación de una pila galvánica en la cual una torre de alta tensión interactúa con grafito solidificado y soterrado, con un terreno que actúe de alguna forma como disolución conductiva.[3]

Corrosión por erosión

Cuando el movimiento del medio corrosivo sobre la superficie metálica incrementa la velocidad de ataque debido al desgaste mecánico, este recibe el nombre de corrosión por erosión. La importancia relativa del desgaste mecánico y la corrosión, es a menudo difícil de establecer y varía grandemente de una situación a otra, por otro lado, el mecanismo de la erosión generalmente se atribuye a la remoción de películas superficiales protectoras, como por ejemplo, películas de óxido formadas por el aire, o bien, productos adherentes de la corrosión. La corrosión por erosión, generalmente tiene la apariencia de picaduras poco profundas de fondo terso y el ataque puede presentar también una distribución direccional debido al camino seguido por el agente agresivo cuando se mueve sobre la superficie del metal.

La corrosión por erosión prospera en condiciones de alta velocidad, turbulencia, choque, etc., y frecuentemente se observa en impulsores de bombas, agitadores y en codos y cambios de dirección de tuberías. Puede ser evitada por cambios de diseño o por selección de materiales más resistentes. La corrosión por cavitación y desgaste (fretting) son formas especiales de la corrosión por erosión.

La primera es causada por la formación y colapso de burbujas de vapor en la superficie del metal, la alta presión producida puede disolver el metal, remover las partículas protectoras, etc. La corrosión por desgaste (fretting) ocurre cuando las piezas de metal se deslizan una sobre la otra, causando daño mecánico a una o ambas piezas y el deslizamiento es generalmente un resultado de la vibración. Se cree que juega uno de los siguientes papeles: el calor de la fricción oxida el metal y a continuación el óxido se desgasta, o bien, la remoción mecánica de las partículas protectoras de óxido, o los productos de la corrosión resultantes, dan como resultado la exposición de superficies limpias del metal al medio agresivo, en tal forma que el fenómeno corrosivo se acelera. La corrosión por deslizamiento se atenúa utilizando materiales de construcción más duros, empleando lubricación o bien incrementando la fricción hasta un punto tal en que el deslizamiento es imposible.

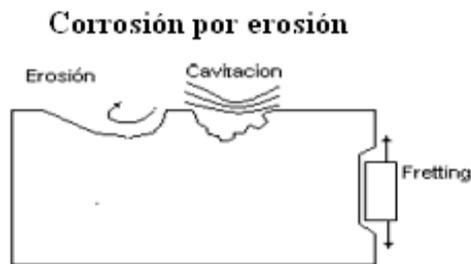


FIGURA 3. Ejemplo de corrosión por erosión

Corrosión por agrietamiento

Las condiciones ambientales en una grieta, pueden con el tiempo volverse muy diferentes de las existentes en una superficie limpia y abierta, por lo que un medio ambiente muy agresivo puede desarrollar y causar corrosión en las grietas. La corrosión por agrietamiento, generalmente se atribuye a los siguientes factores:

- ✓ Cambios de acidez en la grieta o hendidura.
- ✓ Escasez de oxígeno en la grieta.
- ✓ Desarrollo de iones diferentes en la hendidura.
- ✓ Agotamiento de Inhibidor en la grieta.

No ocurre en todas las combinaciones metal–agente corrosivo, y algunos materiales son más susceptibles para producirla que otros, como por ejemplo aquéllos que dependen de las películas protectoras de óxido formadas por el aire para adquirir su resistencia a la corrosión, tal y como sucede con el acero inoxidable y el titanio.

Estos materiales pueden ser aleados para mejorar su resistencia y el diseño deberá hacerse de tal manera, que se reduzcan las hendiduras, tratando de mantener las superficies limpias para combatir este tipo de corrosión.



FIGURA 4. Ejemplo de corrosión por grieta

Corrosión por exfoliación

Es una corrosión subsuperficial que comienza sobre una superficie limpia, pero se esparce debajo de ella y difiere de la corrosión por picadura en que el ataque tiene una apariencia laminar. Capas completas de material son corroídas y el ataque es generalmente reconocido por el aspecto escamoso y en ocasiones ampollado de la superficie. Al final del ataque, una muestra tiene la apariencia de un mazo de barajas en el cual algunas de las cartas han sido extraídas, este mecanismo es bien conocido en aleaciones de aluminio y se combate utilizando aleaciones y tratamientos térmicos.

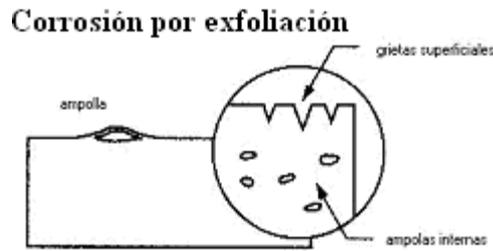


FIGURA 5. Ejemplo de corrosión por exfoliación

Corrosión selectiva o dealloying

En este tipo de corrosión el ataque se localiza solamente en determinadas zonas de la superficie, uno de los casos más característicos es la corrosión de aleaciones, originándose el ataque selectivo de alguna fase permaneciendo inalteradas otras. [4]

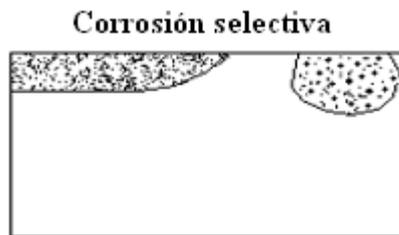


FIGURA 6. Ejemplo de corrosión selectiva

Corrosión tipo perforación (pitting)

Es una forma de corrosión localizada en grado extremo, que produce un agujero en el metal, los agujeros pueden estar aislados o cercanos que dan la impresión visual de una superficie rugosa.

Es una de las formas más destructivas, pero la pérdida de material es muy poca, es difícil medirlo porque la perforación queda cubierta con el óxido. A veces requieren tiempos largos para actuar (meses o años). Generalmente crece en la dirección de la gravedad. [5]

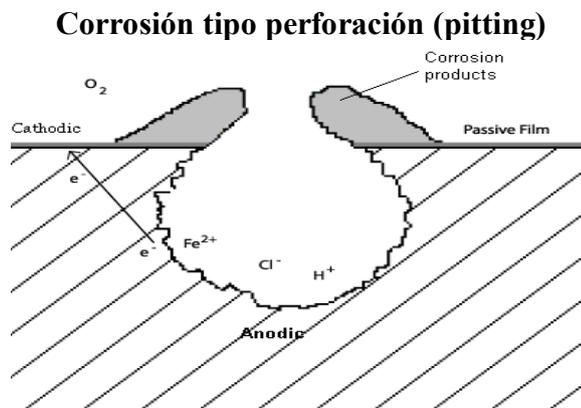


FIGURA 7. Ejemplo de corrosión tipo perforación

Esta clase de corrosión posee algunas otras formas derivadas:

- ✓ Corrosión por Cavitación: producida por la formación y colapso de burbujas en la superficie del metal (en contacto con un líquido). Es un fenómeno semejante al que le ocurre a las caras posteriores de las hélices de los barcos, genera una serie de picaduras en forma de panal.
- ✓ Corrosión Selectiva: semejante a la llamada corrosión por deszincado, en donde piezas de zinc se corroen y dejan una capa similar a la aleación primitiva. En este caso, es selectiva porque actúa sólo sobre metales nobles como al Plata-Cobre o Cobre-Oro. Quizá la parte más nociva de esta clase de ataques está en que la corrosión del metal involucrado genera una capa que recubre las picaduras y hace parecer al metal corroído como si no lo estuviera, por lo que es muy fácil que se produzcan daños en el metal al someterlo a una fuerza mecánica. [3]

Corrosión intergranular

En la mayoría de los casos, los bordes entre granos no cumplen ningún rol especial, pero bajo ciertas condiciones, las interfases de granos son muy reactivas y se produce corrosión localizada, sin que aparezca corrosión en los granos. Los granos se reparan, la aleación se desintegra o pierde rigidez. Puede ser causada por impureza en los contornos de los granos. Es muy severa en soldaduras de acero inoxidable que ha sido calentado de 500 a 800 °C. [5]

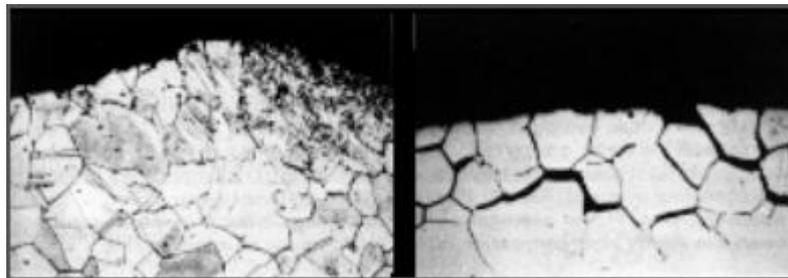


FIGURA 8. Ejemplo de corrosión intergranular

Corrosión de fractura por tensión

La acción conjunta de un esfuerzo de tensión y un medio ambiente corrosivo, dará como resultado en algunos casos, la fractura de una aleación metálica. La mayoría de las aleaciones son susceptibles a este ataque, pero afortunadamente el número de combinaciones aleación – corrosivo que causan este problema, son relativamente pocas.

Sin embargo, hasta la fecha, este es uno de los problemas metalúrgicos más serios. Los esfuerzos que causan las fracturas provienen de trabajos en frío, soldadura, tratamiento térmicos, o bien, pueden ser aplicados en forma externa durante la operación del equipo.

Las fracturas pueden seguir caminos Ínter cristalinos o transcristalinos que a menudo presentan una tendencia a la ramificación. [4]

Algunas de las características de la corrosión de fractura por tensión, son las siguientes:

- ✓ Para que esta corrosión exista, se requiere un esfuerzo de tensión.
- ✓ Las fracturas se presentan quebradizas en forma macroscópica, mientras que las fallas mecánicas de la misma aleación, en ausencia de un agente corrosivo específico, generalmente presentan ductibilidad.
- ✓ La corrosión por esfuerzos depende de las condiciones metalúrgicas de la aleación.
- ✓ Algunos medios ambientes específicos, generalmente causan fractura en una aleación dada. El mismo medio ambiente no causa fracturas en otras aleaciones.
- ✓ La corrosión por esfuerzo puede ocurrir en medios ambientes considerados no agresivos para una aleación dada, por ejemplo la velocidad de corrosión uniforme es baja hasta que se presenta una fractura.
- ✓ Largos periodos de tiempo, a menudo años, pueden pasar antes de que las fracturas sean visibles, pero entonces al presentarse, se propagan rápidamente con el resultado de una falla inesperada.
- ✓ La corrosión por esfuerzo, no está completamente entendida en la mayoría de los casos; sin embargo, en la actualidad se dispone de muchos datos para ayudar al ingeniero a evitar este problema.

La corrosión por fatiga, es una forma especial del tipo de corrosión de fractura por tensión y se presenta en ausencia de medios corrosivos, debido a esfuerzos cíclicos repetidos. Estas fallas son muy comunes en estructuras sometidas a vibración continua. [4]



FIGURA 9. Ejemplo de corrosión bajo tensión

Definición de inhibidor de corrosión

Anteriormente se han mencionado los problemas que generan el fenómeno de la corrosión y las consecuencias que a nivel industrial trae consigo. Una opción para contrarrestar los efectos de la corrosión son los inhibidores de corrosión ya que estos se utilizan para prevenir los problemas asociados con este fenómeno.

Un inhibidor de corrosión es una sustancia química que adicionada en pequeña concentración a un medio corrosivo reduce eficazmente la velocidad de corrosión, este se fija a la superficie metálica, proporcionando una película protectora que detiene la reacción corrosiva. [6]

Tipos de inhibidores de corrosión

Inhibidores de base aceite/solvente

Los inhibidores de corrosión de este tipo se basan en la formación de barreras protectoras para prevenir el contacto del agua con las superficies metálicas. Estos materiales se utilizan directamente del contenedor sin la necesidad de diluirlo o prepararlos para su uso.

La barrera protectora que forman, varía (semi-dura, suave, transparente, aceitosa, con color) con el producto específico. Los métodos de remoción para estos recubrimientos dependen del producto y puede variar desde el uso de un limpiador o desengrasante alcalino hasta el uso de un disolvente. Los recubrimientos pueden ser aplicados mediante métodos de cepillado, inmersión y aspersion.

Para piezas que necesitan una protección a largo plazo (meses hasta años) o aquellos almacenados en condiciones ambientales severas (p. ejem. almacenamiento al aire libre) se prefieren los inhibidores de base aceite debido a su película pesada y sus propiedades de rechazar el agua.

Inhibidores de Corrosión de base agua

Funcionan modificando las características de las superficies del metal para disminuir su susceptibilidad a la formación de la oxidación y la corrosión, normalmente se venden concentrados y requieren ser diluidos con agua, haciéndolos menos costosos que la mayoría de los productos de base aceite/solvente.

Los inhibidores de corrosión de base agua generalmente tienen características muy deseables, las películas químicas formadas son delgadas y son transparentes cuando se secan. Los métodos de aplicación para estos recubrimientos incluyen aspersion, cepillado o inmersión.

Muy pocas veces se requiere remover las películas antes de las operaciones subsecuentes, pero si la remoción es necesaria, esto se hace fácilmente con limpiadores suaves de base agua.

Los inhibidores de base agua pueden prevenir efectivamente la corrosión para largos periodos de tiempo (desde semanas hasta meses) bajo condiciones razonables de almacenaje en planta y embarque protegido. Debido a que los productos de base agua trabajan mediante la disminución de la susceptibilidad del metal a la oxidación, y no mediante la eliminación completa del agua y el aire, éstos inhibidores frecuentemente no son tan efectivos como los recubrimientos de base aceite/solvente durante el embarque y el almacenaje al aire libre de las piezas.

Protección complementaria

Las condiciones atmosféricas complementarias encontradas durante el embarque y el almacenaje a largo plazo pueden requerir mayor protección para el metal que la proporcionada sólo por un inhibidor de corrosión de base aceite/solvente o base agua. En estos casos, se pueden utilizar papeles, pellets o películas de un inhibidor de corrosión de fase vapor (ICV) como protección complementaria. [7]

CAPITULO II. TURBOSINA

Obtención de la turbosina

La turbosina o jet fuel es un producto derivado del petróleo, el cual se obtiene por destilación atmosférica, en la fracción de destilados intermedios que corresponde a la querosina, el diesel y la turbosina. [8]

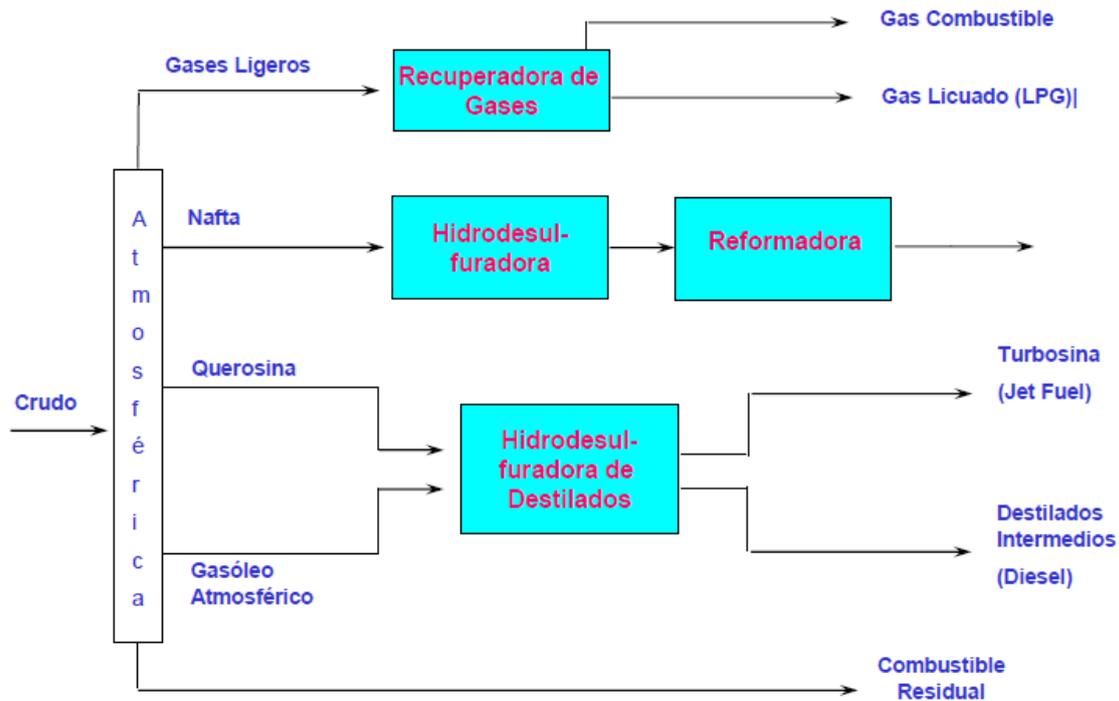


FIGURA 10. Proceso de destilación atmosférica de la cual se extrae la turbosina

En el proceso de destilación atmosférica se obtienen productos de 1-20 átomos de carbono sin descomponerse. La fracción que contiene de 10-14 átomos de carbono tiene una temperatura de ebullición de 174-288 °C que corresponde a la fracción denominada querosina de la cual se extrae el diesel y el combustible de los aviones llamado turbosina.

Fracción	Número de átomos de carbono por molécula
Gas incondensable	C ₁ -C ₂
Gas licuado (LP)	C ₃ -C ₄
Gasolina	C ₅ -C ₉
Querosina	C ₁₀ -C ₁₄
Gasóleo	C ₁₅ -C ₂₃
Lubricantes y parafinas	C ₂₀ -C ₃₅
Combustóleo pesado	C ₂₅ -C ₃₅
Asfaltos	>C ₃₉

TABLA 1. Mezcla de hidrocarburos obtenidos de la destilación del petróleo

La mayor parte de los productos obtenidos por destilación primaria son sometidos a hidrotratamiento para eliminar principalmente azufre y nitrógeno. [9]

Características y propiedades de la turbosina

Existen varios tipos de combustibles para aviones en el mercado, como el Jet A y el Jet A-1, tanto las especificaciones de Jet A y Jet A-1 son utilizados como estándar, Jet A es el estándar de especificaciones de los combustibles en los EE.UU., desde la década de los 50's, mientras que Jet A-1 es el estándar de especificaciones de los combustibles utilizados en el resto del mundo. [10]

Sin embargo las especificaciones mínimas requeridas en México son establecidas por PEMEX:

Pruebas	Unidades	Métodos ASTM	Especificaciones
Peso específico a 20/4 °C	-	D 1298-85	0.772/0837
Densidad API a 60/60 °F	-	D 287-82 (1987)	37/51
Temperatura de Inflamación	°C	D 56-87 D 3828-87	38 Min
Temperatura de congelación	°C	D-2387-84	-50 Max
Viscosidad Cinemática a -20 °C	cSt	D 445-86	8 Max
Valor calorífico	BTU/lb	D 445-86	18400 Max
Corrosión al Cu, 2 Hrs, a 100 °C	-	D 130-83	Std. 1 Max
Acidez total	mg KOH/g	D 974-87 ó D 3242-87	0.1 Max
Azufre	% p	D 1266-87 ó D 1552-83 ó D 2622-87	0.30 Max

TABLA 2. Especificaciones requeridas para la turbosina

Dificultades en el manejo de la turbosina

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. La formación del humo está definida principalmente por el diseño y condiciones de operación del motor, aunque, para un diseño dado, la composición del combustible tiene importancia en las emisiones.

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.

En E.U.A., 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. El Jet B puede ser empleado como alternativa a Jet A-1, sino porque es más difícil de manejar (mayor inflamabilidad), sólo hay una demanda importante en climas muy fríos, donde su rendimiento mejor clima frío es importante.

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. [10]

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.

Desempeño 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 performance 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, como son 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) Fluides

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

✓ 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.

✓ 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 fluides 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, aunque limitados por las especificaciones.

f) Limpieza

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

El agua, además de no quemar, se congela a elevadas altitudes con la consiguiente formación de hielo y el riesgo de bloquear el sistema de flujo de combustible. Además facilita 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 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 la manipulación.

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, los recaudos 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. [11]

CAPITULO III. PLANTA DE HIDRODESULFURACIÓN

Funcionamiento de una planta de hidrodesulfuración

Las corrientes de destilación del petróleo contienen diferentes componentes químicos orgánicos. En general, las corrientes se definen por sus intervalos en su punto de ebullición que determinan las composiciones. El proceso de las corrientes también influye en la composición. Por ejemplo, los productos tanto de procesos de craqueo catalítico como de craqueo térmico contienen concentraciones elevadas de materiales olefínicos así como materiales saturados (alcanos) y materiales poli-insaturados (diolefinas). De manera adicional, estos componentes pueden ser cualquiera de los diferentes isómeros de los compuestos.

Los crudos, sus fracciones de primera destilación y craqueadas y otros productos petroquímicos contienen azufre en distintas cantidades, esto dependerá del origen del crudo y de cualquier tratamiento posterior a que pueda haber sido sometido. [12]

Además, la distribución de los compuestos sulfurados en las distintas fracciones de crudo varía principalmente según la gama de temperaturas de ebullición de las fracciones. Así, las fracciones más ligeras, tales como la nafta, contienen menos compuestos sulfurados, mientras que el contenido de compuestos sulfurados aumenta también al incrementar el punto de ebullición, la densidad o el peso molecular de la fracción. La mayoría de los compuestos sulfurados que han sido categóricamente identificados como componentes del petróleo bruto presentan puntos de ebullición por debajo de los 200 °C aproximadamente. [13]

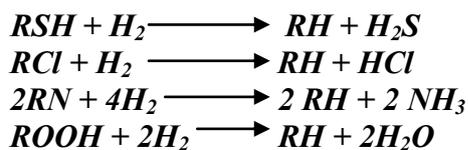
Las impurezas de azufre pueden requerir su eliminación, generalmente mediante hidrotreamiento, para cumplir con las especificaciones de producto o para asegurar la conformidad con las regulaciones ambientales.

Casi siempre los compuestos orgánicos de azufre se consideran contaminantes, y generan gas de SO₂ de olor desagradable cuando se queman. Es por esto que resulta muy deseable la eliminación de estos compuestos. [12]

Por una serie de razones, es necesario tratar las fracciones de crudo derivadas del mismo para quitar los componentes sulfurados que pudieran estar presentes. Si la fracción de hidrocarburo destinada a ser usada como combustible, presenta cualquiera de los componentes sulfurados, durante la combustión serán convertidos en óxidos de azufre, que son dañinos para el medio ambiente. [13]

El método más común para eliminar compuestos de azufre es mediante hidrodesulfuración (HDS), en la que el destilado de petróleo se pasa sobre un catalizador con partículas sólidas que comprende un metal de hidrogenación sobre un soporte de base de alúmina. De manera general, esto se ha hecho en el pasado mediante flujo descendente sobre lechos fijos, simultáneamente con cantidades abundantes de hidrógeno en la alimentación.

Las siguientes ecuaciones ilustran las reacciones en una unidad HDS típica de la técnica anterior:



Las reacciones adicionales dependen de los compuestos de azufre presentes y de la fuente de la fracción. Necesariamente, el catalizador utilizado para la hidrodesulfuración es un catalizador de hidrogenación y el soporte a veces es de naturaleza ácida.

El catalizador utilizado en la etapa de hidrodesulfuración es, convenientemente, un catalizador de desulfuración convencional elaborado a partir de un metal del Grupo VI y/o Grupo VIII sobre un sustrato adecuado. El metal del Grupo VI es habitualmente molibdeno o tungsteno y el metal del Grupo VIII es habitualmente níquel o cobalto. Son normales combinaciones, tales como Ni-Mo o Co-Mo. Otros metales que poseen la funcionalidad de hidrogenación también son útiles para este uso. El soporte del catalizador es tradicionalmente un sólido poroso, normalmente alúmina, o sílica-alúmina, pero también se pueden utilizar como prácticos otros sólidos porosos, tales como magnesia, titanía o sílica, solos o mezclados con alúmina o sílica-alúmina.

Las condiciones de operación típicas para las reacciones de HDS son:

Temperatura	315-415 °C (600-780 °F)
Presión	4-20 kPa (600-3.000 psig)
Velocidad de reciclado de H₂	42-84 m ³ /159l (1.500-3.000 SCF/bbl)
Reemplazo de H₂ nuevo	19-28 m ³ /159l (700-1.000 SCF/bbl)

Después de completarse el hidrotreamiento, el producto se puede fraccionar o simplemente destilarse instantáneamente para liberar el sulfuro de hidrogeno y recoger la nafta ahora endulzada. [12]

Descripción del proceso

La hidrodesulfuración es un proceso de refinación catalítica que se utiliza para desulfurar principalmente las corrientes de nafta, gasolina, gasóleos ligeros y turbosina empleando un catalizador selectivo en combinación con una corriente de gas rica en hidrogeno, para alcanzar las especificaciones de calidad en los productos comerciales derivados del petróleo.

Las características principales en las cuales se logra mejoría por hidrotreamiento son las siguientes:

1. En las naftas o gasolinas directas se logra: mayor estabilidad, bajo contenido de azufre y eliminación de venenos para catalizadores de reformación.
2. En destilados intermedios directos se logra: bajo contenido de azufre, mejores características, mayor estabilidad y mejoramiento en el color.
3. En destilados pesados (gasóleos ligeros) directos se logra: bajo contenido de azufre y nitrógeno y mayor contenido de hidrogeno molecular en el producto. [6]

Todas estas mejoras se alcanzan con poca o ninguna pérdida del producto y muy frecuentemente se obtienen rendimientos volumétricos ligeramente superiores al 100% en gas y productos desulfurados, debido a que los hidrocarburos resultantes del tratamiento son de menor densidad que los originales y porque, en grado insignificante, se llevan a cabo en forma secundaria algunas reacciones de hidrogenación en el conjunto global de las mismas.

Lo anterior se lleva a cabo en las tres secciones que son: sección de reacción, sección de agotamiento y sección de fraccionamiento.

Descripción de secciones

Sección de reacción.

La carga proveniente de almacenamiento se mezcla con una corriente de hidrogeno de planta reformadora y se calienta a través del tren de precalentamiento contra el efluente del reactor y finalmente en el calentador de fuego directo hasta la temperatura necesaria para llevarse a cabo las reacciones de hidrogenación. Ya caliente, la mezcla de hidrocarburos e hidrogeno entra a la parte superior del reactor fluyendo hacia abajo, a través de la cama de catalizador realizando a su paso las reacciones antes mencionadas.

El efluente del reactor, sede su calor a la carga en el tren de precalentamiento y fluye hacia el separador de alta presión, donde se separan las corrientes, una de gas rica en hidrogeno y otra del producto sin estabilizar.

El hidrogeno se recircula nuevamente a la carga mediante un compresor. El liquido (producto sin estabilizar) se envía a la sección de agotamiento.

A la corriente de salida del reactor se le inyecta agua de lavado para evitar la deposición de cloruro de amonio, que se formo durante las reacciones de hidrogenación en el enfriador de productos del reactor recolectándose la mayor parte de esta agua en el separador de alta presión y se envía al sistema de aguas amargas.

El hidrogeno consumido en las reacciones se repone mediante una corriente continua de hidrogeno fresco proveniente de la planta reformadora que se inyecta en la descarga del compresor. [6]

Sección de agotamiento

El producto líquido del separador de alta presión fluye hacia el agotador, precalentándose previamente contra los fondos de la fraccionadora. En este agotador, donde se emplea vapor de agotamiento de 250 PSIG, se separan mas gases ligeros y el acido sulfhídrico producto de las reacciones de hidrogenación, estos gases después de enfriarse y separarse de los hidrocarburos líquidos se envía a la planta de tratamiento de gases.

Los fondos del agotador se envían para rectificación a la torre fraccionadora. [6]

Sección de fraccionamiento

Los fondos del agotador se envían a la torre fraccionadora en donde el producto se rectifica eliminándole las fracciones de hidrocarburos más ligeras que se produjeron debido a las reacciones de hidrosintegración.

El producto liquido de la fraccionadora, es esencialmente libre de azufre y de contaminantes metálicos, se envía a almacenamiento como producto desulfurado y estabilizado.

Las fracciones ligeras se separan en el acumulador de reflujo de la fraccionadora y se envían, como gasolina a la planta hidrosulfuradora de naftas y el gas amargo hacia el desfogue.

El calor necesario en la fraccionadora para la rectificación del producto se da en el calentador de fondos de la torre fraccionadora. [6]

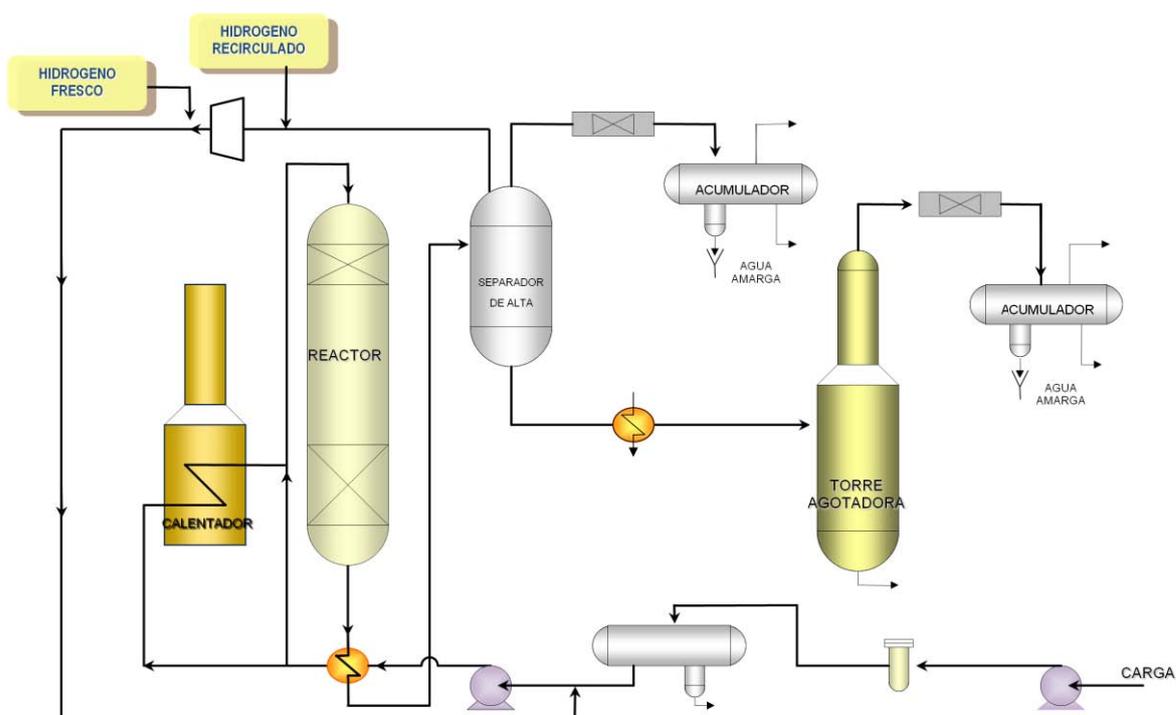


FIGURA 11. Diagrama general de una planta hidrosulfuradora [14]

Estrategia de control de la corrosión en plantas de hidrodesulfuración

Las cargas que se utilizan como alimentación en el proceso de hidrodesulfuración contienen impurezas o contaminantes que dan lugar, por sus efectos durante el proceso, una inestabilidad operativa y por consiguiente, a menores índices operacionales y ocupacionales su contenido y la cantidad de estos contaminantes dependerá por principio del tipo y/o características físicoquímicas del petróleo crudo que se procese en las plantas de destilación primaria y alto vacío.

Por lo anterior, el desalado tiene una importancia primordial ya que es donde se elimina la mayor cantidad de contenido de sales, como cloruro de magnesio y calcio, y por lo consiguiente sedimentos y metales que dan lugar a que las corrientes obtenidas por destilación fraccionada tengan menores cantidades de algunas de estas impurezas.

El proceso de hidrodesulfuración tiene por objetivo principal eliminar o mantener dentro de ciertos límites de tolerancia estos contaminantes que dan lugar a dos mecanismos que son:

- Ensuciamiento
- Corrosión

Las cargas o alimentaciones que se utilizan en los procesos de hidrodesulfuración son:

- Naftas o gasolinas
- Turbosina
- Gasóleos ligeros

Estas corrientes son obtenidas principalmente por destilación primaria con características o especificaciones requeridas para su proceso posterior, sin embargo conservan algunos contaminantes, como son principalmente compuestos sulfurados y nitrogenados, oxígeno, cetonas, aldehídos, ácidos orgánicos, compuestos metálicos y olefinas que por acción del incremento de la temperatura y presión dan lugar al ensuciamiento (depósitos orgánicos), por formación de polímeros y gomas debido a la oxidación y polimerización de olefinas, reacciones que son catalizadas por iones metálicos.

Estos polímeros y gomas o depósitos orgánicos se acumulan en las zonas más calientes de los intercambiadores de calor, secciones de succión y en ocasiones en descargas de compresoras y en la parte superior del lecho o cama del catalizador, en el reactor junto con el depósito de carbón que posteriormente darán lugar a la corrosión en la superficie metálica. [6]

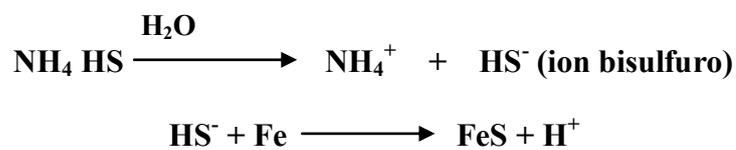
Origen de la corrosión

La corrosión ocurre generalmente debido a la presencia de H_2S , HCl y NH_3 , y a medida que se enfría el efluente del reactor, se forman cristales de cloruro de amonio en primera instancia y posteriormente de bisulfuro de amonio, generando problemas de obstrucción y corrosión localizada (corrosión bajo depósito):



Los procesos de ensuciamiento y corrosión son típicamente más severos en las unidades de reformación debido a las altas concentraciones de amonio y sulfuro de hidrogeno presentes.

El mecanismo de corrosión es similar en las diferentes secciones de la planta, dependiendo de la severidad del problema, de la concentración de contaminantes en el efluente del reactor y de la presencia de agua, como se indica a continuación:



Electroquímicamente, el ion bisulfuro se reduce a hidrógeno atómico, seguido de la formación de sulfuro de hierro en la superficie del metal.

La evolución del hidrógeno gaseoso como resultado de la recombinación del hidrógeno atómico es retardada por la presencia del ion bisulfuro y como resultado se incrementa en la superficie la concentración de hidrógeno atómico, favoreciéndose su absorción por el metal y el ampollamiento del mismo.

Una de las estrategias para la prevención de la corrosión en el proceso de hidrodesulfuración es la aplicación de inhibidores de corrosión y la utilización del agua de lavado, a continuación se detallan estas estrategias. [13]

Características del medio acuoso (agua de lavado)

El agua de lavado empleada es un sistema que se utiliza para remover los depósitos y minimizar las incrustaciones formadas en las líneas, nidos y envolventes de los permutadores de calor. Su objetivo es diluir la cantidad de sales de amonio provenientes del proceso y de esta forma reducir el carácter corrosivo, así como mantener más limpio el sistema, su cantidad de alimentación varía de 5 a 10 L/min o del 2 al 4% del volumen con respecto al flujo de salida del reactor en el proceso de las plantas de hidrodesulfuración y es inyectada en la línea de salida de efluentes del reactor en forma continua, es decir, en la entrada del enfriador de efluentes con un inhibidor de corrosión para reducir la corrosión.

El agua de lavado también tiene por objetivo mantener el control del pH del agua amarga del separador de alta presión, más o menos en un valor de 8 y así mismo la concentración de metales de hierro, cobre, ácido sulfúrico, sulfuros y bisulfuros.

Situaciones históricas indican que mucha agua de lavado puede causar problemas aunado a la calidad del agua que se utilice ya que de preferencia debe ser condensado, pero incrementa los costos de operación de la refinería. [16]

Mecanismo de formación de película de los inhibidores de corrosión

En las plantas de hidrodesulfuración de turbosina se utilizan inhibidores de corrosión que tienen dentro en su estructura molecular grupos amino, generalmente aminas filmicas. Cabe señalar que existen inhibidores de corrosión que poseen un grupo polar distinto al grupo amino y que también resultan aptos para ser utilizados, sin embargo las aminas filmicas son utilizadas comúnmente en el proceso de hidrodesulfuración, debido a su importancia se mencionara con más detalle el funcionamiento de las aminas filmicas.

Amina filmica

Usualmente son moléculas orgánicas de cadenas largas, que tienen un grupo altamente polar, el cual es una amina en el extremo y un grupo olefínico formando el otro extremo no polar.

El grupo polar tiene una fuerte afinidad hacia las superficies metálicas para formar una película, forzando al grupo no polar a retirarse de la superficie metálica.

Las aminas filmicas son productos químicos no volátiles que impermeabilizan y forman una barrera contra la corrosión acuosa en la superficie metálica, establecen una película monomolecular para hacer la superficie impermeable al agua e iones, los cuales inician las reacciones electroquímicas involucradas en el proceso de la corrosión.

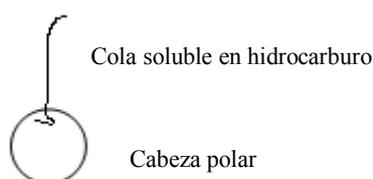


FIGURA 12. Acción del inhibidor filmico soluble en hidrocarburos

Durante su uso normal, la película del inhibidor es gradualmente lavada y desprendida por las lavadas en exceso, por lo que requiere ser continuamente renovado. [6]

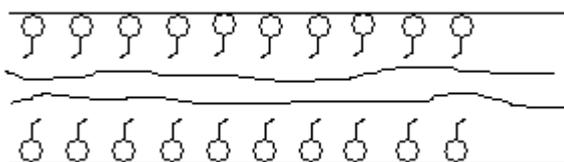


FIGURA 13. Película de inhibidor de corrosión formada sobre superficie limpia

CAPITULO IV. PARTE EXPERIMENTAL

Evaluación de inhibidores de corrosión para plantas de hidrodesulfuración de turbosina

El inhibidor de corrosión utilizado para fines del estudio químico fue seleccionado a partir de una serie de formulaciones que ofrecen protección contra la corrosión. Para el uso de dichas formulaciones, estas deben pasar por una serie de pruebas que permiten establecer la calidad del producto. Tales pruebas son la ASTM D 1094-07 “Método estándar para la prueba de reacción al agua en combustibles de aviación”, la prueba NACE TM0172-2001 “Método estándar de prueba para la determinación de las propiedades corrosivas de corrientes transportadas en tuberías de productos de petróleo” y en base a los resultados obtenidos se podrá realizar el estudio químico correspondiente.

“Método estándar para la prueba de reacción al agua en combustibles de aviación” ASTM d 1094-07

Un primer parámetro para la medición de la calidad del producto es la aplicación de la prueba de reacción al agua basada en el “Método estándar para la prueba de reacción al agua en combustibles de aviación” ASTM D 1094-07. Este método determina si el producto tiende a emulsionar, ya que los inhibidores de corrosión deben tener la propiedad de ser antiemulsionantes.

Los productos evaluados son formulaciones utilizadas actualmente en procesos de hidrodesulfuración de turbosina, poseen propiedades desemulsionantes y antiensuciantes. Las formulaciones evaluadas fueron la ciclohexilaminamono etoxilada (CHAME), Diamiet CH y Hitec 580. Para su evaluación, se prepararon soluciones al 0.1% en peso en xileno para facilitar su dosificación a partir de soluciones al 50% en peso.

Alcance

Este método cubre la determinación de la presencia de componentes miscibles en agua en los combustibles de la gasolina de aviación y combustibles de aviones de turbina así como el efecto de esos componentes sobre el cambio de volumen y sobre la interfase combustible-agua.

Resumen del método de prueba

Una muestra de combustible es agitada, usando una técnica estandarizada, a temperatura ambiente con una solución buffer fosfatada en una probeta de vidrio lavada escrupulosamente. El cambio de volumen de la fase acuosa y la apariencia de la interfase son tomadas como reacción al agua del combustible.

Significado y uso

Cuando es aplicada a gasolina de aviación, el cambio de volumen de la reacción al agua usando esta técnica, revela la presencia de componentes solubles en agua tales como alcoholes. Cuando se aplica a los combustibles de aviación a turbina, el grado de la interfase de la reacción.

Material y reactivos

- Probeta de vidrio graduada con tapón esmerilado de 100 mL con graduaciones cada 1 mL.
- Acetona (Precaución- sustancia inflamable-riesgo para la salud)
- Solución limpiadora de material de vidrio- una solución saturada y concentrada de ácido sulfúrico (H_2SO_4) con dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) o dicromato de sodio ($Na_2Cr_2O_7$) (Precaución-corrosivo-riesgo para la salud-agente oxidante)
- N-Hexano (Precaución-sustancia inflamable-riesgo para la salud)
- Solución buffer fosfatada (pH 7)- Disolver 1.15 g de fosfato de potasio monoácido anhidro (K_2HPO_4) y 0.47 g de fosfato diácido anhidro (KH_2PO_4) en 100 mL de agua destilada.

Preparación del equipo

Limpiar minuciosamente la probeta graduada antes de llevar a cabo esta prueba. Solamente el material que sea adecuadamente limpio podrá ser usado

Remover trazas de aceite de la probeta graduada y del tapón con agua caliente y si es necesario cepillando. Alternativamente, remover todas las trazas de aceite de la probeta y tapón usando n-Hexano. Enjuagar posteriormente con agua corriente.

Siguiendo con el procedimiento anterior, sumergir la probeta y el tapón en una solución limpiadora de detergente no-iónico o en la solución limpiadora de material de vidrio descrita en la sección de Material y Reactivos. El detergente no iónico evita riesgos potenciales e inconvenientes relacionados con el manejo de la solución corrosiva de ácido crómico. El lavado con ácido crómico es la práctica de referencia y es una alternativa al procedimiento de limpieza con detergente no iónico. Después del lavado con el detergente no iónico o con la solución crómica, enjuagar sucesivamente con agua corriente, agua destilada y finalmente con la solución buffer fosfatada y escurrir.

La limpieza inadecuada de la probeta usada en esta prueba puede producir indicaciones engañosas de los contaminantes del combustible. Usar probetas que estén perfectamente limpias. Si las probetas escurren limpiamente, es que están limpias.

Preparación de la muestra

Se prepara una solución al 50% en Xileno de la formulación a evaluar. De esta solución, se prepara una solución al 0.1% en xileno para facilitar su dosificación.

Bajo ninguna circunstancia la muestra será prefiltrada después de haber sido tomada. La filtración puede remover los surfactantes, su detección es uno de los propósitos de este método. Si la muestra del combustible es contaminada con materia suspendida se debe dejar asentar antes de realizar la prueba.

Los resultados de esta prueba son muy sensibles a cualquier traza contaminante de los recipientes que contienen la muestra. Las condiciones de las fases se calificaran de acuerdo con la siguiente tabla:

CLASIFICACION	APARIENCIA
(1)	Completa ausencia de emulsión y/o precipitados, dentro de cada fase o sobre la fase hidrocarburo.
(2)	Mismas condiciones como (1) excepto por la presencia de pequeñas burbujas de aire en la fase hidrocarburo.
(3)	Emulsiones y/o precipitados dentro de las fases o sobre la fase hidrocarburo, y/o gotas en la fase acuosa o adheridas a las paredes de la probeta excluyendo por arriba de las paredes de la fase hidrocarburo.

Tabla 3. Separación de fases

Procedimiento de la prueba

Medir 20 mL de la solución amortiguadora fosfatada a temperatura ambiente en la probeta y registrar el volumen con una exactitud de 0.5 mL, realizar la dosificación correspondiente de la solución al 0.1 % en xileno del producto a evaluar y agregar la cantidad del combustible hasta registrar un volumen total de 100 mL y tapar la probeta.

Para la dosificación de 10 ppm, se agregan a la probeta 1 mL de solución al 0.1%.

Para la dosificación de 25 ppm, se agregan a la probeta 2.5 mL de solución al 0.1%.

Agitar la probeta por 2 minutos \pm 5 segundos, de 2 o 3 golpes por segundo, usando brazadas de 5 a 10 pulgadas (12 a 25 cm.) por golpe.

Inmediatamente colocar la probeta sobre una superficie libre de vibración y dejar reposar el contenido durante 5 minutos.

Sin levantar la probeta, registrar las observaciones en luz difusa:

El cambio de volumen de la fase acuosa con una exactitud de 0.5 mL

La condición de la interfase de acuerdo con la tabla siguiente:

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

Tabla 4. Condición de interfases [15]

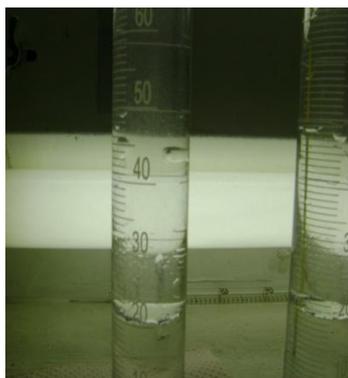


FIGURA 15. Probeta observada con luz difusa

Los productos evaluados con la prueba de reacción al agua que fueron Ciclohexilaminamono etoxilada (CHAME), Diamiet CH y Hitec 580. Se realizaron las dosificaciones de las soluciones de los aditivos, agregando 1 mL de las soluciones al 0.1% en sus correspondientes probetas, así como 2.5 mL de las mismas soluciones y en sus correspondientes probetas para tener las dosificaciones a 10 ppm y 25 ppm, posteriormente se agrego turbosina para tener un volumen final de 100 mL. Así mismo se preparó un blanco para tener una referencia.

FORMULACIÓN	DOSIFICACIÓN	ΔV	SEPARACIÓN	INTERFASE
CHAME	10 ppm	1	2	1
CHAME	25 ppm	0	2	1b
DIAMIET CH	10 ppm	0	2	3
DIAMIET CH	25 ppm	0	3	1b
HITEC-580	10 ppm	0	2	1b
HITEC-580	25 ppm	0	2	1b

Tabla 5. Resultados de la prueba de reacción al agua

“Método estándar de prueba para la determinación de las propiedades corrosivas de corrientes transportadas en tuberías de productos del petróleo” NACE TM0172-2001

General

Este estándar provee un procedimiento para realizar una prueba para determinar las propiedades corrosivas de la gasolina y combustibles destilados en preparación para transportarse a través de tuberías. También incluye información sobre preparaciones de especímenes de prueba, equipo y un sistema para clasificar los especímenes de prueba.

En este método de prueba, la superficie de un cilindro de acero, el espécimen de prueba, es preparado e inmerso en una mezcla de combustible de prueba y agua destilada.

La mezcla es agitada y es mantenida a una temperatura prescrita. El espécimen de prueba es entonces valorado en proporción de la superficie de prueba que ha sido oxidada. La experiencia muestra que si suficiente inhibidor está presente para producir B⁺ o mejores resultados que los definidos en este estándar, la corrosión general en las tuberías de flujo puede ser controlada.

Especímen de prueba

El espécimen de prueba debe ser una barra de acero hilado de 81.07 x 12.7 mm insertada en un mango plástico o politetrafluoroetileno (PTFE)

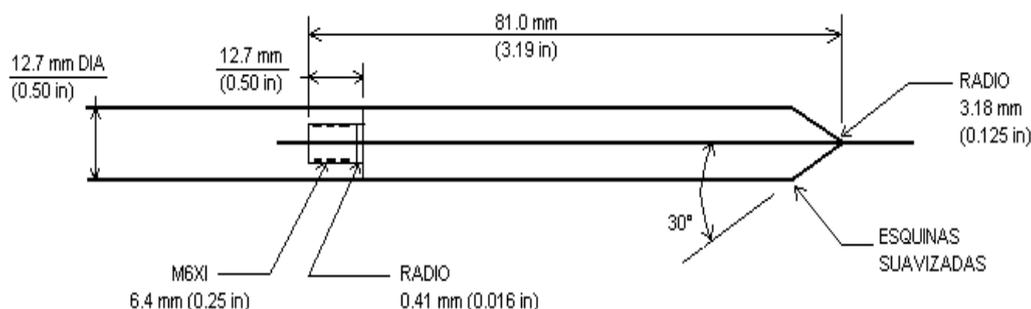


FIGURA. 16. Especímen de prueba. La muestra de prueba debe ser una barra acero hilado con un mango de plástico.

Pulido preliminar del espécimen de prueba

a) Si el espécimen de prueba ha sido usado previamente pero está libre de óxido o cualquier otra irregularidad, el pulido preliminar puede ser omitido y el espécimen de prueba se sujeta solo a la preparación final de la superficie como se describe a continuación.

Si el pulido preliminar se ha completado, detener el motor que rota el espécimen. De lo contrario, remueva el espécimen almacenado, secar con un trapo libre de pelusa y colocar el sujetador.

Frotar con una pieza nueva de lija longitudinalmente sobre el espécimen a lo largo de toda su superficie, incluyendo la parte final redondeada hasta que muestre ralladuras visibles.

Rotar la muestra a una velocidad de 1700 a 1800 rpm y púlala 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 libre de ralladuras longitudinales.

Para asegurar que el hombro liso de los cupones hilados esté 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.

Complete la fase final de preparación con una nueva lija.

Remover el espécimen del sujetador sin tocarlo directamente, y retire cualquier partícula fina examinando el espécimen 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.

Acople el espécimen al 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. El espécimen debe ser enjuagado con isoctano y colocado inmediatamente en la muestra de combustible caliente para ser probado o colocado en un tubo de ensayo limpio con isoctano.

El espécimen de prueba debe después de ser quitado de este tubo, y dejarlo escurrir brevemente antes de ser colocado en el combustible caliente de prueba.

b) Si el espécimen de prueba es nuevo o si alguna parte de su superficie presenta óxido u otra irregularidad, este debe ser limpiado con nafta precipitada ASTM (ver ASTM D 91) o acetona para remover inhibidor, residuos grasos y agua. El espécimen de prueba debe ser almacenado en una atmósfera seca y listo para su uso. Todas las irregularidades visibles, picaduras y rayones deben ser removidas de la superficie del espécimen ya sea por pulido o por lijado con papel abrasivo (lijas).

Después de limpiar con nafta o acetona, el espécimen no debe ser tocado con las manos en ninguna etapa hasta que la prueba este completa. Para manipular se debe emplear pinzas, una tela limpia libre de pelusa o un pañuelo seco.

El espécimen de prueba debe ser montado en el sujetador de pulido, en el equipo de pulido y debe ser rotado a una velocidad de 1700 a 1800 rpm, mientras se lija. Una tela puede ser usada para remover oxido o irregularidades mayores, pero el último pulido debe ser completado con una tela nueva.

Al final del pulido el espécimen debe ser removido inmediatamente del sujetador de pulido y sumergido en isoctano o en un desecador hasta que se necesite.

Los especímenes reutilizados deben ser desechados cuando el diámetro se reduzca a 9.53 mm (0.375 in).

Equipo y aparatos de prueba

Los aparatos deben cumplir con las siguientes características:

- Dispositivo medidor de temperatura
- Baño: un baño controlado termostáticamente capaz de mantener una temperatura en el espécimen de prueba de $38 \pm 1^\circ \text{C}$ debe ser utilizado. El baño debe tener una cubierta con orificios para acomodarlo al vaso de prueba y el dispositivo medidor de temperatura.
- Vaso: un vaso modificado de vidrio de 400 mL de tipo Berzelius resistente al calor y que no tiene dosificador debe ser utilizado. Debe ser de aproximadamente 127 mm (5 in) de alto 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 (0.4 in) dentro del vaso. Los deflectores deben tener 102 mm (4 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.

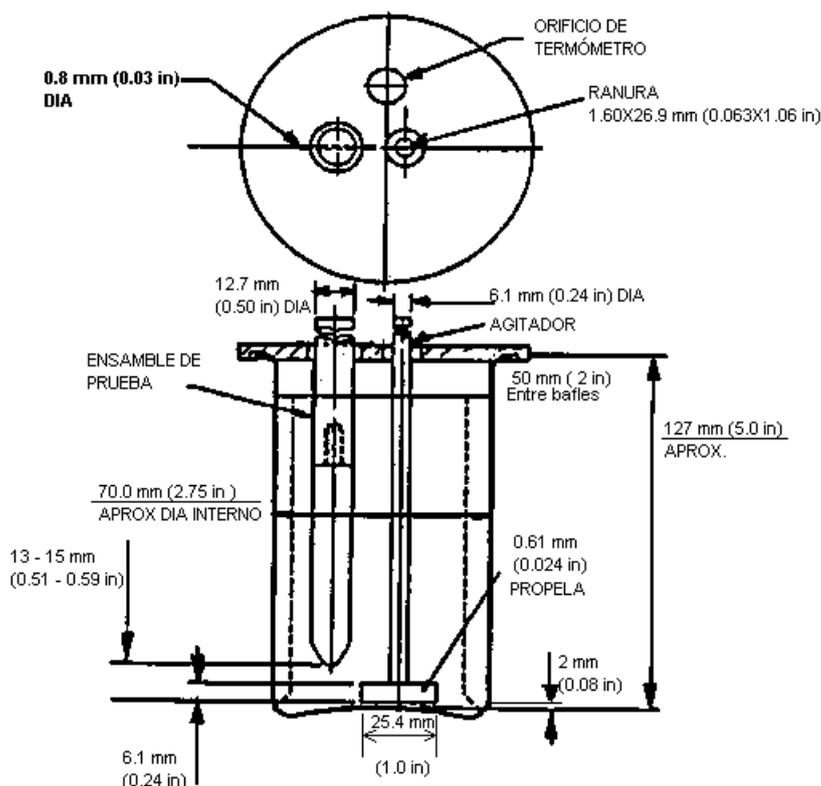


FIGURA 17. Equipo de prueba

Se ilustra el recipiente, la barra sólida (especimen de prueba), dispositivo medidor de temperatura (termómetro), agitador y la tapa del recipiente. Nota: Todas las medidas son en milímetros a menos que se especifique de manera diferente.

- d) Tapa: Una tapa plana de vidrio o de resina de polimetilmetacrilato debe ser usada. Esta debe ser sostenida en su lugar por medios adecuados. 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 el 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 el centro de 15,62 a 16,13 mm (0,615-0,635 in) del centro de la tapa.

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 orificios.

La figura siguiente muestra una característica opcional que consiste en una ranura de 1,60 x 26,9 mm (0,063 x 1,06 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 está colocada en su lugar.

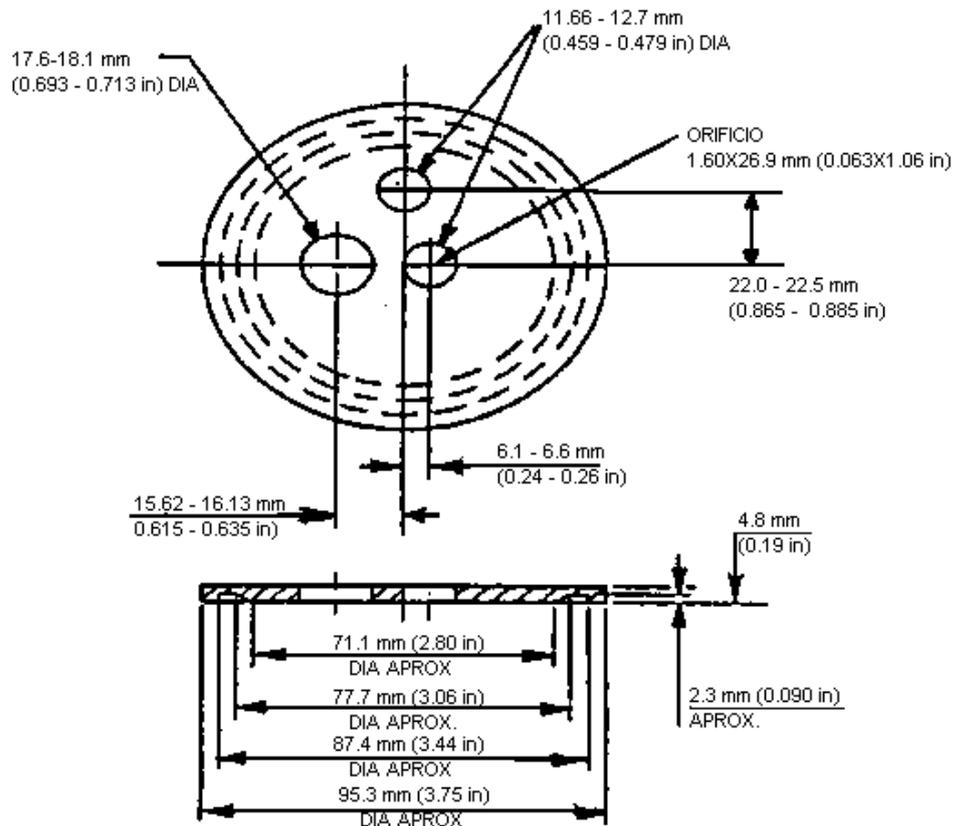


FIGURA. 18. Tapa del vaso de prueba
Dimensiones de la tapa que deberá usarse para el vaso de prueba
Todas las medidas son en milímetros a menos que se especifique de manera diferente.

-
- e) 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 (1 x 0,24 x 0,024 in) debe ser añadida a la barra de 6,1 mm (0,24 in) en el punto de equilibrio de la hoja para formar un agitador en forma de T.
Un material adecuado es de 18% de cromo, 8 % de acero níquel de acuerdo a la norma UNS S30400 de ASTM A 240.
 - f) Aparato Agitador, Cualquier forma conveniente de aparato agitador capaz de mantener una velocidad de 1000 ± 50 rpm.
 - g) Equipo de pulido y lijado: Una luja de grano de 100 de arena o de carburo de silicón ligero, un sujetador adecuado para las muestras, y un elemento para girar la muestra a una velocidad de 1700 a 1800 rpm.

Procedimiento de prueba

Los siguientes procedimientos deben ser utilizados para llevar a cabo la prueba:

- a) Limpie el vaso y la cubierta de vidrio del vaso con una solución limpiadora apropiada, lavar perfectamente con agua caliente y finalmente con agua destilada, para remover la solución limpiadora completamente, después secar al horno.
- b) Limpie el agitador de acero y la tapa de polimetilmetacrilato usando una nafta precipitada ASTM o isoctano. Lavar exhaustivamente con agua caliente y finalmente con agua destilada, y después secar a temperatura que no exceda los 65 °C, como por ejemplo un horno.
- c) Verter 300 mL del combustible a ser probado en el vaso y coloque el vaso en el baño de aceite, el cual debe ser mantenido a una temperatura que sostenga la temperatura de combustible a 38 ± 1 °C.
El nivel de aceite no debe estar por debajo del nivel de combustible en el vaso de prueba.
- d) 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 90 ° de la muestra.
- e) 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 2 mm (0,09 in).
- f) Encienda el agitador, y cuando la temperatura de la muestra de combustible alcance 38 ± 1 °C, inserte la muestra de acero preparado de acuerdo con lo descrito en el pulido preliminar del espécimen de prueba.
- g) 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.
- h) Agite a 1000 ± 50 rpm por 30 minutos para asegurar una impregnación completa de la muestra de acero.

- i) 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.
- j) 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-combustible a 38 ± 1 °C.
- k) Detenga en agitador al final del periodo de 3,5 horas. Remueva la muestra, deje escurrir, después lave esta con tolueno o xileno seguido de acetona.
- l) Si se desea, la muestra puede ser conservada laqueándola.

Clasificación de las muestras

La clasificación debe estar basada exclusivamente sobre la proporción del espécimen 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 proporción del espécimen que cambió, y debe ser expresada de acuerdo a la escala de la tabla siguiente:

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

Tabla 6. Clasificación de la muestra[16]

Esta prueba de herrumbre se realizó con una dosificación de 100 y 200 ppm. Para ello se preparo una solución al 1% de HITEC-580, DIAMIET CH y CHAME. Las dosificaciones a partir de la solución al 1% fueron de 3.3 mL para 100 ppm y 6.6 mL para 200 ppm. El método se realizó basado en la NACE TM0172-2001 utilizando turbosina.

PRUEBA	FORMULACIÓN	DOSIFICACIÓN	CLASIFICACIÓN
P9	HITEC-580	100 ppm	B ⁺⁺
P10	HITEC-580	200 ppm	B ⁺
P5	CHAME	100 ppm	C
P6	CHAME	200 ppm	B
R2	DIAMIET CH	100 ppm	B
R3	DIAMIET CH	200 ppm	B ⁺

Tabla 7. Resultados de la prueba de Herumbre





FIGURA 19. *Imágenes de cupones utilizados en la prueba de herrumbre “Método estándar de prueba para la determinación de las propiedades corrosivas de corrientes transportadas en tuberías de productos del petróleo NACE TM0172-2001”*

Separación del inhibidor de corrosión

Al haber concluido las pruebas correspondientes de evaluación de inhibidores de corrosión, se procedió a realizar un análisis químico, utilizando la formulación Hitec 580 ya que mostro un desempeño adecuado como inhibidor de corrosión, empezando con la aplicación de la técnica de cromatografía en capa fina, cromatografía en columna y utilizando placa preparativa, todo lo anterior con el objetivo de separar el componente activo de la formulación y considerando que el componente activo es de naturaleza polar.

Posteriormente, se analizo el ingrediente activo aplicando técnicas de espectroscopia de IR, RMN de ^{13}C e ^1H para proponer las estructuras que cumplen con los análisis.

Cromatografía en capa fina

Para llevar a cabo la separación de los compuestos de la formulación a analizar, se utilizo la técnica de cromatografía en capa fina empleando diversos disolventes como fase móvil y así elegir el sistema adecuado para separar la formulación.

Tomando en cuenta que la sílica gel es de naturaleza polar, después de utilizar una serie de disolventes, se opto por utilizar hexano y acetato de etilo ya que la diferencia de polaridad que presentan ambos disolventes resultó adecuada por el comportamiento observado, con acetato de etilo fue el desplazamiento del compuesto y con hexano no se observo un desplazamiento considerable.

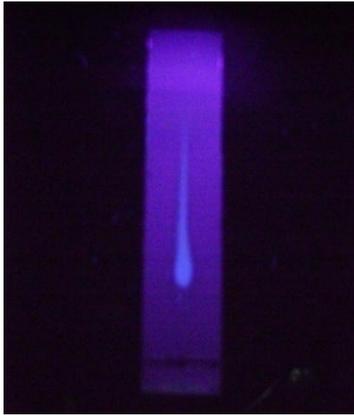


FIGURA 20. Placas de cromatografía en capa fina.
De izquierda a derecha, la primera placa utilizando acetato de etilo y la segunda utilizando hexano como fase móvil.

Posteriormente, se realizaron sistemas utilizando hexano y acetato de etilo para seleccionar el sistema adecuado como observaremos a continuación:

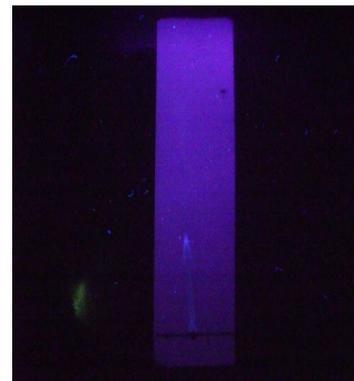
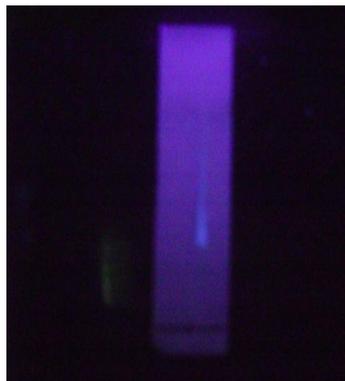
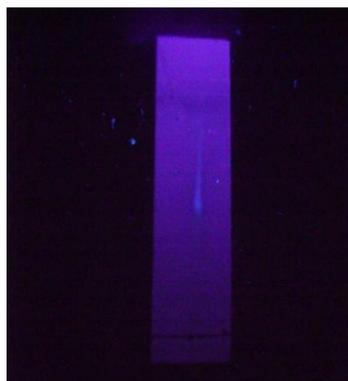


FIGURA 21. Placas de cromatografía en capa fina.
De izquierda a derecha, sistema hexano-acetato de etilo (25:75), sistema hexano-acetato de etilo (50:50) y sistema hexano-acetato de etilo (75:25)

Ya que la formulación contiene aceites como la vaselina para poder adecuar su uso, se optó por utilizar el sistema hexano-acetato de etilo (25:75) ya que se notó una mejor separación del ingrediente activo de naturaleza polar.

Cromatografía en columna

La cromatografía en placa fina permite tener la pauta adecuada para elegir el sistema adecuado para la purificación de la formulación. Se procedió a realizar la cromatografía en columna utilizando hexano al 100% para remover los aceites de naturaleza no polar.

La columna se empacó utilizando sílica gel de 800 micrones que permite mayor tiempo de retención de la muestra a separar. Cabe señalar que la columna no se empacó en seco, se preparó una pasta de sílica en hexano y se vació en la columna cuidando que no hubiera burbujas de aire para no afectar la separación.



FIGURA 22. Columna de cromatografía utilizada en la separación de la formulación

Se pesaron 1.2057 g de la formulación y se disolvió en la mínima cantidad de hexano, y se procedió a colocarla en la columna. Se colectaron fracciones de 10 mL utilizando hexano como fase móvil debido a que se deseaba separar la parte no polar y dejar retenida en la sílica la parte polar.

Posteriormente, se separó la parte polar utilizando el sistema hexano-acetato de etilo (25:75) basado en la placa de cromatografía en placa fina, así mismo se colectaron fracciones de 10 mL. Las fracciones obtenidas del producto polar se observaron en placas de cromatografía en capa fina para cerciorarse de la presencia de dicho compuesto.

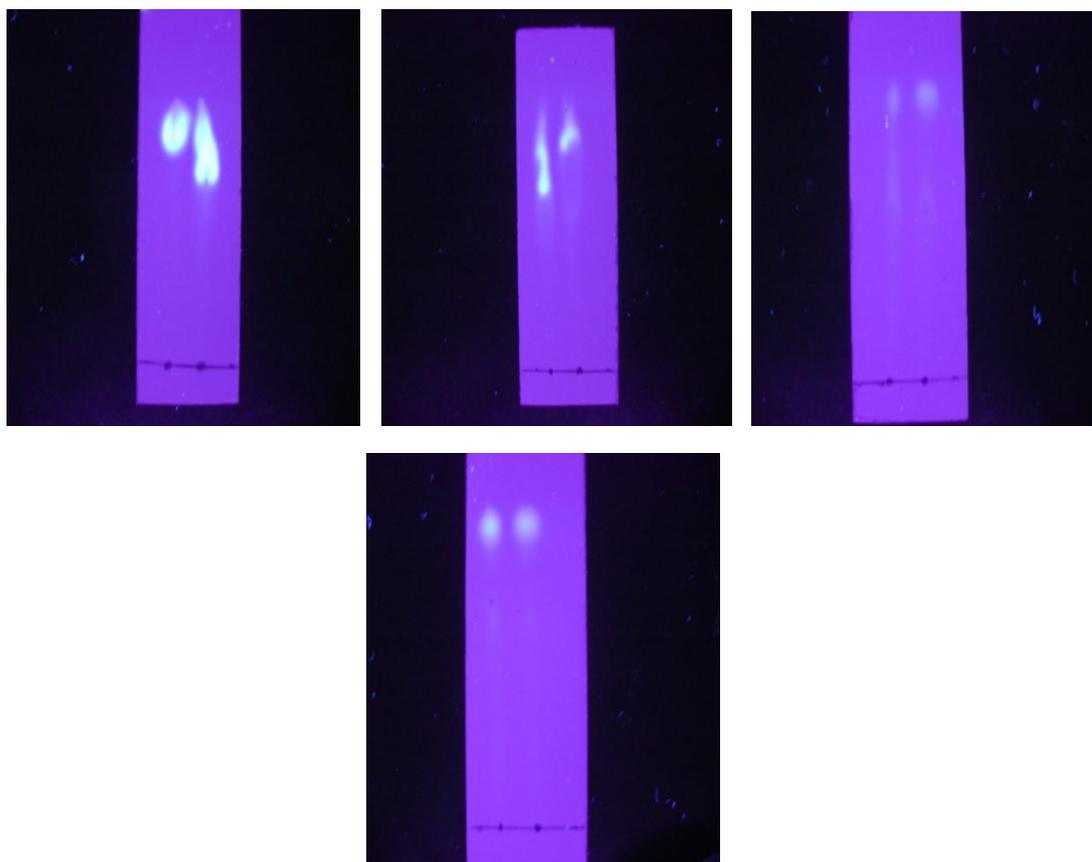


FIGURA 23. Placas de cromatografía en capa fina.
De izquierda a derecha, fracción 1 y 2, fracción 3 y 4, fracción 5 y 6, la imagen en la parte inferior corresponde a la fracción 7 y 8.

Como se observa en la placa correspondiente a las fracciones 5 y 6 al igual que las fracciones 7 y 8, el compuesto polar no se encuentra totalmente puro ya que presenta otros compuestos y se deduce que este compuesto está contaminado.

Placa preparativa de cromatografía

Tomando en cuenta lo anterior, para tener una mejor separación del compuesto polar, se realizó una placa preparativa ya que de esta forma se tendría un mayor rango de separación.

Se utilizó una placa preparativa de 20 cm x 20 cm, en la cual se colocaron 125 mg de muestra obtenida en la cromatografía en columna. El sistema utilizado fue hexano-acetato de etilo (25:75).



FIGURA 24. Placa preparativa colocada en la cámara cromatográfica

Después de dejar correr el sistema, la placa fue revelada en la cámara de UV ya que se requería delimitar el área en la cual se rasparía la sílica gel para obtener la muestra pura.

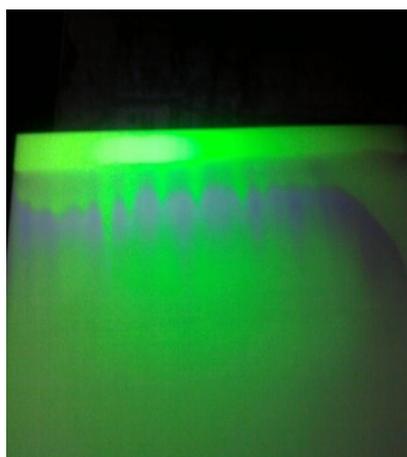


FIGURA 25. Placa preparativa revelada

De la sílica gel se extrajo con Acetato de Etilo el compuesto orgánico al que posteriormente se agregó carbón activado. La muestra se concentró en el rotavapor y se colocó en el desecador por dos horas.

Finalmente la muestra obtenida de la placa preparativa se sometió a análisis espectroscópicos.

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

INFRARROJO

El estudio de infrarrojo proporciona datos relacionados con los grupos funcionales de la muestra a analizar.

A continuación se muestra el estudio de infrarrojo aplicado al componente activo del inhibidor de corrosión.

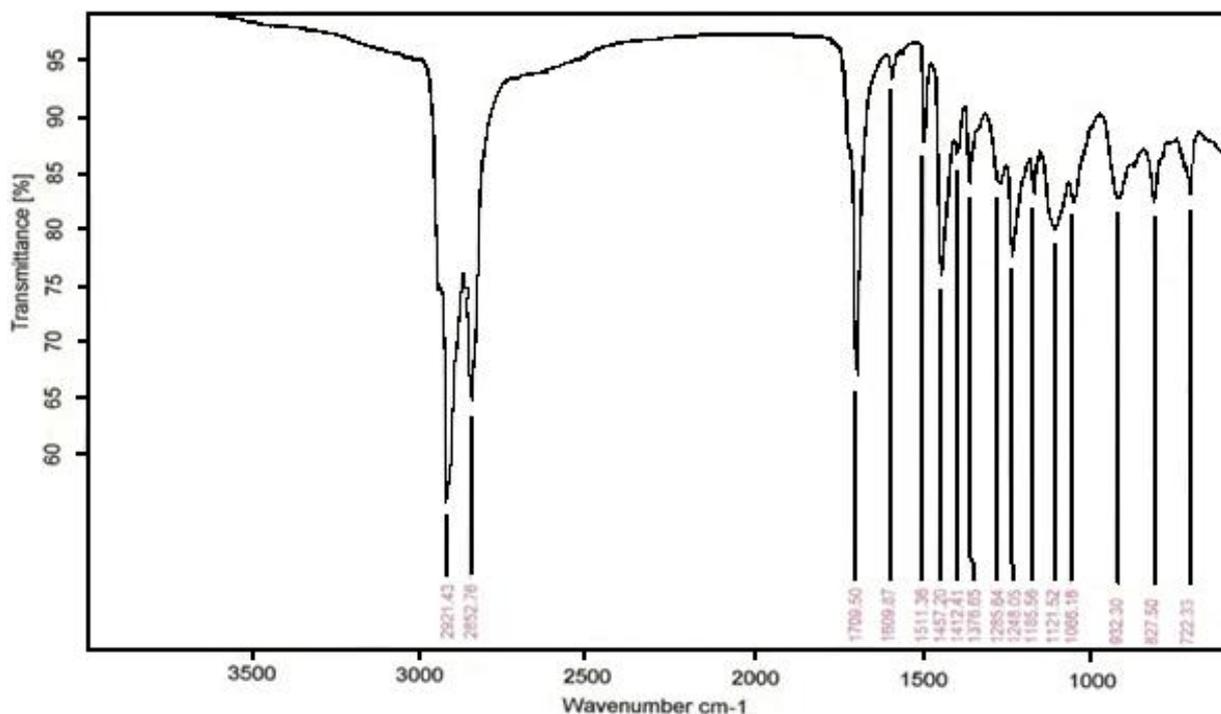


FIGURA 26. Estudio de infrarrojo del compuesto polar

La información obtenida del infrarrojo es la siguiente:

La banda correspondiente a la señal en 2921.43 cm^{-1} y 2852.76 cm^{-1} es de $\text{CSp}^3\text{-H}$

La banda correspondiente a la señal en 1750 cm^{-1} es de un enlace de C=O

La banda correspondiente a las señales en 1609.87 cm^{-1} y 1511.35 cm^{-1} es de enlace C=C

El espectro de IR se obtuvo en un espectrómetro marca Bruker, modelo Tensor 27, utilizando cloroformo como disolvente.

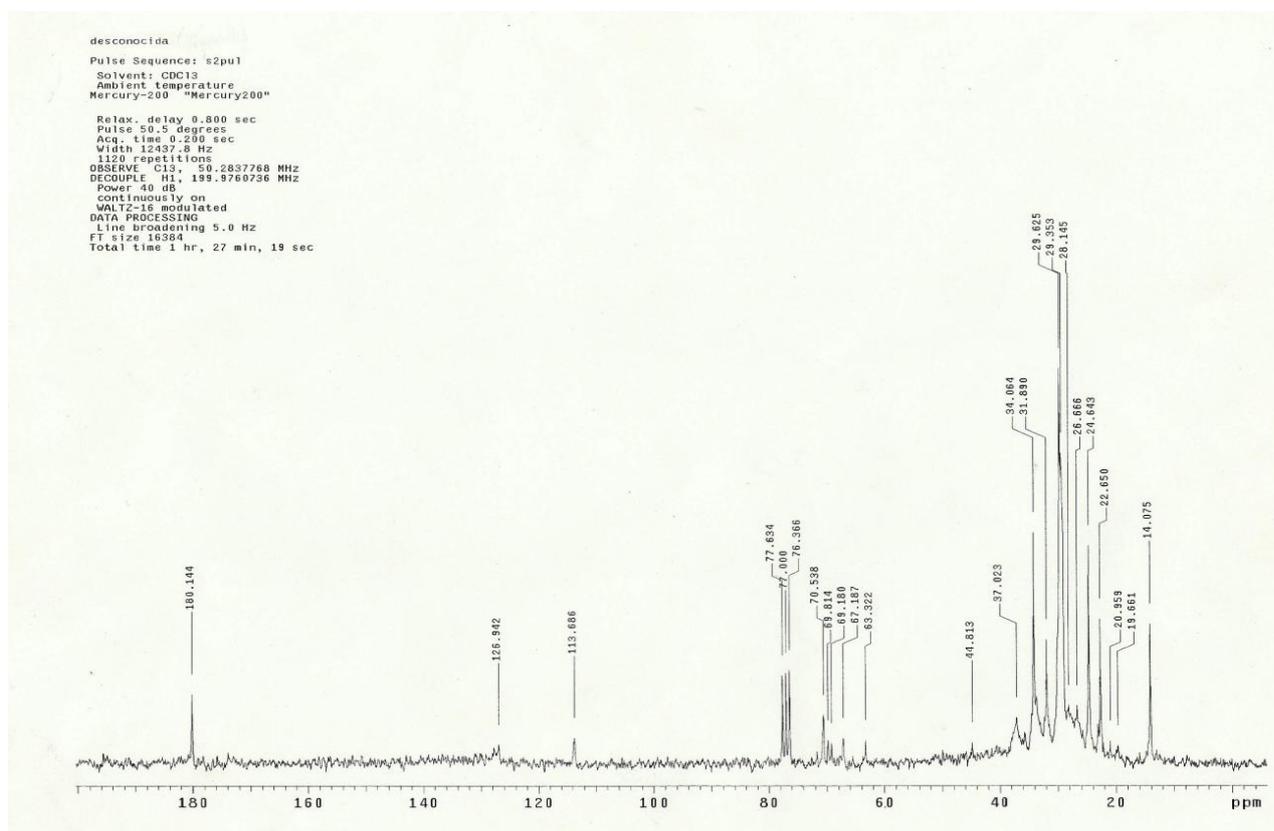


FIGURA 27. Estudio de Resonancia Magnética Nuclear de ¹³C

La Resonancia Magnética Nuclear de Carbono nos informa la naturaleza del carbono, tipo del mismo dependiendo de la señal y grupo funcional al que pertenecen los carbonos basado en los desplazamientos químicos.

A partir de la Resonancia Magnética Nuclear de Carbono del ingrediente activo se rescata los siguientes datos:

La señal en 180.144 ppm corresponde al grupo carbonilo (C=O) de ésteres.

Las señales en 126.942 ppm y 113.686 ppm corresponden a enlaces de C=C en sistemas aromáticos.

El sistema de señales en el intervalo de 63.322 ppm a 70.538 ppm son generadas por carbonos unidos a oxígeno de grupos éster C-O, CH-O, CH₂-O o CH₃-O.

El sistema de señales en el intervalo de 14.075 ppm a 37.023 ppm son generadas por carbonos de cadenas alquílicas C, CH, CH₂, y CH₃.

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de ¹³C e ¹H se obtuvieron en un equipo VARIAN-MERCURY utilizando cloroformo como disolvente.

RMN ^1H

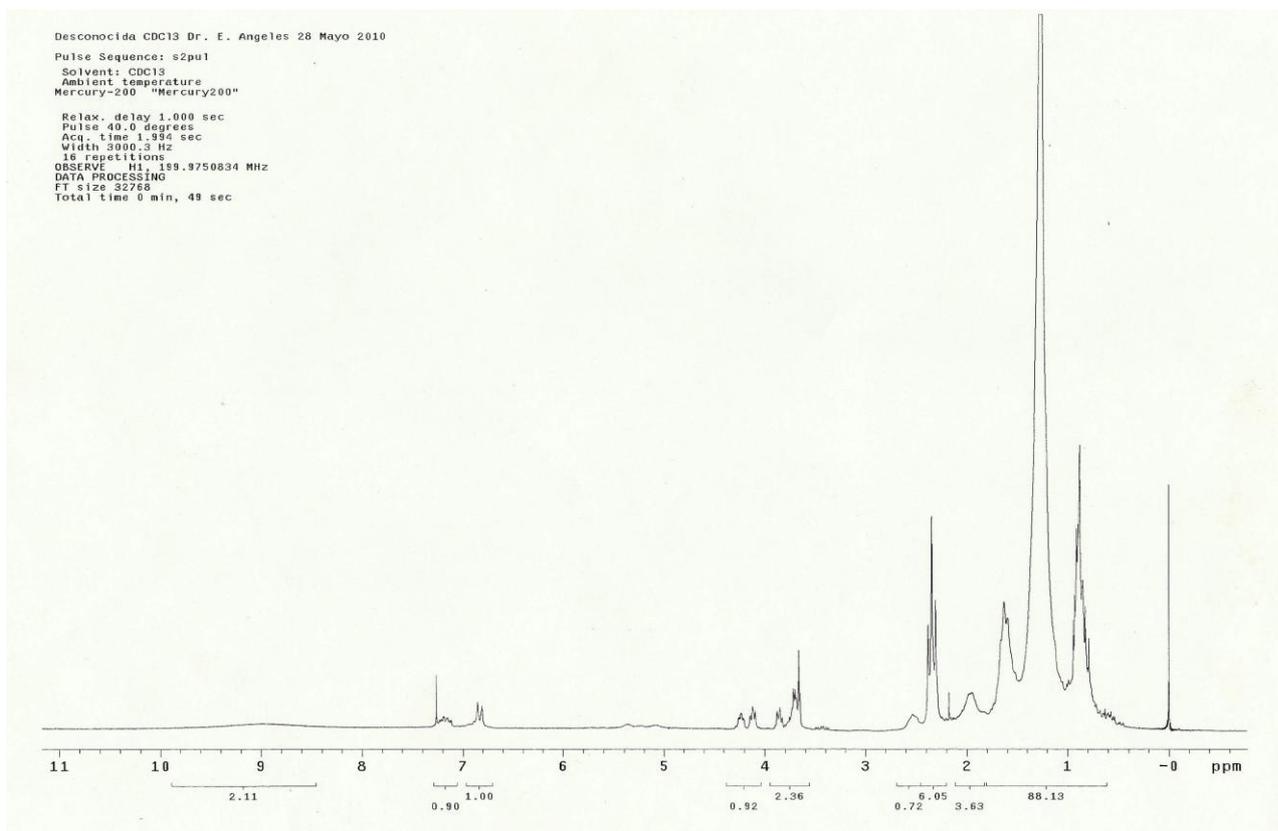


FIGURA 28. Estudio de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H

Un espectro de Resonancia Magnética Nuclear de Hidrogeno nos informa del número, naturaleza y el ambiente que rodea a los hidrógenos de una molécula.

A partir de la Resonancia Magnética Nuclear de Hidrogeno del ingrediente activo se rescata los siguientes datos:

Se tiene un número total de 106 Hidrógenos.

La señal centrada en 9 ppm corresponde a Hidrógenos de Ácidos Carboxílicos.

El sistema de señales ubicado entre 6.7 ppm y 7.2 ppm corresponden a Hidrógenos unidos a carbonos en sistemas aromáticos.

El sistema de señales centrado en 4 corresponde a Hidrógenos de grupo metileno unido a oxígeno

Las señales intensas ubicadas entre 0 ppm a 2.4 ppm es generada por Hidrógenos unidos a carbono de grupos metilo y metileno.

Propuesta estructural del inhibidor de corrosión

Después de obtener la información ya descrita basada en estudios de IR y RMN de ^{13}C e ^1H , se utilizó un programa de simulación como herramienta para proponer la estructura y que cumpla con las señales observadas experimentalmente.

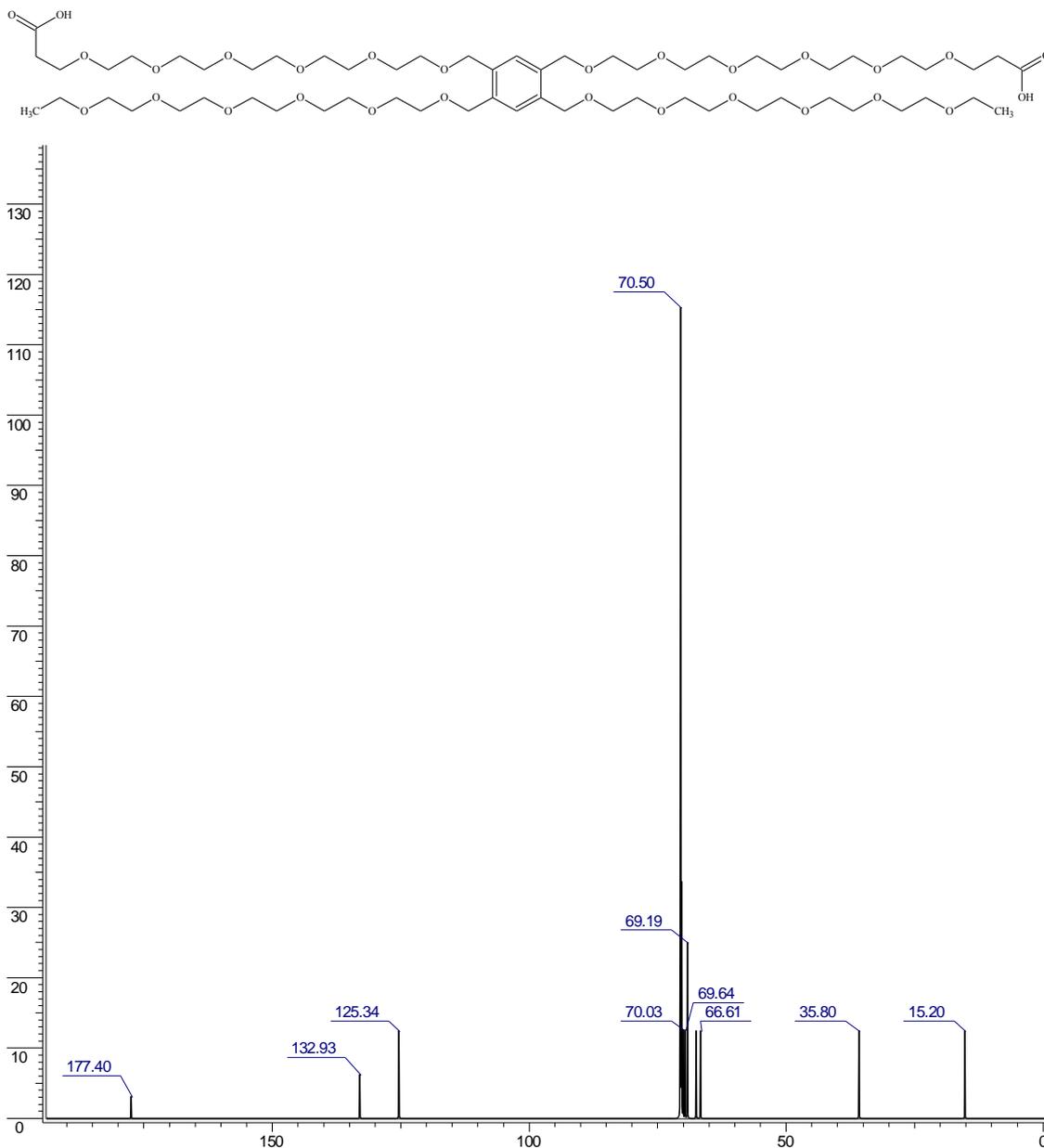


FIGURA 29. Estructura ^{13}C

El espectro de simulación en C^{13} del compuesto propuesto muestra de forma clara las señales del grupo carbonilo de los ácidos carboxílicos en 177.40 ppm, las señales del sistema aromático se muestran a 132.93 ppm y 125.34 ppm. Las señales centradas en 70.50 ppm muestran los carbonos unidos a oxígeno y la señal de 1520 ppm muestra grupo metilo.

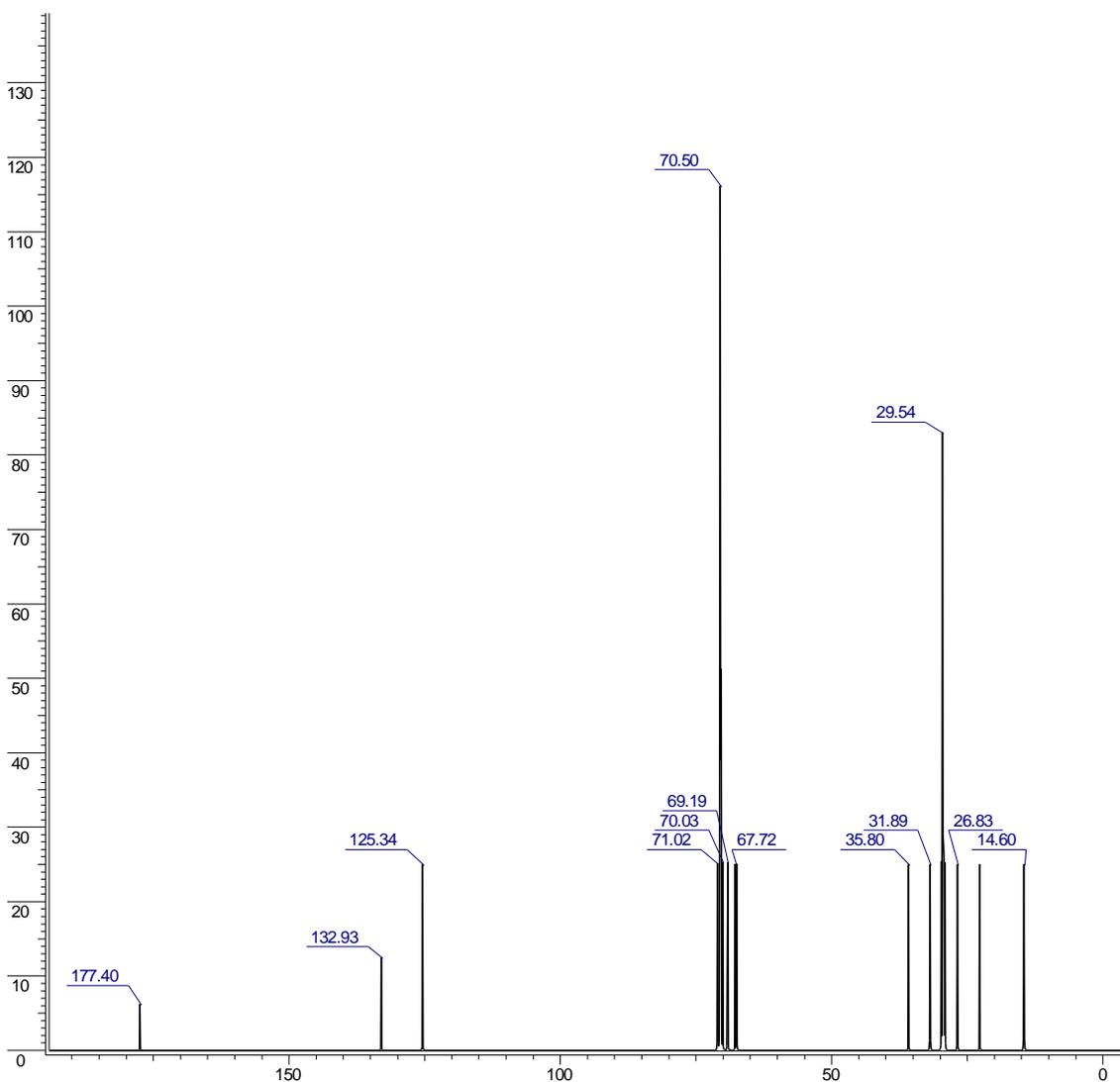
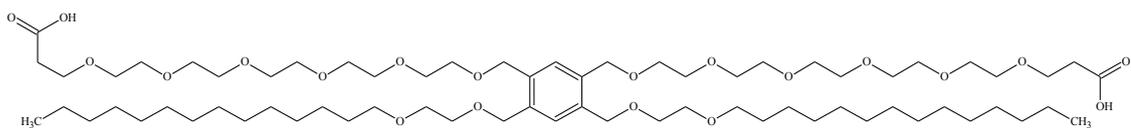


FIGURA 31. Estructura 2 ¹³C

Esta estructura cumple con los grupos metilo y con los enlaces carbono unidos a hidrogeno, sin embargo no cumple con las señales en ¹H de los grupos metilo.

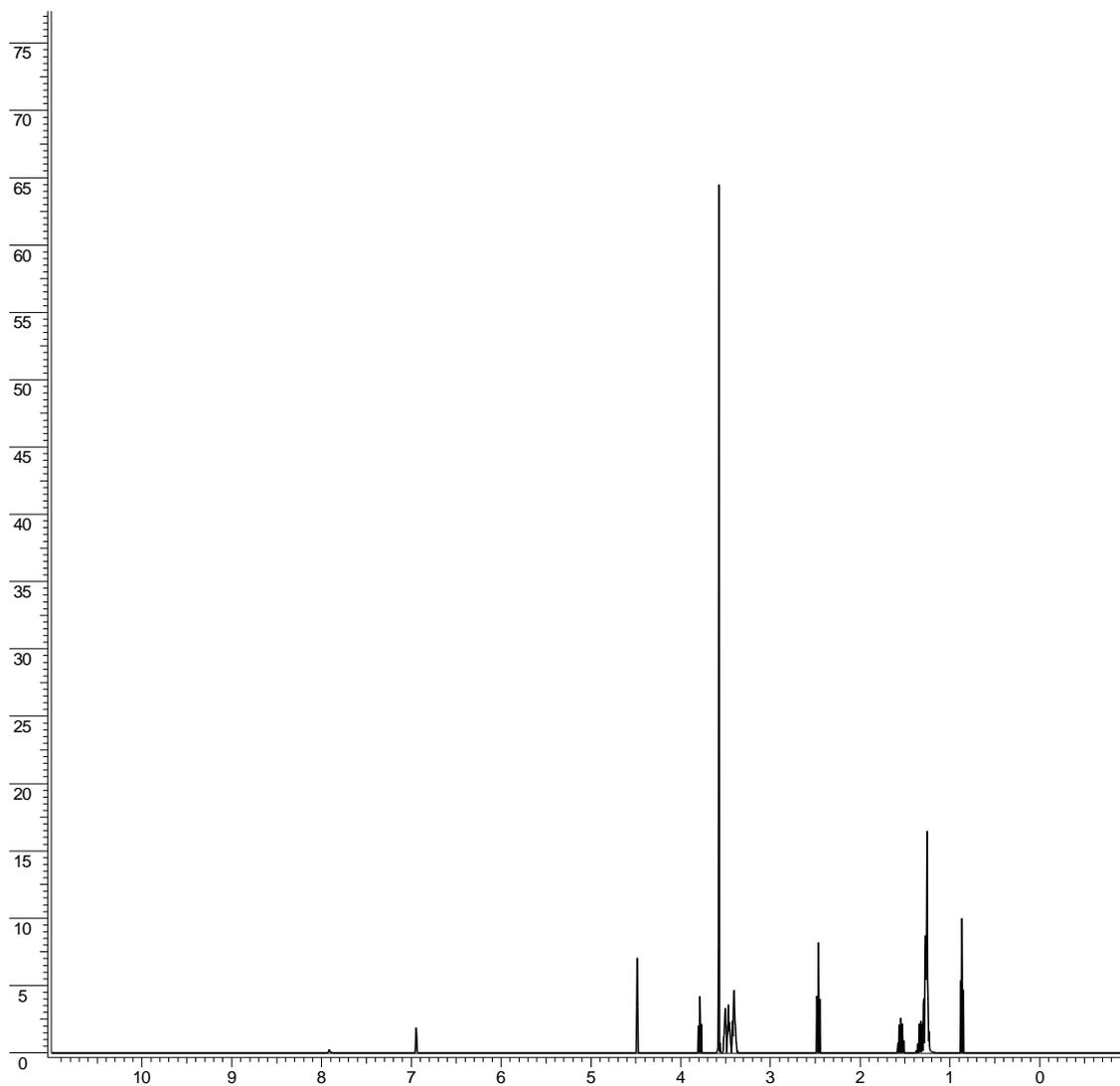
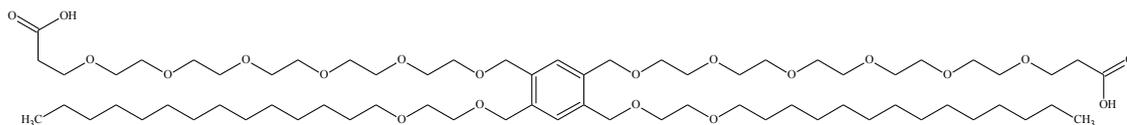


FIGURA 32. Estructura 2 ¹H

Esta estructura cumple con las señales de los grupos metilo, debido a que no tiene enlaces carbono con oxígeno en las cadenas inferiores.

Sin embargo, las estructuras moleculares propuestas anteriormente muestran un impedimento estérico ya que basado en la patente “Efecto de la imidazolina [IM-NH17] en el proceso de corrosión del acero api5l-x52 en salmueras acidificadas (RIIT Vol.X. No.4. 2009 363-372, ISSN1405-7743 FI-UNAM)” se propone una estructura de un inhibidor de corrosión el cual no presenta impedimento estérico ya que este aspecto es importante en el mecanismo de absorción del producto sobre la superficie metálica.

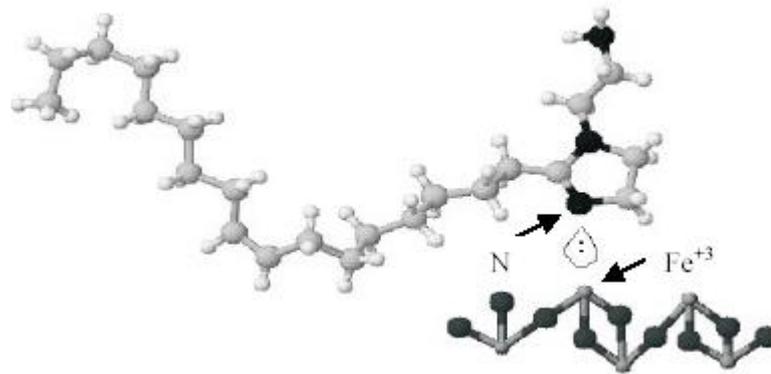


FIGURA. 33. Molécula de IMNH-17 unida a la superficie metálica por medio de un enlace Fe-N
Imagen tomada de la patente “Efecto de la imidazolina [IM-NH17] en el proceso de corrosión del acero api5L-x52 en salmueras acidificadas (RIIT Vol.X. No.4. 2009 363-372, ISSN1405-7743 FI-UNAM)”

Como se observa en la figura 33, la molécula de imidazolina no presenta un impedimento estérico considerable ya que la parte no polar y soluble en hidrocarburo es una cadena libre y no presenta grupos polares a diferencia de las moléculas propuestas anteriormente. La parte polar de la molécula de imidazolina se encuentra en el extremo teniendo afinidad por la superficie metálica.

Los autores de la patente anteriormente mencionada proponen el siguiente mecanismo de acción:

“La molécula de inhibidor se fija en los iones Fe^{3+} o Fe^{2+} de la red cristalina del óxido de la superficie metálica por medio de los átomos de nitrógeno del anillo de imidazolina”.

Con lo anterior, se propondrá una estructura similar a la imidazolina y que cumpla con las características expuestas en la patente anteriormente mencionada.

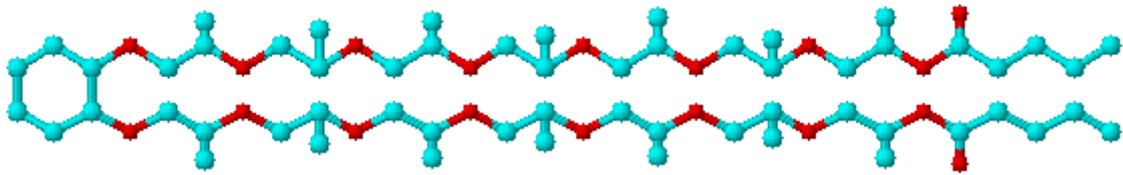


FIGURA 36. Propuesta estructural

Al igual que la estructura anterior, esta propuesta no presenta impedimento estérico y se puede anclar a la superficie metálica.

Las dos propuestas anteriores son viables para el funcionamiento en una formulación en un inhibidor de corrosión, sin embargo, como muestran los espectros experimentales de C^{13} , la señal en 113.686 ppm indica la ubicación de carbonos en el anillo aromático más acorde con la propuesta estructural 3 a diferencia de la propuesta 4 que muestra en esa región una ubicación no acorde con el espectro de resonancia experimental.

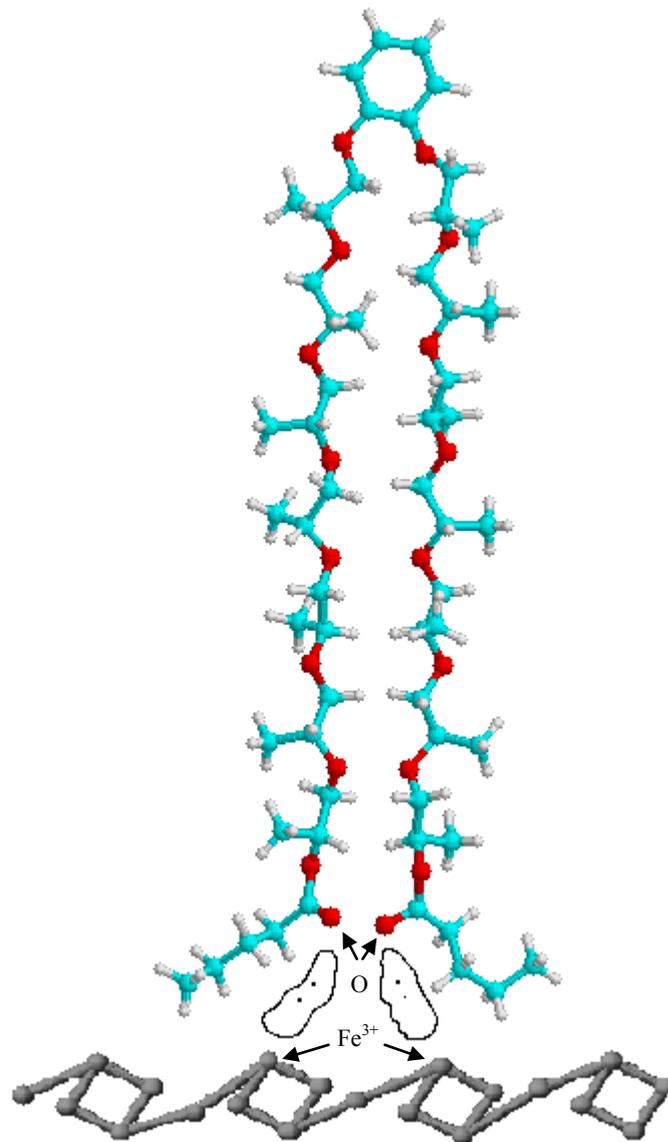


FIGURA 37. Mecanismo de acción del inhibidor de corrosión sobre la superficie metálica

En la figura 37 se muestra el mecanismo en que actúa el ingrediente activo de la formulación utilizada como inhibidor de corrosión, los oxígenos de los grupos carbonilo se anclan a la estructura metálica dejando las cadenas de poliéteres unidas al anillo aromático interactuar con el hidrocarburo. Este mecanismo resulta adecuado debido a que muestra una estabilidad adecuada, no exhibiría una tendencia a la emulsificación porque se tiene un sistema “cerrado”, esto se puede explicar con los resultados de la prueba de reacción al agua, ya que las cadenas de poliéteres hidrófobas no forman emulsiones.

El principal mecanismo de adsorción del inhibidor de corrosión orgánico a la superficie del metal es la quimisorción (cuando hay formación de dobles enlaces químicos en la superficie) y adsorción física (electroestática o coulumbica).

Los compuestos orgánicos que actúan como inhibidores de corrosión deben tener electrones libres por compartir.

CAPITULO V. CONCLUSIONES

- A) La formulación Hitec 580 resulto adecuada debido a que mostró una buena eficiencia en la protección contra la corrosión en la prueba de reacción al agua así como en la prueba de herrumbre.
- B) Así mismo, la formulación Hitec 580 es un producto estable ya que no forma emulsiones ni precipitados en la prueba de reacción al agua y en la prueba de herrumbre.
- C) La naturaleza del compuesto activo de la formulación es polar ya que en las placas de cromatografía se observaba el desplazamiento de la muestra en sistemas polares.
- D) La molécula del ingrediente activo de la formulación analizada contiene grupos carbonilo a diferencia de otras formulaciones que contienen grupos amino como parte polar.
- E) La propuesta estructural resulta adecuada al no mostrar impedimento estérico para poder anclarse a la superficie metálica.

GLOSARIO

Adsorción: Es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapadas o retenidas en la superficie de un material

Ánodo: Se denomina ánodo al electrodo positivo de una célula electrolítica hacia el que se dirigen los iones negativos dentro del electrolito, que por esto reciben el nombre de aniones.

Aguas amargas: Aguas con contenido de ácido sulfhídrico (H₂S).

Cátodo: Se denomina cátodo al electrodo negativo de una célula electrolítica hacia el cual se puede transportar electrones al tubo de ensayo. Se dirigen los iones positivos, que por esto reciben el nombre de cationes.

Constante dieléctrica: Propiedad de los disolventes, cuando se dice que un disolvente es polar, significa que tiene una elevada constante dieléctrica.

Cracking: El cracking consiste en romper o descomponer hidrocarburos de elevado peso molecular (combustibles como el gas oil y fuel oil), en compuestos de menor peso molecular (naftas). En el proceso siempre se forma hidrógeno y compuestos del carbono. Es muy importante en las refinerías de petróleo como un medio de aumentar la producción de nafta a expensas de productos más pesados y menos valiosos, como el queroseno y el fuel oil.

Cracking catalítico o craqueo catalítico: Es un proceso de refinado de petróleo en el cual un catalizador en forma de microesferas craquea moléculas pesadas de hidrocarburo cuyo punto de ebullición es igual o superior a los 315 °C a hidrocarburos livianos de cadena corta cuyo punto de ebullición se encuentra por debajo de los 221 °C.

Craqueo térmico: Consiste en la ruptura de las cadenas carbonadas y acción de calor a una temperatura de entre 400 – 650°C. De esta ruptura se obtienen parafinas cortas, olefinas, naftalenos o aromáticos.

Desorción: Lo contrario a la adsorción; la eliminación de materia desde un medio adsorbente, usualmente para recuperar material.

Destilación atmosférica: Se realiza a una presión cercana a la atmosférica. Se utiliza para extraer los hidrocarburos presentes de forma natural en el crudo, sin afectar a la estructura molecular de los componentes.

Diesel: Es un combustible hidrocarburo, derivado de la destilación atmosférica del petróleo crudo, con una cadena de Carbonos comprendida entre C₁₀-C₁₄.

Emulsión: Sistema de dos fases que consta de dos líquidos parcialmente miscibles, uno de los cuales es dispersado en el otro en forma de glóbulos.

Electrolito: Cualquier sustancia que contiene iones libres, los que se comportan como un medio conductor eléctrico.

Herrumbre: Capa rojiza, porosa y quebradiza de óxido de hierro, que se forma sobre la superficie de los objetos de hierro y ciertas aleaciones al estar expuestas a la humedad y al aire. También llamado orín.

Nafta: La nafta es un líquido incoloro, formado por una mezcla de hidrocarburos de 6 a 9 átomos de carbono que destila entre 60 y 150 °C.

Miscibilidad: Capacidad de una sustancia para disolverse en otra.

Momento dipolar: Propiedad de las moléculas, cuando se dice que una molécula es polar quiere decir que tiene un elevado momento dipolar.

Moléculas anfipáticas: Son moléculas que tienen regiones apolares, de manera que una parte de la molécula (polar) interacciona con el agua y la otra (apolar) no.

Olefina: Hidrocarburos alifáticos y acíclicos, compuestos que tienen un doble enlace entre dos carbonos vecinos. Fórmula general C_nH_{2n} o serie etilénica.

Oxidación: Es una reacción química muy poderosa donde un compuesto cede electrones, y por lo tanto aumenta su estado de oxidación.

Polaridad: Es una propiedad de las moléculas que representa la desigualdad de las cargas eléctricas en la misma. Las moléculas polares están formadas de un NO METAL de diferente electronegatividad unidos por enlaces covalentes, sin que su simetría sea suficiente para anular la polaridad.

Querosina: Un aceite medio ligero procedente de la refinación del petróleo, intermedio entre el gasóleo y la gasolina; utilizado para alumbrado y calefacción y también como combustible para los motores de los aviones a chorro y los de turbo-hélice.

Quimisorción: Ocurre cuando un enlace químico, definido en este caso como un intercambio de electrones, se forma.

Surfactante: Producto químico que reduce la tensión superficial de los líquidos, facilitando la acción de un detergente.

Viscosidad cinemática: Representa la característica propia del líquido desechando las fuerzas que genera su movimiento, obteniéndose a través del cociente entre la viscosidad absoluta y la densidad del producto en cuestión. Su unidad es el stoke o centistoke (cm^2/seg).

BIBLIOGRAFIA

- [1] **Corrosión.** Oscar González / Elena London / José Colina / Nadia Cervi. El tigre 1999
- [2] **Corrosión.** María Teresa Cortés M. / Pablo Ortiz H. Apuntes científicos uniandinos no. 4 / dic. 2004
- [3] **Tipos de corrosión.** Link: textoscientificos.com 2005
- [4] **La corrosión, su tradición y alcances.** Rosario Francia, Samuel y Yácono Llanos, Juan Carlos. 2001
- [5] **Mecánica avanzada de materiales.** Luis A. Godoy. 2006
- [6] **Causas y efectos del ensuciamiento y corrosión en plantas hidrodesulfuradoras (hds) y tratamiento integral con aditivos.** Humberto Barreda / Nestor O. Pasos / Pablo R. Reynoso. Instituto Mexicano del Petróleo. 1998
- [7] **Selección de un inhibidor de corrosión, reporte técnico cimcool.** Milacron Mexicana Sales, S.A. de C.V. 2004
- [8] **Hidrogenólisis e hidrotratamiento de residuos de vacío de petróleo tipo maya.** Juan Antonio Rodríguez Maldonado. Universidad de las Américas Puebla. 2004
- [9] **Las características de los combustibles y su comportamiento en la altura.** Nicolás Rodríguez Martínez. Pemex refinación 2005
- [10] **Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental.** Norma oficial mexicana nom-086-semarnat-sener-scfi-2005.
- [11] **Jet a-1.** Repsol YPF 2010
- [12] **Procedimiento de hidrodesulfuración.** Patente europea ES 2 214 544 T3. Chemical research & licensing company. 2004
- [13] **Proceso de hidrodesulfuración en varias etapas.** Patente Europea ES 2 053 190. Davy McKee. 1994
- [14] **Casos históricos de problemáticas de corrosión y ensuciamiento en plantas hidrodesulfuradoras.** Raúl Roldan Pérez. Instituto Mexicano del Petróleo. 2010
- [15] **ASTM D 1094-07 Método estándar para la prueba de reacción al agua en combustibles de aviación.** ASTM Internacional 2007.
- [16] **NACE TM0172-2001 Método estándar de prueba para la determinación de las propiedades corrosivas de corrientes transportadas en tuberías de productos del petróleo.** NACE Internacional 2001.