



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS
DE HIDALGO**

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“EVALUACIÓN DEL FENOMENO DE CORROSION
EN EL REACTOR DE HIDRODESULFURACIÓN
DEL DIESEL”**

TESIS

QUE PARA OBTENER TITULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

SILOÉ VUELVAS RAYO

ASESORES:

**DRA. MA. ILYA ESPITIA CABRERA
DR. MARCO ANTONIO ESPINOSA MEDINA**

MORELIA MICHOACAN, OCTUBRE DEL 2007

ÍNDICE

GLOSARIO.....	2
RELACIÓN DE TABLAS Y FIGURAS.....	4
RESUMEN.....	7
1. INTRODUCCIÓN.....	8
2. ANTECEDENTES.....	10
2.1 Propiedades del diesel	10
2.1.1 Procesamiento del diesel.....	11
2.2 Especificaciones del contenido de azufre en el diesel.....	12
2.3 Proceso de hidrodesulfuración del diesel.....	13
2.3.1 Descripción del proceso de hidrodesulfuración.....	13
2.3.2 Química del proceso de hidrodesulfuración.....	15
2.4 Descripción del reactor de hidrodesulfuración.....	17
2.5 Composición química del acero inoxidable 304 y 316L.....	19
2.6 Corrosión.....	20
2.6.1 Química de la corrosión.....	21
2.6.2 Formas de corrosión.....	23
2.7 Técnicas electroquímicas para evaluar la corrosión	24
2.7.1 Polarización dinámica (Tafel).....	25
2.7.1.1 Técnica de extrapolación de Tafel.....	29
2.7.2 Resistencia a la polarización lineal (RPL).....	30
2.7.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	33
2.7.3.1 Circuitos eléctricos equivalentes.....	34
3. JUSTIFICACIÓN.....	38
4. OBJETIVOS.....	39
5. DESARROLLO DEL TRABAJO.....	40
5.1 Metodología para la extracción de la muestra acuosa.....	40
5.2 Características del potencióstato.....	41
6. ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS.....	43
6.1 Análisis de las curvas de polarización dinámica (Tafel).....	43
6.2 Análisis de las curvas de resistencia a la polarización (RPL).....	48
6.2.1 Velocidad de corrosión del acero inoxidable 304 y 316L.....	50
6.3 Análisis gráfico de impedancia electroquímica.....	57
6.3.1 Circuitos equivalentes para sistemas en corrosión.....	62
6.4 Estudio morfológico de las probetas de acero corroídas.....	65
7. CONCLUSIONES	69
RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS.....	70
BIBLIOGRAFÍA.....	71
APÉNDICE I. Peso equivalente de algunos aceros inoxidables.....	73
APENDICE II. Tablas de conversión.....	74

GLOSARIO

Activo: La dirección negativa de potencial del electrodo, también descrito como un metal que es corroído sin la influencia de los productos de la reacción.

Anión: Carga negativa que migra a través del electrolito hacia el ánodo bajo la influencia de un gradiente de potencial.

Ánodo: Porción de una superficie metálica en donde se lleva a cabo la reacción de oxidación (proceso de corrosión).

Cátodo: Porción de la superficie metálica donde se lleva a cabo la reacción de reducción, en la cual los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinados iones presentes en el electrolito.

Conductor metálico: Cable externo que conecta eléctricamente los electrodos (conduce los electrones desde el ánodo hacia el cátodo).

Corrosión: Es la destrucción de los metales iniciada en la superficie.

Corrosión localizada: Corroer una determinada superficie del metal, como picadura, grieta, etc.

Densidad de corriente: Flujo de corriente por unidad de área en la superficie del electrodo.

Diferencia de potencial: Desigualdad en el estado energético entre los dos electrodos que provoca un flujo de electrones desde el ánodo hasta el cátodo.

Electrolito: Sustancia a través de la cuál las cargas eléctricas son transportadas por un flujo de iones.

Inhibidor anódico: Sustancia química o mezcla que previene o reduce la velocidad de reacción anódica o catódica.

Metal pasivo: es el que posee alguna forma de película protectora sobre su superficie, como es el caso de los aceros inoxidable, el aluminio, el titanio, el cobre y otros metales.

Metal activo: es un metal desnudo, sin película protectora. El estado activo está asociado con un potencial más negativo que el correspondiente a un estado pasivo.

Pasivación: Reducción de la velocidad de reacción anódica del electrodo corroyéndose.

Polarización anódica: El cambio de potencial en el electrodo en la dirección positiva (más noble) debido a un flujo de corriente.

Polarización catódica: El cambio de potencial en el electrodo en dirección negativa (activo) debido a un flujo de corriente.

Potencial de corrosión (E_{corr}): Es el estado estacionario en el cuál se igualan las velocidades de reacción de oxidación (anódica) y de reducción (catódica).

Velocidad de corrosión: Generalmente expresada como una velocidad de penetración del metal por unidad de tiempo o expresada en unidades por pérdida de peso.

RELACION DE TABLAS Y FIGURAS.

TITULO DE LA TABLA	PÁG.
2.1 Propiedades físicas del H_2S .	8
2.2 Hoja de datos de proceso del reactor.	10
2.3 Composiciones de alimentación y salida del reactor.	12
2.4 Composición química (Wt%) de los aceros Inoxidables 304 y 316L.	13
5.1 Nomenclatura de las solución acuosas.	33
6.1 Evaluación de la densidad de corrosión y las constantes de Tafel.	37
6.2 Evaluación de la constante de Stern-Geary.	44
6.3 Velocidad de corrosión del acero 304 y 316L.	49

TITULO DE LA FIGURA	PÁG.
2.1 Planta hidrodesulfuradora de diesel	7
2.2 Reactor catalítico de hidrodesulfuración	11
2.3 Estado del mineral-metal producto de corrosión en función de la energía de Gibbs.	13
2.4 Diagrama del mecanismo de la corrosión electroquímica.	15
2.5 Respuesta de polarización de la técnica de polarización dinámica.	18
2.6 Curva de extrapolaciones de Tafel	22
2.7 Gráfica de resistencia a la polarización lineal	24
2.8 Circuito eléctrico equivalente de la interfase electrolítica	27
2.9 Similitud de la interfase electrificada y un circuito eléctrico equivalente. Mecanismo de corrosión por activación, donde se representa la formación de la doble capa y una resistencia a la polarización en la interfase.	28
2.10 Circuito de una interfase electrolítica que representa un proceso de activación	29
2.11 Representación esquemática para obtener la resistencia a la polarización.	30
5.1 Potenciostato	34

TITULO DE LA FIGURA	PÁG.
6.1 Análisis comparativo de las curvas de Tafel de acero inox. 304.	36
6.2 Análisis comparativo de las curvas de Tafel de acero inox. 316L.	37
6.3 Análisis comparativo de las curvas de Tafel en el medio ADA.	38
6.4 Análisis comparativo de las curvas de Tafel en el medio ADD.	39
6.5 Análisis comparativo de las curvas de Tafel en el medio ADDC.	39
6.6 Análisis comparativo de densidad de corriente (i_{corr}).	40
6.7 Resistencia de polarización (R_p) del acero inox. 304 inmerso en diversas muestras de diesel.	41
6.8 Resistencia de polarización (R_p) del acero inox. 316L inmerso en diversas muestras de diesel.	42
6.9 Resistencia de polarización (R_p) del acero inox. 316L y 304 inmersos en diversas muestras de diesel.	43
6.10 Corriente de corrosión (I_{corr}) del acero inox. 304 inmerso en diversas muestras de diesel.	45
6.11 Corriente de corrosión (I_{corr}) del acero inox. 316L inmerso en diversas muestras de diesel.	46
6.12 Corriente de corrosión (I_{corr}) del acero inox. 316L y 304 inmerso en diversas muestras de diesel	46
6.13 Velocidad de corrosión (VC) del acero inox. 304 inmerso en diversas muestras de diesel.	48
6.14 Velocidad de corrosión (VC) del acero inox. 316L inmerso en diversas muestras de diesel.	48
6.15 Velocidad de corrosión (VC) del acero inox. 316L y 304 inmerso en diversas muestras de diesel.	49
6.16 Análisis comparativo de la velocidad de corrosión del diesel.	50
6.17 Mediciones de Impedancia electroquímica sobre el acero 304 en los diferentes medios electrolíticos: Diagrama de Nyquist con un acercamiento de la región de altas frecuencias.	51
6.18 Mediciones de Impedancia electroquímica sobre el acero 304 en los diferentes medios electrolíticos: diagramas de Bode del modulo de Impedancia y ángulo de fase.	51
6.19 Mediciones de Impedancia electroquímica sobre el acero 304 después de una inmersión de 48 horas en los diferentes medios electrolíticos: Diagrama de Nyquist con un acercamiento de la región de altas frecuencias.	52
6.20 Mediciones de Impedancia electroquímica sobre el acero 304 después de una inmersión de 48 horas en los diferentes medios electrolíticos: Diagramas de Bode del modulo de Impedancia y ángulo de fase.	53

TITULO DE LA FIGURA	PÁG.
6.21 Mediciones de Impedancia electroquímica sobre el acero 316 en los diferentes medios electrolíticos: Diagrama de Nyquist con un acercamiento de la región de altas frecuencias.	53
6.22 Mediciones de Impedancia electroquímica sobre el acero 316 en los diferentes medios electrolíticos: Diagramas de Bode del modulo de Impedancia y del ángulo de fase.	54
6.23 Mediciones de Impedancia electroquímica sobre el acero 316 después de una inmersión de 48 horas en los diferentes medios electrolíticos: Diagrama de Nyquist con un acercamiento de la región de altas frecuencias.	54
6.24 Mediciones de Impedancia electroquímica sobre el acero 316 después de una inmersión de 48 horas en los diferentes medios electrolíticos: Diagramas de Bode del modulo de Impedancia y del ángulo de fase.	55
6.25 Circuito equivalente sugerido para representar los mecanismos electroquímicos que suceden en la celda electrolítica, de acuerdo a los resultados de impedancia electroquímica de las figuras 6.17, 6.18, 6.21 y 6.22.	56
6.26 Circuito equivalente sugerido para representar los mecanismos electroquímicos que suceden en la celda electrolítica, de acuerdo a los resultados de impedancia electroquímica de las figuras 6.19, 6.20, 6.23 y 6.24.	56
6.27 Equivalencia con elementos eléctricos de los mecanismos de corrosión observados mediante el análisis de impedancia electroquímica.	57
6.28 (a) Microscopia electrónica de barrido del acero inoxidable 304, (b) Espectro de energía dispersiva mostrando los elementos del sustrato.	58
6.29 (a) Microscopia electrónica de barrido del acero inoxidable 316L, (b) Espectro de energía dispersiva mostrando los elementos del sustrato.	59
6.30 (a) Microscopia electrónica de barrido del acero inoxidable 304, (b) Espectro de energía dispersiva mostrando los elementos del sustrato.	59
6.31 (a) Microscopia electrónica de barrido del acero inoxidable 316L, (b) Espectro de energía dispersiva mostrando los elementos del sustrato.	60
6.32 (a) Microscopia electrónica de barrido del acero inoxidable 316L, (b) Espectro de energía dispersiva mostrando los elementos del sustrato.	60
6.33 (a) Microscopia electrónica de barrido del acero inoxidable 316L, (b) Espectro de energía dispersiva mostrando los elementos del sustrato.	61
6.34 Microscopia electrónica de barrido del acero 304 sin ser sometido a corrosión del diesel.	61
6.35 Microscopia electrónica de barrido del acero 316L sin ser sometido a corrosión del diesel.	61

RESUMEN

EVALUACIÓN DEL FENÓMENO DE CORROSIÓN EN EL REACTOR DE HIDRODESULFURACIÓN DEL DIESEL

El petróleo crudo es un compuesto químico que esta formado por una mezcla de hidrocarburos formados principalmente por átomos de carbono e hidrogeno, bajo este concepto el petróleo contiene del 76 al 86 por ciento de carbono, del 10 al 14 por ciento de hidrogeno, la diferencia del 0 al 14 por ciento corresponde a contaminantes como el nitrógeno, el azufre, el oxigeno, así como algunos metales como el sodio, níquel y vanadio, entre otros. Del proceso de refinación del petróleo crudo se obtienen productos derivados como la gasolina, el diesel, combustoleo, asfaltos, lubricantes y parafinas.

Dentro de los contaminantes presentes en la obtención del diesel se encuentran los compuestos polares que contienen azufre, nitrógeno, oxigeno y cloro. Estos se descomponen en el reactor de hidrodeshulfuración, generando productos de descomposición, como el H_2S , favoreciendo la formación de depósitos de óxidos sobre el material del que esta hecho el reactor, originándose una corrosión localizada. En este proyecto se realizó la evaluación del grado corrosivo de dos tipos de aceros inoxidables como materiales de construcción aplicables en la industria de refinación del petróleo, inmersos en tres medios de diesel: diesel amargo, diesel dulce y diesel del mercado, con la finalidad de conocer el deterioro del material, ocasionado por la fracción contaminante de estos combustibles; agua y azufre principalmente. Para evaluar la corrosión de los aceros inoxidables se aplicaron tres técnicas electroquímicas: Polarización dinámica (Tafel), Resistencia a la polarización lineal (RPL), Espectroscopia de impedancia electroquímica. Las evaluaciones electroquímicas muestran un control del proceso de corrosión por las reacciones de oxidación. En estas muestras se observó que el diesel amargo promueve mayor corrosión en los aceros en relación al combustible dulce.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

México posee reservas de hidrocarburos, sin embargo, gran parte de ellas (50%) son del aceite tipo Maya que tiene un alto contenido de contaminantes tales como el Azufre, Nitrógeno, Vanadio y Níquel. El diesel producido en las refinerías de PEMEX, esta sujeto a estándares de calidad nacionales e internacionales, exigidos también por los motores del parque vehicular de las compañías automotrices que operan en nuestro país. El combustible diesel es un término general aplicado al aceite combustible ligero proveniente del gasóleo, utilizado en motores diesel. Algunas veces es llamado combustible diesel para máquinas de vehículos rodantes. En nuestro país el refinamiento del combustible diesel, produce una elevada cantidad de H_2S , que además de causar daños a la salud pública y desequilibrio ecológico es un ácido muy corrosivo. Algunos problemas de corrosión dentro de la refinería se le atribuyen al ácido sulfhídrico, como son:

- Reposición de estructuras y maquinaria corroídas, o sus partes, tales como tubos condensadores, silenciadores de tubos de escape, conductos y tuberías, en los que se incluye la mano de obra necesaria.
- El repintado periódico de estructura cuyo motivo principal es evitar la corrosión, o el costo de adquisición y mantenimiento de las tuberías con protección catódica.
- El empleo de aleaciones y metales resistentes a la corrosión en aplicaciones donde el acero al carbono cumplirá las exigencias mecánicas, pero no sería utilizable por su insuficiente resistencia a la corrosión; y así mismo comprende el costo del galvanizado o niquelado del acero, el de la adicción de inhibidores al agua y el de la deshumidificación de almacenes para equipos metálicos. Sólo en los Estados Unidos se estima, calculando por bajo, que el costo total de todas estas clases de pérdidas es de unos 5500 millones de dólares por año [1].
- Reponer una tubería corroída en una refinería de petróleo puede costar unos cientos de dólares, pero la parada de la unidad de producción, como consecuencia

del problema en la tubería, puede alcanzar mientras dura la reparación, un costo de 800 dólares por hora en concepto de pérdidas de producción.

- Aquí podemos incluir las pérdidas de petróleo, gas o agua que se producen a través de tuberías corroídas, hasta localizar la avería y hacer la reparación. Esto ocurre como consecuencia de la formación de capas acumuladas de productos de corrosión que disminuyen la transmisión de calor, o por la formación de herrumbre en el interior de tuberías que producen obstrucciones parciales y obligan por lo tanto a aumentar la capacidad de bombeo en las redes de conductos [2].

El crudo Maya impone el requerimiento para su limpieza, procesos de hidrotratamiento con catalizadores. Dentro de los procesos de hidrotratamiento se encuentra el proceso de hidrodeshulfuración ya que es el principal medio utilizado en las refinerías para obtener combustibles con bajo contenido en especies contaminantes. Sin embargo, aún cuando en los procesos tradicionales de hidrodeshulfuración se logra una reducción considerable de azufre, este proceso no es suficiente para satisfacer las nuevas normas ambientales que se vuelven cada vez más severas. Por tal razón, en la actualidad se están investigando diversas alternativas de operación para el proceso de hidrodeshulfuración que permitan obtener una mayor remoción de azufre. Obteniendo combustibles de muy bajo contenido de contaminantes y de alta calidad, lo que conlleva a mejorar la calidad del aire [3].

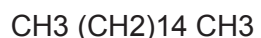
CAPÍTULO II

ANTECEDENTES

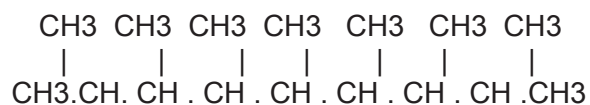
El gasóleo, también denominado gasoil o diésel, es un líquido de color blancuzco o verdoso y de densidad sobre 850 kilogramos por metro cúbico, compuesto fundamentalmente por parafinas y utilizado principalmente como combustible en motores diésel y en calefacción. Cuando es obtenido de la destilación del petróleo se denomina petrodiesel y cuando es obtenido a partir de aceites vegetales se denomina biodiesel. El diesel es uno de los principales energéticos de los camiones, autobuses y locomotoras. Este se encuentra menos refinado que la gasolina por lo cuál origina una deficiencia en el proceso de combustión, produciendo emisiones de partículas y compuestos de azufre. PEMEX refinación busca principalmente evitar la corrosión y la disminución de partículas y compuestos de azufre.

2.1 Propiedades del diesel.

Así como el octano mide la calidad de ignición de la gasolina, el índice de cetano mide la calidad de ignición de un diesel. Es una medida de la tendencia del diesel a cascabelear en el motor. La escala se basa en las características de ignición de dos hidrocarburos [4].



Y



Heptametilnonano

Cetano (n-hexadecano)

El n-hexadecano tiene un periodo corto de retardo durante la ignición y se le asigna un cetano de 100; el heptametilnonano tiene un periodo largo de retardo y se le ha asignado un cetano de 15. El índice de cetano es un medio para determinar la calidad de la ignición del diesel y es equivalente al porcentaje por volumen del cetano en la mezcla con heptametilnonano, la cual se compara con la calidad de ignición del combustible prueba (ASTM D-613). La propiedad deseable del diesel para prevenir el

cascabeleo es la autoignición. Típicamente los motores se diseñan para utilizar índices de cetano de entre 40 y 55, debajo de 38 se incrementa rápidamente el retardo de la ignición. En el diesel, el índice de cetano se incrementa a medida que aumenta la longitud de la cadena. En general, los aromáticos y los alcoholes tienen un índice de cetano bajo. Por ello el porcentaje de gasóleos desintegrados, en el diesel, se ve limitado por su contenido de aromáticos. El azufre se encuentra naturalmente en el petróleo. Si éste no es eliminado durante los procesos de refinación, contaminará al combustible. La reducción del límite de azufre en el diesel a 0.05% es una tendencia mundial. La correlación del contenido de azufre en el diesel con las emisiones de partículas y el SO_2 está claramente establecida. Para poder cumplir con los requerimientos de niveles bajos de azufre, es necesario construir capacidades adicionales de desulfuración. Así como las unidades de desintegración catalítica (FCC), son primordiales para la producción de gasolina, la hidrodesintegración es fundamental para la producción de diesel. Mejorar la calidad del combustible no resolverá el problema de la contaminación a menos que se imponga un riguroso programa de inspección y mantenimiento para los vehículos viejos con motores a diesel. Los aromáticos son moléculas del combustible que contienen al menos un anillo de benceno. El contenido de aromáticos influye en la temperatura de la flama y, por lo tanto, en las emisiones de NO_x durante la combustión. Los procesos de refinación para remover el azufre del diesel tienden a reducir los componentes del combustible que proveen de lubricidad natural. A medida que se reducen los niveles de azufre, el riesgo de una lubricidad inadecuada aumenta [5].

2.1.1 Procesamiento del diesel.

El diesel crudo tiene gran cantidad de sustancias indeseables entre ellas los compuestos de azufre. Por lo cual hay que llevarlo a un proceso de remoción del azufre, en las refinerías se emplea el proceso de hidrodesulfuración. El diesel se obtiene de la fracción destilada del petróleo denominada gasóleo (15 a 18 átomos de carbono). El combustible diesel es más pesado y aceitoso, de hecho, a veces se le denomina aceite diesel. Se evapora más lentamente y su punto de ebullición es más alto, incluso supera al del agua. El petróleo diesel tiene un mejor rendimiento en

Km/L en los motores que la gasolina. Además resulta más económico porque requiere menos refinación. Los motores diesel son más eficientes que los de gasolina. Estos últimos sólo aprovechan el 22 al 24% de la energía, mientras que en los de diesel, el aprovechamiento puede superar el 35%. Por ello, estos motores encontraron rápida aplicación en barcos, locomotoras, camiones pesados y tractores.

2.2 Especificaciones del contenido de azufre en el diesel.

El azufre es uno de los componentes del diesel y de la gasolina, pero al mismo tiempo es uno de los principales contaminantes de estos. Los niveles de azufre en el petróleo crudo oscilan entre 1000 y 30 000 ppm (partes por millón), por lo que eliminarlo de los combustibles implica un esfuerzo financiero importante. Para darnos una idea; PEMEX invertirá 2.7 millones de dólares para lograr que, a partir del 2007, toda la gasolina Premium que se venda en México tenga 30 ppm de azufre, puesto que actualmente la gasolina en el país tiene 350 ppm, la mejora por lo tanto será de 90 por ciento [6]. Con poco azufre los convertidores catalíticos de los automóviles funcionarán mucho mejor, ya que sus sistema de filtrado de aire que sale de los motores será más eficiente. Actualmente la normatividad en cuanto al contenido de azufre en el diesel en nuestro país indica que el azufre debe estar presente en este combustible por debajo de 500 ppm (partes por millón). Esta normatividad se está modificando, por esta razón se deben proponer nuevos procesos o en todo caso hacer nuevas implementaciones a los procesos existentes en planta, para poder reducir el contenido de compuestos contaminantes, y así poder cumplir con las normas que se establezcan sin llegar a cambiar las principales propiedades de los combustibles (número de octano y número de cetano en particular). Actualmente se investigan diversas alternativas para reducir el contenido de azufre, además del proceso de hidrodesulfuración, también hay otros procesos que se pueden utilizar, por ejemplo, los procesos por extracción o de adsorción selectiva, desulfuración oxidativa, procesos de degradación biológica, entre otros [7].

2.3 Proceso de hidrodesulfuración del diesel.

El proceso de hidrodesulfuración, es una alternativa para reducir el contenido de azufre en el diesel amargo, para disminuir la contaminación del aire, originada por los motores de combustión interna de la mayoría de los medios de transporte. Reduciendo el contenido de azufre en el diesel, se cumplirá con los límites máximos permisibles establecidos para este contaminante (de 500 ppm para el diesel y de 350 ppm para la gasolina). También se describe el reactor catalítico de lecho fijo, así como sus condiciones de trabajo y algunas reacciones típicas del proceso de hidrodesulfuración.

2.3.1 Descripción del proceso de hidrodesulfuración.

La hidrodesulfuración es un proceso de refinación catalítica que utiliza un catalizador selectivo (productos químicos granulados utilizados para acelerar una reacción), en combinación con una corriente de gas rica en hidrógeno, para eliminar los compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno, cloruros y compuestos metálicos, así como para saturar olefinas presentes en el diesel. También se elimina agua, obteniéndose un producto seco y libre de impurezas. Todas estas mejoras se logran con poca o ninguna pérdida del producto. Este proceso se lleva a cabo en la sección de reacción, la planta está diseñada para hidrotratar corrientes provenientes de las unidades primarias y tanque de almacenamiento (65.3% de diesel y 20.4% de kerosina) y de la unidad catalítica FCC (14.3% de aceite cíclico ligero) con capacidad de 2500 BPD, se combinan y se envían posteriormente a la bomba GA-102 A/B que proporciona la presión necesaria para alimentar los filtros FV-101 Y FV-102 colocados en paralelo, para eliminar los sólidos e impurezas presentes, contando con un *by pass* antes y después de filtros. En la Figura 2.1 se muestra un diagrama de flujo simple de la planta hidrodesulfuradora de diesel.

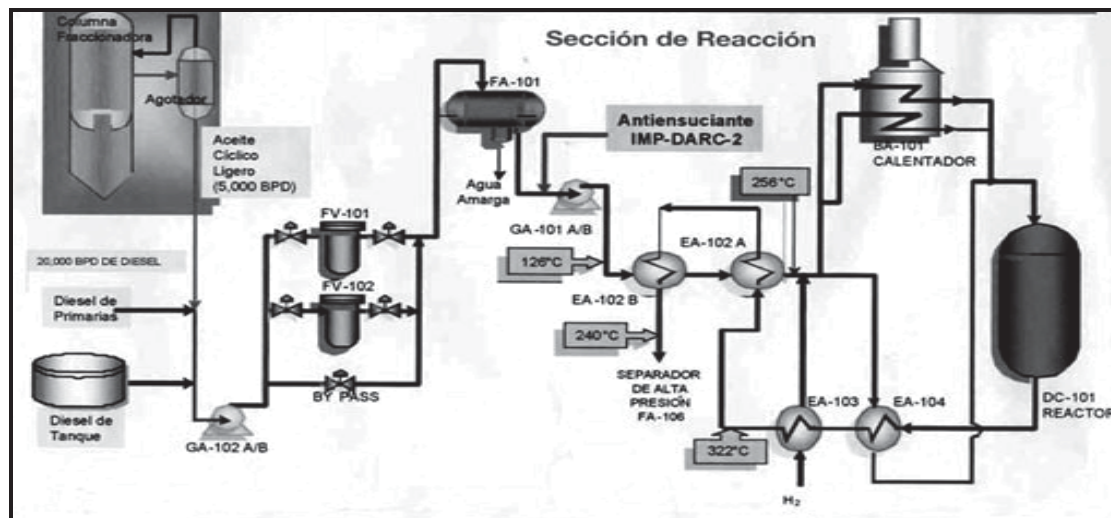


Figura 2.1 Planta hidrodesulfuradora de diesel.

De esta manera encontramos que el hidrógeno se consume en el reactor efectuando las siguientes reacciones:

- Saturación de olefinas con producción de parafinas y naftenos.
- Hidrogenación de los compuestos de azufre con producción de parafinas y H_2S .
- Hidrogenación de los compuestos nitrogenados con producción de parafinas y NH_3 .
- Eliminación de oxígeno con producción de hidrocarburos y agua.

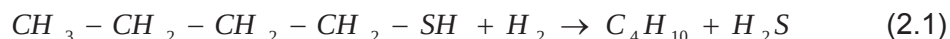
La fase gaseosa obtenida en el separador de alta presión consiste principalmente de hidrógeno, hidrocarburos ligeros y un elevado porcentaje de H_2S generado en el reactor, la cual se recircula a la corriente de alimentación previa purificación y compresión. El líquido separado del efluente de reacción se envía a la sección de agotamiento de diesel DA-501 o separación de baja presión. De esta sección se obtendrán las corrientes siguientes: Diesel producto y Gas residual. El diesel hidrotratado es el producto principal de esta unidad. La fase acuosa obtenida en el separador de alta presión, contiene casi todo el amoníaco formado en el reactor, asimismo el H_2S y el HCl se disuelven en el agua de lavado, combinándose con el amoníaco, para formarse sales de amonio, principalmente bisulfuros y cloruros de amonio. En la Tabla 2.1 se especifican las propiedades más importantes del ácido sulfhídrico, uno de los principales contaminantes dentro de las refinerías [8, 9].

Tabla 2.1 Propiedades físicas del H₂S

Fórmula Química	H ₂ S	Color	Incoloro
Peso Molecular	34.0	Densidad Relativa	1.54
Estado Físico	Gas	Punto de Fusión	-82.9 °C
Limite De Explosión	4.0-44 % Vol. en aire	Corrosividad	Ataca muchos metales formando sulfuros
Punto De Autoignición	260 °C (4.3 a 4.6 % Vol. de aire)	Densidad del Vapor	1.189 a 15 °C
Punto de Ebullición	-61.8 °C	Presión del Vapor	8.77 atm. a 20 °C

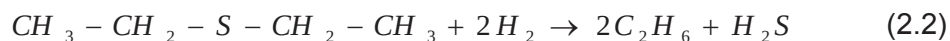
2.3.2 Química del proceso de hidrodesulfuración

Las reacciones de hidrodesulfuración son esencialmente la hidrogenación selectiva de los compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno, metales y la saturación de olefinas presentes en la carga. Con estas reacciones los contaminantes de la carga se descomponen para dar lugar a la formación de hidrocarburos puros y compuestos que contengan al contaminante y que pueda ser eliminado del producto [10]. Las reacciones para eliminar el azufre se muestran en las Ecuaciones (2.1, 2.2, 2.3).



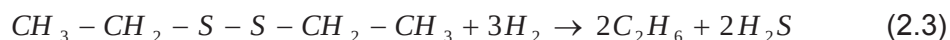
Butil Mercaptano

Butano



Sulfuro de dietilo

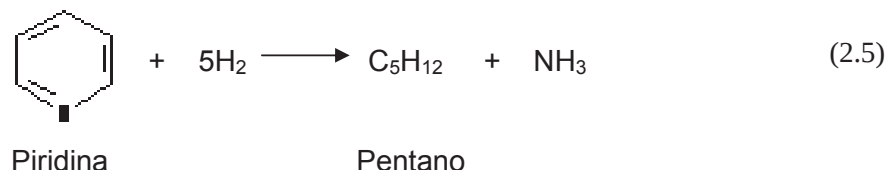
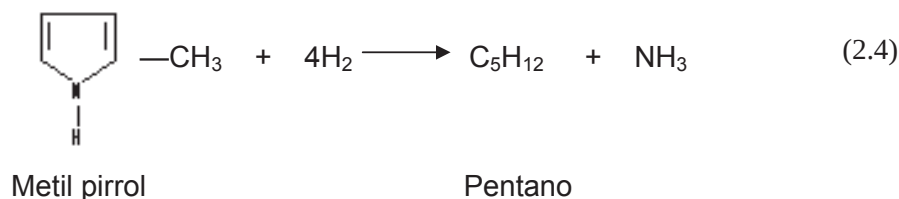
Etano



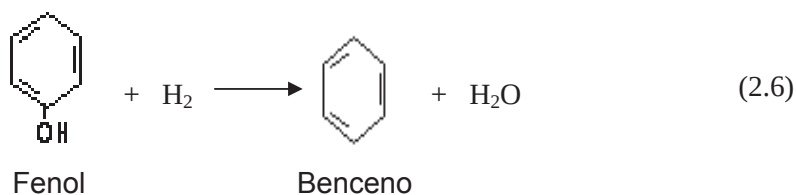
Disulfuro de dietilo

Etano

En productos del petróleo, el nitrógeno se encuentra junto con el azufre, esencialmente se encuentra en compuestos heterocíclicos, siendo por ello más difícil la hidrodeshidratación que la hidrodeshidratación. Las reacciones típicas para la eliminación de nitrógeno se muestran en las Ecuaciones (2.4 y 2.5)

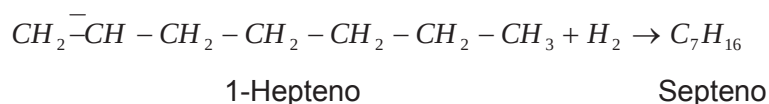


El oxígeno se encuentra disuelto o contenido en compuestos heterocíclicos de azufre o nitrógeno o en forma de peróxidos o compuestos fenolitos. Estos compuestos se transforman en agua e hidrocarburos y la reacción se muestra en la Ecuación (2.6)



Los compuestos olefinicos son compuestos no saturados, es decir deficientes en átomos de hidrógeno, lo que los hace relativamente reactivos. Las olefinas se convierten a parafinas en el reactor de hidrodesulfuración, por la reacción que se muestra en la Ecuación (8). Las reacciones que se efectúan en el proceso de hidrodesulfuración son generalmente exotérmicas.

(2.8)



Los metales, en la forma de compuestos órgano-metálicos, se eliminan aparentemente por descomposición. Aunque el mecanismo exacto de la eliminación no se conoce, los metales se retienen en el catalizador ya sea por adsorción o por reacción química. Los haluros orgánicos esencialmente se descomponen sobre el

catalizador. Las sales inorgánicas resultantes se depositan en los cambiadores, donde pueden removerse subsecuentemente por lavado con agua, minimizando con ello los problemas de corrosión y ensuciamiento del equipo.

2.4 Descripción del reactor de hidrodesulfuración

Este reactor esta ubicado en la planta hidrodesulfuradora de diesel, es de lecho fijo y su función es producir diesel hidrotratado con bajo contenido de azufre. La configuración del sistema de reacción y sus dimensiones son tales que proporcionan una caída de presión mínima. El sistema de reacción está diseñado para operar en forma continua por lo menos durante dos años sin reemplazo de catalizador. El reactor de hidrodesulfuración se diseña para procesar una carga de diesel con 1500 ppm peso y obtener un producto con 500 ppm en peso máx., se utiliza el catalizador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, para asegurar la adecuada operación de la planta en las diferentes condiciones requeridas desde inicio hasta el final de la corrida. El espesor del recubrimiento interno del reactor deberá ser de 4 mm mínimo [11, 12]. En la Tabla 2.2 se especifican la hoja de datos de proceso del reactor.

Tabla 2.2 Hoja de datos de proceso del reactor

HOJA DE DATOS DE PROCESO PARA RECIPIENTES									
PLANTA:		HIDRODESULFURADORA DE DIESEL							
CLAVE DEL EQUIPO:		DC - 101							
SERVICIO:		REACTOR DE HIDRODESULFURACIÓN							
Tipo de fluido:		Líquido:		DIESEL		Flujo: (5)		75.8	m³/h
Densidad: (5)		554.3	Kg./m³						
Vapor o Gas:		HIDRÓGENO Y LIGEROS				Flujo: (5)		0.6	m³/s
(5)		32	Kg./m³		Densidad:				
Temperatura de operación:		360 °C	Máxima: 455 °C			Diseño: 455 °C			
Presión de operación:		54.0 Kg./cm²	man		Máxima: 54.0 Kg./cm² man				
Diseño:		59.4	Kg./cm² man						
Dimensiones:		Longitud: 14021 mm			Diámetro: 3050 mm			Cap. Total:	
102 m³(T-T)									

En la Figura 2.2 se presenta el esquema del reactor catalítico de hidrodesulfuración de lecho fijo de partículas sólidas, también en la Tabla 2.3 se dan las composiciones de la alimentación y salida del reactor en % mol.

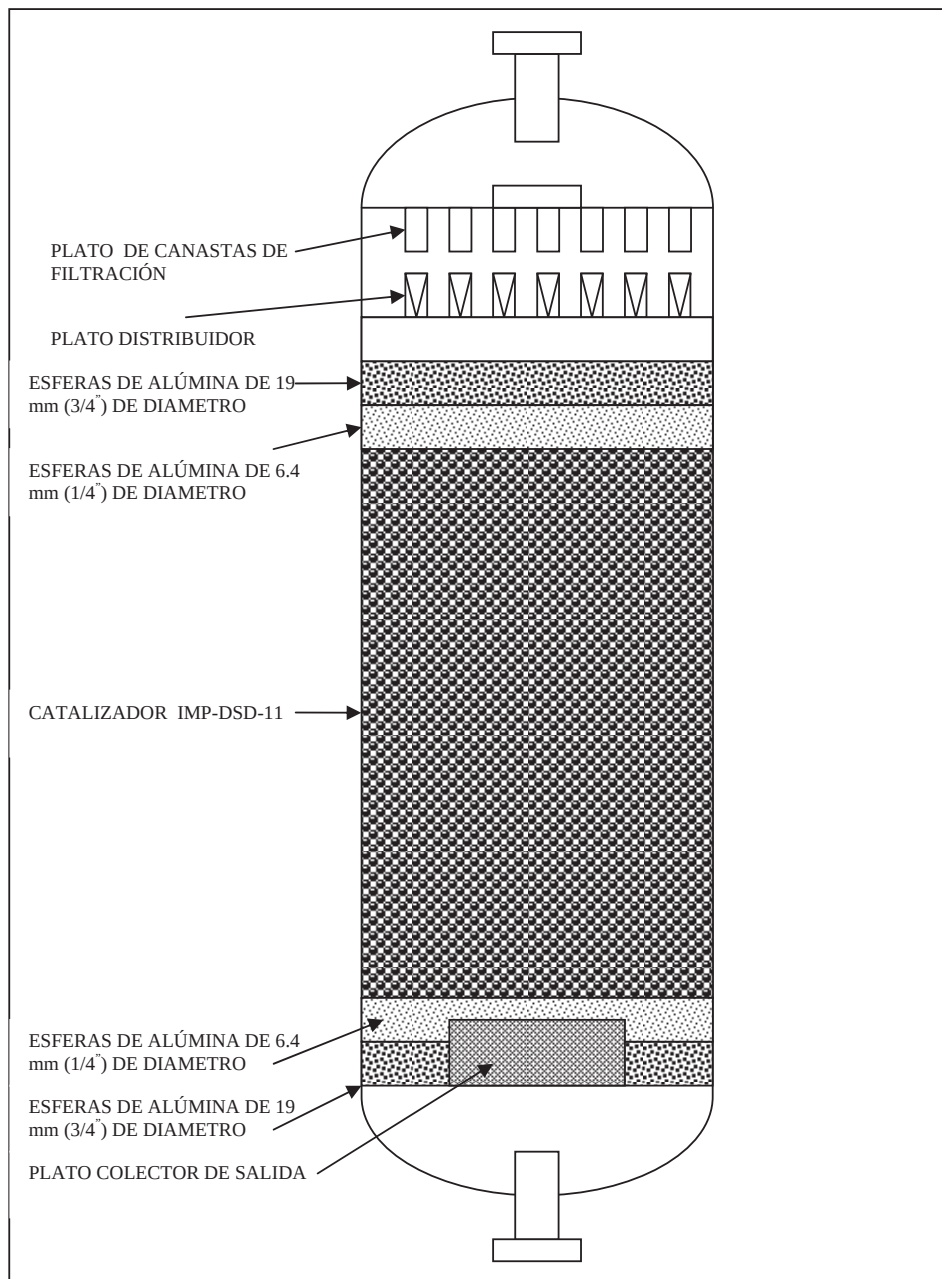


Figura 2.2 Reactor catalítico de hidrodeshulfuración

Los materiales empleados en las plantas de tratamiento y en el transporte de los fluidos en especial el diesel son de acero inoxidable.

Tabla 2.3 Composiciones de alimentación y salida del reactor [13].

Componente	Alimentación al reactor (% mol)	Descarga del reactor (% mol)
Hidrógeno	70.17	66.69
Ácido sulfhídrico	0.00	2.06
Metano	5.69	6.26
Etano	2.51	2.81
Propano	0.89	1.01
i-Butano	0.12	0.13
n-Butano	0.11	0.12
i-Pentano	0.03	0.04
Nafta	1.31	1.97
Diesel	18.93	18.90
Agua	0.24	0.00
Total	100.0	100.0
Flujo total Kgmol/h	2338	2260
Flujo total Kg/h	111613	111611

2.5 Composición química del acero inoxidable 304 y 316L.

Los materiales estructurales de las plantas deshidrosulfurantes están normalmente compuestos de aceros inoxidables, una propuesta de aplicación de este tipo de aceros es utilizar el acero 304 y 316L en estos sistemas. De acuerdo a su composición los aceros inoxidables se consideran ferríticos. Los aceros inoxidables contienen cromo, níquel y otros elementos de aleación, que los mantienen brillantes y resistentes a la herrumbre y oxidación a pesar de la acción de la humedad o de ácidos y gases corrosivos. Algunos aceros inoxidables son muy duros; otros son muy resistentes y mantienen esa resistencia durante largos periodos a temperaturas extremas. El acero inoxidable se utiliza para las tuberías y tanques de refinerías de petróleo o plantas químicas, para los fuselajes de los aviones o para cápsulas espaciales. También se usa para fabricar instrumentos y equipos quirúrgicos, o para fijar o sustituir huesos rotos, ya que resiste a la acción de los fluidos corporales. En cocinas los utensilios son a menudo de acero inoxidable, ya que no oscurece los alimentos y pueden limpiarse con facilidad [14].

Tabla 2.4. Composición química (Wt%) del acero Inoxidable 304 y 316L.

Metal	Ni	Cr	Fe	C	Si	Mn	Mg
316L	10-14	16-18	Balance	0.03 Máx.	1.0 Máx.	2.0 Máx.	2-2.5
304	18-20	18-10.5	Balance	0.08 Máx.	1.0 Máx.	2.0 Máx.	2

2.6 Corrosión

El hierro (Fe) ha formado parte de la vida diaria del ser humano durante muchos siglos, quien se ha visto en la necesidad de usar constantemente su ingenio para ir mejorando la calidad de este metal con el propósito de llevar una vida más cómoda. Para extraer el metal de los yacimientos se utiliza una gran cantidad de energía y se invierte un gran esfuerzo para evitar que el metal se deteriore y vuelvan a su estado original, es decir, minerales de Fe, los cuales se encuentran bajo la forma de óxidos, estos compuestos representan el estado más estable del Fe, respecto al medio ambiente. El mineral del hierro es la hematina, óxido de hierro, Fe_2O_3 . El producto más común de la corrosión del Fe, la herrumbre, está compuesta de hematina y otros hidróxidos, $\text{Fe}(\text{OH})_3$. El Fe se encuentra en la naturaleza en forma de compuestos y sólo por el esfuerzo del hombre pasa al estado metálico. Cuanto mayor es el trabajo para lograr esta transformación, mayor es la tendencia del metal para volver a su estado natural. Este proceso de vuelta al origen se llama “corrosión”. Esto se demuestra mediante la energía libre de Gibbs [15], ver Figura 2.3.

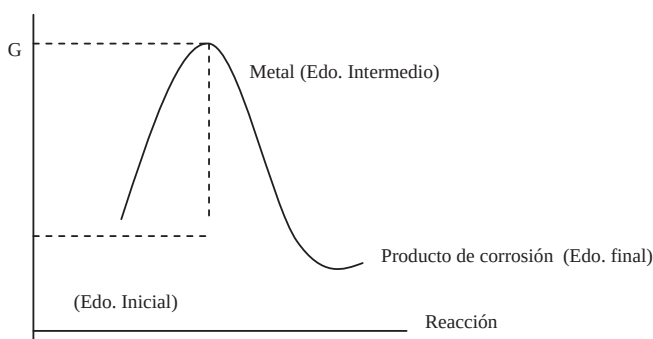


Figura 2.3. Estado del mineral-metal producto de corrosión en función de la energía de Gibbs.

La corrosión es la destrucción de los metales iniciada en la superficie. Esta destrucción puede ser de naturaleza química, pero en muchos casos transcurre electroquímicamente, debido a reacciones con el medio ambiente [16]. La energía libre de un sistema electroquímico varía al variar la concentración iónica en la solución. Del mismo modo varía el potencial del electrodo y se obtiene la ecuación de Nernst (2.9), para potenciales del electrodo:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{h_{oxid}}{h_{red}} \right) \quad (2.9)$$

Donde:

E = Potencial, en escala de hidrógeno, del metal M en una solución de concentración (M^{2+}) de sus iones.

R = Constante de los gases.

F = Constante de faraday.

T = Temperatura absoluta, en K.

Z = Valencia

E^0 = Potencial del metal M en una solución de sus iones de concentración igual a la unidad.

2.6.1 Química de la corrosión

La corrosión de un metal implica su destrucción y, puesto que solo el estado inicial y el final deciden el cambio de energía de la reacción, la oxidación puede producirse por varios caminos posibles. Por ejemplo, cuando se pone diesel amargo en combinación con hidrógeno, el hierro se oxida, y el ión hidrógeno es reducido y desplazado en forma de hidrógeno gaseoso conforme a la Ecuación (2.10):



Esta reacción se reproduce espontáneamente hacia la derecha con disolución más o menos uniforme del metal. Puede dividirse en dos reacciones, considerando que la oxidación y la reducción ocurren en diferentes zonas de la superficie del metal, como se muestra en la Figura (2.4).

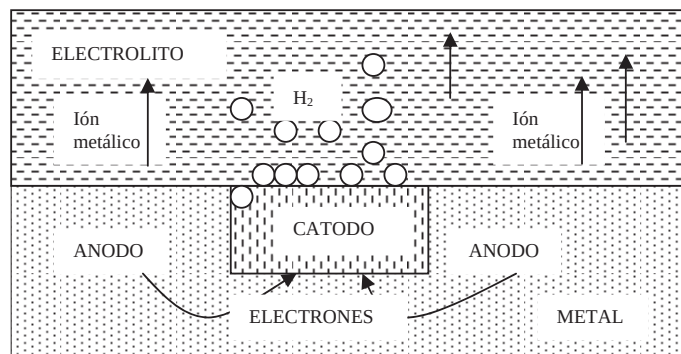


Figura 2.4. Diagrama del mecanismo de corrosión electroquímica.

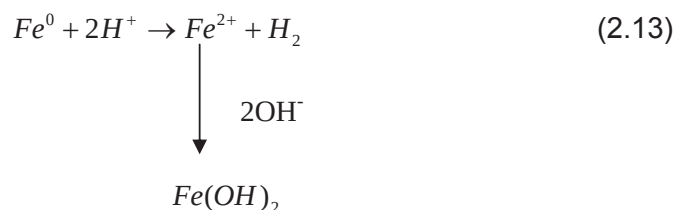
Reacción anódica (proceso de oxidación), mostrado en la Ecuación (2.11):



Reacción catódica (proceso de reducción), mostrado en la ecuación (2.12):



Los iones de hidrógeno se transforman por la acción de los iones de hierro que van en el electrolito. Combinando la reacción anódica y catódica, se tiene la reacción total de corrosión, como se ilustra en la ecuación (2.13):



Los iones oxidrilo son absorbidos por los iones de hierro conforme entran en la solución, abandonando un número correspondiente de iones hidrógeno que emigran al cátodo para combinarse con los electrones que ahí se desprenden. La circulación de electrones del ánodo al cátodo a través del metal, es función de las diferencias de potencial entre las zonas anódicas y catódicas. Cuando la fase anódica y la fase catódica se producen simultáneamente en puntos separados por una distancia no mayor de un diámetro atómico, se considera el mecanismo químico representado por la Ecuación (7.4); si las dos fases están separadas por una distancia finita el mecanismo se considera electroquímico.

2.6.2 Formas de corrosión

Corrosión uniforme: Es la que se extiende en toda la superficie del metal produciendo una pérdida de espesor homogéneo y, por consiguiente, una disminución de la resistencia mecánica. Las superficies rugosas son más propensas a este tipo de corrosión que las que tienen un pulido brillante.

Corrosión galvanica: Su fundamento es la formación de zonas catódicas y anódicas. Al ser éstas de menor potencial que aquellas, se crean pares galvánicos que son la causa de la rápida degradación del material que forma las zonas anódicas. Es necesario tener presente este tipo de corrosión al proyectar instalaciones o estructuras que están constituidas de materiales disímiles y es de señalar que no es necesario que los distintos materiales estén en contacto, ya que es suficiente que estén próximos y se de un contacto por el medio ambiente. También puede darse dentro del mismo material, ya sea por heterogeneidades de éste, o bien por heterogeneidades del medio que le rodea. En general, los aceros inoxidable son catódicos con relación al resto de los aceros ordinarios quedando, por esta razón, bastante protegidos de la corrosión galvánica.

Corrosión selectiva o por picaduras: Se denomina así al tipo de ataque localizado que se forma debido a que la velocidad de la corrosión es mayor en unas zonas que en otras. Si se produce un ataque apreciable confinado a un área fija del metal relativamente pequeña, que actúa como ánodo, las picaduras que resultan se definen como profundas. La composición química del acero y su estructura son factores que también influyen en este tipo de corrosión.

Corrosión por incrustaciones o deposiciones sólidas: Esta corrosión localizada se produce en las zonas en contacto de un acero con productos sólidos, cuando estos están humedecidos con agua u otro medio corrosivo, este tipo de corrosión es muy frecuente en el almacenamiento de los aceros al cromo. Si los medios corrosivos que

humedecen a los productos sólidos en contacto con el acero son soluciones cloradas o sulfatos, aumenta la velocidad e intensidad de la corrosión por contacto. En esta corrosión por contacto, los aceros austeníticos presentan mayor resistencia.

Corrosión bajo tensión: Cuando en los aceros quedan tensiones residuales o se crean éstas por efecto de esfuerzos exteriores (tales como esfuerzos de tracción, deformaciones en frío, soldadura, etc.). Y se les somete a determinadas soluciones, especialmente las cloradas, pueden producirse pequeñas fisuras si las zonas expuestas están a tracción, dando origen a la corrosión bajo tensión, los aceros austeníticos son los que presentan mayor tendencia a la formación de esta corrosión.

Corrosión intergranular: Este tipo de corrosión se da fundamentalmente en los aceros austeníticos. Si a un acero inoxidable austenítico se le mantiene durante cierto tiempo a temperaturas comprendidas entre 450 y 900 °C se provoca una precipitación de carburos de cromo en los límites de los granos que empobrecen de cromo las zonas contiguas a los mismos. Si estas condiciones se le sitúa en medios corrosivos, puede experimentar un ataque intergranular preferencial que recibe el nombre de corrosión intergranular [17].

2.7 Técnicas electroquímicas para evaluar la corrosión

El uso de técnicas electroquímicas se ha presentado como una opción para el estudio del fenómeno de corrosión del acero inoxidable 304 y 316L, mediante señales eléctricas y el análisis de la respuesta del sistema. La rapidez de medición y sensibilidad son algunas ventajas de las técnicas electroquímicas, además de ser pruebas no destructivas. Las más utilizadas son: medición de potencial a circuito abierto, polarización dinámica (E_{corr}), resistencia de polarización (R_p), voltametría cíclica y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Cada una de ellas aporta información acerca de las condiciones de la interfase, y con ello el grado de corrosión que se presenta en el material. Para placas de acero inmersas en el electrolito es importante la estimación del estado de corrosión, por métodos no

destructivos y confiables, los ensayos electroquímicos reúnen estas características, aunque se tienen algunos inconvenientes de tipo práctico. Todas las técnicas aportan información que se complementa con una caracterización visual del deterioro físico de la interfase (daño general, picaduras, desgaste del material). Las técnicas electroquímicas, consisten en la aplicación de señales de potencial y el registro de su respuesta en corriente, o bien la aplicación de señales de corriente o el registro de la respuesta en potencial. De las dos maneras la respuesta obtenida es una característica de cada sistema bajo estudio. A continuación se presenta un resumen de las técnicas electroquímicas que se emplearon para el estudio de corrosión de las placas de acero 304 y 316L inmersas en una solución acuosa de diesel.

2.7.1 Polarización dinámica (Tafel)

El flujo de electrones propicia que los potenciales de equilibrio de cada una de las fases se desvíen de su valor inicial. Esto es lo que se conoce con el término de polarización; es decir, el desplazamiento de un potencial de equilibrio hacia otro valor por medio de un flujo de electrones. Ver Figura 2.5.

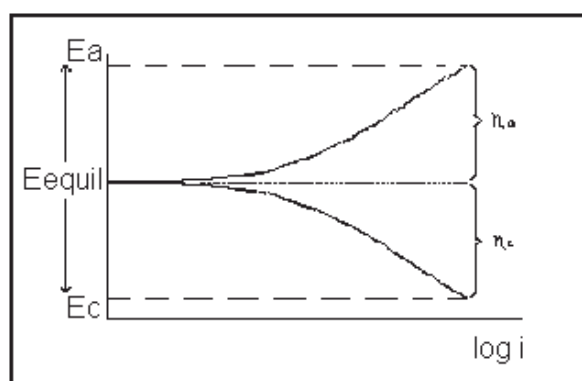


Figura 2.5 Respuesta de polarización de la técnica de polarización dinámica.

Se ha visto que los metales normalmente adoptan una diferencia de potencial eléctrico característica al ser sumergidos en soluciones acuosas. Esta diferencia de potencial, que debe ser medida en una escala arbitraria (por lo general la escala de

hidrógeno estándar), y se representa como E_{equil} en el equilibrio, su valor absoluto se expresa como:

$$E_{\text{equil}} = E_{\text{equil}}^M - E^S \quad (2.14)$$

En donde E_{equil}^M y E^S son, respectivamente, los potenciales eléctricos del metal y de la solución acuosa. El valor de E_{equil} depende de la concentración efectiva de las diferentes especies implicadas en el equilibrio.

Se ha visto también que la disolución continua del metal, esto es, la corrosión, se producirá si el potencial del metal se eleva hasta algún valor de no equilibrio, ver la Ecuación (2.15).

$$E^M = E_{\text{equil}}^M + \eta \quad (2.15)$$

En donde η (eta, el denominado sobrepotencial) > 0 , por lo tanto, el sobrepotencial (η) es la medida de la desviación de las condiciones de equilibrio.

En la interfase acero-solución aparece un incremento en la velocidad de oxidación del acero. Las reacciones de reducción en esa interfase aún existen, aunque ahora comparativamente más pequeñas que las de oxidación. Las condiciones iniciales de equilibrio han desaparecido para dar entrada a nuevas situaciones de no equilibrio. En el electrodo de acero, la magnitud de la corriente indicará el grado en que la velocidad de oxidación excede a la de reducción. Es decir, dará una indicación de la corriente neta del proceso. En 1905, Tafel [18], encontró de manera empírica que el flujo neto de corriente varía logarítmicamente con la magnitud de la desviación que tiene el potencial de equilibrio (η) a través de la relación:

$$\eta = a + b \log i_{\text{neta}} \quad (2.16)$$

Que es una ecuación análoga a la de una recta, donde η es el sobrepotencial, i_{neta} es el flujo de corriente en la interfase, a y b son constantes características de cada interfase electroquímica, de mucha importancia en el análisis cinético de los procesos de corrosión. Buttler y Volmer desarrollaron la teoría cinética electroquímica a partir de la teoría de los procesos de cinética química, obteniendo una expresión

para la velocidad de la reacción de transferencia electrónica bajo la influencia de un campo eléctrico, a partir de la velocidad de la reacción química bajo la condición de un campo eléctrico. La relación que se conoce como la ecuación de Butler-Volmer, constituye la ecuación fundamental de la cinética electroquímica para transferencia de carga en electrodos, de acuerdo a.

$$i = i_{corr} \left\{ \exp \left[\frac{\alpha z F \eta}{RT} \right] - \exp \left[- \frac{(1 - \alpha) z F \eta}{RT} \right] \right\} \quad (2.17)$$

Donde:

i = Densidad de corriente neta

i_{corr} = Densidad de corriente de intercambio

η = sobrepotencial ($E - E_{corr}$)

E = Potencial aplicado

z = Número de oxidación o número de valencia.

α = Coeficiente simétrico

F = constante de Faraday

R = constante de los gases

T = Temperatura

El coeficiente de simetría está relacionado con la contribución parcial del trabajo eléctrico a la energía libre estándar de activación para una reacción en la cual el ión va desde la solución hasta el electrodo. Este coeficiente β , toma valores entre 0 y 1, y a menudo se le considera con un valor de 0.5 [19]. La ecuación de Butler-Volmer muestra que para cambios pequeños en el campo eléctrico se producen grandes cambios en la corriente. Esta ecuación se puede representar en una gráfica de potencial en función de la corriente, la cual se conoce como curva de polarización y permite observar el efecto de los cambios en los diferentes parámetros de la ecuación. Por ejemplo, considerando sobrepotenciales muy positivos (comparados con la situación de equilibrio) la ecuación se simplifica ya que la contribución de la reacción catódica se desprecia, siendo lo mismo para sobrepotenciales muy negativos donde ahora la reacción anódica se desprecia. Por lo tanto las ecuaciones quedan:

$$\eta_a = - \frac{RT}{\alpha z F} \ln i_{corr} + \frac{RT}{\alpha z F} \ln i_a \quad (2.18)$$

$$\eta_c = -\frac{RT}{(1-\alpha)zF} \ln i_{corr} + \frac{RT}{(1-\alpha)zF} \ln i_c \quad (2.19)$$

Donde:

B_a y B_c , representan los coeficientes de Tafel anódico y catódico respectivamente.

Estas ecuaciones en forma general son:

$$\eta = a \pm b \log (i_{neta}) \quad (2.20)$$

i_{neta} = densidad de corriente del sistema

Que es precisamente la ecuación de Tafel donde (+) corresponde a la reacción anódica y (-) a la reacción catódica. A las partes lineales de la gráfica (E vs. log i) cercanas al potencial de circuito abierto (entre los 100 mV de la región anódica y catódica) se le conocen como pendientes de Tafel que son usadas para determinar parámetros cinéticos de la reacción de transferencia de carga. La intersección de las pendientes de Tafel le corresponde un punto en el eje del potencial denominado potencial libre o de corrosión, E_{corr} , y otro en el eje de las corrientes, i_{corr} , que es la denominada corriente de corrosión, que dividida entre el área del metal expuesto en el electrolito proporciona la densidad de corriente de corrosión, siendo este uno de los parámetros cinéticos más importantes. La cinética de las reacciones electroquímicas es esencial, para determinar la velocidad de corrosión de un metal expuesto a un medio corrosivo (electrolito). Por otro lado predice termodinámicamente la posibilidad de corrosión. La cinética de una reacción en la superficie de un electrodo depende del potencial del electrodo. Por lo tanto una reacción de velocidad rápida depende de la velocidad de flujo de electrones o de la interfase metal electrolito. Si el sistema electroquímico (electrodo y electrolito) están en equilibrio entonces la velocidad neta de la reacción es cero. Haciendo una comparación, las velocidades de reacción son gobernadas por cinéticas químicas, mientras que las velocidades de corrosión son gobernadas principalmente por cinéticas electroquímicas. Las cinéticas electroquímicas de corrosión de un metal pueden ser caracterizadas determinando tres parámetros de polarización, tales como

la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), potencial de corrosión (E_{corr}), y las pendientes de Tafel (B_a y B_c).

2.7.1.1 Técnica de extrapolación de Tafel

La técnica de Tafel es una técnica de polarización de alto campo, en la que se aplican potenciales de -500 a 1500 mV desde una región catódica hasta una región anódica, siendo este un ejemplo. La figura 2.6 muestra la curva de polarización E_{corr} vs. $\log i_{corr}$, con la extrapolación al potencial de corrosión. Con esta técnica se obtiene la i_{corr} por intersección de las líneas de la extrapolación de las regiones anódica y catódica en el potencial de corrosión. Además es posible calcular las constantes de Tafel (B_a y B_c), que son parámetros cinéticos útiles en el cálculo de la i_{corr} con R_p y la velocidad de corrosión como i_{corr} , a menudo convertida en velocidad de corrosión Faradaica C_R con unidades de mm/año. Adicionalmente se utilizan estas constantes en cálculos de la velocidad de corrosión sobre los resultados obtenidos con otras técnicas.

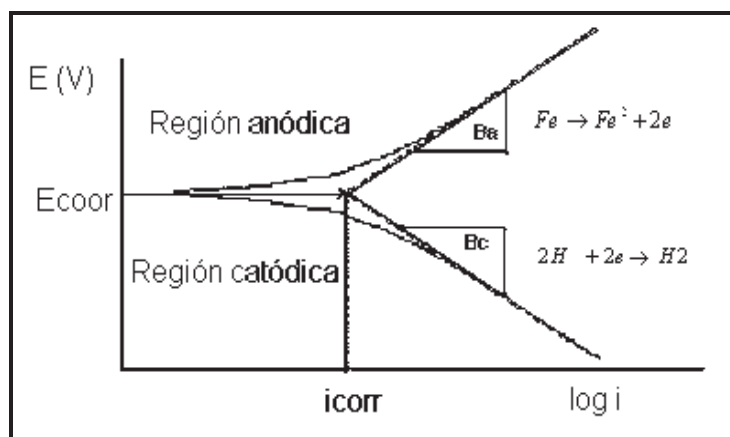


Figura 2.6 Curva de extrapolación de Tafel.

El principal inconveniente de la extrapolación de Tafel es que desplaza a la interfase de sus condiciones naturales, con la posibilidad de que no sea restablecido el estado estacionario inicial, o que tarde mucho tiempo. Tiene como limitación que no es aplicable a sistemas pasivos, en los cuáles la región anódica describe una tendencia a mantener o reducir la salida de corriente a medida que se incrementa el potencial. Para un buen desarrollo experimental de esta técnica se recomienda consultar las normas ASTM G3-89, ASTM G5-94, ASTM G59-97, ASTM G102-89. [20, 21, 22, 23].

2.7.2 Resistencia a la polarización lineal (RPL)

Una de las técnicas electroquímicas para medir potenciales es la resistencia de polarización (R_p) de Stern-Geary. La técnica consiste en desplazar al sistema de su potencial de equilibrio E_{corr} , a otro valor de potencial ya sea catódicamente o anódicamente, registrándose las variaciones de potencial (ΔE) y de corriente (ΔI) en el sistema debido a este desplazamiento. La resistencia a la polarización lineal es una de las técnicas electroquímicas más utilizadas en los últimos 50 años. Para tener conocimiento de las limitaciones, de la R_p y de sus ventajas, se debe tener una clara interpretación de los resultados que se obtengan al aplicar esta técnica en sistemas simples y complejos. También es importante conocer los pormenores de un método electroquímico que se ha empleado para determinar la velocidad de corrosión [24]. La R_p (resistencia a la polarización) se puede aproximar de forma potenciodinámica, usando un sobrepotencial de ± 10 a 30 mV, debido a que el potencial es aproximadamente lineal en esa región, esta técnica es ampliamente utilizada por su rapidez y la ventaja de que prácticamente no perturba al sistema por estar muy cercano al E_{corr} , esquemáticamente la resistencia a la polarización se muestra en la figura (2.7).

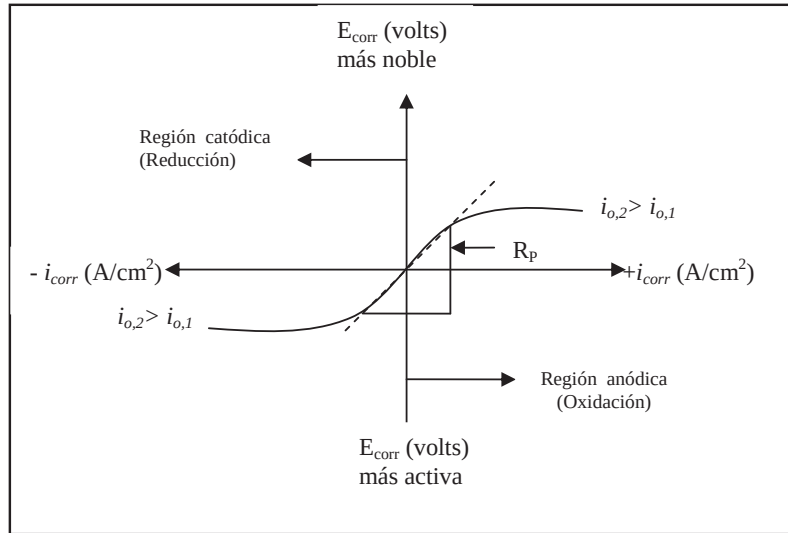


Figura 2.7 Gráfica de resistencia a la polarización lineal.

La pendiente de la curva es la medida directa de la resistencia (R_p) que ofrece la interfase metal solución al paso de la corriente.

La ecuación para el cálculo de la velocidad de corrosión, i_{corr} , a partir de aplicar la R_p se obtiene a través de la ley de Ohm despejando la resistencia (R):

$$E = IR \quad (2.21)$$

$$R = \frac{E}{I} \quad (2.22)$$

Donde E es el potencial, I la corriente y R la resistencia.

La resistencia de polarización se puede definir en función del desplazamiento de potencial:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (2.23)$$

A través de polarización y de pendientes de Tafel la velocidad de corrosión se expresa de acuerdo a la ecuación de Estern-Geary:

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \left[\frac{(B_a B_c)}{(2.303(B_a + B_c))} * I_{corr} \right] \quad (2.24)$$

Si B es la constante de Tafel y se define como:

$$B = \frac{B_a B_c}{2.303(B_a + B_c)} \quad (2.25)$$

Por lo tanto:

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{B}{I_{corr}} \quad (2.26)$$

$$R_p = \frac{B}{I_{corr}} \quad (2.27)$$

Con el valor obtenido de R_p se calcula la corriente de corrosión mediante la relación:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (2.28)$$

i_{corr} = Corriente de corrosión en el sistema

B = Relación de las pendientes de Tafel anódica y catódica

R_p = Resistencia de polarización.

De hecho este método requiere primero realizar la extrapolación de Tafel para determinar las pendientes de Tafel anódica (B_a) y catódica (B_c) para poder calcular la constante de Stern-Geary (B), y subsecuentemente calcular la densidad de corriente (i_{corr}). La expresión de i_{corr} es simple, pero fundamentalmente en corrosión, los valores se pueden convertir a velocidad de corrosión en unidades de *mm / año*, por ser más conveniente para ingenierías. Usando la ley de Faraday, se calcula la velocidad de corrosión en términos de velocidad de penetración (mm/año), con la Ecuación (2.29):

$$V_c = k_1 \frac{i_{corr}}{\rho} PE \quad (2.29)$$

Donde:

V_c = Velocidad de corrosión en (mm/año)

i_{corr} = Densidad de corriente ($\mu A/cm^2$)

$K_1 = 3.27 \cdot 10^{-3}$, mmg / μA cm año

ρ = Densidad en (g/cm^3)

PE = Referencia de la norma ASTM G 102-89, se encontró que para el acero 304 le corresponde un valor de 25.12 y para el acero 316L le corresponde un valor de 25.5

Cálculo del peso equivalente para una aleación:

$$PE = \frac{1}{\sum \left(\frac{n_i \cdot f_i}{W_i} \right)} \quad (2.30)$$

Donde:

f_i = Fracción masa del elemento en aleación

W_i = Peso atómico del elemento en aleación

n_i = Valencia del elemento en aleación

Para valores de K_1 en otras unidades, consultar la tabla 2 de la norma ASTM G102-89. Las condiciones bajo las cuáles la ecuación de Stern y Geary es válida y puede ser aplicada sin restricciones, es decir los materiales que son susceptibles de ser evaluados mediante la aplicación de la polarización lineal deben estar inmersos en electrolitos conductores, es decir, que la resistividad de las soluciones no sea alta, y deben encontrarse libres de películas resistivas, ya que la R_p es una técnica que globaliza todas las contribuciones resistivas y no alcanza a discriminarlas.

2.7.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica

Es una técnica en corriente alterna, con la ventaja de cubrir varios órdenes de magnitud en frecuencia (desde MHz hasta μ Hz). Al variar la frecuencia de una señal senoidal de potencial, la corriente circula por la interfase. Haciendo la analogía del circuito eléctrico, el flujo de corriente pasa a través de los diferentes elementos del circuito, que tienen una respuesta en impedancia (Z) y ángulo de fase (θ) característicos. La técnica de impedancia es una herramienta poderosa que ha mostrado ser útil en sistemas donde otras técnicas han tenido limitaciones. El uso de la impedancia en corriente alterna ya se conocía y aplicaba en el área de ingeniería eléctrica. Se comenzó a utilizar para el estudio y caracterización de materiales, en la década de los '70, y alcanzó gran aceptación por su característica de señales en función de la frecuencia, lo que permite analizar un sistema y sus componentes. En el principio su uso estuvo muy limitado debido a lo tedioso que era la recolección y

tratamiento de la información, que se llevaba a cabo de manera manual y se trazaban las gráficas en papel polar. Este problema fue superado con el avance de los sistemas computarizados que facilitan la captura y organización de los datos obtenidos.

2.7.3.1 Circuitos eléctricos equivalentes.

Un circuito eléctrico equivalente es una aproximación a elementos eléctricos de los componentes de la interfase, como se muestra en la Figura 7.8. La R_1 representa la resistencia del electrolito (R_e); R_2 es la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) y C_1 es la doble capa compacta en los límites de las fases. La corriente circulará por los elementos que presenten menor resistencia, y por lo tanto, originen una menor caída de potencial. Si la corriente circula por R_2 , se dice que es un sistema resistivo y por lo tanto la interfase estará activa, es decir, su resistencia a la transferencia de carga será pequeña, permitiendo el paso de corriente. Cuando R_2 adquiere valores elevados, la corriente circulará por el capacitor, dando origen a la llamada corriente capacitiva, en la cual se tiene acumulación de carga en ambos lados del capacitor, pero no existe una transferencia de carga en la interfase. En este caso, se habla de una interfase pasiva, en consecuencia, de baja velocidad de corrosión.

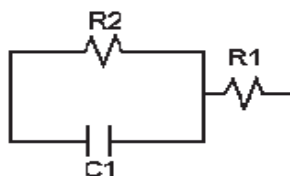


Figura 2.8 Circuito eléctrico equivalente a la interfase electrolítica

Se conoce como polarización de una interfase al cambio de potencial que experimenta inducido por un paso de corriente. De aquí que se les denomine curvas de polarización a los gráficos obtenidos de algunos ensayos electroquímicos. En el caso del concreto, la resistividad (R_1) es considerable, en ocasiones del orden de $k\Omega \cdot \text{cm}$, por lo que puede interferir en la respuesta de la interfase acero-concreto y proporcionar una lectura incorrecta. Es por esto que la medición de R_p debe hacerse con compensación óhmica, que estime la resistividad del concreto (R_1) y permita un

cálculo de la resistencia de transferencia de carga (R_{tc}) más certero. La corriente alterna tiene como una ventaja ser función del tiempo y de la frecuencia; cuando se aplican frecuencias de orden de kHz, la onda de tipo senoidal es tan rápida que circula a través de un medio como si estuviese en corto circuito. Retomando el modelo de la interfase electrificada, se tienen diferentes componentes que se asemejan a elementos eléctricos como resistores, capacitores e inductores. En el caso, más simple, la zona compacta tiene similitud con un capacitor (C_{dl}); el electrolito (zona difusa) a una resistencia al paso de corriente y a la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) la resistencia característica de un metal (Figura 2.9).

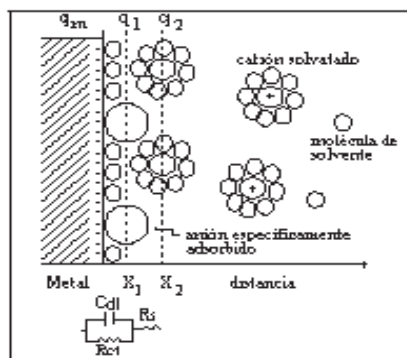


Figura 2.9 Similitud de la interfase electrificada y un circuito eléctrico equivalente. Mecanismo de corrosión por activación, donde se representa la formación de la doble capa y una resistencia a la polarización en la interfase.

Es necesario para el análisis de un diagrama generado con datos de corriente alterna, conocer las respuestas de un elemento, sabiendo que una impedancia (Z) es una oposición al paso de la señal eléctrica. La analogía con la corriente directa se da como un límite en el que la frecuencia es cero.

Siguiendo la ley de Ohm:

$$R = \frac{V}{I} \quad (2.31)$$

En corriente alterna

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} \quad (2.32)$$

Z es la impedancia del circuito, $V(\omega)$ es el potencial como función de la frecuencia y la $I(\omega)$ es la corriente como función de la frecuencia. Cuando se aplica una señal de

voltaje en corriente alterna, se obtiene una respuesta en corriente de acuerdo a las ecuaciones:

$$V = V_{\max}[\sin(\omega * t)] \quad (2.33)$$

$$I = I_{\max}[\sin(\omega t) + \theta] \quad (2.34)$$

Donde θ es el ángulo de fase y es muy útil para aproximar las características de los elementos eléctricos a diferentes frecuencias. Cuando se aplica un voltaje de corriente alterna, la señal circula a través de la resistencia del electrolito (R_s) y del capacitor Cdl , y se registra la R_{tc} . El ángulo de fase toma valores cercanos a cero e indica que la Z (impedancia) medida corresponde a una resistencia; al disminuir la frecuencia, el capacitor tarda más en permitir el flujo de corriente y tendrá una caída de potencial. Si esa caída de potencial es menor que la R_{tc} (resistencia a la transferencia de carga), la corriente circulará por el capacitor iniciándose un decremento el ángulo de la fase. Al continuar disminuyendo la frecuencia, la pérdida de potencial será mayor en el capacitor y llegará el momento en que compita con la R_{tc} ; a estos valores de frecuencia, el ángulo de fase alcanza un máximo y toma valores menos negativos. (Figura 2.10)

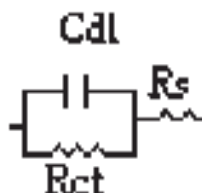


Figura 2.10 Circuito de una interfase electrolítica que representa un proceso de activación

Con estos principios y análisis de respuesta a una señal de corriente alterna, investigadores de diversas partes del mundo han elaborado modelos para explicar el fenómeno de corrosión en diferentes sistemas, como en recubrimientos orgánicos (pinturas) [25, 26]. A partir del diagrama complejo (Nyquist) se ubican dos intersecciones del semicírculo con el eje de las abscisas, Z' (real). Al inicio del gráfico (alta frecuencia) se puede identificar la resistencia de la solución y hacia el final del semicírculo (bajas frecuencias) se identifica la suma de la resistencia de polarización R_p más la resistencia de la solución, R_s . De aquí que la diferencia entre

los dos parámetros antes mencionados se obtiene una estimación del valor real de la resistencia de la polarización R_p [27, 28, 29, 30, 31].

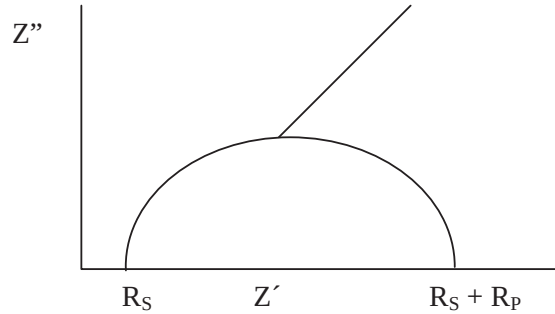


Figura 2.11 Representación esquemática para obtener la resistencia a la polarización.

Con el valor de R_p (resistencia a la polarización) se calcula la velocidad de corrosión del modo siguiente:

$$i_{corr} \propto \frac{1}{R_p}, i_{corr} = k \frac{1}{R_p} \quad B = \text{Constante de Tafel} \quad (2.35)$$

$$V_C = K \frac{i_{corr} P_{eq_{acero}}}{\delta_{acero}} \quad (2.36)$$

CAPÍTULO III

JUSTIFICACIÓN

El presente trabajo propone evaluar el proceso corrosivo que provoca el diesel amargo, durante el hidrotratamiento llevado a cabo en el reactor de hidrosulfuración, y evaluar si el diesel que emerge del reactor llamado diesel dulce, todavía es corrosivo. Este estudio se realizó también en una muestra de diesel del mercado. El diesel junto con otros derivados del petróleo es de gran importancia para el desarrollo económico de un país, debido a la elevada demanda de este producto. Solamente en el mercado nacional, diariamente se producen 327 mil 400 barriles de diesel. El diesel es empleado diariamente, en el transporte de insumos a través de las vías ferroviarias, y en automotores que sirven para trasladar personas de un lugar a otro. El petróleo es el energético más importante en la actualidad. Esta compuesto por 2000 fracciones entre ellas el diesel, llamado diesel amargo, debido a que contiene azufre. Uno de los principales problemas generados por este, es la corrosión de las superficies metálicas en contacto con las corrientes del proceso.

Para proteger las instalaciones y equipos, es común el uso de tratamientos químicos capaces de inhibir la corrosión. Sin embargo, existen instalaciones en las que el control de la corrosión continua siendo un problema significativo, tal es el caso del reactor de hidrosulfuración de diesel. Los compuestos que tienen mayor impacto en esta unidad son los compuestos de azufre, principalmente (H_2S). Así mismo, se tiene la presencia de agua que permanece en la carga de alimentación al reactor.

Los resultados obtenidos servirán como referencia en investigaciones posteriores, para otros combustibles, que contengan azufre y en condiciones de presión y temperatura similares a las de proceso.

CAPÍTULO IV

OBJETIVOS

General:

- Determinar la velocidad de corrosión del diesel sobre una placa de acero inoxidable 304 y 316L, utilizando las técnicas electroquímicas, polarización dinámica (Tafel), resistencia a la polarización lineal (RPL) y espectroscopia de impedancia electroquímica.

Específicos:

- Evaluar si el diesel dulce (ADD), tiene propiedades corrosivas
- Evaluar el desempeño de dos aceros inoxidables 304 y 316L, en el diesel amargo (ADA), diesel dulce (ADD) y diesel del mercado (ADDC).
- Determinar el valor de i_{corr} .
- Evaluar si el proceso de corrosión es uniforme o por picadura.
- Determinar el mecanismo de corrosión que gobierna la velocidad de reacción.

CAPÍTULO V

DESARROLLO DEL TRABAJO

Los aceros usados en los ensayos electroquímicos son de dos tipos de aceros inoxidables, 304 y 316L, como materiales de construcción aplicables en la industria de refinación del petróleo de acuerdo a las recomendaciones de Farraro [32]. Se realizó un corte transversal, obteniendo especímenes de 1.5 cm. de altura por 1 cm. de base, se desbastaron y pulieron con lijas de 400, 600, 800, 1000, 1200 y 1500 al final se les realizó un lavado ultrasónico. El área de trabajo expuesta al sistema corrosivo fue de 1 cm². Se utilizaron tres muestras extraídas del diesel a una temperatura ambiente para la evaluación del proceso corrosivo de los aceros inoxidables. El primero fue diesel amargo antes de entrar al reactor de hidrodesulfuración, el segundo fue diesel dulce después de salir del reactor y el tercero fue diesel del mercado.

Como el diesel presenta un comportamiento altamente resistivo se realizó un proceso de extracción acuosa para obtener la fracción iónica acuosa del diesel que genera el proceso de corrosión [33], observando las guías de recomendaciones de la normatividad [34.35]. A cada fracción acuosa se le identificó con las claves señaladas en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1 Nomenclatura de las solución acuosas

ADA	Fracción acuosa obtenida del diesel amargo
ADD	Fracción acuosa obtenida del diesel dulce
ADDC	Fracción acuosa obtenida del diesel comercial

5.1 Metodología para la extracción de la muestra acuosa.

Se miden 50 ml del combustible y 100 ml de agua desionizada, se mezclan, durante 10 minutos para formar una emulsión. La cual se vierte en un embudo de separación

y se deja en reposo durante 20 hrs., se extrae la fase acuosa del embudo y se vierte a la celda electroquímica. Se prepararon 36 probetas de acero inoxidable 304 y otras 36 para el acero inoxidable 316L, con el propósito de hacer una comparación y una repetibilidad de resultados. Las mediciones de los potenciales y los barridos obtenidos se realizaron con un potencióstato marca “Gamry Instruments”.

5.2 Características del potencióstato.

- Potencióstato / Galvanostato. Marca “Gamry Instruments”.
- Electrodo de referencia de KCl saturado.
- Electrodo auxiliar utilizado fue de grafito.
- Electrodo de trabajo.
- El electrolito.

En la Figura 5.1 se ilustra un potencióstato con el acomodo de la celda electroquímica para correr las pruebas electroquímicas.



Figura 5.1 Potencióstato / Galvanostato. Marca “Gamry Instruments”.

El potencióstato permite polarizar, al modificar el potencial del electrodo de trabajo de acero inoxidable, permitiendo obtener la respuesta en corriente a un estímulo en potencial. Los potenciales referidos son medidos respecto a un electrodo de referencia de calomel. Un tercer electrodo, el denominado auxiliar o contraelectrodo, cierra el circuito con el electrodo de trabajo, aplicando un cambio en el potencial (dinámico o estático) teniendo como respuesta la corriente la cuál es medida o usada por el electrodo auxiliar. La medición con el electrodo de referencia está recomendada por la norma ASM [36]. Para evaluar el proceso corrosivo del acero inoxidable, se utilizaron las tres técnicas ya mencionadas anteriormente. Para la polarización dinámica (Tafel), se aplicó un barrido de voltaje de -0.5 a 1.5 Volts en la dirección anódica desde la catódica con una velocidad de barrido de 1 mV/seg. Para las mediciones de resistencia a la polarización lineal (RPL) se polarizó catódicamente y anódicamente 0.02 Volts a una velocidad de 0.010 Volts/seg. Periódicamente cada 30 minutos durante un intervalo de 48 horas. Realizando al inicio y al final de cada prueba de RP, una prueba de impedancia, aplicando una frecuencia de 100 KHz a 0.01mHz. Por último se obtiene una respuesta de corriente que se grafica para obtener las curvas de Tafel, las de resistencia a la polarización y las de Impedancia.

CAPÍTULO VI

ANÁLISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la corrosión ocasionada por el diesel sobre los aceros, en primer lugar se ilustra lo obtenido con las pruebas electroquímicas y en seguida los obtenidos de la inspección mediante microscopía de barrido.

6.1 Análisis de las curvas de polarización dinámica (Tafel).

Utilizando la técnica de extrapolaciones de Tafel, se realizó un análisis preliminar del proceso corrosivo del acero inoxidable 304 Y 316L, en tres medios de lavado de diesel (fracción corrosiva), ADA, ADD y ADDC, a condiciones normales de temperatura y presión. En la Figura 6.1 y 6.2 se hace una comparación de las curvas potenciodinámicas obtenidas de la respuesta de los dos aceros inmersos en los tres medios, también se hacen las extrapolaciones de Tafel, aplicando el método de Tafel, para determinar los valores de i_{corr} y E_{corr} , mostrados en la Tabla 6.1.

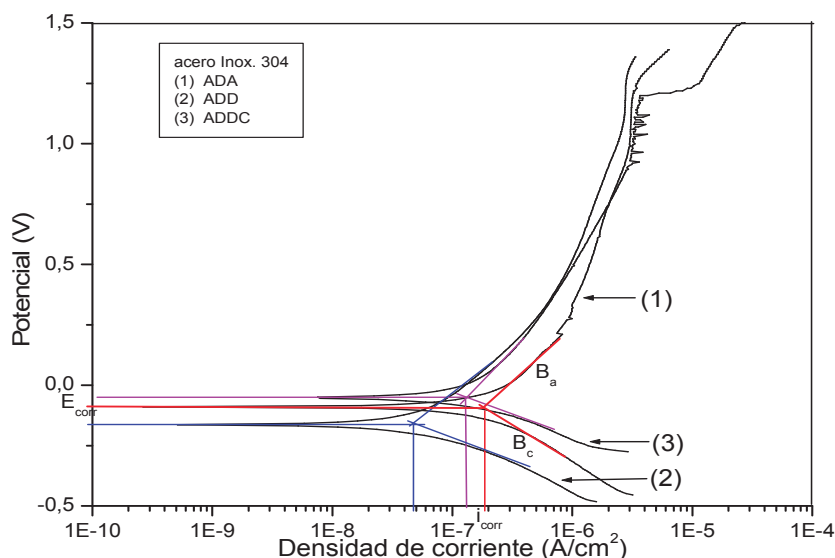


Figura 6.1 Análisis comparativo de las curvas de Tafel de acero inox. 304.

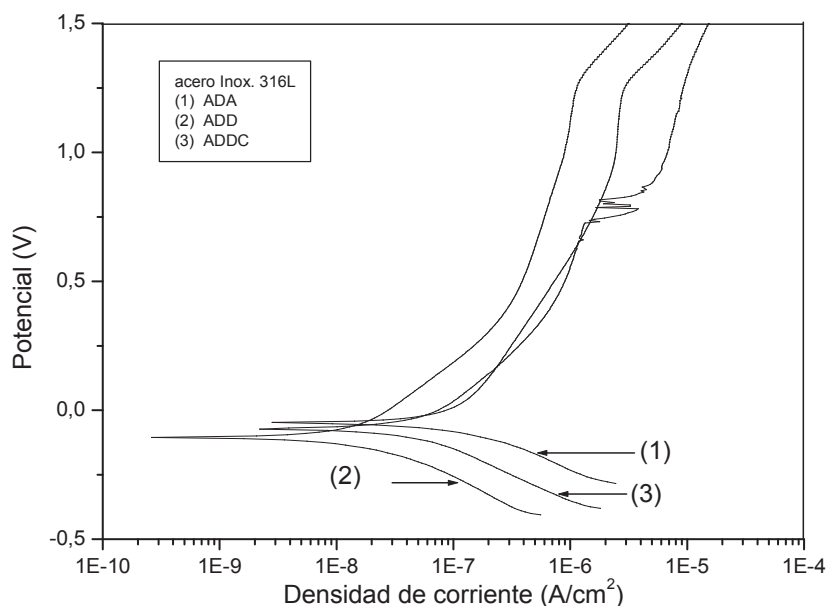


Figura 6. 2 Análisis comparativo de las curvas de Tafel de acero inox. 316L.

Tabla 6.1 Evaluación de la densidad de corrosión y las constantes de Tafel.

Medio acuoso	Acero 304				Acero 316L			
	E_{corr} (V)	i_{corr} (A/cm ²)	Ba (V)	Bc (V)	E_{corr} (V)	i_{corr} (A/cm ²)	Ba (V)	Bc (V)
ADA	-0.09166	0.1866	0.4592	0.3065	-0.07288	0.1072	0.3363	0.2154
ADDC	-0.05236	0.1237	0.4836	0.1913	-0.06452	0.04872	0.61813	0.1842
ADD	-0.1632	0.04783	0.3796	0.2028	-0.1038	0.01285	0.3238	0.1867

A simple vista se observa que el acero 316L resiste mejor la corrosión para los tres medios, comparado con el acero 304. También se determinó la i_{corr} y los otros parámetros electroquímicos (E_{corr} , pendientes de Tafel) a través de las curvas para cada uno de los medios, como se muestra en la Gráfica 6.1. Estos parámetros se presentan en la Tabla 6.1, y en una primera instancia la menor densidad de corrosión la presentó el acero 316L en el medio ADD, mientras que la mayor densidad de corriente la presentó el acero 304 en el medio ADA. Sin embargo la mayor actividad electrolítica esta dada por la interacción del medio ADD en ambos aceros, lo cual corrobora la mayor concentración de la fracción corrosiva en este combustible en la fase previa de endulzamiento o eliminación de azufre.

En las Figuras 6.3, 6.4 y 6.5 se muestran las curvas potenciodinámicas obtenidas de la respuesta de los dos aceros inmersos en los medios, ADA, ADD y ADDC respectivamente.

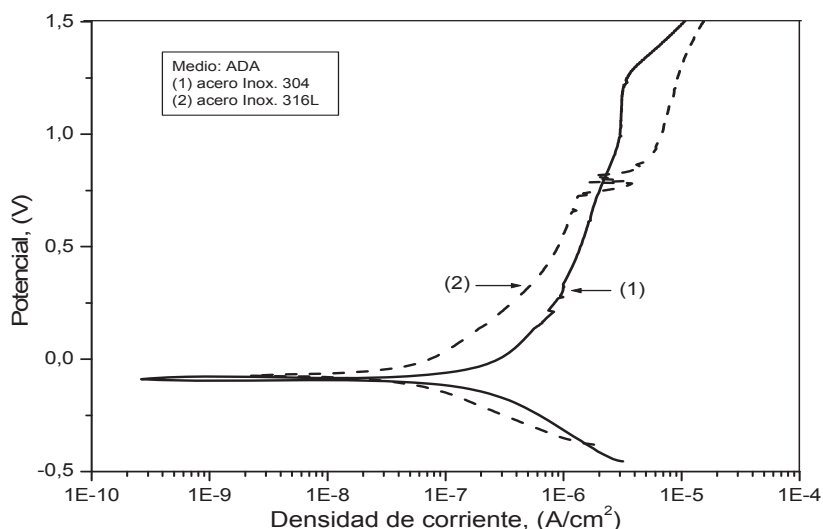


Figura 6.3 Análisis comparativo de las curvas de Tafel en el medio ADA.

En el medio ADA, los dos materiales presentan una región de potencial en donde el mecanismo de reacción está controlado por la oxidación anódica del material, y el acero 316L presenta una densidad de corriente menor al acero 304, sin embargo en un intervalo corto de potencial (alrededor del potencial anódico a +0,75 V) se presenta un incremento de corriente asociado a un aumento de la corrosión por picadura y posteriormente se ilustra una limitación de corriente anódica (densidad de corriente constante). Por otro lado el acero 304 mantiene su comportamiento controlado por la oxidación de la densidad de corriente con un mayor rango de potencial.

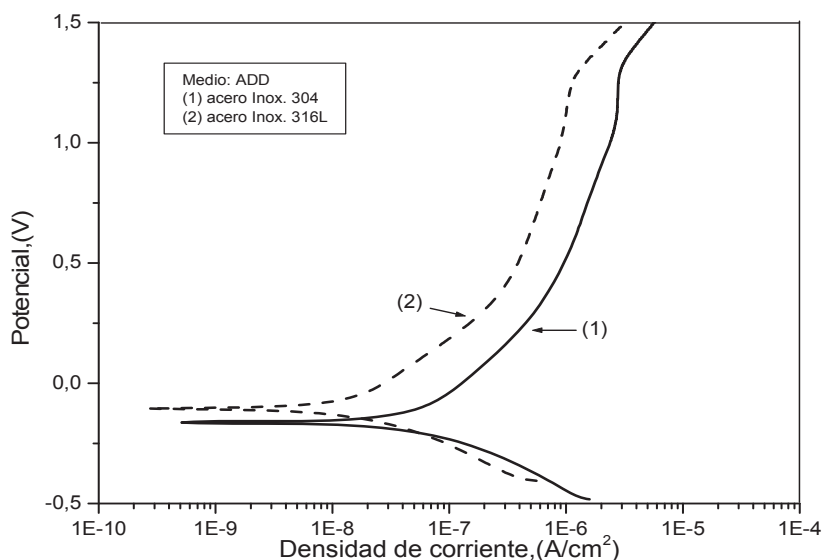


Figura 6.4 Análisis comparativo de las curvas de Tafel en el medio ADD.

En el medio ADD el acero 304 presentó un ligero incremento en la actividad electroquímica, el incremento en el potencial de polarización llega a presentar un control de polarización gobernado por la oxidación anódica del material, presentando un pequeño rango de potencial de pseudo pasivación para posteriormente incrementar la velocidad de oxidación a potenciales superiores a 1.2 V.

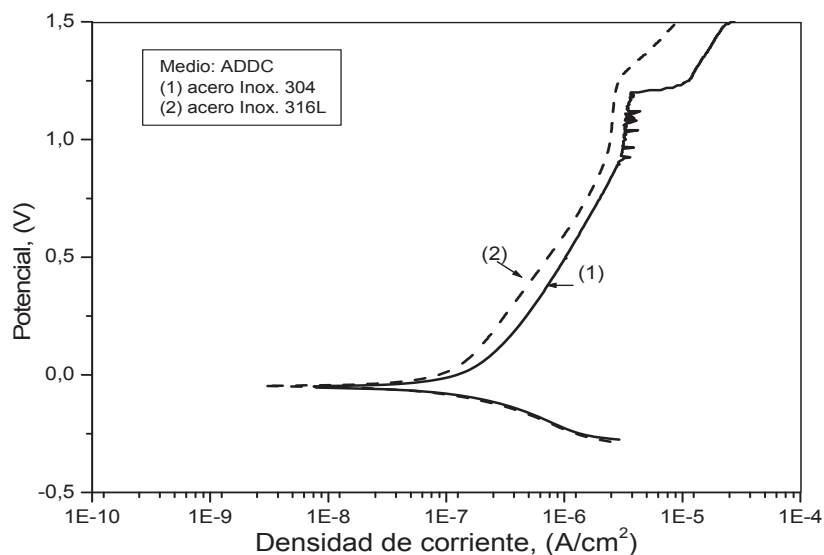


Figura 6.5 Análisis comparativo de las curvas de Tafel en el medio ADDC.

En el medio ADDC, se ilustra una diferencia menor de la densidad de corriente anódica entre ambos materiales. En este medio ambos materiales presentan un rango de pasivación o densidad de corriente limitada entre +0.8 V y +1.3 V aproximadamente. Después de esto se rompe este comportamiento y se vuelve muy activo.

En la Figura 6.6 se realiza una comparación de densidad de corriente (i_{corr}) entre los diversos medios para cada material.

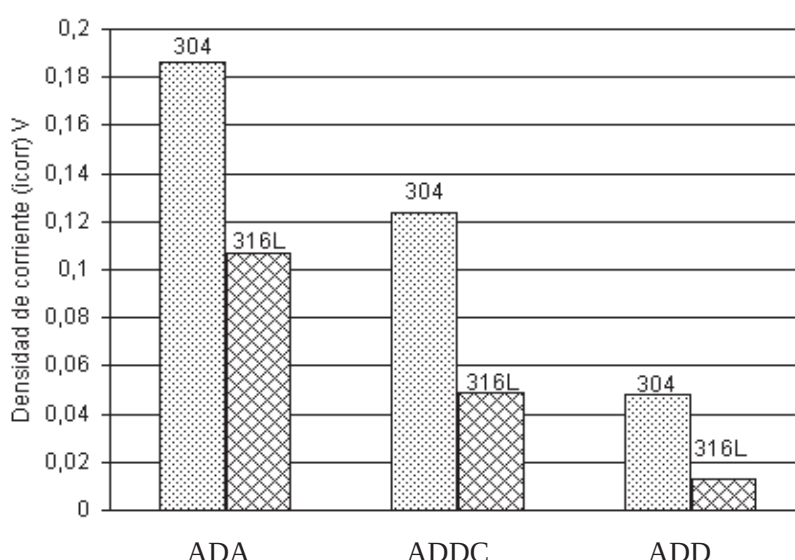


Figura 6.6 Análisis comparativo de densidad de corriente (i_{corr}).

Se puede decir que para el acero 304 la mayor densidad de corriente anódica la presentó el medio ADA, aunque el potencial de corrosión más activo fue mostrado en el medio ADDC. Los resultados de las mediciones potenciodinámicas, presentaron un panorama inicial del comportamiento de los aceros en los tres medios, lo cuál ilustra un comportamiento controlado por la oxidación anódica. En general se sugiere que la concentración de especies oxidantes extraídas de los combustibles (diesel) fue muy pequeña, y por lo tanto se presentaron valores de corriente de corrosión muy pequeños en función del tiempo.

En general, el comportamiento de la cinética de corrosión presentado por ambos aceros va decayendo con el paso del tiempo tendiendo a mantener un valor mínimo

constante, este valor de estado estacionario que mantiene es similar al estado natural del agua sin concentraciones iónicas compuestas por sales y minerales del agua corriente. Las condiciones de la celda a boca abierta a la atmósfera establece las condiciones de difusión del oxígeno atmosférico a través del gradiente de concentraciones promovido por el potencial aplicado. Estos valores muy pequeños de flujo de corriente corresponden a valores de permeación de oxígeno a través del agua a condiciones similares a la celda (aprox. $1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ a 20°C) [20], además de la contribución de la reacción en la interfase por adsorción de O y reacción en la interfase de acuerdo a:



Estas reacciones nos dan como respuesta, un flujo de corriente en estado estacionario natural.

6.2 Análisis de las curvas de resistencia a la polarización (RPL).

En las Figuras 6.7 y 6.8 se muestran las curvas de resistencia de polarización lineal obtenidas de la respuesta de los dos aceros inmersos en los medios, ADA, ADD y ADDC respectivamente.

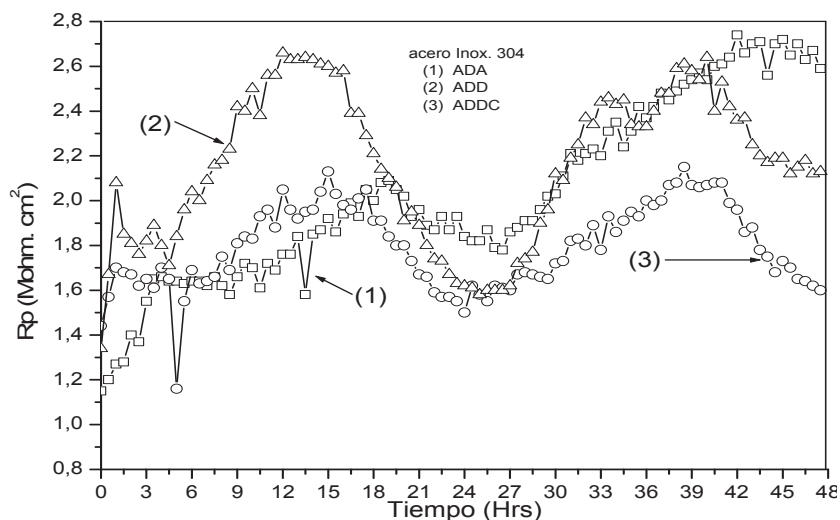


Figura 6.7 Resistencia de polarización (R_p) del acero inox. 304 inmerso en diversas muestras de diesel.

Las curvas de las cinéticas de resistencia (R_p) a la corrosión promovida por el medio ambiente, dan una primera indicación del comportamiento de resistencia a la polarización del material en función del tiempo. En general los dos materiales presentaron valores muy altos de R_p lo que indica que el medio es muy resistivo por su bajo contenido de concentración de especies iónicas, lo cual le da el carácter conductor a los electrolitos, y por lo tanto el control de las velocidades de reacción de oxidación y reducción en la interfase. En específico, el acero inoxidable 304 en estos electrolitos, mostró un comportamiento fluctuante de R_p en función del tiempo, el cual puede ser atribuido a un factor de distribución de especies iónicas insuficiente en el sustrato acuoso y a un factor de gran importancia: la rugosidad del material, que a estas condiciones semiconductoras (por la alta resistividad del medio), dan un efecto amplificado en el proceso de corrosión por activación de la interfase.

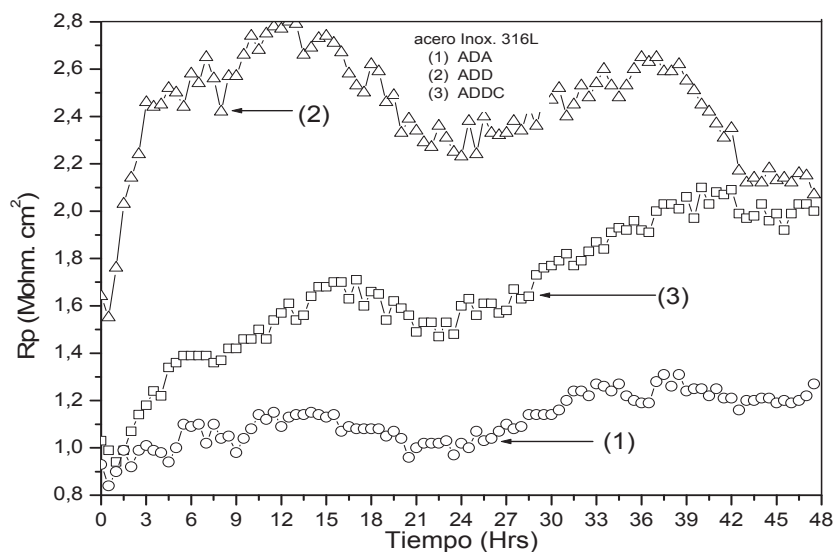


Figura 6.8 Resistencia de polarización (R_p) del acero inox. 316L inmerso en diversas muestras de diesel.

En otros resultados, el acero 316L presentó un comportamiento más uniforme en la cinética de R_p , presentando una tendencia positiva en estos valores, por ejemplo, este acero en el medio ADA, duplica los valores de R_p en 48 horas, es decir a una tendencia aproximada de 20 k Ohm/hora.

En la Figura 6.9 se presenta la comparación de los aceros inoxidable 304 y 316 inmersos en diversas muestras de diesel.

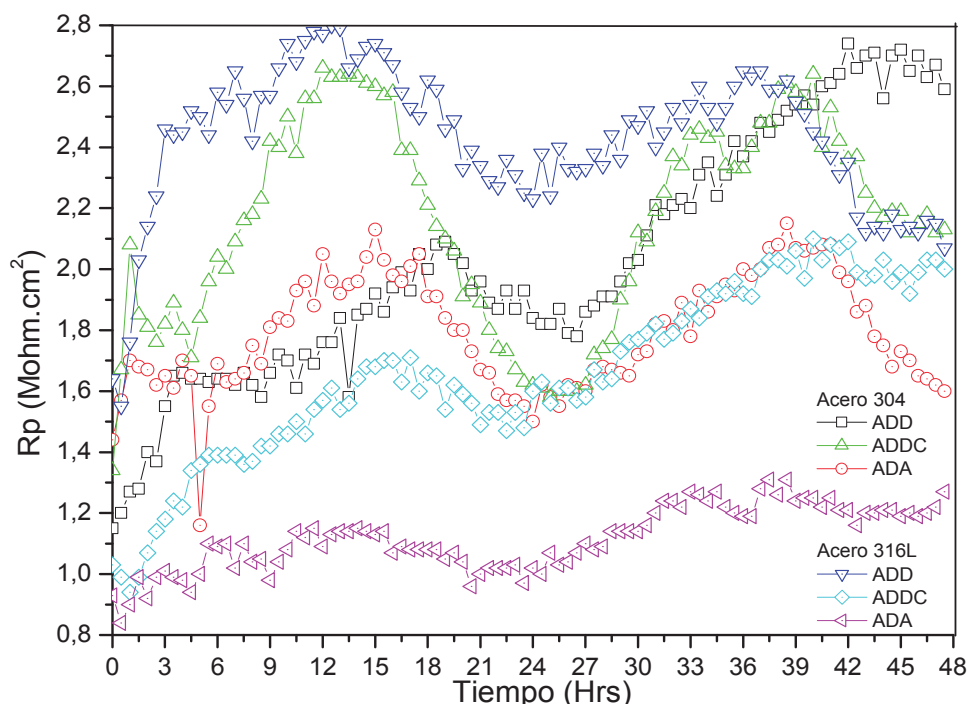


Figura 6.9 Resistencia de polarización (R_p) del acero inox. 316L y 304 inmersos en diversas muestras de diesel.

De forma similar los dos materiales incrementan su R_p en el transcurso del tiempo, lo cual indica en un primer análisis, que el material desarrolla una capa de óxidos de corrosión que forma una barrera física en la interfase, o que la concentración iónica del medio acuoso se agota en relación directa con las reacciones electroquímicas.

6.2.1 Velocidad de corrosión del acero inoxidable 304 y 316L.

Para conocer el grado de deterioro que presentarían estos materiales en un tiempo determinado, se realiza un cálculo de la velocidad de corrosión a partir de las cinéticas de R_p (Figuras 6.8y 6.9, y así estimar una proyección de este daño mediante una extrapolación matemática cuando sea de interés. Para el cálculo de la velocidad de corrosión se apoya en la constante de Stern-Geary (B) la cual se

calcula con la Ecuación (6.3), para convertir valores de resistencia de polarización a valores de densidad de corriente de corrosión.

$$B = \frac{B_a * B_c}{2.303(B_a + B_c)} \quad (6.3)$$

Donde:

$B_a = 0.4592$ V (Constante de Tafel anódica)

$B_c = 0.3065$ V (Constante de Tafel catódica)

B = Constante de Stern-Geary, (V).

Aplicando los valores obtenidos de la Tabla 6.1, para el cálculo de la constante de Tafel tenemos que:

$$B = \frac{(0.4592)V * (0.3065)V}{2.303 * (0.4592V + 0.3065V)} = 0.0798141V$$

En la Tabla 6.2 se muestran los valores de la constante de Tafel (B) o de Stern-Geary, para cada acero inoxidable inmerso en el medio acuoso de diesel amargo (ADA), diesel dulce (ADD) y diesel comercial que se compro en una gasolinera.

Tabla 6.2 Evaluación de la constante de Stern-Geary.

Medio acuoso	Acero 304			Acero 316L		
	B_a (V)	B_c (V)	B (V)	B_a (V)	B_c (V)	B (V)
ADA	0.4592	0.3065	0.07981	0.61813	0.1842	0.06162
ADDC	0.4836	0.1913	0.05952	0.3363	0.2154	0.05701
ADD	0.3796	0.2028	0.0574	0.3238	0.1867	0.05142

Se calcula la densidad de corriente (i_{corr}) con la Ecuación (6.4).

$$i_{corr} = \frac{B}{Rp} \quad (6.4)$$

Donde:

i_{corr} = Densidad de corriente, ($\mu A/cm^2$).

B = Constante de Stern-Geary, (V).

R_p = Resistencia a la polarización, (ohm cm^2).

Aplicando los valores obtenidos de B y R_p (El valor de R_p se tomo de los datos que arroja la curva del medio ADA en acero 304), nos da:

$$i_{corr} = \frac{0.079811V}{1148000\text{ohm/cm}^2} = 0.0695\mu\text{A/cm}^2$$

De acuerdo a lo anterior, la cinética de corriente de corrosión (i_{corr}) de los dos aceros en los tres medios se ilustra en las Figuras 6.10 y 6.11.

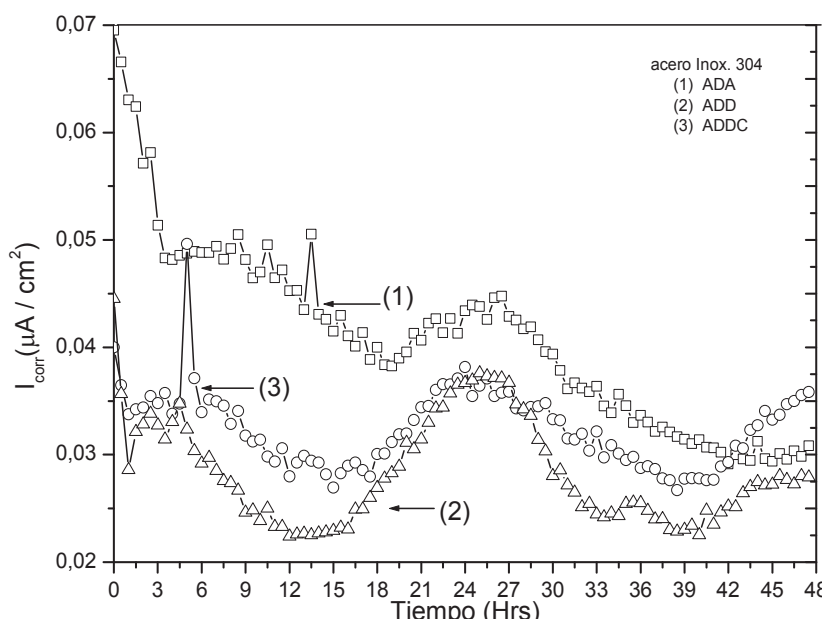


Figura 6.10 Corriente de corrosión (i_{corr}) del acero inox. 304 inmerso en diversas muestras de diesel.

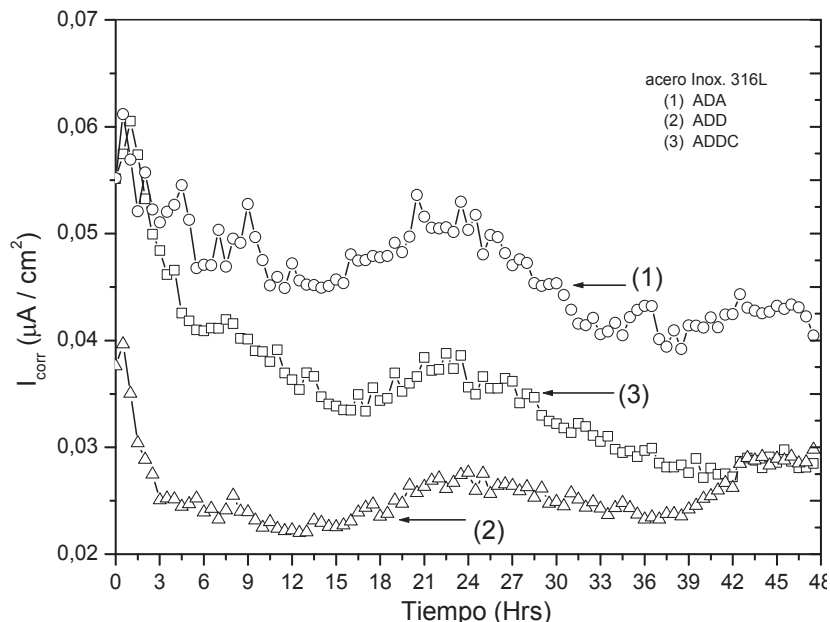


Figura 6.11 Corriente de corrosión (I_{corr}) del acero inox. 316L inmerso en diversas muestras de diesel.

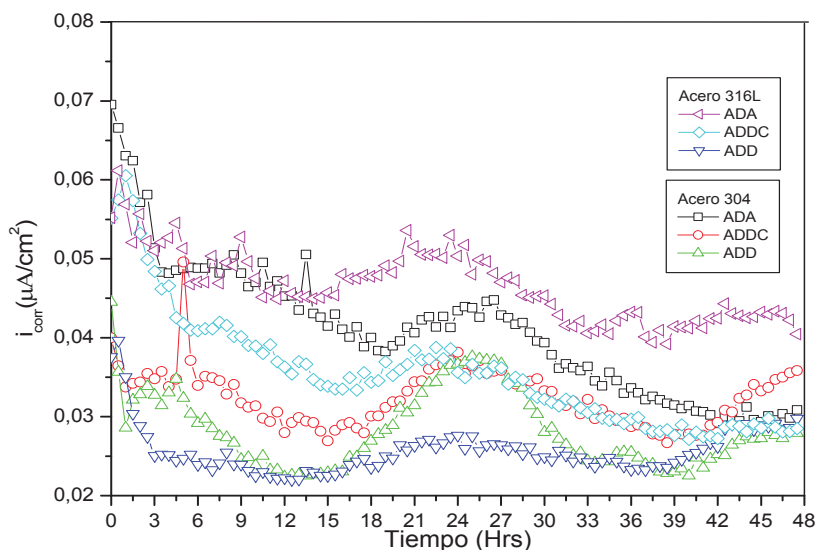


Figura 6.12 Corriente de corrosión (I_{corr}) del acero inox. 316L y 304 inmerso en diversas muestras de diesel.

El acero 304 mostró un mayor I_{corr} en el medio ADA en función del tiempo, iniciando con valores más altos y paulatinamente decreció a valores similares a los presentados en los otros dos medios alrededor de las 45 horas de exposición (con

valor de $0.03 \mu A/cm^2$). Analizando el acero 316L, presento valores de i_{corr} mayores en el medio ADD y en los otros dos medios alcanzo valores más constantes de la corriente de corrosión en el transcurso del tiempo con valores similares a los presentados por el acero 304.

Con los datos de i_{corr} , se calcula la velocidad de corrosión con la Ecuación (6.5):

$$V_c = k_1 \frac{i_{corr}}{\rho} PE \quad (6.5)$$

Donde:

V_c = Velocidad de corrosión en (mm/año)

i_{corr} = Densidad de corriente ($\mu A/cm^2$)

$K_1 = 3.27 \cdot 10^{-3}$, mmg / μA cm. año

$\rho = 7.9$ Densidad del acero 304 en (g/cm^3)

PE = Referencia de la norma ASTM G 102-89, se encontró que para el acero 304 le corresponde un valor de 25.12 y para el acero 316L le corresponde un valor de 25.5.

$$V_c = 3.27 \cdot 10^{-3} \frac{mmg}{cm \mu A a\tilde{no}} \left(\frac{0.0695 \frac{\mu A}{cm^2}}{7.9 \frac{g}{cm^3}} \right) * 25.12 = 0.00072 \text{ mm / a\tilde{no}}$$

Para tener un conocimiento más amplio de estos cálculos se recomienda consultar la norma ASTM G102-89.

La velocidad de corrosión (VC) de los dos aceros en los tres medios se ilustra en las Figuras 6.13 y 6.14.

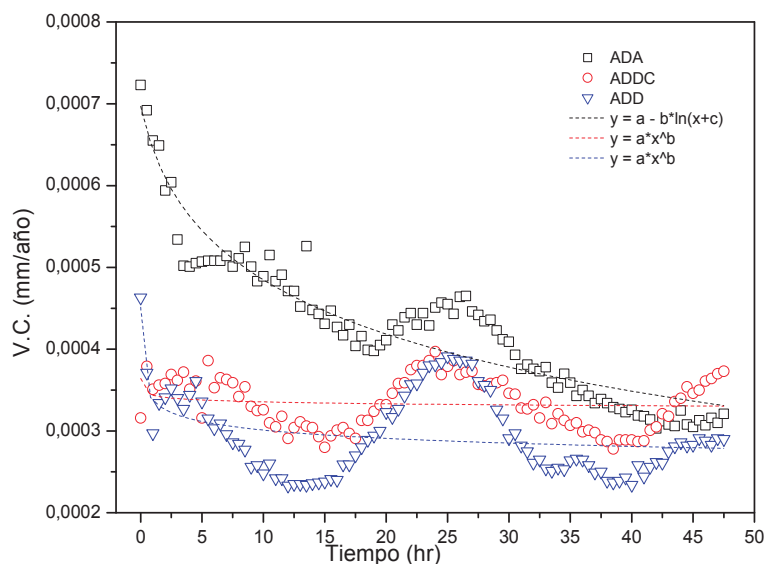


Figura 6.13 Velocidad de corrosión (VC) del acero inox. 304 inmerso en diversas muestras de diesel.

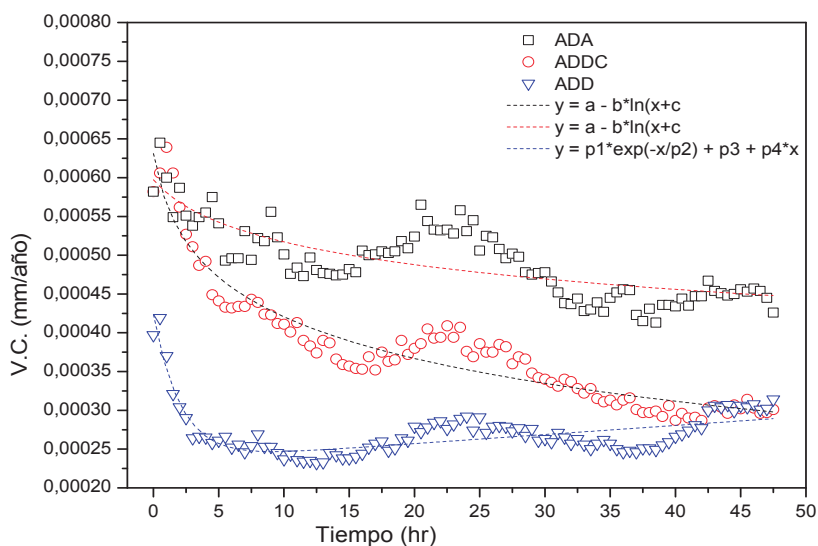


Figura 6.14 Velocidad de corrosión (VC) del acero inox. 316L inmerso en diversas muestras de diesel.

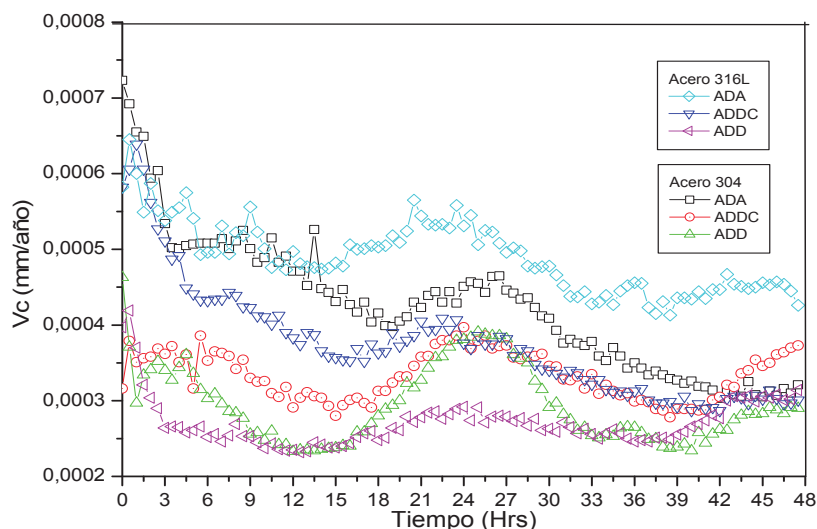


Figura 6.15 Velocidad de corrosión (VC) del acero inox. 316L y 304 inmerso en diversas muestras de diesel.

Una comparación entre los resultados de R_p y los cálculos de las cinéticas de VC, arrojan una proporción inversa, dado que se aplica la ley de Ohm, y una tendencia de disminución en la velocidad de corrosión. La velocidad de corrosión ilustra un comportamiento muy similar al comportamiento de la cinética de corrosión, el acero 304 mostró un mayor VC (velocidad de corrosión) en el medio ADA en función del tiempo, iniciando con valores altos y conforme pasa el tiempo los valores decrecen, debido a que el medio corrosivo reacciona.

Para conocer la velocidad de corrosión del diesel sobre una placa de acero inoxidable 304 y 316L, se usó la Ecuación (6.3) y los valores de densidad de corriente (i_{corr}) se tomaron de las extrapolaciones de Tafel. En la Tabla 6.3 se presentan los valores de velocidad de corrosión (Vc).

Tabla 6.3 Velocidad de corrosión del acero 304 y 316L.

Medio	Vc. del ac. 304	Vc. del ac. 316L
ADA	0,002	0,001
ADDC	0,001	0,0005
ADD	0,0005	0,0001

En la Figura 6.16 se hace una comparación de la velocidad de corrosión del diesel sobre el acero inoxidable 304 y 316L.

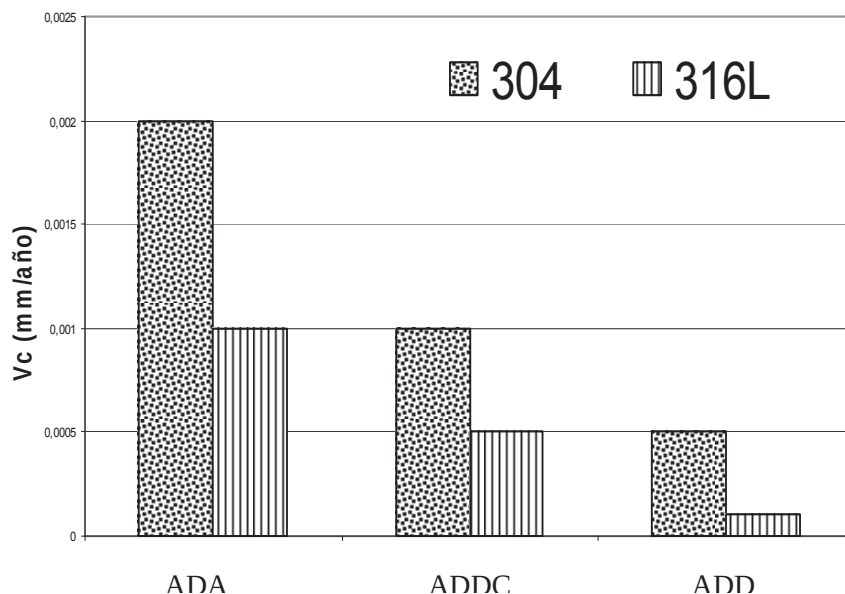


Figura 6.16 Análisis comparativo de la velocidad de corrosión del diesel.

Se encontró que el diesel amargo (ADA) presenta mayor velocidad de corrosión en el acero 304 y una menor velocidad de corrosión la presenta el diesel dulce (ADD) para el acero 316L.

6.3 Análisis grafico de impedancia electroquímica.

El siguiente paso para caracterizar el fenómeno de corrosión en una interfase electrolítica dada, es conocer los mecanismos de corrosión que controlan este proceso. Este conocimiento nos indicará lo que esta ocurriendo y por lo tanto como se puede evitar y esta caracterización se puede lograr con la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica. En las Figuras 6.17 a la 6.24, se presentan los resultados de las evaluaciones electroquímicas sobre los materiales en los diferentes medios de lavado obtenidas con esta técnica. En la Figura 6.17 se presentan los resultados de impedancia electroquímica del comportamiento del acero inoxidable 304 en los tres medios acuosos al inicio de una prueba de resistencia a la polarización lineal (RPL).

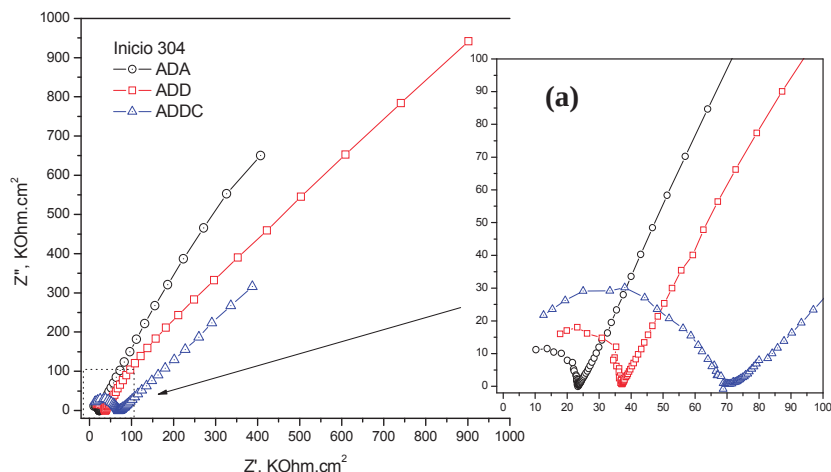


Figura 6.17 Mediciones de Impedancia electroquímica sobre el acero 304 en los diferentes medios electrolíticos: Diagrama de Nyquist con un acercamiento de la región de altas frecuencias.

El comportamiento inicial (al comienzo de la inmersión del material en el medio) de este acero en los tres medios ilustra un comportamiento muy resistivo con valores de impedancia similares a los observados con la técnica de RPL. dados a las bajas frecuencias, también presentó un comportamiento de activación a las altas frecuencias, como se puede observar en el acercamiento (derecha) de la Figura 6.17(a).

La Figura 6.18, muestra los componentes real e imaginario de la impedancia total.

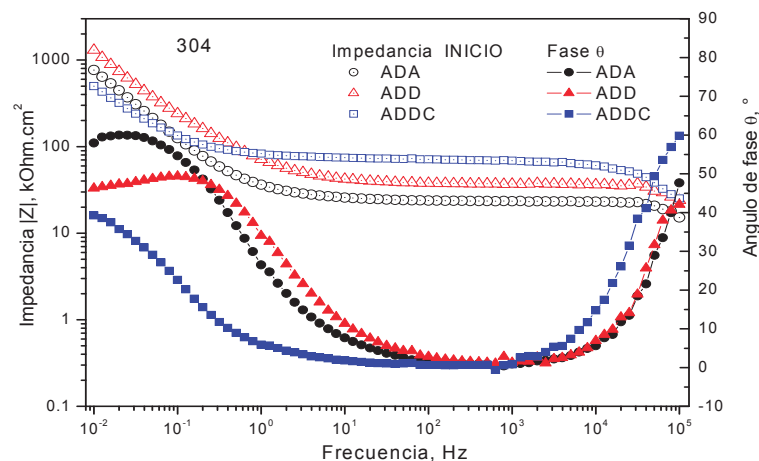


Figura 6.18 Mediciones de Impedancia electroquímica sobre el acero 304 en los diferentes medios electrolíticos: Diagramas de Bode del modulo de Impedancia y ángulo de fase.

En la Figura 6.18 se observan dos constantes de tiempo, una a altas frecuencias (10^5 Hz aprox.) y la otra a bajas frecuencias (debajo de 1 Hz) y que de acuerdo al diagrama de Nyquist, estas constantes de tiempo nos representan dos pasos que sigue el proceso de corrosión en la interfase metálica: Un proceso de activación y un proceso difusivo. Con el paso del tiempo, el acero inoxidable presenta un cambio en el comportamiento de impedancia.

En la Figura 6.19 se presentan los resultados de impedancia electroquímica del comportamiento del acero inoxidable 304 en los tres medios acuosos al final de una prueba de resistencia a la polarización lineal (RPL)

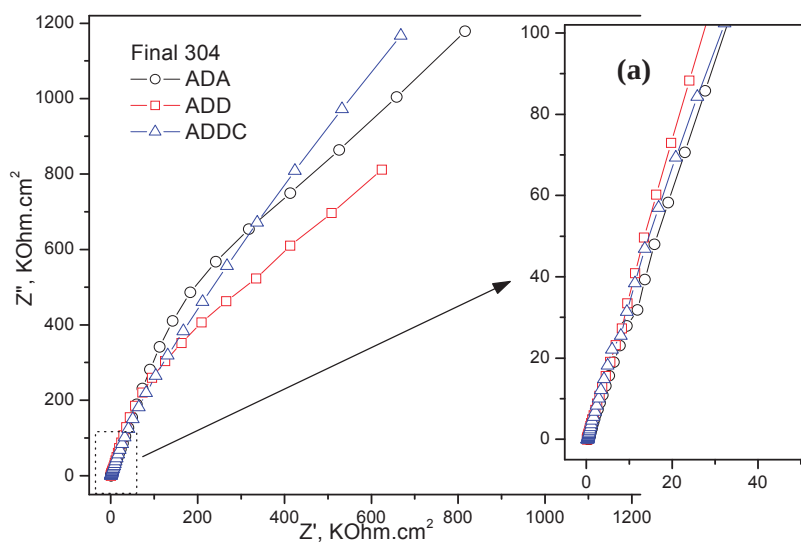


Figura 6.19 Mediciones de Impedancia electroquímica sobre el acero 304 después de una inmersión de 48 horas en los diferentes medios electrolíticos: Diagrama de Nyquist con un acercamiento de la región de altas frecuencias.

En la Figura 6.19 se presentan estos resultados, de donde se puede observar que el comportamiento por activación asociado a las altas frecuencias, no está presente (Fig.6.19(a), acercamiento de la derecha). La Figura 6.20 muestra los componentes real e imaginario de la impedancia total.

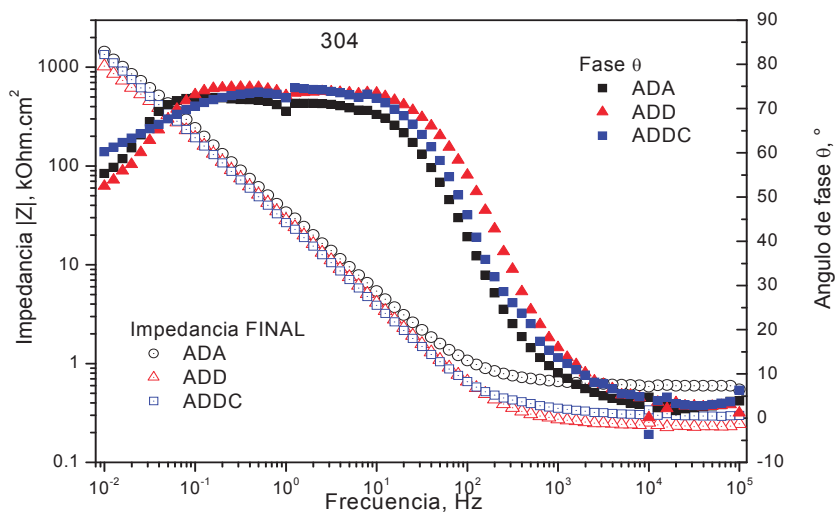


Figura 6.20 Mediciones de Impedancia electroquímica sobre el acero 304 después de una inmersión de 48 horas en los diferentes medios electrolíticos: Diagramas de Bode del modulo de Impedancia y ángulo de fase.

Solamente se presenta una constante de tiempo a las bajas frecuencias entre el rango de 20 a 0.1 Hz. la cual nos representa el mecanismo difusivo de la celda electrolítica. En la Figura 6.21, se presentan los resultados de impedancia electroquímica del comportamiento del acero inoxidable 316 en los tres medios acuosos al inicio de una prueba de resistencia a la polarización lineal (RPL).

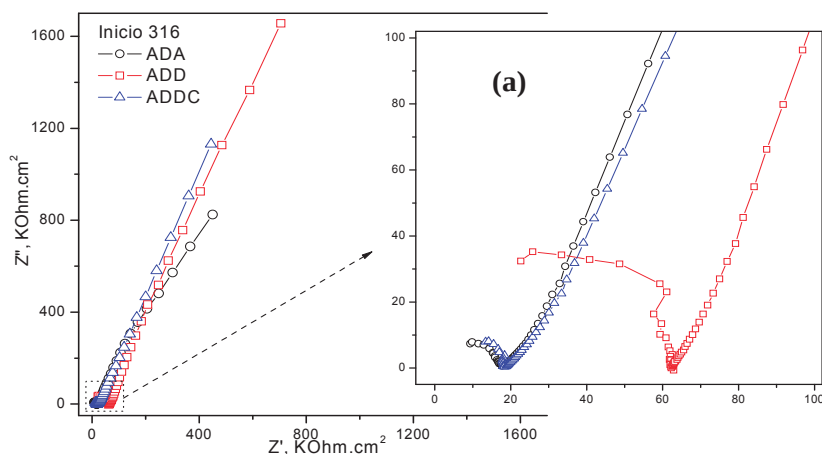


Figura 6.21 Mediciones de Impedancia electroquímica sobre el acero 316 en los diferentes medios electrolíticos: Diagrama de Nyquist con un acercamiento de la región de altas frecuencias.

De forma similar, el acero 316L presenta comportamientos similares a los presentados por el acero 304. Al inicio un comportamiento de dos pasos, por activación en la interfase y muy resistivo en el electrolito. La Figura 6.22 muestra los componentes real e imaginario de la impedancia total.

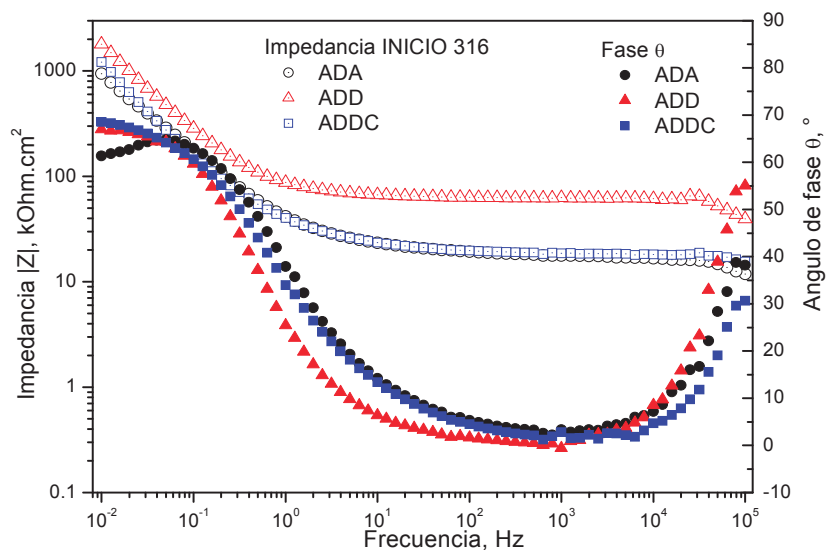


Figura 6.22 Mediciones de Impedancia electroquímica sobre el acero 316 en los diferentes medios electrolíticos: Diagramas de Bode del modulo de Impedancia y del ángulo de fase.

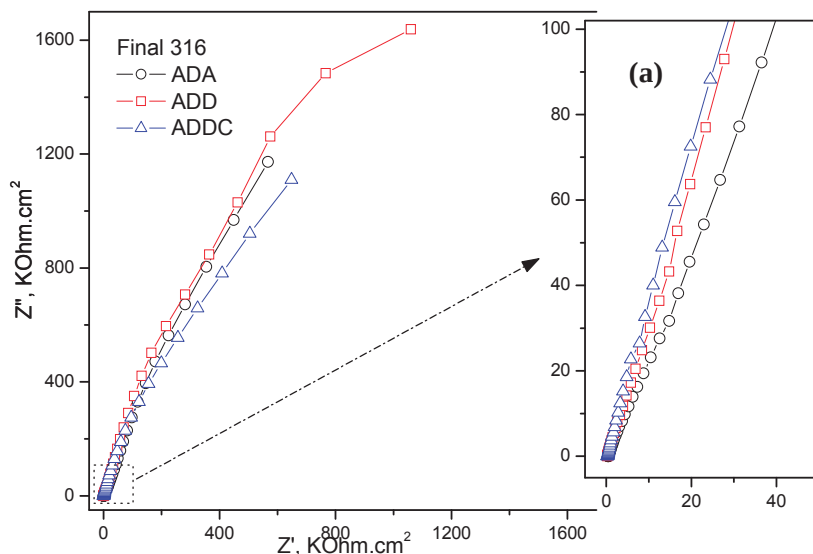


Figura 6.23 Mediciones de Impedancia electroquímica sobre el acero 316 después de una inmersión de 48 horas en los diferentes medios electrolíticos: Diagrama de Nyquist con un acercamiento de la región de altas frecuencias.

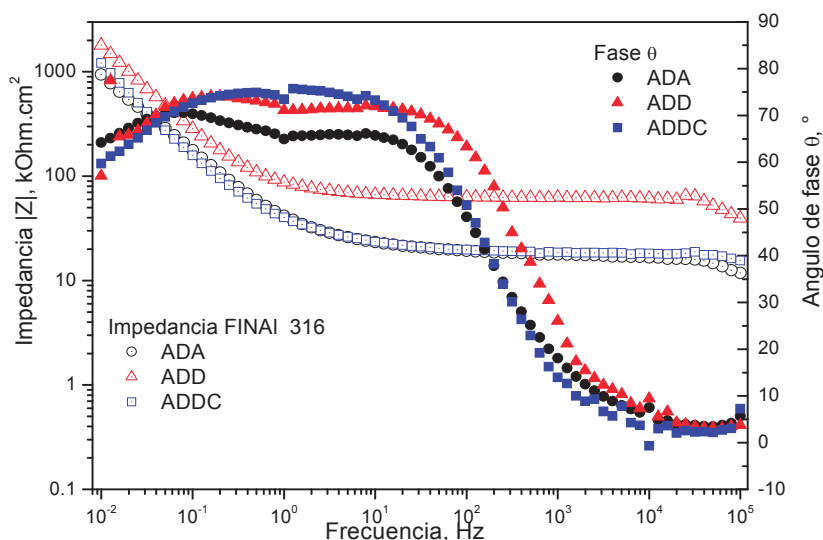


Figura 6.24 Mediciones de Impedancia electroquímica sobre el acero 316 después de una inmersión de 48 horas en los diferentes medios electrolíticos: Diagramas de Bode del modulo de Impedancia y del ángulo de fase.

así mismo después de 48 horas el comportamiento activo de la interfase metal/electrolito, también se reduce mostrando un comportamiento propiamente resistivo, es decir, el proceso de transporte iónico se da lentamente similar a un proceso de difusión a través de un recubrimiento sólido.

Los resultados de espectroscopia de impedancia electroquímica de ambos materiales mostraron valores del modulo de impedancia (resistencia) similares a los medidos mediante la técnica de RPL, siendo estos valores de impedancia menores al inicio de la inmersión del los aceros en el medio e incrementándose con el tiempo en proporciones similares con lo medido con LPR, es decir en el mismo orden de magnitud, lo cual corrobora el comportamiento altamente resistivo del electrolito.

6.3.1 Circuitos eléctricos equivalentes para sistemas en corrosión.

Una interpretación de los mecanismos de corrosión con una analogía de circuitos eléctricos equivalentes que se presentaron en estas celdas electroquímicas se puede representar mediante el circuito equivalente de las Figuras 6.25 Y 6.26.

El primer circuito representa la respuesta en impedancia de los materiales al inicio de la inmersión en los medios, en donde se observó el proceso de activación a altas frecuencias (elementos eléctricos: R_p y C_{dl}) ilustrado por la proyección del semi-circulo de las curvas de Nyquist en las Figuras 6.17, 6.18, 6.21y 6.22. A la R_p se adiciona en serie un mecanismo de transporte iónico controlado por difusión (elementos: CPE, R_d y W). Cuando el proceso de activación se reduce en relación al proceso difusivo (por el paso del tiempo; y se puede ilustrar por la parte lineal diagonal de las curvas de Nyquist), siendo este ultimo el que controla el proceso de corrosión, entonces el proceso de activación depende del proceso difusivo para que se lleve a cabo, de tal forma que la respuesta por activación tiende a cero. Bajo este criterio, la capacitancia de la doble capa en la interfase (C_{dl}) y la resistencia a la polarización (R_p) asociada a esta capacitancia (C_{dl}) se pueden considerar sin efecto en el sistema. De esta forma el circuito equivalente de la Figura 6.25 se transforma en el circuito equivalente de la Figura 6.26, dando como respuesta las curvas observadas en las Figuras 6.19, 6.20, 6.23 y 6.24.

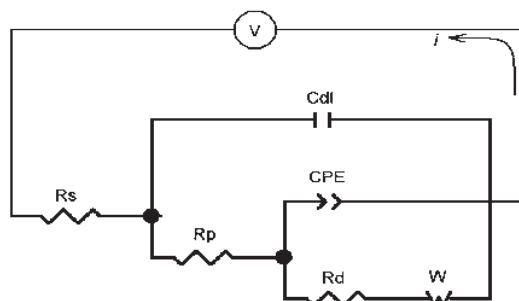


Figura 6.25 Circuito equivalente sugerido para representar los mecanismos electroquímicos que suceden en la celda electrolítica, de acuerdo a los resultados de impedancia electroquímica de las figuras 6.17, 6.18, 6.21 y 6.22.

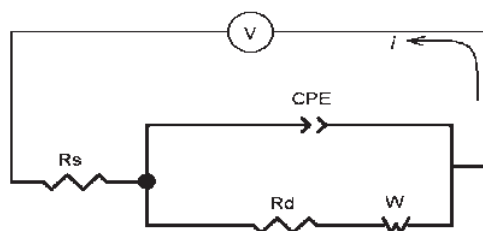


Figura 6.26 Circuito equivalente sugerido para representar los mecanismos electroquímicos que suceden en la celda electrolítica, de acuerdo a los resultados de impedancia electroquímica de las figuras 6.19, 6.20, 6.23 y 6.24.

Una mejor interpretación de los procesos electroquímicos que ocurren en la interfase metal/electrolito que nos representa nuestro sistema, se puede observar en la Figura 6.27. En la interfase se forma la doble capa capacitiva la cual almacena carga iónica la cual se descargará a través de un elemento con una resistencia dada, la resistencia a la polarización (arreglo en paralelo de Cdl y R_p). Como el electrolito es muy resistivo, es decir tiene baja concentración de sustancias conductoras, el transporte iónico se ve limitado a estas bajas concentraciones, por lo que se genera un efecto similar al del transporte de masa a través de un recubrimiento sólido el cual está dado por difusión (elemento de Warburg: W) el cual presenta una alta resistencia (R_d), ambos en serie. Este proceso difusivo se asocia en paralelo, a una capacitancia de fase (CPE) de la doble capa formada en la interfase del “recubrimiento” (efecto del electrolito de alta resistividad) de espesor dado (dx), asociado con la distancia entre el material y el electrodo de referencia utilizado.

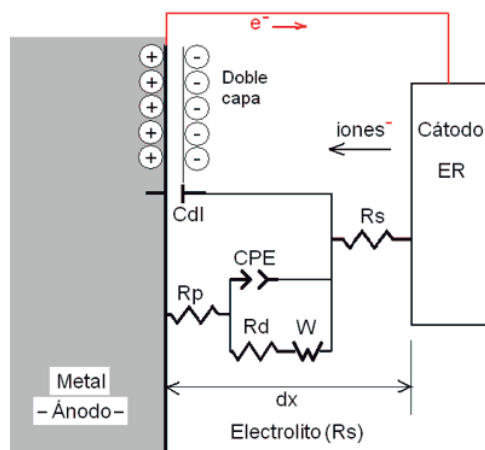


Figura 6.27 Equivalencia con elementos eléctricos de los mecanismos de corrosión observados mediante el análisis de impedancia electroquímica.

Finalmente, el efecto del tiempo de inmersión de los materiales en estos medios se ve reflejado en la formación de una película de productos de corrosión muy fina que incrementa el efecto del proceso difusivo y minimiza el proceso de activación que se observó inicialmente. Siendo entonces el mecanismo dominante en el proceso de corrosión del sistema electrolítico dado entre los aceros inoxidable 304 y 316L, y los medios ADA, ADD y ADDC aquí evaluados.

6.4 Estudio morfológico de las probetas de acero corroídas.

Las zonas de corrosión del espécimen fueron analizadas mediante microscopia electrónica de barrido para observar la morfología de las probetas sometidas a la acción del diesel. También se realizaron análisis químicos de la muestra por medio de energía dispersiva en cada uno de los sistemas para comprobar el contenido de elementos y los productos de corrosión en las tres diferentes muestras de diesel. En la figura 6.28 (a) se presenta la morfología de la probeta de acero inoxidable 304 corroída por la solución acuosa del diesel amargo (ADA) y en la figura 6.28 (b) se presenta el espectro de energía dispersiva mostrando los elementos del sustrato.

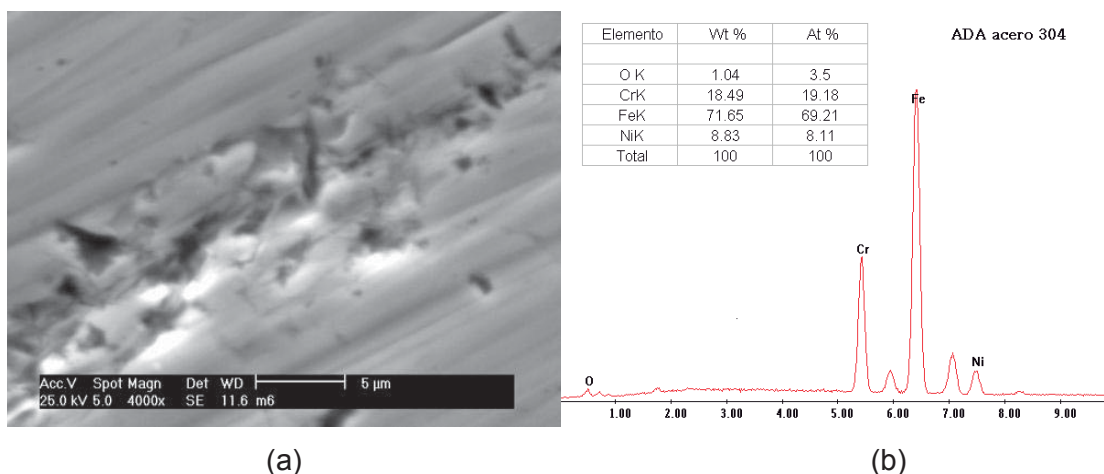


Figura 6.28 (a) Microscopia electrónica de barrido del acero inoxidable 304, (b) Espectro de energía dispersiva mostrando los elementos del sustrato.

En la figura 6.29 (a) se presenta la morfología de la probeta de acero inoxidable 316L corroída por la solución acuosa del diesel amargo (ADA) y en la figura 6.29 (b) se presenta el espectro de energía dispersiva mostrando los elementos del sustrato.

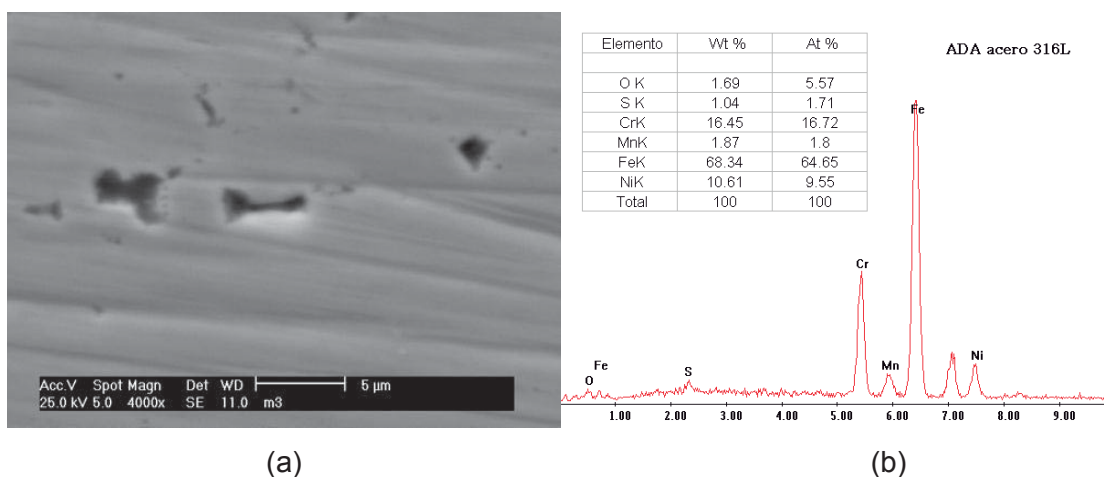


Figura 6.29 (a) Microscopia electrónica de barrido del acero inoxidable 316L, (b) Espectro de energía dispersiva mostrando los elementos del sustrato.

En la figura 6.30 (a) se presenta la morfología de la probeta de acero inoxidable 304 corroída por la solución acuosa del diesel dulce (ADD) y en la figura 6.30 (b) se presenta el espectro de energía dispersiva mostrando los elementos del sustrato.

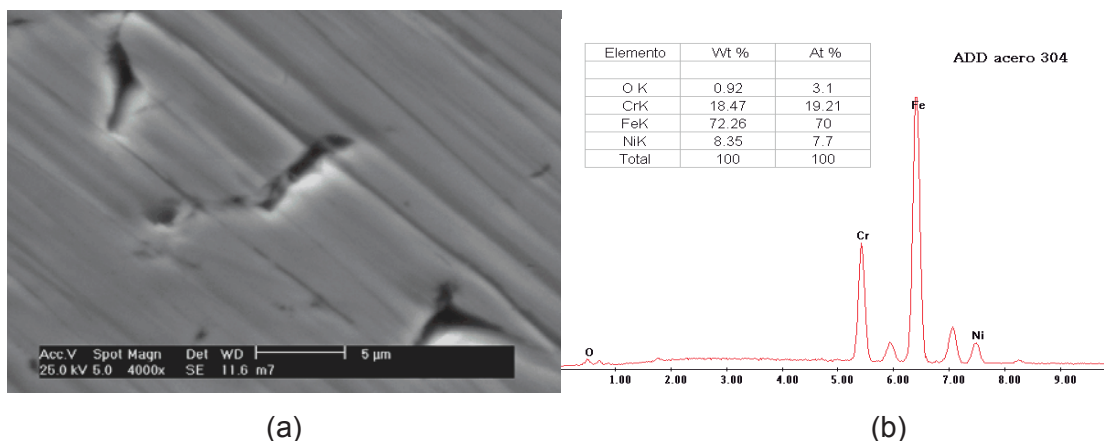


Figura 6.30 (a) Microscopia electrónica de barrido del acero inoxidable 304, (b) Espectro de energía dispersiva mostrando los elementos del sustrato.

En la figura 6.31 (a) se presenta la morfología de la probeta de acero inoxidable 316L corroída por la solución acuosa del diesel dulce (ADD) y en la figura 6.31 (b) se presenta el espectro de energía dispersiva mostrando los elementos del sustrato.

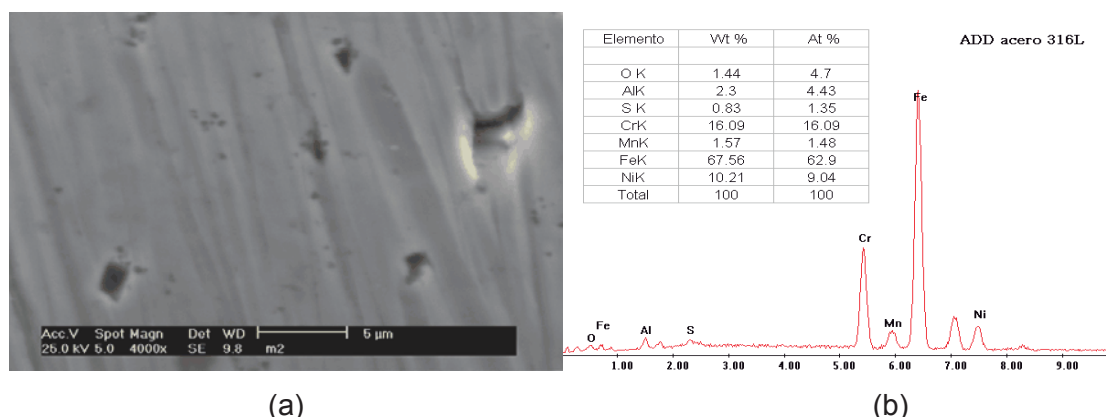


Figura 6.31 (a) Microscopia electrónica de barrido del acero inoxidable 316L, (b) Espectro de energía dispersiva mostrando los elementos del sustrato.

En la figura 6.32 (a) se presenta la morfología de la probeta de acero inoxidable 304 corroída por la solución acuosa del diesel dulce comprado en una gasolinera (ADDC) y en la figura 6.32 (b) se presenta el espectro de energía dispersiva mostrando los elementos del sustrato.

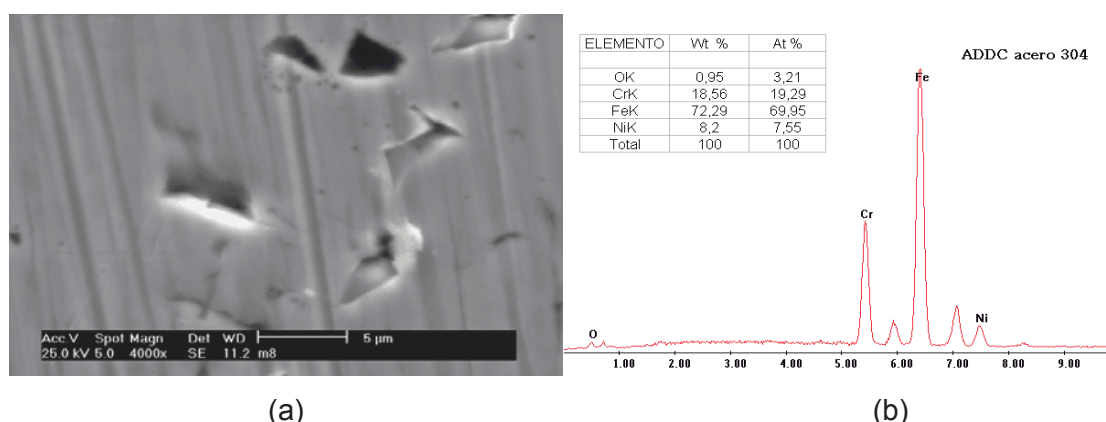


Figura 6.32 (a) Microscopia electrónica de barrido del acero inoxidable 316L, (b) Espectro de energía dispersiva mostrando los elementos del sustrato.

En la figura 6.33 (a) se presenta la morfología de la probeta de acero inoxidable 316L corroída por la solución acuosa del diesel dulce comprado en una gasolinera (ADDC) y en la figura 6.33 (b) se presenta el espectro de energía dispersiva mostrando los elementos del sustrato.

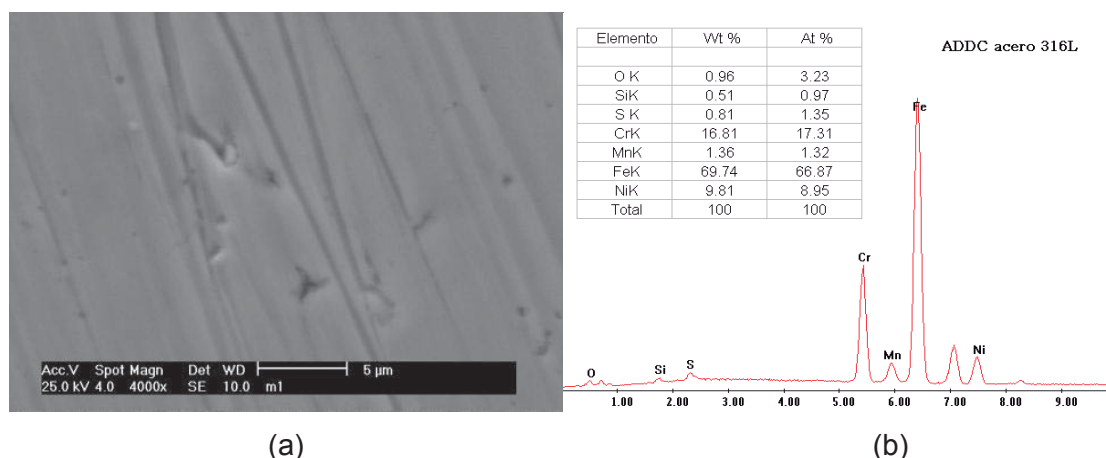


Figura 6.33 (a) Microscopia electrónica de barrido del acero inoxidable 316L, (b) Espectro de energía dispersiva mostrando los elementos del sustrato.

En las micrografías del acero inoxidable 304 y 316L se observa un ataque de corrosión localizada (picaduras), de formas irregulares cuyos diámetros oscilan entre 5 y 6 μm . En cada sistema se tiene presencia de oxígeno, agua y azufre, por lo que es de esperarse un sin número de reacciones.

En las figuras 6.34 y 6.35 se muestra la microscopia electrónica de barrido del acero inoxidable 316L y del acero 304, sin ser sometidos a corrosión por diesel, con el objetivo de hacer una comparación del daño que ocasiona el diesel al acero inoxidable.

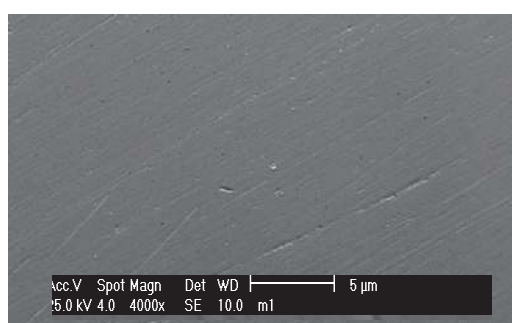


Figura 6.34 Microscopia electrónica de barrido del acero inoxidable 304, sin ser sometido a corrosión del diesel.

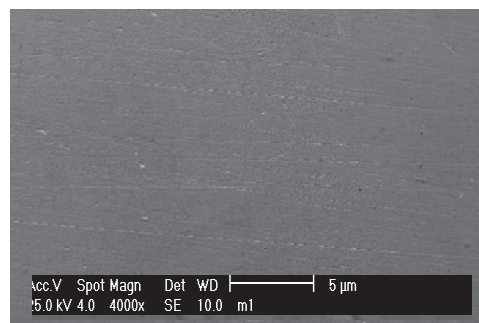


Figura 6.35 Microscopia electrónica de barrido del acero inoxidable 316L Sin ser sometido a corrosión del diesel.

CAPÍTULO VII

CONCLUSIONES

Mediante las técnicas electroquímicas aplicadas se determinó la resistencia de los aceros inoxidables 304 y 316L.

Se determinó que el diesel comercial (ADDC) todavía contiene sustancias corrosivas que afectan principalmente a los automotores, así mismo contaminando la atmósfera, ya que al combinarse con el oxígeno forma SO_x que al reaccionar con el agua de la lluvia se obtiene H_2SO_4 , que cae a la superficie de la tierra en forma de lluvia ácida.

El mejor comportamiento de resistencia a la corrosión lo da el acero 316L. Para poder utilizar este tipo y otros materiales en la construcción del reactor catalítico de hidrodesulfuración se debe plantear un análisis de costos.

Las pruebas electroquímicas se realizaron a temperatura ambiente y presión atmosférica nos dan un panorama inicial del daño por corrosión en el reactor.

Debido a que las condiciones de temperatura y presión del reactor en operación son $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 56 Kg/cm^2 se tendrá corrosión localizada en zonas de mayor concentración de la fracción corrosiva del combustible diesel en la etapa de hidrodesulfuración del reactor.

Se determinó que la velocidad de corrosión está gobernada por el mecanismo de difusión a través del electrolito altamente resistivo.

RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS

Se recomienda evaluar el fenómeno de corrosión del diesel, utilizando diferentes tipos de inhibidores.

En base a estos estudios, se recomienda evaluar el proceso corrosivo de las gasolinas y turbosinas.

Para evitar la contaminación atmosférica y tomando en cuenta que los combustibles fósiles no son renovables se recomienda utilizar otras fuentes de energía, como el combustible biológico, celdas de combustible.

Aplicar un sistema de evaluación de la corrosión que proporcione más información, como lo es el potencióstato, para disminuir el grado corrosivo de los materiales y los costos extras que hacen para inhibir la corrosión.

BIBLIOGRAFIA

- [1] "Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States", Gerhardus H. Koch, CC Technologies Laboratories, Inc., Dublin, Ohio. Publication No. FHWA-RD-01-156, July 2002.
- [2] W. Vernon, "Metallic Corrosion and Conservation", extractado de *the Conservation Of. Natural Resources*, Institute Of. Civil Engineers, Londres, 1957.
- [3] Zhen-Min C., Xiang-Chen F., Rong-Hui Z., Bao-Ping H., lei H. Y Wei-Kamg Y., "Deep Removal of Sulfur and Aromatics from Diesel through Two-stage Concurrently and Countercurrently Operated Fixed-bed Reactors" *Chemical Engineering Science* 59 (2004) (11) 5465-5472.
- [4] Más allá de la herrumbre, Javier Ávila y Joan Genesca. Editorial Genesca. Primera Edición, 1986. México.
- [5] Corrosion basics. An Introduction, National Association of Corrosion Engineer (NACE). EUA, 1984, pp. 23, 40 y 41.
- [6] Oliveira S., "Por amor a la ecología " *Dia siete* 322 (2006) 12-13
- [7] Cedeño C. L. y Rodríguez A., "Characterization of Titania Modified NiMo Catalysis for Hydrotreating", *AMIDIQ Vol.2* (2003) 15-19
- [8] Manual de operación de la planta HDD hidrosulfuradora de diesel de la refinería.
- [9] Wine Thomas H., Linfstrom. Filtration can mange costly contaminants in refineries. *Oil & Gas Journal*, Apr.26, 1999.
- [10] Manual de operación de la planta HDD hidrosulfuradora de diesel de la refinería.
- [11] Diagramas DTI de la planta HDD hidrosulfuradora de diesel de la refinería.
- [12] Baldassari, Fearnside, Harris Everette, Witzing Bill; *NPRA QUESTION & ANSWER*, 1996.
- [13] Diagramas de flujo mecánicos de circuitos de la planta FCC de la refinería.
- [14] Adrián Inchaurre Zabala, "Aceros Inoxidables y Aceros Resistentes al Calor",
- [15] ASTM D 613, "Standard Test Method for Cetane Number of Diesel Fuel Oil", (2005) Ed Limusa.
- [16] Sitio WEB: WWW. Pemex.com
- [17] (ASM96) Corrosion 5ª ed, vol. 13 de ASM Handbook, ed. ASM International (American Society for Materials), 1996.
- [18] J. Tafel. *Z. Physik. Chem.*, Vol. 50, p. 641 (1905).
- [19] Pourbaix, M. "Atlas d'Equilibres Electrochimiques a 25°C" Edit. Gauthiers-Villars, Paris 1963.
- [20] ASTM G3 - 89. Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing.
- [21] ASTM G 5 - 94. Standard Reference Test Method for making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization.
- [22] ASTM G59 - 97. Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements.

- [23] ASTM G 102 – 89. Standard Practice for Calculation of Corrosion rates and Related Information from Electrochemical Measurements.
- [24] T. W. Hendrick, "La Corrosión y Como Evitarla". Centro Regional de ayuda Técnica. Agencia para el desarrollo internacional, (AID); México, Primera edición en español, 1966.
- [25] Broomfield, J. P., Rodriguez, J., Ortega, L. M, Garcia, A. "Corrosion rate and life prediction for reinforced concrete structures". Structural faults and Repairs Symposium, Edinburgh, Scotland, 1993.
- [26] Walter, G. W... "A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals". Corrosion Science, Vol. 26, no. 9, pp. 681-703, 1986.
- [27] Nestor Perez, Electrochemistry and Corrosion Science, Department of Mechanical Engineering, University of Puerto Rico, 2004 by Kluwer Academic Publishers.
- [28] NACE Intrnational, 1440 Sourth Creek Drive, Houston, TX 77084, WWW. Nace.org
- [29] M.G. Fontana, "*Corrosion engineering*," third edition, McGraw-Hill Book Company, New York, (1986).
- [30] Juan Genesca Llongueras, Técnicas Electroquímicas para el Control Y Estudio de la Corrosión, Facultad de Química, UNAM, Primera edición 2002.
- [31] John M. West, "Corrosión y Oxidación", Departamento de Metalurgia Universidad de Sheffield, Editorial Limusa, Primera edición 1986.
- [32] T. Farraro, R. M. Stellina Jr: Materials of construction for refinery applications "Corrosion" 96, Paper 614 the NACE.
- [33] ASTM 203, "Standard Test Method for Water Using Volumetric Karl Fischer Titration" (2001)
- [34] ASTM D 6594, "Standard Test Method for Evaluation of Corrosiveness of Diesel Engine Oil at 135 °C, (2006).
- [35] ASTM D 664, "Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration" (2006).
- [36] ASM Handbook Volume 13 "Corrosion" ASM International the Materials Information Society pp 22, 23

APENDICE I. Peso equivalente de algunos aceros inoxidables.**Tabla I. 1 Peso equivalente de algunos aceros inoxidables.**

CLAVE COMUN	UNS	VALENCIA DEL ELEMENT O	PRIMERO		SEGUNDO		TERCERO	
			VALENCIA DEL ELEMENTO	P. E	VALENCIA DEL ELEMENTO	P. E	VALENCIA DEL ELEMENTO	P. E
304	S30400	Ni / 2	Fe/2, Cr/3	25.12	Fe/2, Cr/3	18.99	Fe/2, Cr/6	15.72
321	S32100	Ni / 2	Fe/2, Cr/3	25.13	Fe/2, Cr/3	19.08	Fe/2, Cr/6	15.78
309	S30900	Ni / 2	Fe/2, Cr/3	24.62	Fe/2, Cr/3	19.24	Fe/2, Cr/6	15.33
310	S31000	Ni / 2	Fe/2, Cr/3	24.44	Fe/2, Cr/3	19.73	Fe/2, Cr/6	15.36
316	S31600	Ni / 2	Fe/2, Cr/3, Mo/3	25.50	Fe/2, Cr/3, Mo/3	25.33	Fe/2, Cr/3, Mo/6	19.14
317	S31700	Ni / 2	Fe/2, Cr/3, Mo/3	25.26	Fe/2, Cr/3, Mo/3	25.03	Fe/2, Cr/3, Mo/6	19.15
410	S41000		Fe/2, Cr/3	25.94	Fe/2, Cr/3	18.45	Fe/2, Cr/6	16.28
430	S43000		Fe/2, Cr/3	25.30	Fe/2, Cr/3	18.38	Fe/2, Cr/6	15.58
446	S44600		Fe/2, Cr/3	24.22	Fe/2, Cr/3	18.28	Fe/2, Cr/6	14.46

APENDICE II. Tablas de conversión.**Tabla II. 1 PREFIJOS.**

PREFIJO	SIMBOLO	FACTOR	PREFIJO	SIMBOLO	FACTOR
ex	E	10^{18}	mili	M	10^{-3}
peta	P	10^{15}	micro	M	10^{-6}
tera	T	10^{12}	nano	N	10^{-9}
giga	G	10^9	pico	P	10^{-12}
mega	M	10^6	femto	F	10^{-15}
Kilo	k	10^3	atto	a	10^{-18}

Tabla II. 2 VELOCIDAD DE CORROSION.

1mm/y = 39.37 mils/y (mpy)	1 mil/y = $2.54 \cdot 10^{-2}$ mm/y
1 μ m/y = $3.937 \cdot 10^{-2}$ mils/y	1 μ m/y = 25.40 mils/y

Tabla II. 3 DENSIDAD.

1 Kg. / m ³ = 10^{-3} g/cm ³	1 g/cm ³ = 10^3 Kg. / m ³
1 Kg. / m ³ = 0.0624 lbm / ft ³	1 ft ³ = 16.02 Kg./ m ³
1 g/cm ³ = 62.40 lbm / ft ³	1 lbm / ft ³ = 0.016 g/cm ³
1 g/cm ³ = 0.0361 lbm/in ³	1lbm/in ³ = 27.70 g/cm ³

Tabla II. 4 ELECTRICIDAD Y MAGNETISMO.

$d\phi/dx = V / \text{cm.}$	V = volts
1 mho = 1S	1 S = 1mho
1 S = ohm ⁻¹ = Ω^{-1}	1 ohm = 1S ⁻¹
1 Ω .cm. = $1.00 \cdot 10^{-2}$ Ω .m	1 Ω .m = 100 Ω .cm.
1 Ω .cm. = 1 ohm.cm	1 ohm = V/A
1 maxwell = 10^{-2} μ weber	1 μ weber = 100 maxwell