

**EVALUACIÓN HIDRODINÁMICA DEL COMPORTAMIENTO DE  
INHIBIDORES GENÉRICOS PARA SISTEMAS MULTIFÁSICOS  
SALMUERA-CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S-HIDROCARBURO MEDIANTE  
APLICACIÓN DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS**

**ADRIANA FORERO BALLESTEROS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
POSTGRADO EN INGENIERÍA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA  
2004**

**EVALUACIÓN HIDRODINÁMICA DEL COMPORTAMIENTO DE  
INHIBIDORES GENÉRICOS PARA SISTEMAS MULTIFÁSICOS  
SALMUERA-CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S-HIDROCARBURO MEDIANTE  
APLICACIÓN DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS**

**ADRIANA FORERO BALLESTEROS**

**Trabajo de investigación para optar al título  
de Msc. Ingeniero de Materiales**

**Director**

**Ph. D. DARIO YESID PEÑA B.**

**Codirector**

**Ing. Msc. JAIME VILLAREAL**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
POSTGRADO EN INGENIERÍA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA**

**2004**

## DEDICATORIA

A Dios por guiarme día a día.

A mi madre por apoyarme y darme todo su amor.

A mi familia por su comprensión.

A mis profesores y maestros por enseñarme cada día algo nuevo.

A mis compañeros y estudiantes por su paciencia.

Y a todos los que estuvieron ahí cuando los necesite.

## **AGRADECIMIENTOS**

La autora expresa sus agradecimientos a:

Ph. D. Darío Yesid Peña Ballesteros por su apoyo incondicional y su orientación en la dirección de esta investigación.

Ing. Msc. Jaime Villareal y Dr. Clemente Retamoso por sus aportes y guías en el desarrollo de este trabajo.

Ing. Msc. Custodio Vásquez, por sus valiosos aportes durante el desarrollo de este trabajo .

Ing. Msc. Sandra Roció Pedraza y Diego Efraín R. León por la colaboración en la realización de este proyecto.

Ing. Químico Reinaldo Orduz,, Ingeniero de Química NALCO Barrancabermeja, y Hernán Garnica de la Corporación para la Investigación de la Corrosión, por su contribución e invaluable colaboración en el desarrollo de esta investigación.

Ambrosio Carrillo, Daniel Garavito y Javier Gaitan, Técnicos de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica por toda su valiosa colaboración.

GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN CORROSIÓN ( GIC ) de la Universidad Industrial de Santander, por brindarme el soporte técnico y económico durante la realización de la investigación.

Y a todas aquellas personas que de una u otra forma contribuyeron con la realización de este trabajo.

# TABLA DE CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN	1
1. OBJETIVOS	3
1.1. OBJETIVO GENERAL	3
1.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS	3
2.GENERALIDADES SOBRE CORROSIÓN EN SISTEMAS MULTIFÁSICOS CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S Y SU INHIBICIÓN.	4
2.1. INTRODUCCIÓN	4
2.2. CORROSIÓN POR CO <sub>2</sub>	5
2.2.1.FACTORES QUE AFECTAN LA CORROSIÓN POR CO <sub>2</sub>	7
2.2.1.1. Humedad	7
2.2.1.2. Presión Parcial.	7
2.2.1.3. Temperatura	8
2.2.1.4. pH	8

2.2.1.5. Escala de carbonato	9
2.2.1.6. Velocidad del fluido	9
2.2.2. Formas de corrosión comunes en sistemas con CO <sub>2</sub>	9
2.3. CORROSIÓN POR H <sub>2</sub> S	10
2.3.1. FACTORES QUE AFECTAN LA CORROSIÓN POR H <sub>2</sub> S	11
2.3.1.1 Presión	11
2.3.1.2. pH	11
2.3.1.3. Tiempo de inmersión	12
2.3.2. FORMAS DE CORROSIÓN EN SISTEMAS CON H <sub>2</sub> S	12
2.4. CORROSIÓN POR CO <sub>2</sub> Y H <sub>2</sub> S	12
2.4.1. Efecto del H <sub>2</sub> S	15
3. INHIBIDORES	17
3.1. INTRODUCCIÓN	17
3.2. CLASIFICACIÓN DE LOS INHIBIDORES	18
3.3. MECANISMOS DE INHIBICIÓN	21

3.3.1. Cambios en la doble capa electroquímica	22
3.3.2. Formación de barreras de difusión	22
3.3.3. Reducción de la reactividad del metal	23
3.3.4. Participación del inhibidor en el proceso electroquímico	23
3.4. SELECCIÓN DE INHIBIDORES	24
3.5. CARACTERIZACIÓN DE INHIBIDORES DE CORROSIÓN	24
3.6. VARIABLES QUE AFECTAN EL PROCESO INHIBITORIO DE LA CORROSIÓN	25
3.6.1. El efecto de la concentración de inhibidor	25
3.6.2. El efecto de la velocidad del fluido	25
3.6.3. El efecto de la temperatura	26
3.6.4. El efecto de la presión	26
3.6.5. El efecto de la tensión superficial	27
3.6.6. El efecto de metalurgia	27
3.6.7. El efecto del potencial eléctrico	27
3.7. INHIBIDORES ORGANICOS	28

3.8. ADSORCIÓN	30
3.8.1. Tipos de Adsorción	30
3.8.2. Cobertura del inhibidor	37
3.8.3. Tensión superficial e interfacial	39
3.8.3.1. Ángulo de Contacto	41
3.9. RELACIÓN ENTRE ESTRUCTURA E INHIBICIÓN	43
3.10. INHIBICIÓN PARA SISTEMAS QUE CONTENGAN MEZCLAS DE CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S	44
3.10.1. Aminas	44
3.10.2. Ácidos Carboxílicos	46
3.11. SISTEMAS CON MEZCLAS DE CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S ACTUANDO CON AMINAS	48
3.12. EFICIENCIA DE INHIBICIÓN	49
4. HIDRODINÁMICA	51
4.1. RÉGIMEN DE FLUJO	51
4.2. VELOCIDADES DE FLUJO	52
4.3. RELACIONES HIDRODINAMICAS	54

5. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA EVALUACIÓN DE VELOCIDADES DE CORROSIÓN	61
5.1. PRUEBAS POTENCIODINÁMICAS	61
5.1.1. Curvas de polarización	61
5.1.2. Resistencia a la polarización Lineal	62
5.2. VELOCIDAD DE CORROSIÓN POR PÉRDIDA DE PESO (ENSAYO GRAVIMÉTRICO)	63
5.3. ENSAYOS CON CORRIENTE ALTERNA (ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA)	64
6. METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN	66
6.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	66
6.2. RECOLECCIÓN DE INFORMACIÓN TÉCNICA	66
6.3. ESPECIFICACIÓN DE VALORES PARA VARIABLES INDEPENDIENTES.	68
6.4. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL DE TRABAJO Y DEL SISTEMA MULTIFÁSICO	69
6.5. DISEÑO , CONSTRUCCIÓN Y ADAPTACIÓN DE EQUIPOS	74
6.5.1. Adaptación del Electrodo de Cilindro Rotatorio a las condiciones actuales de campo	74
6.5.2. Adaptación del Circuito Simulador de Flujo “LOOP”	76
6.5.3. Adaptación de un autoclave a las condiciones actuales de campo	80

6.6. DISEÑO EXPERIMENTAL ESTADÍSTICO Y REALIZACIÓN DE PRUEBAS DE SIMULACIÓN EN LABORATORIO	82
6.7. FABRICACIÓN DE PROBETAS	83
6.8. PREPARACIÓN DE SOLUCIONES INHIBIDORAS	85
6.9. EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS UTILIZADOS	89
7. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	91
7.1. DETERMINACIÓN DE COEFICIENTES DE DIFUSIÓN Y COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE MASA.	91
7.2. DETERMINACIÓN DE ESFUERZOS DE CORTE Y VELOCIDADES ANGULARES PARA LOS ENSAYOS EN EL ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO ECR.	101
7.3. DETERMINACIÓN DE VELOCIDADES DE CORROSIÓN Y EFICIENCIAS DE INHIBICIÓN EN EL ECR.	102
7.3.1. Efecto de la velocidad del fluido sobre la eficiencia de inhibición.	107
7.3.2. Influencia de la temperatura en la eficiencia de inhibición.	113
7.3.3. Influencia de la concentración de inhibidor sobre la eficiencia de inhibición	125
7.3.4. Influencia del corte de Hidrocarburo (Aceite Mineral) en la eficiencia de inhibición.	136
7.4. PRUEBAS EN EL CIRCUITO SIMULADOR DE FLUJO "LOOP"	143
7.5. PRUEBAS REALIZADAS EN EL AUTOCLAVE ESTÁTICO Y DINÁMICO	149
7.5.1. Determinación de la velocidad de corrosión por gravimetría.	149

7.5.2. Análisis de la capa formada	151
7.5.2.1.0 Espectroscopía de absorción en el infrarrojo	152
7.5.2.2. Difracción de Rayos X	158
7.5.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	159
7.5.3. Evaluación del posible Mecanismo de acción de las aminas y los ácidos carboxílicos como inhibidores .	177
7.5.4. Diseño Experimental Estadístico y Correlaciones Matemáticas	179
8. CONCLUSIONES	191
9. RECOMENDACIONES	194
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	195
BIBLIOGRAFÍA	203
ANEXOS	206
ANEXO 1. Concentraciones de las especies formadas por la dilución del CO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> S.	207
ANEXO 2. Diagramas de Nyquist obtenidos de las pruebas de espectroscopia de impedancias electroquímicas EIS. Para los sistemas estudiados.	209
ANEXO 3. Espectros de IR característicos para los compuestos estudiados	211
ANEXO 4. Resultados de los ensayos DRX para los dos inhibidores elegidos por su desempeño.	214

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Correlaciones usada para el cálculo de coeficientes de transferencia de masa en el ECR.	57
Tabla 2. Variables para la evaluación hidrodinámica del sistema multifásico	68
Tabla 3. Resultados de composición química	69
Tabla 4. Resultados del ensayo de dureza en escala Brinell – HB	72
Tabla 5. Caracterización del electrolito de trabajo.	72
Tabla 6. Caracterización del electrolito final de trabajo	73
Tabla 7. Variación de algunas propiedades en la mezcla salmuera-hidrocarburo-Inhibidor	74
Tabla 8. Condiciones iniciales utilizadas en los ensayos electroquímicos	88
Tabla 9. Mejor dosificación obtenida y condiciones críticas utilizadas en los ensayos electroquímico	89
Tabla 10. Coeficientes de difusión para CO <sub>2</sub> hallados experimentalmente por la técnica de Corriente Límite para pruebas realizadas a 30°C con diferentes soluciones.	93

Tabla 11. Coeficientes de difusión para CO <sub>2</sub> hallados experimentalmente por la técnica de Corriente Límite para pruebas realizadas a 45°C con diferentes soluciones.	94
Tabla 12. Coeficientes de difusión hallados teóricamente para las sustancias estudiadas con CO <sub>2</sub> a 59°C	95
Tabla 13. Coeficientes de Difusión de CO <sub>2</sub> obtenidos para la mezcla salmuera / gas con 6% V. de CO <sub>2</sub> /10 ppm de H <sub>2</sub> S y balance nitrógeno para 30, 45 y 59°C.	96
Tabla 14. Coeficientes de Difusión de CO <sub>2</sub> obtenidos para la mezcla salmuera / aceite / gas con 6% V. de CO <sub>2</sub> /10 ppm de H <sub>2</sub> S y balance nitrógeno para 30, 45 y 59°C.	97
Tabla 15. Reacciones y constantes de equilibrio para el CO <sub>2</sub>	98
Tabla 16. Constantes de equilibrio obtenidas para las reacciones de Hidrólisis y disociación del CO <sub>2</sub>	99
Tabla 17. Constantes de equilibrio para H <sub>2</sub> S a diferentes temperaturas	100
Tabla 18. Coeficientes de difusión para el H <sup>+</sup> .	100
Tabla 19. Coeficientes de transferencia de masa para HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> y H <sup>+</sup> para la velocidad crítica 4 m/s.	101
Tabla 20. Esfuerzos de corte en la pared y velocidades angulares halladas para la simulación en el ECR.	102
Tabla 21. Valores de resistencia a la polarización (Rp), corriente de corrosión (Icorr), velocidad de corrosión (Vcorr) del sistema sin inhibidor.	103
Tabla 22. Valores de resistencia a la polarización (Rp), corriente de corrosión (Icorr), velocidad de corrosión (Vcorr) y eficiencia del sistema con inhibidor ( 1 ppm de Hexadecilamina)	103
Tabla 23. Valores de resistencia a la polarización (Rp), corriente de corrosión (Icorr), velocidad de corrosión (Vcorr) y eficiencia del sistema con inhibidor ( 1 ppm de Octadecilamina).	104

Tabla 24. Valores de resistencia a la polarización ( $R_p$ ), corriente de corrosión ( $I_{corr}$ ), velocidad de corrosión ( $V_{corr}$ ) y eficiencia del sistema con inhibidor ( 1 ppm de Didecilamina).	104
Tabla 25. Valores de resistencia a la polarización ( $R_p$ ), corriente de corrosión ( $I_{corr}$ ), velocidad de corrosión ( $V_{corr}$ ) y eficiencia del sistema con inhibidor (Ácido Hexadecanóico).	105
Tabla 26. Valores de resistencia a la polarización ( $R_p$ ), corriente de corrosión ( $I_{corr}$ ), velocidad de corrosión ( $V_{corr}$ ) y eficiencia del sistema con inhibidor (Ácido Octadecanóico).	106
Tabla 27. Valores de resistencia a la polarización ( $R_p$ ), corriente de corrosión ( $I_{corr}$ ), velocidad de corrosión ( $V_{corr}$ ) y eficiencia del sistema con inhibidor (Ácido Aracídico).	106
Tabla 28. Constantes dieléctricas del Agua, Etanol y Benceno	118
Tabla 29. Valores de resistencia a la polarización ( $R_p$ ), corriente de corrosión ( $I_{corr}$ ), velocidad de corrosión ( $V_{corr}$ ) y porcentaje de eficiencia (%) del Benceno – Etanol (1:9) a condiciones críticas	119
Tabla 30. Energías de Activación para los diferentes compuestos orgánicos utilizados a diferentes velocidades del fluido	123
Tabla 31. Energías de adsorción obtenidas para el fenómeno de corrosión en presencia de los compuestos orgánicos utilizados como inhibidores genéricos a 59°C.	132
Tabla 32. Velocidades de corrosión obtenidas para el acero al carbono 1020 en presencia de la mezcla salmuera / hidrocarburo 70 / 30 en el electrodo de cilindro rotatorio por corriente directa.	137
Tabla 33. Velocidades de corrosión y Eficiencias de inhibición obtenidas para el acero al carbono 1020 en presencia de la mezcla salmuera / hidrocarburo con relación 70/30 en el electrodo de cilindro rotatorio por corriente directa	138
Tabla 34. Energías de activación obtenidas para los procesos de corrosión del acero al carbono 1020 en presencia de los mejores inhibidores en la mezcla salmuera / aceite mineral con relación 70/30 a diferentes velocidades de rotación.	142
Tabla 35. Velocidades de corrosión y eficiencias de inhibición obtenidas en el circuito de flujo para la muestra en la celda de transferencia de masa desarrollada.	144

Tabla 36. Velocidades de corrosión y eficiencias de inhibición obtenidas en el circuito de flujo para la contramuestra en la celda de transferencia de masa desarrollada.	144
Tabla 37. Velocidades de corrosión y eficiencias de inhibición obtenidas en el circuito de flujo para la muestra en la celda de transferencia de masa completamente desarrollada “ electrodo largo”.	145
Tabla 38. Velocidad de corrosión por pérdida de peso obtenidas en el autoclave estático	149
Tabla 39. Frecuencias de absorción de capa formada entre el acero AISI - SAE 1020 y salmuera usando la Didecilamina como inhibidor, 10 ppm, a 59°C y 700 psi de presión.	153
Tabla 40. Frecuencias de absorción de capa formada entre el acero AISI - SAE 1020 y salmuera + aceite usando la Didecilamina como inhibidor, 10 ppm, a 59°C y 700 psi de presión.	154
Tabla 41. Frecuencias de absorción de la capa formada entre el acero AISI - SAE 1020 y el Ácido Octadecanóico.	156
Tabla 42. Frecuencias de absorción de capa formada por acero al carbono 1020, la salmuera + 30% de aceite mineral y el ácido Octadecanóico, 10 ppm, a 59°C y 700 psi	157
Tabla 43. Semicuantificación de la Interfaz cupón de Acero AISI-SAE 1020 / Salmuera / Didecilamina, 10 ppm, a 59°C y 700 psi.	160
Tabla 44. Semicuantificación de la matriz del Acero AISI-SAE 1020	162
Tabla 45. Semicuantificación del óxido de hierro presente en la capa formada entre el Acero AISI - SAE 1020 / Salmuera y la Didecilamina.	163
Tabla 46. Semicuantificación de la capa protectora formada sobre el cupón de acero AISI - SAE 1020 / Salmuera / Didecilamina, 10 ppm, a 59°C y 700 psi	164
Tabla 47. Semicuantificación de la interfaz formada sobre el cupón de acero AISI - SAE 1020 / Ácido Octadecanóico.	166
Tabla 48. Semicuantificación de la matriz del Acero AISI - SAE 1020.	167

Tabla 49. Semicuantificación del óxido de hierro formado en la capa de acero AISI - SAE 1020 / Salmuera / Ácido Octadecanóico, 10 ppm, a 59°C y 700 psi.	168
Tabla 50. Semicuantificación de la capa protectora formada sobre el cupón de acero AISI - SAE 1020 / Salmuera / Ácido Octadecanóico.	169
Tabla 51. Esquema General del diseño experimental desarrollado para la investigación.	179
Tabla 52. Resultados obtenidos del diseño de experimentos para la didecilamina	180
Tabla 53. Resultados obtenidos del diseño de experimentos para el ácido Octadecanóico.	181
Tabla 54. Valores de los efectos principales y las interacciones para las velocidades de corrosión utilizando Didecilamina como inhibidor genérico	183
Tabla 55. Valores de los efectos principales y las interacciones para las velocidades de corrosión utilizando Ácido Octadecanóico como inhibidor genérico.	184
Tabla 56. Datos arrojados por la regresión lineal para los coeficientes del modelo matemático para el sistema multifásico con Didecilamina como inhibidor genérico.	187
Tabla 57. Datos arrojados por la regresión lineal para los coeficientes del modelo matemático para el sistema multifásico con Ácido Octadecanóico como inhibidor genérico.	188

## LISTA DE GRÁFICAS

	<b>Pág.</b>
Gráfica 1. Eje con agitador para dispersión en el ECR.	75
Gráfica 2. Comportamiento de la $i_L$ con la variación de la velocidad angular para determinación del Coeficiente de difusión del $CO_2$ a $30^\circ C$ .	92
Gráfica 3. Comportamiento de la $i_L$ con la variación de la velocidad angular para determinación del Coeficiente de difusión del $CO_2$ a $45^\circ C$ .	92
Gráfica 4. Influencia de la Velocidad de rotación en la eficiencia de inhibición de las aminas a $30^\circ C$ .	107
Gráfica 5. Influencia de la Velocidad de rotación en la eficiencia de inhibición de las aminas a $45^\circ C$ .	108
Gráfica 6. Influencia de la Velocidad de rotación en la eficiencia de inhibición de las aminas a $59^\circ C$	108
Gráfica 7. Influencia de la Velocidad de rotación en la eficiencia de inhibición de las aminas a $59^\circ C$ .	110
Gráfica 8. Influencia de la Velocidad de rotación en la eficiencia de inhibición de los ácidos a $30^\circ C$ .	110
Gráfica 9. Influencia de la Velocidad de rotación en la eficiencia de inhibición de los ácidos a $45^\circ C$ .	111

Gráfica 10. Influencia de la Velocidad de rotación en la eficiencia de inhibición de los ácidos a 59°C.	111
Gráfica 11. Influencia de la velocidad de rotación en la eficiencia de inhibición de los ácidos a 59°C y 10 ppm de concentración	112
Gráfica 12. Influencia de la Temperatura en la eficiencia de inhibición para 1 ppm de Hexadecilamina	113
Gráfica 13. Influencia de la Temperatura en la eficiencia de inhibición para 1 ppm de Octadecilamina	114
Gráfica 14. Influencia de la Temperatura en la eficiencia de inhibición para 1 ppm de Didecilamina	114
Gráfica 15. Influencia de la temperatura en la eficiencia de inhibición para 1 ppm de ácido Hexadecanóico	116
Gráfica 16. Influencia de la temperatura en la eficiencia de inhibición para 1 ppm de ácido Octadecanóico	116
Gráfica 17. Influencia de la temperatura en la eficiencia de inhibición para 1 ppm de ácido Aracídico	117
Gráfica 18. % Eficiencia del solvente a condiciones críticas (59°C, 0 rpm, 5421 rpm, Benceno - Etanol 1:9)	119
Gráfica 19 Energías de Activación para los sistemas acero-salmuera-inhibidores base aminas a 0 rpm.	121
Gráfica 20. Energías de Activación para los sistemas acero-salmuera-inhibidores base aminas a 1301 rpm.	121
Gráfica 21. Energías de Activación para los sistemas acero-salmuera-inhibidores base aminas a 5421 rpm	122

Gráfica 22 Energías de Activación para los sistemas acero-salmera-inhibidores base ácidos a 0 rpm.	122
Gráfica 23. Energías de Activación para los sistemas acero-salmera-inhibidores base ácidos a 1301 rpm.	123
Gráfica 24. Energías de Activación para los sistemas acero-salmera-inhibidores base ácidos a 5421 rpm.	124
Gráfica 25. Isotermas de adsorción para los sistemas con las aminas y con la superficie cubierta calculada según la ecuación 17 por corriente directa.	127
Gráfica 26. Isotermas de adsorción para los sistemas con las aminas con la superficie cubierta calculada según la ecuación 17 con corriente alterna por el método de impedancias.	127
Gráfica 27. Isotermas de adsorción para los sistemas con ácidos y con la superficie cubierta calculada según la ecuación 17 por corriente directa.	128
Gráfica 28. Isotermas de adsorción para los sistemas con ácidos y con la superficie cubierta calculada según la ecuación 19 con corriente alterna	128
Gráfica 29. Curvas de energías de adsorción para los sistemas con las aminas por la técnica de corriente directa.	130
Gráfica 30. Curvas de energías de adsorción para los sistemas con las aminas por la técnica de corriente alterna.	130
Gráfica 31. Curvas de energías de adsorción para los sistemas con ácidos por la técnica de corriente directa	131
Gráfica 32. Curvas de energías de adsorción para los sistemas con ácidos por la técnica de corriente alterna	131
Gráfica 33. Curvas de extrapolación Tafel obtenidas para diferentes concentraciones de didecilamina y a diferentes velocidades de rotación del E.C.R.	134

Gráfica 34. Curvas de Extrapolación Tafel para el acero al carbono 1020 en presencia de ácido Octadecanóico a 10 ppm y 0 rpm.	135
Gráfica 35. Curvas de Extrapolación Tafel para el acero al carbono 1020 en presencia de ácido Octadecanóico a 10 ppm y 5421 rpm	135
Gráfica 36. Influencia de la Fase oleica y la velocidad de rotación del cilindro en la eficiencia de inhibición para una temperatura de ensayo de 59°	139
Gráfica 37. Influencia de la temperatura en la eficiencia de inhibición para el acero al carbono 1020 en presencia de ácido Octadecanóico, 10 ppm	139
Gráfica 38. Influencia de la temperatura en la eficiencia de inhibición para el acero al carbono 1020 en presencia de Didecilamina, 10 ppm.	140
Gráfica 39. Energía de activación para el proceso de corrosión del acero al carbono 1020 en presencia de los compuestos orgánicos seleccionados con mejor comportamiento inhibitorio para el sistema salmuera / hidrocarburo en condiciones estáticas.	141
Gráfica 40. Energía de activación para el proceso de corrosión del acero al carbono 1020 en presencia de los compuestos orgánicos seleccionados con mejor comportamiento inhibitorio para el sistema salmuera / hidrocarburo a 1 m/s.	141
Gráfica 41. Energía de activación para el proceso de corrosión para el acero al carbono 1020 en presencia de los compuestos orgánicos seleccionados con mejor comportamiento inhibitorio para el sistema salmuera / hidrocarburo a 4 m/s en la periferia del ECR.	142
Gráfica 42. Comparación de las eficiencias halladas en el electrodo de cilindro rotatorio y en el circuito simulador de flujo (electrodo corto 1) para las condiciones críticas de operación (4 m/s y 59°C) con y sin corte de aceite	147
Gráfica 43. Comparación de las eficiencias halladas en el electrodo de cilindro rotatorio y en el circuito simulador de flujo (electrodo corto 2) para las condiciones críticas de operación (4 m/s y 59°C) con y sin corte de aceite.	147
Gráfica 44. Comparación de las eficiencias halladas en el electrodo de cilindro rotatorio y en el circuito simulador de flujo (electrodo largo) para las condiciones críticas de operación (4 m/s y 59°C) con y sin corte de aceite	148
Gráfica 45. Pérdida de masa del acero al carbono 1020 obtenida para los ensayos en autoclave de los dos productos orgánicos escogidos a condiciones críticas de ensayo (59°C y 10 ppm de concentración de inhibidor	150

Gráfica 46. Espectro de infrarrojo de la capa formada entre el acero AISI - SAE 1020 la salmuera y la Didecilamina, 10ppm, 59°C y 700 psi.	154
Gráfica 47. Espectro de infrarrojo de la capa formada entre el acero AISI - SAE 1020, la salmuera + Aceite y la Didecilamina, 10ppm, 59°C y 700 psi.	155
Gráfica 48. Espectro de infrarrojo de la capa formada entre el acero AISI - SAE 1020, la salmuera y el ácido Octadecanóico, 10ppm, 59°C y 700 psi	156
Gráfica 49. Espectro de infrarrojo de la capa formada entre el acero AISI - SAE 1020, la salmuera + 30% de aceite y el ácido Octadecanóico, 10ppm, 59°C y 700 psi.	157
Gráfica 50. Espectro de la interfaz cupón de Acero AISI-SAE 1020 / Salmuera / Didecilamina, 10 ppm, a 59°C y 700 psi.	159
Gráfica 51. Espectro de la capa formada sobre el cupón de Acero AISI-SAE 1611020 / Salmuera / Didecilamina, 10 ppm, a 59°C y 700 psi.	161
Gráfica 52. Espectro del óxido de hierro de la capa formada entre el cupón de Acero AISI-SAE 1020 / Salmuera / Didecilamina, 10 ppm, a 59°C y 700 psi.	162
Gráfica 53. Espectro de la capa protectora formada sobre el cupón de acero AISI - SAE 1020 / Salmuera / Didecilamina, 10 ppm, a 59°C y 700 psi.	163
Gráfica 54. Espectro de la interfaz en el cupón de acero AISI - SAE 1020 / Salmuera / Ácido Octadecanóico, 10 ppm, a 59°C y 700 psi.	165
Gráfica 55. Espectro de la matriz del Acero AISI - SAE 1020.	166
Gráfica 56. Espectro del óxido de hierro formado en la capa de acero AISI - SAE 1020 / Salmuera / Ácido Octadecanóico, 10 ppm, a 59°C y 700 psi.	168
Gráfica 57. Espectro de la capa protectora formada sobre el cupón de acero AISI - SAE 1020 / Salmuera / Ácido Octadecanóico, 10 ppm, a 59°C y 700 psi.	169

Grafica 58. Espectro de la matriz del cupón de acero AISI - SAE 1020 / Salmuera / Didecilamina/ Aceite, 10 ppm, a 59°C y 700 psi.	171
Grafica 59. Espectro de la interfaz en el cupón de acero AISI - SAE 1020 / Salmuera / Didecilamina/ Aceite, 10 ppm, a 59°C y 700 psi.	172
Grafica 60. Espectro de la matriz del el cupón de acero AISI - SAE 1020 / Salmuera / Ácido Octadecanóico / Aceite, 10 ppm, a 59°C y 70 psi	174
Grafica 61. Espectro de la interfaz en el cupón de acero AISI - SAE 1020 / Salmuera / Ácido Octadecanóico / Aceite, 10 ppm, a 59°C y 700 psi.	174
Grafica 62. Espectro de la capa formada conteniendo carbonatos y sulfatos de hierro sobre el acero AISI - SAE 1020 / Salmuera Ácido Octadecanóico / Aceite, 10 ppm, a 59°C y 700 psi.	176
Gráfica 63. Grafico de Pareto para los efectos e interacciones de las variables estudiadas en la velocidad de corrosión para el sistema utilizando Didecilamina como inhibidor genérico	185
Gráfica 64. Grafico de Pareto para los efectos e interacciones de las variables estudiadas en la velocidad de corrosión para el sistema utilizando Ácido Octadecanóico como inhibidor genérico	186
Gráfica 65. Gráfica comparativa de los resultados predichos por el modelo y los experimentales.	189
Gráfica 66. Gráfica comparativa de los resultados predichos por el modelo y los datos experimentales.	190

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Esquema del mecanismo de corrosión por CO <sub>2</sub> o Corrosión Dulce.	7
Figura 2. Efecto del dióxido de la concentración del dióxido de carbono en sobre la tasa de corrosión.	8
Figura 3. Esquema del mecanismo de corrosión por H <sub>2</sub> S o Corrosión Agria.	11
Figura 4. Molécula de un inhibidor orgánico catiónico.	28
Figura 5. Formación del enlace del inhibidor:	34
Figura 6. Representación esquemática de las fuerzas intermoleculares que dan origen a la tensión superficial	40
Figura 7. Angulo de contacto para una gota yaciente	42
Figura 8. Angulo de contacto del sistema sólido - líquido – gas	42
Figura 9. Tipos de flujo en sistemas multifásicos	52
Figura 10. Efecto de la velocidad del fluido sobre la velocidad de corrosión	53
Figura 11: Representación esquemática de la metodología seguida para la Investigación	57
Figura 12. Esquema del Circuito Simulador de flujo “LOOP” del G.I.C.	76
Figura 13. Curvas de la variación del coeficiente K con la longitud del electrodo, obtenidas con la ecuación de Van Shaw	78

Figura 14. Dimensiones del electrodo de trabajo del ECR.	83
Figura 14. Comparación de la basicidad de aminas primarias y secundarias.	115
Figura 15. Estabilidad de los ácidos y su ión.	118
Figura 16. Interacción entre el hierro y la Didecilamina	177
Figura 17. Interacción entre el Ácido Octadecanóico y el hierro	177

## LISTA DE FOTOGRAFÍAS

	<b>Pág.</b>
Fotografía 1. Inclusiones no metálicas de sulfuros serie fina y gruesa y óxidos globulares serie fina. Sin ataque químico, 100X	70
Fotografía 2. Microestructura uniforme en toda la sección transversal de la muestra evaluada compuesta por granos de ferrita y perlita. Ataque químico Nital 2%.	71
Fotografía 3. Montaje Celda del ECR.	75
Fotografía 4. Celda electroquímica de electrodos cortos para evaluación de coeficientes de transferencia de masa desarrollada en el LOOP.	78
Fotografía 5. Celda electroquímica de electrodo largo para evaluación de coeficientes de transferencia de masa completamente desarrollada en el LOOP	79
Fotografía 6. Circuito Simulador de Flujo C.S.F. "LOOP".	79
Fotografía 7. Autoclave estático del G.I.C. para pruebas de gravimetría	80
FOTOGRAFÍA 8. Portacupones Gravimétrico	80
Fotografía 9. Arreglo de electrodos para pruebas electroquímicas en autoclave dinámica.	81
Fotografía 10. Montaje de Autoclave dinámica con ECR. Detalles de los puertos para medidas electroquímicas.	81
Fotografía 11. Electrodo de trabajo. Celda de transferencia de masa medianamente desarrollada. Vista superior.	84

Fotografía 12. Electrodo de trabajo. Celda de transferencia de masa completamente desarrollada. Vista frontal	84
Fotografía 13. Cupón Gravimétrico para pruebas de perdida de peso en el autoclave estático.	85
Fotografía14. Probeta para ensayos electroquímicos en autoclave dinámico de alta presión “HSAC”.	85
Fotografía 15. Apariencia del electrodo corto de la celda de transferencia de masa desarrollada en el circuito simulador de flujo, después de realizada la prueba.	145
Fotografía 16. Apariencia del electrodo grande de la celda de transferencia de masa completamente desarrollada en el circuito simulador de flujo “LOOP” después de realizada la prueba.	146
Fotografía 17. Vista macroscópica de las capas obtenidas usando el inhibidor base amina con (2) y sin aceite (1).	151
Fotografía 18. Vista macroscópica de las capas obtenidas usando el inhibidor base ácido con (2) y sin (1) aceite.	152
Fotografía 19. Micrografía de la Interfaz cupón de Acero AISI-SAE 1020 / Salmuera / Didecilamina, 10 ppm, a 59°C y 700 psi.	159
Fotografía 20: Micrografía de la capa formada sobre cupón de Acero AISI-SAE 1020 / Salmuera / Didecilamina, 10 ppm, a 59°C y 700 psi.	161
Fotografía 21. Micrografía de la interfaz de la capa formada sobre el cupón de acero AISI - SAE 1020 / Salmuera / Ácido Octadecanóico, 10 ppm, a 59°C y 700 psi	165
Fotografía 22. Micrografía de la capa formada sobre el cupón de acero AISI - SAE 1020 / Salmuera / Ácido Octadecanóico, 10 ppm, a 59°C y 700 psi	167
Fotografía 23. Micrografía de la interfaz de la capa formada sobre el cupón de acero AISI - SAE 1020 / Salmuera / Didecilamina, 10 ppm / Aceite, en la parte superior del cupón, a 59°C y 700 psi.	170
Fotografía 24. Micrografía de la interfaz de la capa formada sobre el cupón de acero AISI - SAE 1020 / Salmuera / Didecilamina / Aceite en la parte inferior .	172

Fotografía 25. Micrografía de la interfaz de la capa formada sobre el cupón de acero AISI - SAE 1020 / Salmuera / Ácido Octadecanóico / Aceite, 10 ppm, a 59°C y 70 psi. 173

Fotografía 26. Micrografía de la capa de carbonatos y sulfatos formada sobre el cupón de acero AISI - SAE 1020 / Salmuera / Ácido Octadecanóico / Aceite. 175

**TITULO : EVALUACIÓN HIDRODINÁMICA DEL COMPORTAMIENTO DE INHIBIDORES GENÉRICOS PARA SISTEMAS MULTIFÁSICOS SALMUERA-CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S-HIDROCARBURO MEDIANTE APLICACIÓN DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS\***

**AUTOR: Adriana Forero Ballesteros\*\***

**PALABRAS CLAVES:** inhibidores, aminas, ácidos carboxílicos, eficiencia, electroquímica, sistemas multifásicos CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S.

Uno de los principales caminos para la inhibición de la corrosión lo constituye la adsorción de compuestos orgánicos sobre la superficie de un metal. En este estudio se reporta el comportamiento de 6 diferentes inhibidores orgánicos en un sistema acero al carbono AISI-SAE 1020 / Salmuera al 3%W de NaCl / mezcla gaseosa de 6%Vol. de CO<sub>2</sub> / 10 ppm de H<sub>2</sub>S / Hidrocarburo. Se utilizaron dos aminas primarias de dieciséis y dieciocho átomos carbonos, una amina secundaria con veinte átomos y tres ácidos carboxílicos de dieciséis, dieciocho y veinte átomos de carbono.

Se emplearon medidas de resistencia a la polarización lineal, Extrapolación Tafel e Impedancias electroquímicas para evaluar la influencia de la temperatura, velocidad del fluido, concentración de inhibidor y concentración de la fase oleica en la eficiencia de inhibición en el Electrodo de cilindro Rotatorio "ECR", Circuito simulador de flujo "LOOP" y autoclave.

Se calcularon las energías de activación y adsorción para los procesos de corrosión en el sistema; Por los valores obtenidos, se logró ubicar el sistema Salmuera / CO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>S / inhibidor, como un proceso con control mixto, donde compiten el fenómeno de transferencia de masa con el de transferencia de carga, y los valores obtenidos para las energías de adsorción de Gibbs, permitieron comprobar que estos compuestos presentan una quimiadsorción sobre la superficie metálica. En condiciones de ensayo críticas (4 m/s, 59°C) las aminas presentan una mejor eficiencia que los ácidos carboxílicos, cumpliendo la teoría de electronegatividad aplicada a los inhibidores. Se pudo establecer con los resultados obtenidos para las pruebas con corte de hidrocarburo, que este parámetro afecta negativamente el % de eficiencia del inhibidor.

---

\* Trabajo de Investigación.

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas – Postgrado en Ingeniería Metalúrgica – Grupo de Investigaciones en Corrosión – Dir. Programa: Julio Elías Pedraza R.

**TITLE: HYDRODYNAMIC EVALUATION OF THE BEHAVIOR OF GENERIC INHIBITORS FOR MULTIPHASES SYSTEMS BRINE-CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S-HYDROCARBON BY MEANS OF APPLICATION OF ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES**

**AUTHOR: Adriana Forero Ballesteros\*\***

**Keyword:** Generic inhibitor, amines, carboxylic acids , efficiency, electrochemical techniques, multiphases systems CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S

One of the main routes for inhibiting corrosion problems is the adsorption of organic compounds on metal surface. In this work the behaviour of six different organic inhibitors in a 1020 steel - brine 35NaCl - 6%Vol.CO<sub>2</sub> - 10 ppm H<sub>2</sub>S - Hydrocarbon was reported. Two primary amines of sixteen and eighteen carbon atoms, one secondary amine of twenty carbon atoms, and three carboxylic acids of sixteen, eighteen and twenty carbon atoms were used.

Electrochemical techniques like polarisation resistance, Tafel curves and electrochemical Impedance spectroscopy were used to evaluate the influence of temperature, flow velocity, inhibitor concentration and oil phase concentration on inhibition efficiency by using electrode rotating cylinder (RDE), flow circulating "LOOP" and autoclave.

The adsorption and activation energies for the corrosion process were calculated; from the calculated data the system brine - CO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>S - inhibitor was identified as a process with mixed control, where the mass transfer and charge transfer compete on the surface and the obtained data for the adsorption energies of Gibbs, allow to prove that the compounds showed a chemical adsorption on the metallic surface. At special conditions (4 m/s, 59°C) amines showed the better efficiency than the carboxylic acids which is agree to the electronegativity theory applied to the inhibitors. It was established with the results carried out hydrocarbon that this parameter was harmful for the inhibitor efficiency.

---

\* Investigation Work

\*\* Ability of Physique-chemical Engineerings - Graduate degree in Metallurgical Engineering - Group of Investigations in Corrosion - Dir. It programs: Julio Elías Pedraza R.

## INTRODUCCIÓN

Se ha estimado que el 80 % de las fallas ocurridas en los sistemas de producción y transporte de petróleo o gas son causadas por la corrosión y que normalmente se gastan enormes cantidades de dinero para prevenir, monitorear, inspeccionar y reparar los daños que causa, no solo en los equipos y facilidades de los campos productores y en refinería, sino que también los daños causados en el entorno y en la sociedad. La corrosión en sistemas multifásicos proviene de la interacción electroquímica de las especies corrosivas (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, etc., disueltas en un medio acuoso) con el acero, llevando a la oxidación metálica y la subsiguiente pérdida de metal, esta situación es significativamente aumentada por los efectos relacionados con el flujo en sistemas multifases, donde los esfuerzos de corte de pared pueden llevar a corrosión acelerada.

Uno de los métodos más utilizados para controlar la corrosión interna en tuberías, es el uso continuado de inhibidores, los cuales son de bajo costo y de fácil aplicación en comparación con otros métodos. Los inhibidores de corrosión son una formulación de compuestos químicos que, añadidos en pequeñas concentraciones a un medio agresivo, son capaces de frenar o disminuir la velocidad de corrosión de los metales. Ellos juegan un papel clave en el control de la corrosión asociada con la producción y transporte de crudo y gas.

La selección exitosa de inhibidores depende de un claro entendimiento de las condiciones operacionales, propiedades del fluido, química y pH de la solución, condiciones de flujo, además de un adecuado conocimiento de su acción sobre la cinética del proceso electroquímico.

Esta investigación está enfocada a estudiar los posibles daños ocasionados por corrosión en sistemas multifásicos y la forma de mitigar éstos con el uso de inhibidores, en la industria petrolera Colombiana.

Para lograr los objetivos propuestos en esta investigación se recurrió al empleo de técnicas de simulación de flujo multifásico, para lo cual se emplearon simuladores de flujo, celdas especializadas, electrodos de cilindro rotatorio, autoclaves entre otros, para obtener la caracterización de las velocidades de corrosión de toda la tubería, tomando en consideración las condiciones hidrodinámicas y termodinámicas de los fluidos (velocidades de flujo, patrones de flujo, presión, temperatura, etc.), y se implementaron pruebas potenciodinámicas con el fin de investigar la efectividad y características de 6 inhibidores genéricos.

Además se emplearon pruebas gravimétricas para obtener una visión más completa del proceso inhibitorio.

Se calcularon los coeficiente de difusión de las especies mas reactivas y los correspondientes coeficientes de transferencia de masa, lo cual permitió ubicar el sistema estudiado en un control mixto del proceso de corrosión, se calcularon las energías de activación con las cuales se corrobora este postulado, y las energías de adsorción para el proceso de inhibición con cada uno de los compuestos estudiados, las cuales permitieron deducir que todos las sustancias orgánicas investigadas, actuaban por medio de un mecanismo de adsorción química, en la doble capa eléctrica de la interfase metal solución, alterando la cinética de las reacciones electroquímicas.

# 1. OBJETIVOS

## 1.1. OBJETIVO GENERAL

Evaluar hidrodinámicamente el comportamiento de inhibidores genéricos para sistemas multifásicos salmuera-CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S-Hidrocarburo por medio de técnicas electroquímicas, experimentales mediante la simulación en laboratorio del flujo en tuberías de acero AISI SAE 1020 usados en la producción de petróleo.

## 1.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS

- ✓ Determinar experimentalmente las velocidades de corrosión del acero AISI SAE 1020 en flujos multifásicos salmuera-CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S-Hidrocarburo con la adición de inhibidores genéricos (de fórmula conocida), por medio de técnicas de resistencia a la polarización lineal, polarización Tafel y espectroscopia de impedancias, mediante simulación en laboratorio de las condiciones reales de campo, y comprobando la validez de la aplicación de las técnicas en cada caso específico.
- ✓ Determinar la eficiencia de dos sistemas de inhibición genéricos bajo condiciones hidrodinámicas para el acero AISI 1020, expuesto al sistema multifásico.
- ✓ Determinar los perfiles de concentración de los elementos en las diferentes capas formadas mediante Microscopía óptica y SEM.
- ✓ Proponer correlaciones matemáticas que expliquen el fenómeno corrosivo y su relación con las variables operacionales estudiadas en esta investigación.

## **2. GENERALIDADES SOBRE CORROSIÓN EN SISTEMAS MULTIFÁSICOS CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S Y SU INHIBICIÓN**

### **2.1. INTRODUCCIÓN**

La producción de petróleo y/o gas desde su etapa inicial de exploración hasta la etapa final de distribución cuenta con una infraestructura metálica que en su gran mayoría se encuentra expuesta de una u otra forma al contacto con medios corrosivos. Las líneas de tuberías involucradas con el transporte de fluidos provenientes de pozos de petróleo y gas, son muy susceptibles a los daños causados por los fluidos de producción, los cuales generalmente están asociados con salmueras y gases corrosivos como el CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S.

Por lo tanto se puede afirmar que la corrosión es un fenómeno peligroso asociado a la producción y transporte de hidrocarburos y gas, este fenómeno resulta del hecho que con el petróleo y el gas normalmente esta asociada una fase acuosa. La corrosividad inherente en esta fase acuosa es dependiente de la concentración de los gases ácidos disueltos y de la química del agua. La presencia de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, salmuera y agua condensada en el hidrocarburo no solo aumenta la velocidad de corrosión, sino que también puede conllevar a una fragilización del acero por adsorción de los átomos de hidrógeno.

El estudio del problema de la corrosión en líneas de transporte multifásicas, en nuestro país, se ha limitado al campo de CO<sub>2</sub>, y si bien es cierto que este constituye un grave problema en las tuberías de transporte, no constituye la única causante de la corrosión, pues estos sistemas presentan contaminantes como el H<sub>2</sub>S que afecta grandemente la corrosión del acero en presencia de CO<sub>2</sub> y constituyen un riesgo potencial para la corrosión sobre las superficies de los metales. Estos contaminantes combinados pueden causar una variedad de

fenómenos relacionados con la corrosión tales como: picado, corrosión bajo esfuerzos y agrietamiento inducidos por Hidrógeno, etc.

Se han realizado desde la década de los 70s numerosas investigaciones que han permitido un avance en el entendimiento del fenómeno, sin embargo estas han sido muy fraccionadas puesto que en su gran mayoría solamente se tiene en cuenta la fase acuosa, el efecto del  $\text{CO}_2$  y se realizan bajo condiciones estáticas, esto ha dejado de lado los efectos que pueden tener en el fenómeno de corrosión, variables tales como la hidrodinámica, el de otros gases corrosivos como el  $\text{H}_2\text{S}$  y el efecto del hidrocarburo el cual puede ejercer propiedades resistivas y puede crear mecanismos inhibitorios bajo ciertas condiciones.

Con respecto a los trabajos realizados para el estudio de inhibidores que mitiguen el daño por corrosión causado en estos sistemas, se han logrado grandes avances para reducir la corrosividad en sistemas que contienen ciertas cantidades de  $\text{CO}_2$ , aplicando productos como las aminas, amidas, imidazolinas entre otros; sin embargo hasta el momento los estudios para aminorar los efectos corrosivos producidos por el ácido sulfhídrico han sido pocos.

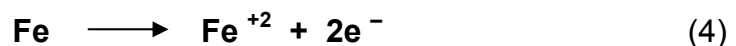
## **2.2. CORROSIÓN POR $\text{CO}_2$**

La corrosión por  $\text{CO}_2$  resulta de la reacción de la superficie del acero con ácido carbónico que surge de la solución de  $\text{CO}_2$  en una fase acuosa – no es una reacción directa con  $\text{CO}_2$  gaseoso. El gas  $\text{CO}_2$  seco no es por si mismo corrosivo a temperaturas normales de transporte en sistemas de producción de gas y petróleo, pero cuando se disuelve completamente en una fase acuosa puede promover una reacción electroquímica entre el acero y la fase acuosa que lo contiene.

Entre la mayoría de los investigadores no existe un acuerdo sobre el mecanismo exacto de cómo ocurre la corrosión por CO<sub>2</sub>. Se han postulado varios mecanismos para el proceso de corrosión entre los cuales podemos destacar los de De Waard y Williams<sup>[1]</sup>, Schmitt<sup>[2]</sup>, Nestic<sup>[3]</sup>, entre otros; los cuales involucran ácido carbónico o el ión bicarbonato formado en la disolución del CO<sub>2</sub> en agua, esto conduce a velocidades de corrosión mayores que las esperadas para la corrosión en ácidos fuertes con el mismo pH. El CO<sub>2</sub> disuelto en agua produce ácido carbónico, un ácido débil comparado a los ácidos minerales que no se disocian completamente, este ácido carbónico, disminuye el pH de la solución, e incrementa su corrosividad. Los siguientes son algunos de los pasos de la reacción con ácido carbónico <sup>(1)</sup>:



Este ácido ataca al hierro formando un carbonato de hierro y el efecto de corrosión es directo sobre la tubería y las instalaciones del gasoducto o poliducto:

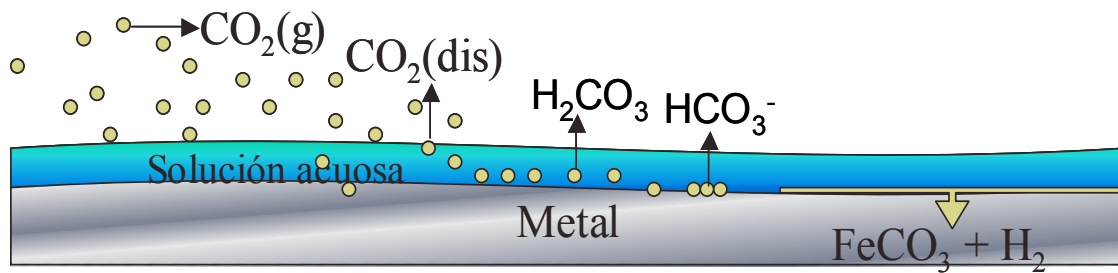


Reacción global:




---

<sup>1</sup> WAARD C. and MILLIAMS D.E. Prediction of carbonic acid corrosion in natural gas pipelines. First int. Conferences " Internal and external protection of pipes". University of Durham, September 1975.



**Figura 1.** Esquema del mecanismo de corrosión por  $\text{CO}_2$  o Corrosión Dulce.

La corrosión causada principalmente por la disolución del dióxido de carbono es comúnmente llamada corrosión “dulce”. Además de la acidez producida por el dióxido de carbono, las tasas de corrosión dulce son algunas veces afectadas por la presencia de ácidos orgánicos de bajo peso molecular. Es evidente que la velocidad de corrosión resultante depende de la presión parcial del  $\text{CO}_2$ , esto determinará el pH de la solución y la concentración de las especies disueltas. En realidad, la cadena completa de reacciones electroquímicas es mucho más compleja que este breve perfil, dependiendo de cuál es el paso que determina la velocidad, la dependencia de las reacciones electroquímicas en el pH y otros aspectos.

## 2.2.1.FACTORES QUE AFECTAN LA CORROSIÓN POR $\text{CO}_2$

### 2.2.1.1. Humedad

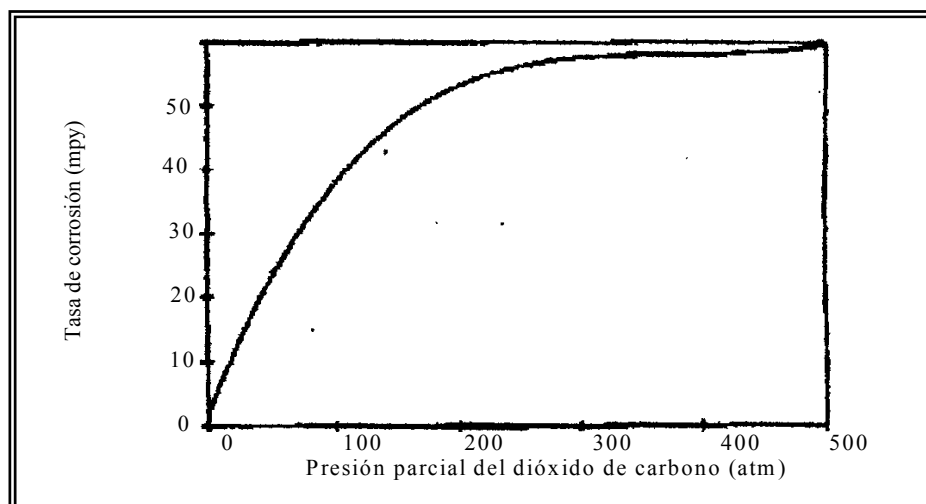
Para que la corrosión por  $\text{CO}_2$  ocurra, debe estar presente el agua y esta debe humedecer la superficie del acero.

### 2.2.1.2. Presión Parcial.

En términos generales se puede decir que la velocidad de corrosión incrementa al aumentar la presión parcial de  $\text{CO}_2$  hasta cierta concentración, luego esta se hace constante; sin embargo hay autores como Anderko<sup>[3]</sup> que indican que un incremento en la presión parcial del  $\text{CO}_2$  produce un incremento en la actividad del ión carbónico que favorece la formación de capas protectoras de siderita y por lo tanto la velocidad de corrosión disminuye; en este punto hay que tener

en cuenta los factores que determinan la solubilidad del dióxido de carbono que son: la presión, la temperatura y la composición del agua. La solubilidad del dióxido de carbono en agua, se incrementa con el aumento en la presión y su correspondiente disminución de pH; recíprocamente, el incremento en la temperatura disminuye la solubilidad y aumenta el pH. Cuando el agua contiene una gran cantidad de sólidos disueltos, el efecto de la presión puede ser aliviado y se evita el descenso del pH.

El efecto de la presión parcial del dióxido de carbono sobre las tasas de corrosión es mostrada en las Figura 2 . [4, 5]



**Figura 2.** Efecto del dióxido de la concentración del dióxido de carbono en sobre la tasa de corrosión.

### 2.2.1.3. Temperatura [5,6]

Como en la mayoría de las reacciones químicas, la velocidad de corrosión generalmente aumenta con la temperatura. La temperatura varía el parámetro de la cinética<sup>[7]</sup>, por lo que aumenta la velocidad de corrosión. Como consecuencia indirecta modifica la estructura del metal, disminuye la solubilidad del CO<sub>2</sub> y de O<sub>2</sub> y disminuye el proceso catódico aumentando el coeficiente de difusión.

### 2.2.1.4. pH<sup>[8,9]</sup>

El pH afecta las reacciones electroquímicas y la precipitación de los productos de corrosión y de otras escalas. El pH tiene un efecto dominante sobre la

formación de películas de corrosión debido a su efecto sobre la solubilidad del carbonato de hierro<sup>[9]</sup>. La solubilidad más baja da una supersaturación mucho más alta de  $\text{FeCO}_3$  sobre la superficie del acero, y una subsiguiente aceleración en la precipitación y deposición de capas de carbonato de hierro. La probabilidad de la formación de la película protectora, es por lo tanto aumentada significativamente cuando el pH es incrementado más allá de 5<sup>[10]</sup>.

#### **2.2.1.5. Escala de carbonato<sup>[9]</sup>**

En la corrosión de aceros al carbono y de baja aleación, en un ambiente húmedo con  $\text{CO}_2$  se obtiene carbonato de hierro como producto de la reacción; la película del producto de corrosión de  $\text{FeCO}_3$  o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  forma una escala sobre la superficie dando como resultado una reducción de la velocidad de corrosión. Se ha encontrado que la velocidad de disolución del  $\text{FeCO}_3$  es relativamente baja. Como consecuencia, la velocidad de corrosión resultante está principalmente determinada por la transferencia de masa; los inhibidores afectan la velocidad de disolución del  $\text{FeCO}_3$ <sup>[12]</sup>.

#### **2.2.1.6. Velocidad del fluido<sup>[5, 6]</sup>**

La corrosión está afectada por la velocidad del fluido, generalizando se puede afirmar lo siguiente:

- Fluidos con baja velocidad o líquido estancado, usualmente dan bajas velocidades de corrosión, pero el picado es mas probable.
- Las velocidades de corrosión usualmente aumentan con la velocidad, pero hay excepciones.
- Altas velocidades o la presencia de sólidos suspendidos y burbujas de gas pueden llevar a corrosión erosión, o cavitación.

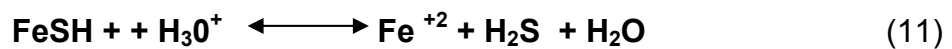
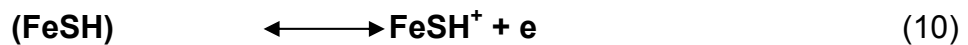
#### **2.2.2. Formas de corrosión comunes en sistemas con $\text{CO}_2$**

La corrosión por  $\text{CO}_2$  puede manifestarse como un desgaste general o ataque localizado. En la corrosión por  $\text{CO}_2$  es inusual encontrar corrosión uniforme que se extienda sobre grandes áreas. Entre las principales formas de corrosión

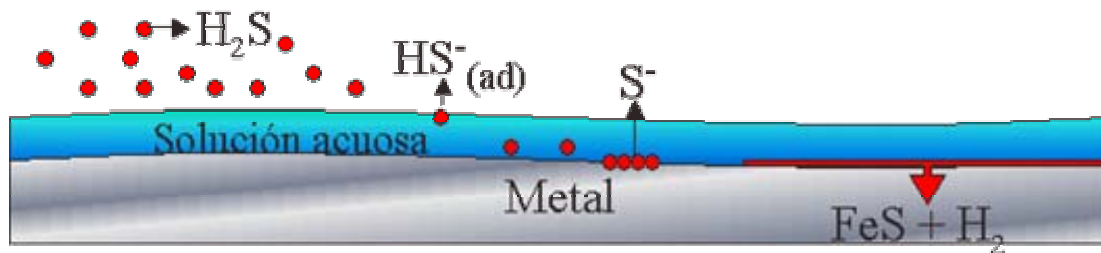
por CO<sub>2</sub> encontramos ataques localizados como las picaduras, ataque tipo meseta y corrosión galvánica; es importante aclarar que la corrosión por rendijas aunque se presenta, no es muy común.

### 2.3. CORROSIÓN POR H<sub>2</sub>S

El sulfuro de hidrógeno es extremadamente soluble en agua, y al disolverse se comporta como un ácido débil y usualmente causa picado de la tubería. El ataque debido a la presencia del sulfuro de hidrógeno esta descrita como una corrosión ácida. El ácido débil formado, ataca el hierro y forma un sulfuro de hierro insoluble. Las reacciones que ocurren según el mecanismo propuesto por Cheng y colaboradores<sup>[11]</sup> basados en el trabajo de Iofa<sup>[13]</sup> son:



En este mecanismo el H<sub>2</sub>S se quimiabsorbe primero sobre la superficie del hierro. El sulfuro de hierro se adhiere a la base metálica semejante a una pólvera negra o una escama. La escama tiende a causar una aceleración local de la corrosión, debido, a que el sulfuro de hierro es catódico al acero; y esto usualmente resulta en un profundo picado de la tubería .



**Figura 3.** Esquema del mecanismo de corrosión por H<sub>2</sub>S o Corrosión Agria.

El ácido sulfhídrico en medios acuosos, se disocia dando origen a especies químicas distintas y diferentes concentraciones en función del pH, temperatura y agitación. Para cada valor de pH una especie química será predominante, determinando las reacciones de oxidación y reducción que caracteriza el proceso corrosivo; es así que se ha encontrado que en soluciones no agitadas saturadas con H<sub>2</sub>S precipita inicialmente un tipo de sulfuro llamado Mackinawita (Fe<sub>1+XS</sub>) y más tarde se convierte en otro llamado Troilita (FeS hexagonal) y luego en un sulfuro ferroso cúbico, estas fases siguen precipitando hasta un pH aproximado de 4. Por debajo de este pH, las solubilidades de estos sulfuros son suficientemente altas por lo que las velocidades de corrosión encontradas sean altas. Por encima de pH =7 una película pasivante de Mackinawita se desarrolla<sup>[14]</sup>.

### 2.3.1. FACTORES QUE AFECTAN LA CORROSIÓN POR H<sub>2</sub>S

#### 2.3.1.1 Presión<sup>[5]</sup>

Al aumentar la presión de H<sub>2</sub>S se aumenta la fracción de cobertura de la capa de FeS, sin embargo las velocidades de corrosión para elevadas presiones de H<sub>2</sub>S aumentan, debido a una reducción adicional que sufre el gas cuando se encuentra disuelto en la solución.

#### 2.3.1.2. pH<sup>[10]</sup>

En soluciones alcalinas la velocidad de corrosión se disminuye debido a la formación de FeS, la cual es favorecida por la disminución de la solubilidad del sulfuro sólido y a la reducción o disminución de la reacción de reducción del

Hidrógeno. Para pH superiores a 4, se forma una capa de sulfato que puede promover la pasivación de la superficie. Para pH entre 4 y 7 la capa de sulfato se quiebra permitiendo así que la disolución de hierro prosiga, y aumenta la formación de precipitados desde el mismo sulfato sobre la capa inicial. Por debajo de pH de 4 la solubilidad de los sulfatos aumenta reduciendo la cantidad de precipitados sobre la superficie <sup>[11, 14]</sup>. A valores menores de pH 3 la superficie metálica tiene pequeñas cantidades de precipitado, observándose productos de reacción en estado sólido.

### **2.3.1.3. Tiempo de inmersión.**

La velocidad de corrosión de un acero disminuye con el tiempo de inmersión hasta 50 horas<sup>[15]</sup>. El proceso es limitado por difusión a través de la película para un corto tiempo de inmersión. Después de un largo tiempo se alcanza un estado estacionario y la velocidad de crecimiento de la película es balanceada por su disolución en la fase acuosa, llevando a un límite de espesor de la película.

### **2.3.2. FORMAS DE CORROSIÓN EN SISTEMAS CON H<sub>2</sub>S**

Cuando el sistema contiene H<sub>2</sub>S, se presentan otros tipos de corrosión, dependiendo de su contenido. Entre ellos tenemos, el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos, agrietamiento por sulfuro bajo esfuerzos y agrietamiento inducido por hidrógeno.

## **2.4. CORROSIÓN POR CO<sub>2</sub> Y H<sub>2</sub>S <sup>[8, 9]</sup>**

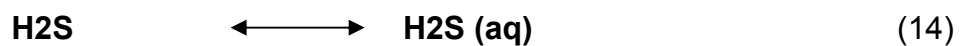
La naturaleza de la interacción del H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> con aceros al carbono es compleja. De investigaciones realizadas por diferentes autores se tiene<sup>[5, 16, 17]</sup> que las capas de productos de corrosión formadas sobre aceros templados pueden ser protectoras o pueden llevar a una falla rápida, dependiendo de las condiciones de producción. Esto se debe principalmente a que una película de

sulfuro de Fe (FeS) se formará si el H<sub>2</sub>S es predominante, y el carbonato de hierro (FeCO<sub>3</sub>) se formará si el CO<sub>2</sub> es predominante en el gas.

Cuando la relación CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S < 200 el proceso de corrosión es dominado por H<sub>2</sub>S<sup>[5]</sup>, ya que el producto de corrosión que prevalece proviene de la reacción del H<sub>2</sub>S con el acero para formar sulfuro de hierro (FeS), el cual puede ser más protector al acero que la misma capa de FeCO<sub>3</sub>. Sin embargo, esta capa es catódica al acero y en esos sitios donde no se haya formado la capa de FeS puede manifestarse corrosión por picaduras, produciendo altas velocidades localizadas de corrosión.

En datos de experiencias de campo se ha demostrado que la velocidad de corrosión en presencia de altas concentraciones de H<sub>2</sub>S<sup>[18, 19]</sup>, puede ser mas alta que la predicha usando modelos de predicción de corrosión por CO<sub>2</sub>. Sin embargo, en el caso de los trabajos de corrosión con H<sub>2</sub>S, no se tienen modelos o ecuaciones para predecir la corrosión como en el caso de corrosión por CO<sub>2</sub>.

Según Ikeda<sup>[20]</sup> las reacciones generales que ocurren durante la corrosión bajo estos sistemas vienen dadas por:



Según estudios realizados por los investigadores Sardico y Greco<sup>[21]</sup> por debajo de 0.1 psia de H<sub>2</sub>S se forma una película protectora de sulfuro compuesta por Pirita (FeS<sub>2</sub>), Troilita (FeS hexagonal) y Mackinawita (Fe<sub>1+x</sub>S) sobre la

superficie del metal. Cuando la concentración de H<sub>2</sub>S está entre 0.1 y 4 psia, se forma una película no protectora compuesta de las mismas fases; este mismo investigador en este trabajo demostró que la película de sulfuro formada era menos protectora en un rango de pH de 6.5 a 8.8 , y la Mackinawita fue en este caso el único producto de corrosión detectado.

De acuerdo con esto, se ha establecido<sup>[5]</sup> que en sistemas dominados por CO<sub>2</sub>, la presencia de pequeñas cantidades de H<sub>2</sub>S (relación de PCO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S >200) pueden llevar a la formación de capas de sulfuro de hierro llamada Mackinawita a temperaturas que se encuentran por debajo de 120°C, esta forma particular de encostramiento es producida en la superficie del metal directamente como una función de la reacción entre el Fe<sup>++</sup> y S<sup>-</sup> y esta influenciada por el Ph y la Temperatura, esta reacción superficial puede llevar a la formación de una delgada capa que puede mitigar la corrosión; por el contrario en sistemas dominados por H<sub>2</sub>S (PCO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S < 200), se forma preferencialmente una capa de sulfuro metaestable que desplaza a la capa de carbonato que se podría formar, dicha capa brinda una protección al metal en el rango de 60 a 240°C. La Mackinawita se formará a bajas temperaturas como un fenómeno de adsorción superficial, está se va transformando a medida que las concentraciones y la temperatura varíen hasta llegar a una fase más estable (pirrotita). En temperaturas por debajo de 60 °C o por encima de 240°C, el H<sub>2</sub>S agrava la corrosión en aceros, puesto que previene la formación de una capa de carbonato estable, además se ha observado que más allá de estas condiciones la capa de sulfuro formada puede llegar a ser porosa e inestable, perdiendo su característica protectora.

Se ha observado que una vez los productos de corrosión se han formado, se mitiga la corrosividad. Esto también es debido a que la capa de carbonato es más estable a altas temperaturas y contribuye enormemente a la protección del metal. Hacia los 120°C, la velocidad de corrosión es independiente de la presión parcial de CO<sub>2</sub> del sistema. La capa de carbonato puede ser dañada por las concentraciones de cloruros o por las altas velocidades.

Adicionalmente, se puede presentar un tipo de corrosión localizada en esta temperatura si el sistema está dominado por H<sub>2</sub>S, y si no se puede formar una capa de carbonato o de sulfuro porosa e inestable.

Hausler<sup>[22, 23]</sup> realizó una investigación en sistemas con flujos acuosos que contienen H<sub>2</sub>S, y sus estudios mostraron que la corrosión de aceros al carbono en estos sistemas sigue una cinética parabólica, sugiriendo que existe un paso de difusión en el producto de sulfuro de hierro que se forma. También sugiere que el paso de velocidad límite en esta capa es probablemente el transporte electrónico dentro del sulfuro.

#### **2.4.1. Efecto del H<sub>2</sub>S<sup>[25]</sup>**

Al lado del agrietamiento y los problemas de corrosión asociados con servicio ácido, el H<sub>2</sub>S puede tener un efecto beneficioso sobre la corrosión en hidrocarburos húmedos con CO<sub>2</sub>, ya que las capas de sulfuro brindan protección al acero básico. El efecto no está cuantificado pero significa que tuberías expuestas a un flujo que contiene niveles bajos de H<sub>2</sub>S, a menudo se corroen con velocidades más bajas que los sistemas completamente dulces con temperaturas y presiones de CO<sub>2</sub> similares.

El ácido formado por la disolución del H<sub>2</sub>S es aproximadamente tres veces más soluble que el CO<sub>2</sub>. Como resultado de lo anterior, las contribuciones de presiones parciales de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S a la disminución del pH son básicamente similares. El H<sub>2</sub>S puede causar también corrosión en soluciones neutrales, con una velocidad de corrosión uniforme que es generalmente muy baja. Además, el H<sub>2</sub>S puede jugar un papel importante en el tipo y resistencia mecánica de las películas de productos de corrosión, aumentando o disminuyendo su resistencia.

El H<sub>2</sub>S puede causar agrietamiento en aceros de baja aleación y aceros al carbono dentro de ciertas condiciones de presión parcial de H<sub>2</sub>S, temperatura,

pH, nivel de esfuerzos, metalurgia del acero y propiedades mecánicas (dureza). Este tipo de daño se manifiesta por sí mismo en la forma de agrietamiento, tales como, agrietamiento por sulfuro bajo esfuerzos, agrietamiento gradual y otras formas de daño.

### 3. INHIBIDORES <sup>[25]</sup>

#### 3.1. INTRODUCCIÓN

Dentro de los métodos de control de la corrosión interna que existen en la producción de petróleo y de gas, el uso de inhibidores de corrosión es el más utilizado por su costo, disponibilidad y versatilidad.

Un inhibidor de corrosión es una sustancia química que adicionada en pequeñas concentraciones disminuye o previene la reacción de corrosión sobre una superficie, retardando o disminuyendo una reacción electroquímica. Por lo tanto, un inhibidor de corrosión es un aditivo que disminuye el ataque del medio hacia el metal<sup>[26]</sup>.

Con relación a la forma de actuar, algunos inhibidores retardan la corrosión por adsorción al formar una película delgada e invisible con un conjunto de moléculas, otros forman precipitados en el seno del fluido que caen sobre el metal lo recubren y lo aíslan de los ataques del medio y otros actúan directamente sobre el metal corroído y como resultado de la adsorción los productos de corrosión forman una película pasiva<sup>[27]</sup>. Algunos inhibidores cuando se adicionan al medio retardan la corrosión pero no interactúan con la superficie del metal. Este tipo de sustancias se encargan de generar condiciones favorables en el ambiente para la formación de precipitados protectores o remover constituyentes agresivos del sistema.

Un inhibidor de corrosión funciona entonces, por alguna o algunas de las siguientes maneras<sup>[28]</sup>:

- Por ADSORCIÓN de una delgada película sobre la superficie del material sujeto a corrosión.
- Por INDUCCIÓN promoviendo la formación sobre la superficie del material de un producto de corrosión espeso.

- Por CAMBIO DEL AMBIENTE, formando por ejemplo un precipitado o inactivando uno de los componentes agresivos.
- Por la FORMACIÓN DE UNA CAPA PASIVANTE, a veces de naturaleza desconocida y tan delgada que resulta inapreciable.
- Por la FORMACIÓN POR CONVERSIÓN SUPERFICIAL de una capa de productos de corrosión apreciable a simple vista.

### 3.2. CLASIFICACIÓN DE LOS INHIBIDORES [ 26,29 ]

Los inhibidores se pueden clasificar teniendo en cuenta varios criterios, por ejemplo su mecanismo de acción, su naturaleza química, por el proceso parcial que interfieren o por su aplicación. La diversidad de maneras por las que el inhibidor interviene en el proceso hace que se usen estas clasificaciones, sin embargo ninguna es enteramente satisfactoria, puesto que no son mutuamente excluyentes y, además, no siempre están de acuerdo con la localización de un inhibidor en un grupo determinado. A continuación se presentan brevemente algunas de las clasificaciones empleadas habitualmente.

Una primera clasificación se establece en función de la naturaleza química de la molécula empleada como inhibidor. De este modo se pueden distinguir los siguientes<sup>[30]</sup>:

- *Aniones inorgánicos*: Tales como los Nitritos, Cromatos y Fosfatos, a esta clase corresponden especies como el  $\text{CrO}_4^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $(\text{PO}_3)_x^-$ .
- *Cationes Inorgánicos*: En estos se clasifican especies como  $\text{SB}_3^+$ ,  $\text{Zn}_2^+$ ,  $\text{Ca}_2^+$ .
- *Moléculas inorgánicas*: tales como  $\text{SO}_3\text{Na}_2$ ,  $\text{SO}_4\text{Fe}$
- *Inhibidores orgánicos*: A esta clase corresponden combinaciones de grupos fuertemente polares, que dan lugar a la formación de capas por adsorción en toda la superficie. Estos inhibidores no actúan específicamente en una zona anódica o catódica, por esta razón el potencial no varía pero la velocidad de corrosión si disminuye. Algunos de ellos son compuestos

orgánicos de nitrógeno, las aminas y grupos de azufre, alcoholes acetilénicos, piridinas, etc.

Una segunda clasificación se hace atendiendo a su interacción con las reacciones de corrosión. En este caso se dividen en:

- *Inhibidores anódicos:* Ellos incrementan la polarización del ánodo formando una película de óxido, que es resistente a la corrosión (cromatos, nitritos, molibdatos, fosfatos).
- *Inhibidores catódicos:* Son aquellos que actúan sobre el cátodo aumentando el sobrepotencial de hidrógeno, se clasifican en los siguientes tipos: inhibidores catódicos venenosos los cuales envenenan la formación de hidrógeno molecular (óxidos de arsénico, de bismuto y antimonio) y los inhibidores catódicos de precipitación que forman productos insolubles, como los carbonatos de calcio, de sodio y de magnesio.
- *Inhibidores mixtos:* Son aquellos que actúan tanto en el cátodo como en el ánodo, pero en diferente grado.

Otra clasificación atiende a su mecanismo de acción y se clasifican en:

- *Inhibidores de adsorción:* Se entienden por aquellos inhibidores que se quimiadsorben sobre la superficie e impiden las reacciones electroquímicas correspondientes. La mayoría de los inhibidores actúan de esta forma.
- *Inhibidores que actúan por formación de películas protectoras:* Estos se clasifican en dos tipos: los pasivantes que actúan por formación de una película pasivante y los inhibidores por precipitación entre los cuales se sitúan aquellos que, en su reacción con el metal, son capaces de formar una película tridimensional sobre la superficie del metal, como los silicatos y los fosfatos.

La siguiente clasificación propuesta es el resultado de una labor desarrollada por el grupo de trabajo de inhibidores de la National Advances Corrosion Engineers (NACE):

- *Inhibidores de intercara:* Actúan por adsorción específica o de contacto formando una capa bidimensional sobre el metal que se corroe. El inhibidor se adsorbe dependiendo del potencial y se utilizan, principalmente en medios ácidos.
- *Inhibidores de interfase:* Forman una capa tridimensional entre el sustrato metálico que se corroe y el electrolito con participación del inhibidor. La película está formada por compuestos débilmente solubles de óxidos o productos intermedios de corrosión. Esta clase de inhibición se produce fundamentalmente en medios neutros y alcalinos.
- *Inhibidores formadores de capa barrera:* Son aquellos que actúan directamente sobre el metal interfiriendo las reacciones de corrosión. La interferencia podrá hacerse por: Formación de capas adsorbidas, por acción oxidante o pasivante y por formación de depósitos protectores.
- *Neutralizadores:* Reducen la corrosividad del medio por la eliminación de los iones hidrógeno.
- *Captadores de oxígeno:* Eliminan el oxígeno disuelto en el medio, son también conocidos como "Scavengers" y su inclusión en el concepto de inhibidores está aun en entredicho.
- *Inhibidores inductores de precipitación:* Inducen la formación de capas protectoras.

Y una última clasificación con base en su forma de aplicación es:

- *Inhibidores fase vapor:* El mecanismo no es bien conocido, pero se dice que forman una película adsorbida en la superficie del metal. Son utilizados en materiales ferrosos y sistemas cerrados (DNH Diciclohexilamonionitrito).
- *Inhibidores para soluciones acuosas*
- *Inhibidores de decapado o medios ácidos*
- *Inhibidores para soluciones alcalinas*
- *Inhibidores para medios no acuosos*

### 3.3. MECANISMOS DE INHIBICIÓN <sup>[26.30]</sup>

El fenómeno de inhibición es bastante complejo, por lo tanto no hay un único mecanismo por el cual se desarrolle el proceso. El método por el cual funciona el inhibidor es usualmente explicado en términos de un sistema electroquímico en el que la disminución de energía en el proceso de corrosión, es igual a la suma de las energías disipada en cada una de las partes del sistema.

El primer paso en el mecanismo ha sido siempre descrito en términos de adsorción de la molécula del inhibidor de la solución sobre la superficie metálica.

Algunos estudios<sup>[31]</sup> sugieren que la inhibición de la corrosión se debe a la adsorción de los iones del inhibidor cargado positivamente en las áreas catódicas del metal, ya, que midiendo potenciales del acero en agua y ácido sulfúrico que contenían aminas y realizando estudios de polarización se encontró que las áreas anódicas y catódicas eran afectadas por el inhibidor tipo amina. La inhibición en el área anódica fue atribuida a la reducida tendencia de los iones ferrosos a disolverse como resultado de la migración de los electrones del metal hacia el inhibidor adsorbido cargado positivamente, más bien que hacia las áreas catódica dentro del metal.

Cuando una sustancia fuertemente adsorbible se introduce en una solución corrosiva competirá con otros iones o moléculas respecto a su acomodación en la superficie, disminuyendo la cantidad de sustancia corrosiva presente por unidad de área y también la velocidad de reemplazamiento.

Por lo tanto, puede ocurrir adsorción en diferente proporción sobre las partes del metal cubiertas de óxido (cátodo) y las desnudas (ánodo). Así, muchos inhibidores de adsorción actuarán con especial éxito, bien en la región anódica o en la catódica, de manera que no hay una distinción clara entre los

inhibidores de adsorción por un lado y los inhibidores catódicos o anódicos por el otro.

Entre los principales mecanismos por los que puede darse la inhibición se tiene:

### **3.3.1. Cambios en la doble capa electroquímica<sup>[31]</sup>.**

La adsorción de compuestos orgánicos origina cambios sustanciales en la estructura de la doble capa eléctrica. Cuando en la doble capa eléctrica se introduce una molécula de inhibidor, se produce un reajuste de cargas en la región, y como consecuencia directa, se produce un cambio en el potencial a través de la doble capa. Este salto del potencial va a modificar la cinética de las reacciones electroquímicas correspondientes .

La adsorción de cationes orgánicos en soluciones ácidas hace que el potencial sea más positivo en los aceros, este desplazamiento en este sentido dificulta la descarga de iones hidrógeno sobre el metal y, por lo tanto el riesgo de penetración del mismo en el sustrato metálico. Por otro lado, la adsorción de aniones orgánicos sobre el acero en soluciones ácidas, puede originar un desplazamiento del potencial en sentido negativo, por lo que es posible la estimulación de la reacción de desprendimiento de hidrógeno.

### **3.3.2. Formación de barreras de difusión<sup>[31]</sup>.**

Los inhibidores al adsorberse pueden formar sobre la superficie metálica una película que actúa como una auténtica barrera que impide la difusión de reactantes desde y hacia la superficie, retardando la reacción de corrosión. Ejemplos de este mecanismo los constituyen principalmente moléculas grandes como proteínas, polisacáridos o compuestos formados por largas cadenas hidrocarbonadas, que son capaces de producir una fuerte polarización tanto de resistencia como de concentración; el resultado es la formación de una

auténtica barrera física, relativamente independiente de la naturaleza de las fuerzas de adsorción entre las moléculas del inhibidor y la superficie metálica.

### **3.3.3. Reducción de la reactividad del metal<sup>[31]</sup>.**

La interacción entre el inhibidor adsorbido y los átomos metálicos superficiales puede impedir que estos átomos reaccionen con el medio, impidiendo el proceso de corrosión. Esto no quiere decir que el inhibidor produzca un bloqueo total de la superficie metálica, pues la acción del inhibidor puede centrarse tan solo en los sitios más activos en relación con las reacciones electroquímicas. Una disminución en la reacción catódica o anódica, o en ambas, aumenta la acción de bloqueo del inhibidor sobre los sitios activos.

Como consecuencia de lo anterior las velocidades de reacción disminuirán en función del grado de cobertura de los sitios activos. También se tiene, que el bloqueo del inhibidor es en función de la posición de los átomos metálicos sobre el sustrato metálico, es decir, si éstos están situados en bordes, dislocaciones, planos reticulares, etc. Los lugares preferentes donde se produce la reacción anódica para el caso del hierro son los bordes de grano, esquinas y dislocaciones de los átomos superficiales, dándose la reacción catódica en los lugares adyacentes a los átomos o en carburos de hierro precipitados a lo largo del borde de grano, o en la matriz ferrítica cerca de las asociaciones de átomos de carbono dislocados.

### **3.3.4. Participación del inhibidor en el proceso electroquímico<sup>[31]</sup>.**

Generalmente se supone que tanto la reacción anódica como la catódica se realizan a través de una serie de intermedios adsorbidos sobre la superficie metálica. De acuerdo con este mecanismo, las sustancias orgánicas que actúan como inhibidores pueden también tomar parte en la formación de estos intermedios. La consecuencia directa será la inhibición de la corrosión o la estimulación del proceso corrosivo, dependiendo de la estabilidad del complejo

superficial intermedio formado, o lo que es lo mismo, de la estabilidad del enlace de adsorción formado.

### **3.4. SELECCIÓN DE INHIBIDORES** <sup>[30, 31]</sup>

La selección de un inhibidor empieza con la escogencia de las propiedades físicas. Esto es: si el inhibidor debe ser sólido, líquido o en fase vapor, si se degrada con el tiempo y la temperatura, si tiene importancia el punto de ebullición o congelamiento, si es compatible con otros aditivos del sistema, si se requieren características específicas de solubilidad, si tiene efectos residuales, etc. Todos estos aspectos son muy importantes porque definen el dominio de los posibles candidatos para un sistema de inhibición, y este debe ser entonces, el primer paso para la evaluación de un inhibidor en un sistema. También debe tenerse en cuenta en la selección que algunos inhibidores presentan características tóxicas, otros pueden ser beneficiosos para inhibir un determinado metal pero pueden ser ineficaces para otro, ó pueden en algunos casos, estimular la corrosión.

Además de lo anterior, el inhibidor a seleccionar debe ser:

- Económico para el tratamiento deseado.
- Compatible con el proceso para evitar efectos no deseados como espumas, decrecimiento de la actividad catalítica, degradación de otro material, pérdida de transferencia de calor, etc.
- Aplicado bajo condiciones que produzcan el máximo efecto.

### **3.5. CARACTERIZACIÓN DE INHIBIDORES DE CORROSIÓN** <sup>[31]</sup>

En la caracterización de inhibidores se debe evaluar el comportamiento de estos con el fin de determinar:

- Concentración óptima para el sistema específico tanto en condiciones estáticas como dinámicas o de movimiento relativo entre fluido corrosivo y la superficie metálica.

- Estabilidad con el aumento de la temperatura.
- Eficiencia en presencia de especies corrosivas, como el CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S

### **3.6. VARIABLES QUE AFECTAN EL PROCESO INHIBITORIO DE LA CORROSIÓN** <sup>[26, 28]</sup>

El proceso inhibitorio puede ser afectado por medio de las diferentes variables del proceso.

#### **3.6.1. El efecto de la concentración de inhibidor** <sup>[29]</sup>

El inhibidor puede afectar el factor químico de resistencia de la película, disminuyéndolo al aumentar el espesor de la capa depositada sobre la superficie del metal. Este espesor puede, por ejemplo, ser directamente proporcional a la concentración del inhibidor y en consecuencia, si las resistencias de la película, son de menor orden de magnitud, la velocidad de corrosión será inversamente proporcional a la concentración de inhibidor.

#### **3.6.2. El efecto de la velocidad del fluido** <sup>[32, 33]</sup>

La velocidad del fluido, medio corrosivo, afecta el número de Reynolds, y esta influencia puede afectar la resistencia de la película. El esfuerzo de corte generado por el fluido en la superficie metálica o sólida es proporcional a una potencia del número de Reynolds, Re. El esfuerzo de corte puede actuar sobre el espesor de precipitados sobre la superficie, disminuyéndolo cuando este esfuerzo aumenta, y por consiguiente aumenta la velocidad de corrosión. El esfuerzo de corte sobre la superficie también puede afectar la constante de desorción y por lo tanto influenciar desfavorablemente el valor de la constante de adsorción.

Cuando los factores predominantes en el proceso corrosivo son debidos a las reacciones de transferencia de carga sobre la superficie, la influencia de la

velocidad del fluido no es de mayor importancia. La combinación de varios efectos puede conducir a casos en los que la velocidad de corrosión disminuye al aumentar la velocidad del fluido, pero este caso es excepcional. Aunque la influencia de la velocidad del fluido puede, inicialmente ser analizada teóricamente, en casos nuevos es mejor complementar el análisis teórico con la experimentación.

### **3.6.3. El efecto de la temperatura** <sup>[29, 32]</sup>

Otra variable de proceso es la temperatura y es importante la forma en que esta afecta el proceso de inhibición. La temperatura afecta linealmente el proceso de adsorción<sup>[33]</sup>. Si las resistencias que controlan el proceso de corrosión-inhibición son las energéticamente activadas, los aumentos de temperatura en el proceso general, implican cambios exponenciales en la constante de adsorción. El caso catastrófico o "reforzado" se puede presentar cuando las mayores energías de activación son las correspondientes a los procesos de transferencia de carga y de DESORCIÓN. El efecto se puede anular si las energías de activación más importantes son las de transferencia de carga y de ADSORCIÓN.

### **3.6.4. El efecto de la presión** <sup>[34]</sup>

Los cambios de presión pueden alterar la fugacidad de los gases disueltos y desde este punto de vista son importantes cuando en el sistema están presentes uno o algunos gases. Si aumenta por ejemplo la presión parcial del oxígeno, o del CO<sub>2</sub>, o del H<sub>2</sub>S, en algunos sistemas, aumentará en proporción la solubilidad de cada uno de estos gases en el medio corrosivo y por ende los problemas de corrosión generados por ellos. Los cambios de presión pueden afectar también la hidrodinámica del sistema. Sin embargo la presión es una variable que se puede manejar con cierta confianza, especialmente en sistemas en los que no hay gases, o empleando cambios apropiados en la fugacidad para contrarrestar su efecto. CO<sub>2</sub>

### **3.6.5. El efecto de la tensión superficial** <sup>[35]</sup>

Siendo el fenómeno de la tensión superficial, como su nombre lo indica, uno que afecta la región comprendida entre el metal y la solución puede tener un gran efecto sobre el fenómeno de la corrosión. Los inhibidores orgánicos en general afectan la tensión superficial del medio corrosivo y por lo tanto, en estos casos hay que considerar la tripleta adsorción-tensión superficial-inhibición.

### **3.6.6. El efecto de metalurgia** <sup>[28]</sup>

Los resultados que son válidos para la inhibición de un determinado material no son extrapolables a otros. Se debe tener en cuenta, como regla de oro, que los inhibidores no son universales. Aún cambios en el procesamiento del material pueden significar cambios notables en la respuesta en la inhibición.

### **3.6.7. El efecto del potencial eléctrico** <sup>[36]</sup>

El potencial eléctrico al que está sometida la superficie puede significar cambio en el comportamiento electroquímico y por consiguiente puede afectar en materia grave el comportamiento del proceso inhibitorio. Pero además, puede favorecer la adsorción del inhibidor y por ejemplo, mejorar su persistencia permitiendo así mejorar el papel de inhibidor. Este aspecto no parece haber sido bien estudiado por los especialistas en la materia y por consiguiente puede llegar a veces a merecer un mayor grado de actuación en el futuro.

### 3.7. INHIBIDORES ORGANICOS<sup>[37]</sup>

La química orgánica constituye actualmente la fuente de la mayoría de los inhibidores empleados en la práctica. Casi todos ellos son compuestos con al menos una función polar, con átomos de nitrógeno, azufre, oxígeno, y en algunos casos selenio o fósforo<sup>[38]</sup>. En general la función polar se considera como el centro de reacción para los procesos de quimisorción. En tal caso la fuerza del alcance resulta determinada por la densidad de electrones del átomo que actúa como centro de la reacción y por la polarizabilidad de la función. La eficacia con respecto al proceso de adsorción, cuando las estabildades de los compuestos son iguales, varia, dependiendo de la naturaleza del átomo del grupo funcional<sup>[25]</sup>.

Los compuestos orgánicos constituyen una fuente inagotable de inhibidores que, en sentido estricto, no pueden designarse como catódicos o anódicos. Su efecto parece derivarse de la adsorción sobre la superficie metálica. La película formada por adsorción de los inhibidores orgánicos solubles es sólo de unas pocas capas moleculares e invisibles<sup>[39]</sup>.

Los inhibidores orgánicos afectan la superficie total de un metal corroído cuando la concentración es suficiente, probablemente las áreas anódicas y catódicas son inhibidas, pero en diferente grado ya que dependen del potencial del metal, la estructura química, el tamaño de la molécula del inhibidor, la temperatura y otros parámetros.

Los inhibidores para tratar la corrosión en medios ácidos (CO<sub>2</sub>) en la producción de petróleo son generalmente del tipo orgánico cationicos<sup>[40]</sup>.



**Figura 4.** Molécula de un inhibidor orgánico catiónico.

Su componente activo son grandes cadenas hidrocarbonadas o anillos con grupos amina nitrógeno cargados positivamente en uno de sus extremos. Como ejemplo se tiene las aminas alquídicas, aminas cuaternarias alquídicas, alquiletoxifosfatos e imidazolininas entre otras.

En los medios donde, entre las principales causas de los problemas más frecuentes de corrosión se encuentran el ácido clorhídrico, producido por la hidrólisis de los cloruros presentes inicialmente en las salmueras, ciertos ácidos alifáticos de pocos átomos de carbono y en particular el H<sub>2</sub>S; además de inhibidores neutralizantes, se emplean imidazolininas, aminas alifáticas de cadena larga (C = 18), amidas de ácidos grasos, poliaminas y sus derivados, derivados del acetileno e inhibidores volátiles, tales como la morfolina y la ciclohexilamina.

Los inhibidores aplicados a estos sistemas deben superar las duras condiciones de operación, tanto por la complejidad de los fluidos, como por sus características de flujo. Entonces por una parte los inhibidores deben tener propiedades de solubilidad o dispersabilidad en los fluidos involucrados en el sistema y por otra parte, la estabilidad de la película inhibidora formada en la pared debe superar los esfuerzos de corte generados por la turbulencia y la velocidad del fluido.

Una propiedad común en los inhibidores orgánicos en la protección de los metales es su polaridad. Las moléculas son desbalanceadas o asimétricas con una porción soluble en aceite o hidrofóbicas y otra polar o hidrofílica con afinidad al agua. Los grupos aminos polares, se adsorben sobre el metal y la porción de hidrocarburos forman una película sobre la superficie que repele el agua. Debido a su forma molecular asimétrica, estos materiales pueden actuar como surfactantes y pueden estabilizar emulsiones de aceite y agua.

También deben ser solubles o fácilmente dispersados en el medio que contiene el metal a ser protegido. A la vez, deben ser adsorbidos sobre el metal y la

capa adsorbida debe ser uniforme, de manera que su espesor no interfiera con el funcionamiento del equipo que va a ser protegido. Desde un punto de vista práctico, la propiedad más importante de un inhibidor orgánico es que debe ser efectivo a bajas concentraciones, sobre todo cuando se usan en líquidos que no son recirculados.

### **3.8. ADSORCIÓN** <sup>[26,39]</sup>

La adsorción juega un papel muy importante en el proceso de inhibición. Este fenómeno está influenciado por la estructura química de la molécula de inhibidor, por la composición química de la solución corrosiva, por la naturaleza de la superficie metálica y por el potencial electrodo-solución<sup>[41]</sup>.

#### **3.8.1. Tipos de Adsorción** <sup>[2, 28, 41]</sup>

*Adsorción física:* La fortaleza de los enlaces entre el inhibidor y el metal es débil. De este tipo se conocen dos, la de enlaces  $\pi$  y la electrostática. Las fuerzas involucradas son las de Van der Waals.

*Adsorción química:* Se forma una capa sobre la superficie del metal, usualmente monomolecular, compleja, cuyos enlaces son de naturaleza química mucho más fuertes que los presentes en adsorción física. Las energías que se encuentran en este fenómeno son todas del orden de magnitud de las que rigen la reacción química.

Este tipo de adsorción se caracteriza por la posibilidad que presentan algunos compuestos de adsorberse mediante el establecimiento de enlaces por transferencia electrónica o de tipo coordinado entre el metal y el inhibidor. Los parámetros que van a influir en la fuerza de estos enlaces van a ser fundamentalmente dos: La naturaleza química del grupo funcional, y las propiedades del resto de la molécula y del metal. La transferencia electrónica se favorece por la presencia de fuentes capaces de ceder o aceptar electrones.

Esto supone que el enlace de quimisorción formado entre superficies metálicas y molécula inhibidora se puede considerar desde el punto de vista de la teoría ácido – base de Lewis<sup>[42]</sup>. De acuerdo con esta teoría, el inhibidor actuaría como fuente donadora de electrones (base), mientras que los metales, que toman esos electrones son considerados como ácidos.

Como ya se dijo antes, la mayor parte de los compuestos susceptibles de ser utilizados como inhibidores tienen, al menos, un grupo funcional con átomos de nitrógeno, azufre, oxígeno y en algunos casos, selenio y fósforo. El grupo funcional va a actuar como centro de reacción para el establecimiento del proceso de quimisorción. Los elementos con pares de electrones capaces de formar un enlace coordinado se sitúan preferentemente en el grupo V o VI del sistema periódico. Para estos elementos, la tendencia a la formación de un enlace fuerte (y por tanto, de una mejor adsorción), generalmente aumenta con la disminución de la electronegatividad y el aumento de la capacidad de polarización. Es decir, aumenta en el orden<sup>[26]</sup>:



Lo que significa que a igualdad de estabilidad en los compuestos, la adsorción es mejor cuanto menos electro - negativo sea el átomo del grupo funcional del inhibidor.

Es un hecho aceptado que las aminas se adsorben químicamente formando un enlace coordinado con el metal a través de los dos electrones no compartidos del átomo de nitrógeno y los orbitales no ocupados del metal. De manera simplificada, se podría representar por <sup>[26]</sup>:



A través de esta reacción, la molécula adsorbida estabiliza el estado electrónico del metal, impidiendo el ataque del metal por el medio. La molécula

polar actúa, en este caso, como inhibidor y base de Lewis, mientras que el metal, al aceptar el par electrónico, se asemeja a un ácido de Lewis.

La estabilidad del compuesto formado tiene estrecha relación con el principio de ácidos y bases fuertes y blandas.

Los átomos polares o iones de ácidos y bases fuertes poseen electrones de valencia fuertemente sujetos, mientras que los de los ácidos y bases blandas tienen estos electrones relativamente sueltos. Los átomos donadores de electrones de las bases fuertes y los aceptores de ácidos fuertes tienen en común una alta electronegatividad, baja capacidad de polarización y son difíciles de oxidar.

Por el contrario, tanto las bases como los ácidos blandos poseen una baja electronegatividad y una alta capacidad de polarización, siendo fáciles de oxidar. En cuanto al tamaño relativo de los átomos, es mayor para el caso de los blandos que de los duros.

La formación de los correspondientes enlaces entre ácidos y bases se apoya en una simple regla: Los ácidos fuertes prefieren a las bases fuertes formándose un complejo estable donador – aceptor bajo la influencia de la interacción eléctrica. Por otro lado, los ácidos y bases blandos se enlazan entre sí mediante un enlace covalente coordinado. La creación de enlaces entre ácidos fuertes y bases blandas (o viceversa), es difícil <sup>[26]</sup>.

En general, puede considerarse que los metales son ácidos blandos, esto quiere decir que compuestos orgánicos que actúen como bases blandas son fácilmente adsorbidos por la superficie metálica, formándose el correspondiente enlace estable. En medios ácidos, los compuestos orgánicos que se comporten como bases blandas pueden considerarse buenos inhibidores de corrosión.

Con base en estas ideas, se explica las diferencias en el comportamiento de la adsorción sobre superficies libres de óxido, que corresponden con soluciones agresivas ácidas y sobre superficies oxidadas (propensas a aparecer en medios neutros y alcalinos).

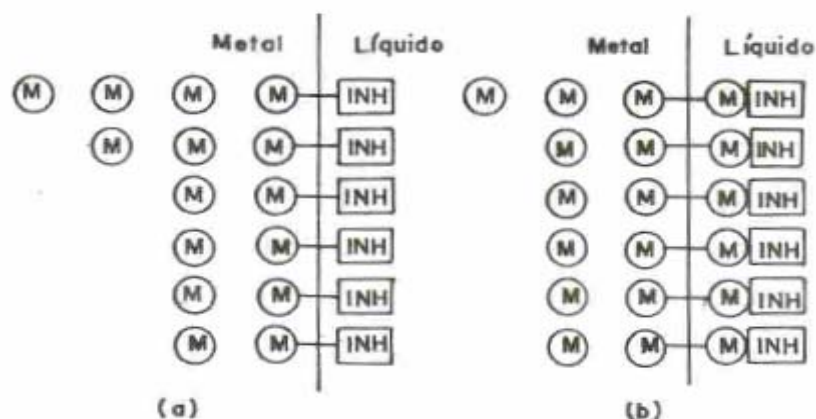
Una superficie de acero libre de óxido se considera como un ácido débil y, por tanto, formará enlaces con bases débiles, como lo son los compuestos de azufre, fósforo o arsénico. Otros compuestos con nitrógeno u oxígeno, clasificados como bases fuertes tienen un menor grado de adsorción <sup>[26]</sup>.

Ahora bien, en medios en los que el metal presenta una capa de óxido, el comportamiento en cuanto a la adsorción es distinto. Esto se debe a la existencia en el óxido de iones férrico y ferroso que actúan como ácidos fuertes. En este caso, bases fuertes, como son los compuestos nitrogenados, proporcionarán una inhibición efectiva <sup>[42]</sup>.

En medios ácidos algunos autores aceptan que la inhibición depende de la quimi - adsorción del inhibidor, que puede producir el mismo compuesto (metal – inhibidor) de las siguientes maneras( Figura 5):

*Inhibición en la intercara* <sup>[30]</sup>: (Figura 5 (a))

El inhibidor se adsorbe en la superficie del metal para formar una estructura bidimensional. Su mecanismo de acción puede ser de las siguientes maneras: *Bloqueo de la superficie del metal debido a la formación de una monocapa molecular densa, química y mecánicamente estable*: El inhibidor se adsorbe electrostáticamente en la superficie del metal y se forma un recubrimiento monomolecular bidimensional que modifica la estructura química de la superficie. Como consecuencia, cambian las propiedades eléctricas de la interfase metal- disolución electrolítica y se bloquea parcialmente la difusión de especies iónicas a través de la interfase . El cambio en las propiedades eléctricas de la interfase se manifiestan como un salto en el “potencial de adsorción”



**Figura 5.** Formación del enlace del inhibidor: a) como una capa de moléculas de inhibidor quimisorbida (inhibición en la intercara); b) como una capa de compuesto en dos dimensiones (inhibición en la interfase) <sup>[30]</sup> .

De acuerdo a Trabanelli <sup>[30]</sup>, este mecanismo puede presentarse al emplear ciertos inhibidores catiónicos tales como las sales cuaternarias de amonio y derivados catiónicos de piridina, para medios acuosos ácidos.

Las fuerzas intermoleculares no covalentes tales como las interacciones electrostáticas solvofónicas,  $\pi - \pi$ , y las fuerzas de Van der Waals, determinan el empaquetamiento eficiente, la permeabilidad y la efectividad inhibitoria. Hoar y Hackerman <sup>[30]</sup>, por ejemplo encontraron que los inhibidores de cadena alquílica larga proporcionan una mejor protección contra la corrosión que los inhibidores de cadena corta, debido a que las fuerzas intermoleculares de atracción en estos últimos, son menores y provocan un empaquetamiento más pobre. Contrariamente, la presencia de cargas y/o dipolos en las moléculas del inhibidor puede producir fenómenos de repulsión lateral y un nivel deficiente de inhibición.

En este mecanismo, la influencia de la composición del medio electrolítico también es importante; por ejemplo, la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares entre grupos -COOH en medios suficientemente ácidos, favorece la formación de películas protectoras densamente empaquetadas que

serían difíciles de obtener en otras condiciones, debido a la presencia de dipolos.

*Bloqueo selectivo de los sitios activos en el metal en los que se verifica las semi-reacciones de oxidación y/o reducción:* Este método basa su mecanismo de acción en la adsorción selectiva sobre sitios específicos de la superficie metálica, los cuales corresponden a los lugares en que ocurre alguna o ambas semi-reacciones del proceso de corrosión. La disminución del ataque corrosivo se debe a la formación de recubrimientos submonomoleculares es decir, de dimensiones inferiores a las correspondientes a una monocapa densamente empacada. Se utilizan compuestos orgánicos insaturados y aromáticos y compuestos heterocíclicos que poseen un hetero-átomo con un par electrónico susceptible de ser donado para formar un enlace durante la adsorción.

*El recubrimiento presenta propiedades reactivas y su adsorción física en la superficie del metal es seguida de reacciones químicas o electroquímicas:* En este grupo se encuentran los inhibidores que después de adsorberse superficialmente, participan en reacciones químicas o electroquímicas, entre estas se destacan las reacciones de reducción, polimerización o formación de productos superficiales que disminuyen el proceso de corrosión.

La inhibición producida por el compuesto agregado inicialmente al ambiente se conoce como primaria, y la debida a productos superficiales se conoce como secundaria. Como inhibidores secundarios pueden citarse los sulfóxidos (dibencilsulfóxido) que, al reducirse forma sulfuros que presentan mejores propiedades inhibidoras; Sin embargo, las reacciones de reducción no siempre producen compuestos que estabilizan la forma reducida del metal, por ejemplo, compuestos como la tiorea y sus derivados alquilados dan lugar a la formación de iones HS<sup>-</sup> que son conocidos agentes corrosivos.

La mayor parte de derivados acetilénicos forman películas protectoras mediante reacciones acopladas de reducción – polimerización. Por la

naturaleza del proceso de polimerización, los recubrimientos resultantes son películas multimoleculares que exhiben características de bloqueo a nivel de interfase y no de intercara.

La oxidación del sustrato metálico puede dar origen también a una especie que al reaccionar con el inhibidor, forma un compuesto estable que bloquea específicamente los sitios activos anódicos.

Se sugiere que la adsorción específica en los sitios de disolución anódica, retarda la oxidación del metal, mediante la interposición del quelato  $[\text{Fe}(\text{OH})\cdot\text{Inhn}]$  en la ruta de transferencia electrónica interfacial.

#### Inhibición en la interfase<sup>[30]</sup>: (Figura 5(b))

Corresponde al bloqueo de las semi-reacciones de corrosión a través de depósitos o películas multimoleculares de varios Ångströms de espesor. La inhibición en la interfase no es selectiva, ya que el mecanismo de acción no consiste en bloquear selectivamente los sitios activos donde se llevan a cabo las semi-reacciones de oxidación y reducción. Estos forman una película, que, al evitar el flujo de especies iónicas, aísla eléctricamente el metal y detiene el proceso corrosivo.

Entre ellos se destacan las películas poliméricas y los recubrimientos protectores inorgánicos, formados a partir de compuestos insolubles. Así, mientras los fosfatos precipitan en el ánodo, el  $\text{Mg}^{+2}$  precipita como  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  o  $\text{MgO}$  en zonas catódicas y el  $\text{Ca}^{+2}$  puede precipitar como  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  o  $\text{CaCO}_3$  en la superficie del sustrato.

En soluciones acuosas neutras o básicas, la superficie del metal es un óxido pasivante y la reacción catódica consiste en la reducción de oxígeno disuelto. De acuerdo a Thomas<sup>[30]</sup>, el mecanismo de acción de inhibidores orgánicos e inorgánicos en estos medios involucra uno o más de los siguientes efectos:

- Estabilización de la película pasivante de óxido al disminuir la disolución de la misma.
- Pasivación continúa de la película protectora mediante la formación de un óxido superficial.
- Reparación de la película mediante la formación de compuestos superficiales insolubles y el consecuente bloqueo de poros.
- Desplazamiento interfacial de la adsorción de iones agresivos como consecuencia de la adsorción de moléculas de inhibidor.

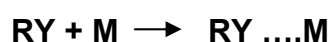
Entre los inhibidores típicos que forman películas gruesas, se destacan los compuestos con cadenas alifáticas largas, sulfóxidos, y derivados del acetileno.

A diferencia de los recubrimientos de intercara, la formación de los recubrimientos de interfase es independiente de la naturaleza de la superficie metálica. Las interacciones que determinan la formación de la película son intermoleculares y obedecen a enlaces químicos, interacciones electrostáticas, solvofónicas de Van der Waals o puentes de hidrógeno.

### 3.8.2. Cobertura del inhibidor <sup>[26, 43]</sup>

Se conoce que la cobertura del inhibidor en la superficie metálica ( $\theta$ ) es el parámetro más usado para el estudio del comportamiento de adsorción del inhibidor<sup>[43]</sup>.

Si la adsorción se rige por una reacción química reversible del tipo<sup>[36]</sup>:



Donde RY es un compuesto orgánico con centro de reacción Y con un sustituyente o radical R. M el metal y RY .... M el compuesto quimiadsorbido. Y si este compuesto actúa mediante el bloqueo de los sitios activos que hay en la superficie, lo cual provoca un cambio en el promedio de las barreras de

energía de activación de las reacciones anódicas y catódicas del proceso de corrosión, y por lo tanto un cambio en el potencial. Entonces, las densidades de corriente serán proporcionales a la fracción de superficie cubierta  $\theta$  según<sup>[26]</sup>:

$$i_{inh} = i_o (1 - \theta) \quad (17)$$

Donde

$i_{inh}$  y  $i_o$  es la densidad de corriente con y sin inhibidor.

Ahora, si el compuesto actúa mediante bloqueo geométrico, en el cual el efecto de inhibición inicia por la reducción del área de reacción en la superficie del metal corroyéndose, y por lo tanto el cambio en el potencial debe ser nulo. La cobertura del inhibidor puede ser calculada por la siguiente ecuación<sup>[43]</sup>:

$$\theta = \left( \frac{C_d^o - C_d}{C_d^0 - C_d^s} \right) \quad (18)$$

Donde

$C_d$  es la capacitancia de la interfase en el sistema inhibido ( $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^2$ )

$C_d^0$  es la capacitancia de la interfase del sistema sin inhibición ( $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^2$ )

$C_d^s$  es la capacitancia para un sistema con cobertura completa del inhibidor.

Cuando  $C_d^s \ll C_d^0$  esta ecuación se puede simplificar a :

$$\theta = 1 - \left( \frac{C_d}{C_d^0} \right) \quad (19)$$

Ahora si se obtiene la relación  $\left( \frac{\theta}{1-\theta} \right)$  y al graficarla contra la concentración en ppm. Del inhibidor, la curva sigue una tendencia lineal, se puede decir que la

adsorción del inhibidor obedece la Isoterma de Lagmuir y la teoría termodinámica, y entonces<sup>[36]</sup>:

$$\left( \frac{\theta}{1-\theta} \right) = K_{ads}C \quad (20)$$

Donde

$K_{ads}$  es la constante de equilibrio de adsorción.

$C$  es la concentración en ppm del inhibidor

De acuerdo a las teorías termodinámicas la energía de adsorción  $\Delta G_0$  está dada por:

$$\Delta G_0 = -RT \ln K_{ads} \quad (21)$$

De acuerdo con Zhang et al. <sup>[36]</sup>, valores de  $\Delta G_0$  menores a 20 KJmol<sup>-1</sup> son asignados a una adsorción física, valores mayores son asignados a una adsorción química.

### 3.8.3. Tensión superficial e interfacial <sup>[44,45]</sup>

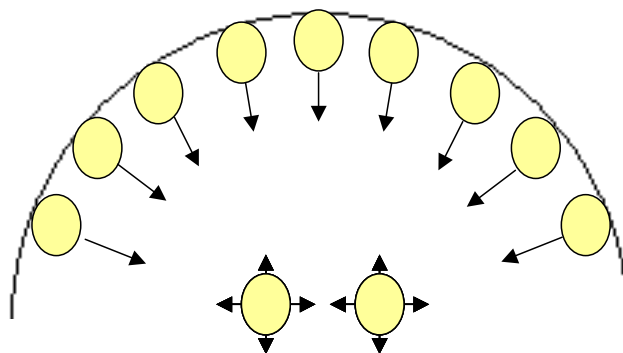
Una molécula en el interior de un líquido está sometida a la acción de fuerzas atractivas de cohesión (fuerzas débiles de Van Der Waals) en todas las direcciones, siendo la resultante de todas ellas una fuerza nula. Pero si la molécula está situada en la superficie del líquido, está sometida a la acción de fuerzas de cohesión que no están balanceadas y cuya resultante es una fuerza perpendicular a la superficie dirigida hacia el interior del líquido. Por lo que las moléculas de la superficie tienen más energía que las moléculas interiores y tienden a irse al seno del líquido; por tal razón, la superficie tiende a contraerse o reducirse formando una tensión en la superficie y ocupar el área más pequeña posible. De aquí que sea necesario consumir cierto trabajo para mover las moléculas hacia la superficie venciendo la resistencia de estas fuerzas. Se define entonces cuantitativamente la tensión superficial como el

trabajo que debe realizarse para llevar moléculas en número suficiente desde el interior del líquido hasta la superficie para crear una nueva unidad de superficie. Debido a estas fuerzas la superficie tiende a contraerse y a ocupar el área más pequeña posible. Si se trata de una gota libre tiende a formar la forma esférica.

La tensión superficial o interfacial desempeña un papel muy importante en muchos fenómenos naturales. Su principal efecto es hacer que un sistema actúe para minimizar su área interfacial.

La adsorción de moléculas de un gas o de un soluto disuelto, sobre la superficie de un sólido ocurre espontáneamente por lo que conlleva a una disminución de la tensión superficial.

La tensión superficial se puede definir entonces de forma resumida como una fuerza normal al plano superficial, dirigida hacia el interior de la fase y que tiene su origen en la descompensación de fuerzas existente entre las moléculas de la región superficial.



**Figura 6.** Representación esquemática de las fuerzas intermoleculares que dan origen a la tensión superficial

Las moléculas del interior de una fase líquida se encuentran rodeadas por un número definido de moléculas vecinas, con las cuales interactúan a través de una serie de fuerzas intermoleculares. Sin embargo, en la región interfacial sólo

disponen de vecinos en el plano inmediatamente bajo y adyacente a ellas, lo cual determina la existencia de componentes de fuerzas intermoleculares no compensadas. La magnitud de estas fuerzas está directamente relacionada con la tensión superficial.

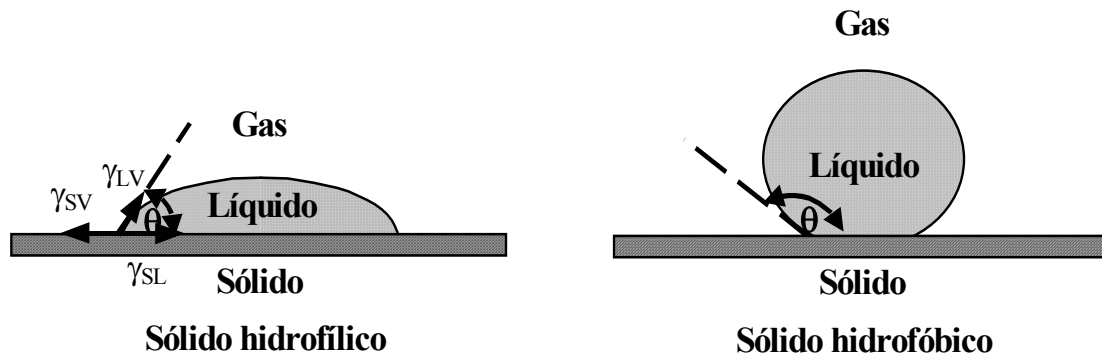
Como se observa, las moléculas de la superficie son energéticamente más ricas y por lo tanto será necesario aportar trabajo para llevar moléculas desde el interior de la fase líquida hasta la superficie.

La espontaneidad de los procesos en que la superficie desempeña un papel importante, estará dada por una disminución de la energía libre superficial. Un sistema puede disminuir su energía libre superficial, ya sea reduciendo el área de contacto interfacial, o bien disminuyendo su tensión superficial.

#### **3.8.3.1. Ángulo de Contacto <sup>[45]</sup>**

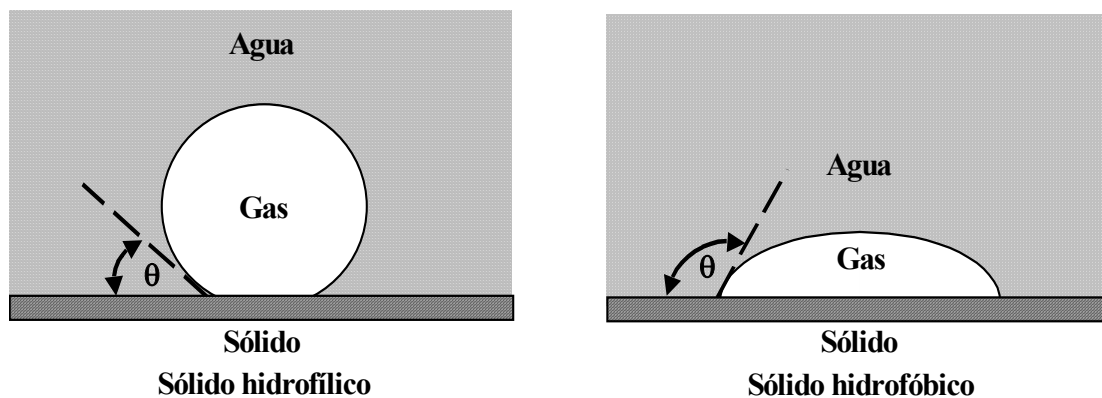
Una consideración importante desde el punto de vista de la corrosión, en un sistema como el que se está estudiando en esta investigación, es la mojabilidad o preferencia de alguna de las fases por la superficie metálica. Para determinar de manera sencilla las propiedades de mojabilidad, hidrofobicidad e hidrofiliadad se utiliza la medición del ángulo de contacto, el cual está relacionado con las tensiones superficiales o interfaciales. En el año de 1805 Thomas Young propuso tratar el ángulo de contacto de una gota de líquido colocada sobre una superficie sólida plana, como un equilibrio mecánico de las tensiones interfaciales sólido/líquido, sólido/vapor y líquido/vapor con la siguiente ecuación:

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (22)$$



**Figura 7.** Ángulo de contacto para una gota yacente

Así, se puede definir el ángulo de contacto como el ángulo formado por el plano tangente a la interface líquido/gas y el plano formado por el sólido en un contacto trifásico sólido-líquido-gas.



**Figura 8.** Ángulo de contacto del sistema sólido - líquido – gas

Se tiene entonces que, cuando un líquido moja completamente a un sólido, el ángulo de contacto  $\theta$  será igual a cero. Por otra parte,  $\theta > 0^\circ$  indica mojabilidad parcial y mientras mayor sea el ángulo de contacto, menor será la mojabilidad y consecuentemente mayor el grado de hidrofobicidad. Las superficies metálicas se distinguen por su alta energía, del orden de 500 dinas / cm y son por ello mojables por casi todos los líquidos, especialmente por aquellos de más baja tensión superficial. Al contrario, superficies de más baja energía, como el teflón, no son mojables por todos los líquidos, sino solo por aquellos que alcanzan a

tener una menor tensión superficial que la tensión de la superficie del sólido. Este valor de tensión es conocida como tensión crítica.

### **3.9. RELACIÓN ENTRE ESTRUCTURA E INHIBICIÓN.** <sup>[26,46]</sup>

La estructura química del inhibidor juega un papel determinante sobre su eficiencia. Los factores que determinan la efectividad de un inhibidor orgánico, según su estructura química son: Tamaño de la molécula orgánica, longitud de la cadena hidrocarbonada, aromaticidad y conjugación de los enlaces químicos, el tipo y número de átomos enlazados o grupos funcionales en la molécula, la habilidad de entrecruzamiento de las moléculas de manera que permita ofrecer un mayor grado de cubrimiento y la habilidad de formar complejos con átomos presentes en la red cristalina del metal.

La electronegatividad y capacidad de polarización, juegan un papel determinante en la eficiencia de la inhibición. La estructura del resto de la molécula puede influir en la disponibilidad de electrones sobre el heteroátomo y sobre el tipo de adsorción<sup>[47]</sup>.

Entre los aspectos útiles del concepto de electronegatividad está la oportunidad que proporciona para predecir ciertas propiedades químicas de los elementos. Los compuestos formados por elementos completamente diferentes en electronegatividad, son más iónicos que los formados por elementos de electronegatividad semejante.

Muchos elementos están tan alejados de la estructura de gas inerte que es poco probable que puedan ganar o perder suficientes electrones para lograr la estructura de gas inerte en forma de transferencia electrónica. Sin embargo, las estructuras de gas inerte de estos elementos se pueden alcanzar por un mecanismo de compartimiento de electrones entre átomos, llamado enlace covalente.

La estabilidad de este enlace puede ser atribuida a la atracción compleja de dos núcleos cargados positivamente por el par de electrones compartidos.

El par de electrones no compartidos del átomo de nitrógeno, es la clave para explicar las propiedades de las aminas. El átomo de nitrógeno puede compartir por donación este par de electrones a otros átomos que pueden ser relativamente pobres en electrones. En otras palabras, las aminas son bases y tienden a experimentar reacciones con los centros ácidos de otras moléculas, tales como los iones hidrógeno y los átomos de carbono que poseen una baja densidad electrónica debido a la acción de un efecto inductivo o un efecto de resonancia. Además, las aminas poseen carácter catiónico y por tanto se adsorberán con presencia en superficies negativas<sup>[42]</sup>.

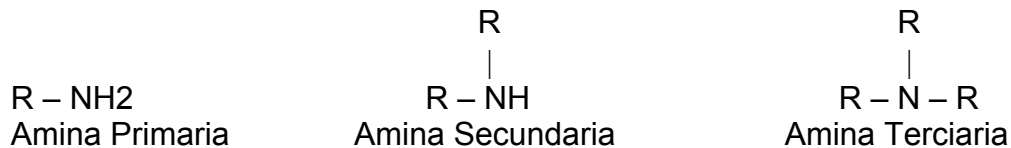
Los ácidos orgánicos, lo mismo que los inorgánicos, son neutralizados por las bases formando sales. Los óxidos metálicos y los carbonatos pueden usarse como bases así como los hidróxidos. Los ácidos orgánicos se adsorberán con preferencia sobre superficies positivas.

### **3.10. INHIBICIÓN PARA SISTEMAS QUE CONTENGAN MEZCLAS DE CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S.**<sup>[27, 36]</sup>

#### **3.10.1. Aminas**<sup>[37, 38]</sup>

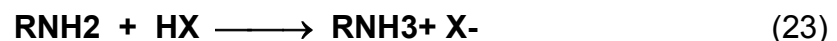
*Características Generales:*<sup>[38]</sup> Las aminas se pueden considerar como derivadas del amoníaco por sustitución de uno, dos o tres hidrógenos por grupos alquilo o arilo. Si los radicales son grupos alquilo se forman aminas alifáticas y si son grupos arilo se forman aminas aromáticas.

Las aminas alifáticas pueden ser primarias, secundarias o terciarias, según que sean uno, dos o tres los átomos de hidrógeno sustituidos.



Las aminas primarias tienen un solo grupo R, las secundarias tienen dos grupos R y las terciarias tienen tres grupos R<sup>[46]</sup>. Los grupos R de una amina secundaria o terciaria, pueden ser iguales o diferentes. Cualquiera de estas aminas se unen con el agua para formar productos de sustitución del hidróxido de amonio.

El nitrógeno de las aminas, como el del amoniaco, actúa como una base, ya que tiene un par de electrones que puede compartir con otros átomos. Esta característica básica de las aminas es su propiedad más importante. Las aminas pueden formar sales con ácidos orgánicos o inorgánicos.



*Propiedades Físicas*<sup>[38]</sup> Los puntos de ebullición de las aminas son intermedios entre el de los alcanos y el de los alcoholes de peso molecular similar. Esto indica que las aminas están asociadas, pero no en la misma proporción que los alcoholes. Las aminas terciarias no forman enlaces o puentes de hidrógeno intermoleculares entre sí; sin embargo, pueden formar puentes de hidrógeno con otros compuestos que tengan hidrógenos ácidos, tales como el agua, alcoholes, etc.

Casi todas las aminas líquidas tienen muy bajo el punto de ebullición y su punto de fusión está muy por debajo de 0°C. Todas las aminas son notablemente menos densas que el agua. Las aminas sólidas son incoloras y sin olor, de alto punto de ebullición y son solubles en ácidos, etano y éter.

Los puntos de ebullición de las aminas son menores que los de los correspondientes alcoholes. El átomo de nitrógeno es menos electronegativo

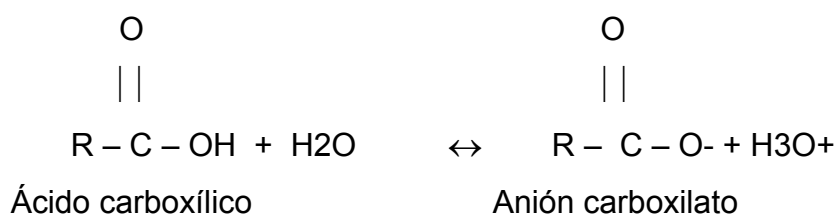
que el del oxígeno y la unión hidrógeno entre los átomos de nitrógeno de dos moléculas de una amina se produce con menos frecuencia que entre los alcoholes.

*Propiedades Químicas:* <sup>[46]</sup> Se parecen mucho al amoníaco y a sus soluciones, por tanto, tienen carácter básico. Precipitan muchas sales metálicas, pero ocurre a menudo el caso de redissolver los precipitados de hidróxidos de plata, zinc y cadmio, formando combinaciones complejas. Se combinan con todos los ácidos con gran desprendimiento de calor dando sales blancas, solubles en agua, correspondientes a las sales de amonio.

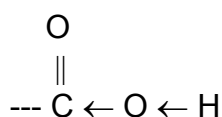
### 3.10.2. Ácidos Carboxílicos <sup>[37, 38]</sup>

*Características generales:* Los ácidos carboxílicos son compuestos orgánicos que contienen uno o más grupos carboxílicos (--COOH) en la molécula.

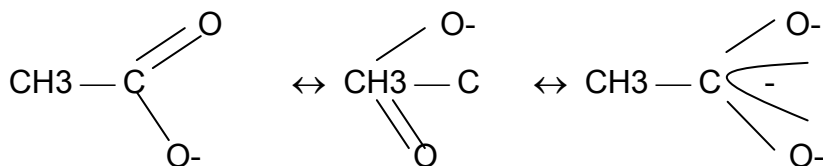
*Propiedades físicas:* Son compuestos ácidos, y disueltos en agua pueden ionizarse ligeramente para dar un protón a una sustancia más básica, como el agua. Los ácidos carboxílicos más simples solo están muy poco ionizados en agua y son muy débiles.



La constante de ionización  $K_a$  es una medida de la fuerza ácida de estos compuestos. Hay dos factores importantes para establecer la acidez más elevada de los ácidos carboxílicos en comparación con el agua y el alcohol; los dos contienen el grupo hidroxilo (-OH). Primero, el efecto inductivo del grupo carbonilo facilita la pérdida del protón por disminuir la densidad electrónica del enlace O-H:



En segundo lugar, la estabilización por resonancia del anión resultante ayuda a la pérdida del protón pues se gana energía por formación del ión deslocalizado:



Para los ácidos alifáticos no sustituidos, la acidez varía con los cambios del grupo alquílico. La sustitución del hidrógeno  $\alpha$  por grupos electronegativos, como los halógenos, ejerce un efecto importante sobre la acidez. El efecto es de tipo aditivo y la acidez aumenta a medida que aumenta el número de grupos que atraen electrones en la posición  $\alpha$ . Este efecto solo es importante cuando el grupo que atrae electrones está en posición  $\alpha$ . Cuando este tipo de grupo está más alejado del grupo carbonilo ( $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ , etc.), el efecto sobre la acidez del ácido es pequeño<sup>[40]</sup>.

Los ácidos aromáticos son ligeramente más ácidos que los correspondientes alifáticos. Los sustituyentes que atraen fuertemente electrones en el anillo también aumentan la acidez del ácido aromático; el efecto suele ser aproximadamente el mismo que en los ácidos alifáticos.

Como los alcoholes, el grupo carboxilo contiene un grupo hidroxilo capaz de formar enlaces de hidrógeno con otras moléculas ácidas, o con otros tipos de moléculas similares, como el agua. En consecuencia, los ácidos carboxílicos de peso molecular bajo son solubles en agua; la solubilidad límite se encuentra a nivel de cuatro o cinco átomos de carbono. La ramificación de la cadena carbonada aumenta la solubilidad en agua, y algunos ácidos ramificados de cinco a seis átomos de carbono son solubles en agua.

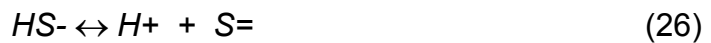
Los ácidos carboxílicos tienen puntos de ebullición anormalmente altos en comparación con otros compuestos funcionales de peso molecular similar. Se ha comprobado que los ácidos carboxílicos están formados principalmente por dímeros; en consecuencia, se forman dos enlaces de hidrógeno por molécula, lo cual explica el elevado punto de ebullición de esta clase de compuestos.

*Propiedades químicas:* Los ácidos carboxílicos reaccionan con las bases para formar sales. Muchas de estas sales son solubles en agua. Como son sales de ácidos débiles, se hidrolizan fácilmente y el ácido puede regenerarse tratando la sal ácida con un ácido más fuerte, como el HCl, o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La solubilidad de estas sales puede utilizarse para separar un ácido carboxílico de una mezcla de otros grupos funcionales.

### 3.11. SISTEMAS CON MEZCLAS DE CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S ACTUANDO CON AMINAS [43, 46].

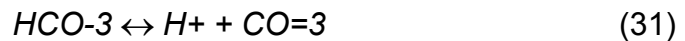
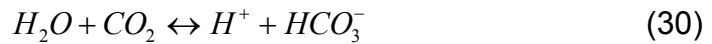
La afinidad por el CO<sub>2</sub> se reduce con aminas secundarias o terciarias. El proceso de alcanolamina es particularmente aplicable, donde la presión parcial del gas ácido es baja. Las reacciones básicas para H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> con una amina primaria o secundaria, son las siguientes:

- Para H<sub>2</sub>S:



- Para CO<sub>2</sub>:





donde  $RR'NH_2^+$ : Amina primaria o secundaria

$RR'$  es el radical alcohol  $CH_2-CH_2-OH$

Las anteriores reacciones actúan hacia la derecha a altas presiones y/o bajas temperaturas y hacia la izquierda a altas temperaturas y/o bajas presiones. Las aminas secundarias están sometidas a reacciones similares. Las aminas terciarias solamente pueden reaccionar con  $CO_2$  siguiendo la reacción base ácida, mostrada en la primera ecuación para  $CO_2$ , la reacción con  $CO_2$  es retardada por el requerimiento de tiempo para la disolución del  $CO_2$  y la conversión a bicarbonato. Esta puede ser la razón de por la cual las aminas terciarias muestran una gran selectividad hacia el  $H_2S$  en presencia de  $CO_2$ .

### 3.12. EFICIENCIA DE INHIBICIÓN <sup>[40, 49]</sup>

La eficacia suele depender de la longitud de la cadena, pero la variación no obedece siempre a las mismas leyes, por ejemplo, las aminas primarias aumentan su poder inhibitor con la longitud de la cadena, mientras que la eficacia de los mercaptanos alifáticos primarios y de algunos aldehídos disminuye con el tamaño de la molécula. Sin embargo, es bastante general que la efectividad de los inhibidores orgánicos aumente con el número de grupos funcionales capaces de adsorberse sobre el metal, de forma que los polímeros suelen aventajar a sus monómeros.

En la evaluación del rendimiento de los inhibidores se utilizan diferentes técnicas, entre las cuales se encuentra la técnica gravimétrica y las técnicas electroquímicas. A partir de estas técnicas se puede determinar las velocidades de corrosión, la durabilidad de la película inhibitora, el mecanismo de inhibición

y con los resultados de las pruebas sin inhibidor, los inhibidores son generalmente comparados con base en su eficiencia, que se calcula así:

$$E = (( R_0 - R_i ) / R_0 ) * 100 \quad (33)$$

Donde:

E = Eficiencia del inhibidor

R<sub>0</sub> = Velocidad de corrosión sin inhibidor

R<sub>i</sub> = Velocidad de corrosión con inhibidor.

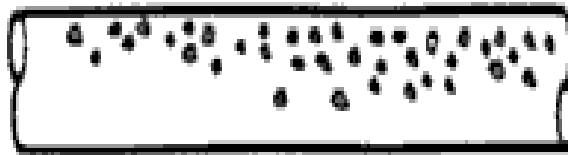
Las relaciones entre las características estructurales y la eficiencia de los compuestos orgánicos , depende de los grupos funcionales o heteroátomos, a través de los cuales el inhibidor interacciona con la doble capa eléctrica.

## 4. HIDRODINÁMICA<sup>[49, 50]</sup>

Cuando se desea estudiar la hidrodinámica y la corrosión existen técnicas y equipos que dependen de las geometrías, régimen de flujo, fases, etc. Para evaluar la hidrodinámica de un sistema se deben tener en cuenta los siguientes parámetros:

### 4.1. RÉGIMEN DE FLUJO<sup>[50]</sup>

En los sistemas gas-Hidrocarburo-agua, las velocidades de las fases definen el régimen de flujo que domina los tipos de flujo que se presentan en estos sistemas (ver figura 9). Los regímenes de flujo horizontal difieren de los de flujo vertical, pero los parámetros que definen los regímenes de flujo son los mismos en ambos casos. Ellos pueden ser estimados como una función de las velocidades superficiales en las fases líquido y gas.



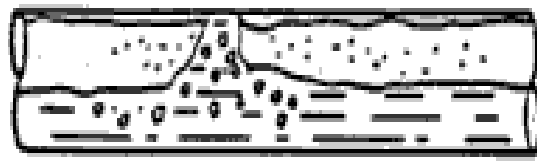
"flujo bubble"



"flujo estratificado"



"flujo semi-slug "



flujo Slug



flujo anular

**Figura 9.** Tipos de flujo en sistemas multifásicos <sup>[26]</sup>

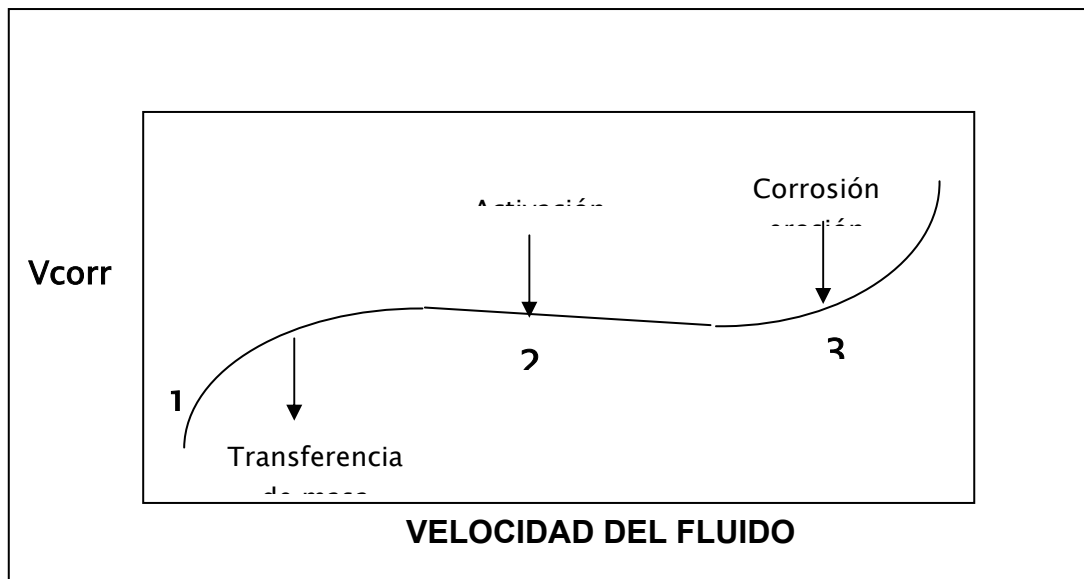
#### 4.2. VELOCIDADES DE FLUJO<sup>[50, 51]</sup>

Las velocidades de flujo son otro factor que hay que tener muy en cuenta pues afectan tanto la composición como la capas de productos de corrosión que se forman. Típicamente, a alta velocidades (  $>4$  m/s para sistemas no inhibidos) llevan a la remoción de películas de corrosión y a la exposición de la superficie metálica al medio corrosivo, originando elevadas velocidades de corrosión.

En la producción multifásica, la velocidad de flujo influye en la velocidad de corrosión del acero de dos formas. Determina el comportamiento y el régimen de flujo, que en términos generales se puede dividir en condiciones estáticas (con poco o ningún flujo) a bajas velocidades, flujo estratificado en condiciones intermedias y flujo turbulento a altas velocidades. Una medida que puede usarse para definir las condiciones de flujo es la velocidad de gas superficial.

En sistemas líquidos (agua, aceite) esto es reemplazado con la velocidad del líquido. Según un estudio realizado por Heitz<sup>[51]</sup>, existen cuatro tipos de corrosión inducidos por el flujo que surgen de un número de mecanismos de acción conjunto de este y la corrosión , estos son:

- Corrosión controlada por transporte de masa: aquí la velocidad es afectada por el transporte de especies corrosivas a la superficie del metal o por la disolución de productos de corrosión fuera de la superficie.
- Corrosión controlada por el transporte de fase: depende de la mojabilidad de la superficie metálica. La distribución de la fase es fuerte afectada por el flujo multifásico.
- Corrosión erosión, que ocurre cuando la alta velocidad, el flujo de alta turbulencia y / o el flujo de materiales abrasivos previenen la formación de una capa protectora, permitiendo que el material fresco sea continuamente expuesto al ambiente corrosivo.
- Corrosión por cavitación: ocurre en altas velocidades de flujo y cambios rápidos de presión. Esto hace que las burbujas colapsen y ejerzan una alta fuerza sobre la superficie metálica, que puede remover los productos de corrosión y la superficie del metal activo esté expuesta.



**Figura 10.** Efecto de la velocidad del fluido sobre la velocidad de corrosión<sup>[42]</sup>.

### 4.3. RELACIONES HIDRODINAMICAS<sup>[51, 52]</sup>

A partir de medidas electroquímicas en soluciones en movimiento se puede obtener información sobre la velocidad de corrosión y su mecanismo, los coeficientes de transferencia de masa, los esfuerzos de corte y la composición de la solución. La determinación experimental de la corrosión por efecto del fluido involucra la determinación de los esfuerzos de corte, coeficientes de transferencia de masa, y parámetros adimensionales como los números de Reynolds, Sherwood entre otros.

La transferencia de masa es importante en la corrosión cuando la difusión de las especies corrosivas es la que controla la reacción de corrosión. A medida que la velocidad del flujo se incrementa las especies corrosivas llegan con más facilidad a la interfase metal – solución y como consecuencia se incrementa la corrosión, pero si se continúa incrementando el flujo, las especies saturan la superficie y la corrosión o velocidad de reacción ya no sería en función de ellas, entonces el control pasaría a ser por el mecanismo que se conoce como activación o reacción sobre la superficie<sup>[53]</sup>.

Si la corrosión en planta es sensible a la velocidad del fluido, las condiciones pueden reproducirse en laboratorio de manera que el mecanismo sea el mismo y tenga una sensibilidad a la velocidad del fluido.

Para reproducir en laboratorio las condiciones de planta existen diferentes equipos que permiten simular todas las condiciones operacionales necesarias; entre estos podemos mencionar el circuito simulador de flujo LOOP, el cual es un dispositivo que simula las condiciones hidrodinámicas más cercanas a las características en tuberías y permite monitorear la velocidad de corrosión, pero tiene la desventaja de que requiere grandes volúmenes de solución en comparación a las otras técnicas.

El electrodo de cilindro rotatorio es un aparato de laboratorio que opera bajo condiciones hidrodinámicas controladas y conocidas por lo general turbulentas, y que es de fácil manejo comparado con el circuito de flujo, ayuda también a la determinación de esfuerzos de corte y coeficientes de transferencia de masa, es usado para modelar las condiciones de flujo en sistemas electroquímicos para flujos turbulentos y permite simular los esfuerzos de corte ejercidos sobre la superficie metálica, ya que estos son alcanzados aún si el mecanismo de corrosión esté o no controlado por transporte de masa, su enorme ventaja es el corto tiempo de las pruebas y el menor volumen de solución comparado con el usado en otras geometrías. Su desventaja radica en que la naturaleza de flujo turbulento puede ser diferente de la alcanzada en tuberías. El autoclave es un equipo que permite simular estática o hidrodinámicamente condiciones de altas presiones totales y por lo tanto altos esfuerzos de corte en la pared y altas temperaturas, por medio de un tanque completamente sellado en el cual pueden medirse velocidades de corrosión por medio de técnicas electroquímicas y gravimétricas.

La literatura provee que los datos de corrosión pueden ser convertidos del electrodo de cilindro rotatorio y el flujo en tubería sobre la base de la igualdad de los coeficientes de transferencia de masa o los esfuerzos de corte. Para unas condiciones establecidas la velocidad de corrosión en un sistema de flujo en tubería y un sistema de electrodo de cilindro rotatorio debería ser la misma cuando la velocidad lineal del flujo en tubería y la velocidad rotacional en el ECR son tales que los esfuerzos de corte o los coeficientes de transferencia de masa son los mismos en ambos sistemas, entonces tenemos que:

**Flujo en tubería**<sup>[54,55]</sup> : El esfuerzo de corte en la pared de la tubería esta definido por la siguiente ecuación, asumiendo que no existe deslizamiento en la pared

$$\tau_w = f_p U_p^2/2 \quad (34)$$

Donde,

**f** es el factor de fricción

$\rho$  es la densidad fluido ( $\text{Kg} / \text{m}^3$ )

**Up** es la velocidad lineal del flujo en la tubería ( $\text{m} / \text{s}$ )

El factor de fricción es una función del numero de Reynolds y de la rugosidad:

$$\text{Re} < 2000 \quad \mathbf{f = 16 / Re} \quad (35)$$

$$\sim 2300 \leq \text{Re} \leq \sim 10^5 \quad \mathbf{f = 0.079Re^{-0.25}} \quad (36)$$

$$\text{Re} \leq \sim 10^5 \quad \mathbf{f = 0.079Re^{-0.25}} \quad (37)$$

Para simular las condiciones de planta en laboratorio, operamos con flujo turbulento,  $\text{Re} > 300$ , se obtiene:

$$\tau_w = 0.0395 \text{ Re}^{-0.25} \rho \text{ Up}^2 \quad (38)$$

Ahora, para la determinación de los coeficientes de transferencia de masa en flujo turbulento, existen en la literatura varias correlaciones para las geometrías de simulador de flujo (loop) y electrodo de cilindro rotatorio. Sin embargo en trabajos como el de Nestic<sup>[53, 56]</sup>, se establece que los valores para una u otra geometría no difieren entre sí. En el caso de flujo en tubería, se usa la correlación de Berger and Hau, en la cuál el número de Sherwood es directamente proporcional al número de Reynolds y Smith.

$$\mathbf{Sh_p = Kmdp / D = 0.0165 \text{ Rep}^{0.86} \text{ Sc}^{0.33}} \quad (39)$$

$$\mathbf{Sh_c = Kmdc/D = 0.0791 \text{ Rec}^{0.7} \text{ Sc}^{0.356}} \quad (40)$$

Donde

**Sh** es el número de Sherwood,

**Sc** es el número de Schmidt [**Sc =  $v/D$** ]

$\nu$  es la viscosidad cinemática [  $\nu = \mu/D$  ]

$\mu$  es la viscosidad del fluido

$D$  es la difusividad de las especies en  $m^2/s$

$Re$  es el número de Reynolds [  $Re = (\rho U_p dp) / \mu$  ]

$dp$  es el diámetro de la tubería

**Flujo en el Electrodo de Cilindro rotatorio<sup>[55]</sup>:** El esfuerzo de corte para simular condiciones de planta con flujo turbulento  $Rec > 300$ ,

$$Rec = \rho \omega r c d c / \mu \quad (41)$$

$$\tau_c = f r c^2 \omega^2 / 2 \quad (42)$$

$$f = 0.0791 Re^{-0.3} \quad (43)$$

$$\tau_c = 0.0791 Re^{-0.3} \rho r c^2 \omega^2 \quad (44)$$

Para el ECR existen varias correlaciones, las más conocidas se resumen en la tabla 1.

**Tabla 1.** Correlaciones usada para el cálculo de coeficientes de transferencia de masa en el ECR.

<b>CORRELACIONES</b>	
Eisenberg	$K = 0.0791 * V^{0.7} * \mu^{-0.344} * d c^{-0.3} * D^{0.644}$
Newman	$K = 0.0791 * V^{0.7} * \mu^{-0.344} * d c^{-0.3} * D^{0.644} (R1/R2)$
Wranglen:	$K = 0.0791 * V^{0.67} * \mu^{-0.33} * d c^{-0.34} * D^{0.67}$
Silverman	$K = [\tau / \rho V] * [\mu / D]$ $\tau = 0.0791 Re^{-0.3} \rho r^2 \omega^2$

$V$ : velocidad  $m/s$ ,  $\mu$ : viscosidad cinemática  $m^2/s$ ,  $dc$ : diámetro cilindro rotatorio  $m$ ,  $D$ : difusividad  $m^2/s$ .

La ecuación de Eisenberg puede ser escrita con base en números adimensionales de la siguiente forma:

$$Sc = \frac{K_m \times d_c}{D} = 0.0791 \times Re_c^{0.7} \times Sc^{0.356} \quad (45)$$

De lo anteriormente dicho se pueden combinar las ecuaciones de esfuerzo de corte para obtener una relación donde la velocidad rotacional del ECR simule las condiciones de la velocidad lineal en tubería y se pueda predecir la velocidad de corrosión bajo parámetros hidrodinámicos. Entonces tenemos.

$$\omega^{1.7} = 0.6148 \rho^{0.05} u^{1.75} d^{-0.25} r_c^{-1.4} \mu^{-0.05} \quad (46)$$

O también se igualar las ecuaciones de transferencia de masa y tenemos:

$$Urc = 0.118 [ \rho/\mu ]^{0.25} [ drc^{0.428}/dp^{0.179} ] Sc^{-0.0857} Up^{1.25} \quad (47)$$

$$\omega = Urc/ r \quad (48)$$

$$rpm = \omega * 60/2\pi \quad (49)$$

Una vez encontrada la velocidad rotacional a la cual se simulan las condiciones de campo en el laboratorio, en lo que respecta a los esfuerzos de corte, se deben hacer las relaciones de transferencia de masa para mostrar como la igualdad de esfuerzos de corte no significa igualdad de coeficientes de transferencia de masa.

La velocidad de transferencia de masa de un sistema hidrodinámico en tubería y en el ECR también puede ser expresada usando otras variables adimensionales como Staton:

$$St = K / u \quad (50)$$

$$St = Sh / (re Sc) \quad (51)$$

Entre las técnicas para medir los coeficientes de transferencia de masa se encuentra la Técnica de corriente límite.

Esta técnica es muy frecuentemente usada para medir la velocidad de transferencia de masa y esfuerzos de corte en la pared, entre el fluido y una superficie sólida. La cantidad medida es la corriente eléctrica producida por la transferencia de ciertos iones reaccionando con los electrodos.

La corriente límite se obtiene de las medidas de la corriente eléctrica como función del potencial aplicado entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. La corriente se incrementa exponencialmente con el incremento del potencial hasta que se alcanza un valor constante.

La corriente límite se obtiene de la medida potencioestática a un potencial dado. Si la reacción electroquímica ocurre rápidamente sobre la superficie del electrodo, la velocidad de reacción en el cátodo resulta limitada por difusión y el coeficiente de transporte de masa puede ser determinado por la siguiente expresión, que es una variante de la ecuación 36, suponiendo que  $C_s = 0$ , o muy pequeña:

$$K = \frac{I_L}{nFAC_b} \quad (52)$$

Donde K: coeficiente de transferencia de masa [m/s],  $I_L$ : corriente límite [A], n: moles que reaccionan,  $C_b$ : concentración de iones en solución [mol/m<sup>3</sup>]

Para reacciones electroquímicas controladas por transferencia de masa, la densidad de corriente límite de difusión  $i_L$ , se puede expresar como:

$$i_L = K_n F \Delta C \quad (53)$$

Donde  $\Delta C$  es la diferencia de concentración de la especie reactante entre el seno de la solución y la superficie del metal. De esta manera, el coeficiente de transferencia de masa puede ser calculado por la corriente límite de difusión obtenida a partir de las pruebas electroquímicas. Cuando todas las reacciones de corrosión están limitadas por transferencia de masa, la velocidad de corrosión es directamente proporcional al coeficiente de transferencia de masa.

$$V_{\text{corr}} = K_n \Delta C = i_L \quad (54)$$

## 5. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA EVALUACIÓN DE VELOCIDADES DE CORROSIÓN <sup>[27, 57]</sup>

Las pruebas electroquímicas permiten, en algunos casos, evaluar el tipo de mecanismo de inhibición de la corrosión a través del análisis de los parámetros termodinámicos y cinéticos de las reacciones de transferencia de carga o de masa que conforman el proceso de degradación corrosiva.

Las técnicas electroquímicas más utilizadas consisten en someter al material a barridos de potencial, tanto en dirección anódica como en dirección catódica, respecto al potencial de equilibrio. El registro de la corriente resultante que, a su vez, es reflejo de las reacciones catódicas y anódicas que constituyen el proceso de degradación corrosiva, permite construir una curva de corriente vs. potencial (  $I$  vs.  $E$ ) que se conoce como curva de polarización o curva potenciodinámica.

### 5.1. PRUEBAS POTENCIODINÁMICAS <sup>[27, 57, 58]</sup>

En las pruebas potenciodinámicas el electrodo de trabajo es monitoreado a través de un rango de potenciales y se mide la corriente resultante. El potencial controlado se aplica entre el electrodo de trabajo y el de referencia desde una fuente externa y la corriente se mide entre el electrodo de trabajo y los electrodos auxiliares<sup>[59]</sup>.

#### 5.1.1. Curvas de polarización<sup>[31, 60]</sup>.

En esta prueba se aplica un barrido de potencial de menos a más 250 mV. con respecto al potencial de corrosión. El logaritmo de la densidad de corriente obtenida se grafica en función del barrido del potencial (  $E$  vs.  $\log I$ ). De estas curvas se puede obtener las pendientes de Tafel anódica y catódica (  $b_a$  y  $b_c$ ), potencial de corrosión y la densidad de corriente de corrosión (  $i_{corr}$  ).

La velocidad de corrosión se puede determinar con la siguiente relación:

$$V_{\text{corr}} = (0.13i_{\text{corr}}PE)/\rho \quad (55)$$

Donde,

**V<sub>corr</sub>** = Velocidad de corrosión en mpy

**PE** = peso equivalente del metal en g

$\rho$  = densidad del metal en g/cm<sup>3</sup>

### 5.1.2. Resistencia a la polarización Lineal.

La resistencia a la polarización de un metal se define como la pendiente de la curva de polarización (e vs I) en el potencial de corrosión. En esta prueba se aplica un pequeño barrido de potencial por debajo y por encima del potencial de corrosión (20 mv).

$$RP = (de / di)e = e_{\text{corr}} \quad (56)$$

Después de obtener Rp y las pendientes de Tafel se procede a calcular la densidad de corriente de corrosión por medio de la ecuación de Stern-Geary:

$$i_{\text{corr}} = B/RP \quad (57)$$

$$B = (babc)/2.303(ba+ bc) \quad (58)$$

Donde,

**i<sub>corr</sub>** = densidad de corriente de corrosión (  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  )

**ba** = pendiente de Tafel anódica (mV)

**bc** = pendiente de Tafel catódica (mV)

**B** = Se ha encontrado que para varios sistemas industriales de flujos acuosos donde los materiales que se corroen son hierro, cobalto, níquel o aleaciones de estos metales se tiene un valor aproximado de 0,025 V.

**RP** = resistencia a la polarización (K $\Omega$ .cm<sup>2</sup>)

## 5.2. VELOCIDAD DE CORROSIÓN POR PÉRDIDA DE PESO (ENSAYO GRAVIMÉTRICO) <sup>[30, 60]</sup> .

Es el tipo de prueba más común, el procedimiento de evaluación consiste en exponer una pieza del material bajo estudio al ambiente agresivo, por un periodo de tiempo específico. Como resultado del ataque corrosivo, el cupón pierde una fracción del material metálico mediante un proceso de disolución o a través de la formación de productos de oxidación que pueden eliminarse de la superficie mediante la limpieza cuidadosa de la pieza después de la prueba.

El resultado de la prueba se puede expresar en términos de masa pérdida por unidad de área expuesta y por unidad de tiempo o bien, utilizando la densidad del metal, en unidades de longitud de ataque por unidad de tiempo.

Para obtener la velocidad de corrosión por pérdida de peso se realizan los siguientes pasos:

1. Limpieza del Cupón (mecánica o química)
2. Pesar el cupón ( $w_1$ )
3. Introducir el cupón en el sistema
4. Sacar el cupón después de un tiempo de exposición al medio corrosivo
5. Limpieza del cupón (mecánica o química)
6. Pesar el cupón ( $w_2$ )

La velocidad de corrosión se calcula con la siguiente ecuación:

$$\text{mpy} = 22300W/DAT \quad (59)$$

Donde,

**W** =  $w_1 - w_2$  (g)

**D** = densidad del metal ( $\text{g} / \text{cm}^3$ )

**A** = área expuesta ( $\text{pulg}^2$ )

**T** = tiempo de exposición (días)

Con esta fórmula se asume corrosión uniforme a través del cupón. Esta técnica además de tener una información cuantitativa, permite obtener una identificación del tipo de corrosión que se está presentando.

### **5.3. ENSAYOS CON CORRIENTE ALTERNA (ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA) [61, 58, 62]**

El método de Impedancia proporciona una información amplia, pues permite deducir el comportamiento de la interfase metal-solución como una red de elementos resistivos y capacitivos, ya que el diagrama de Impedancias ofrece una visión completa de los fenómenos que tienen lugar.

Algunos de los procesos que se desarrollan en la interfase son: Reacciones electroquímicas, adsorción de productos, transporte de materia por difusión, etc., por lo que se puede evaluar películas de inhibidores y recubrimientos.

Cuando la corriente alterna atraviesa la interfase del electrodo esta se divide en dos partes: una corriente motivada por el comportamiento capacitivo de la interfase y la otra como una corriente de transferencia que se refiere al intercambio de cargas de las reacciones electroquímicas.

Para analizar la variación de la Impedancia con la frecuencia, se recurre al concepto de circuito equivalente:

- La interfase electroquímica se representa como un condensador (doble capa) .
- En paralelo con la impedancia Faradaica  $R_T$ , además a este circuito se incluye una resistencia en serie  $R_e$  (resistencia del electrolito)

Los barridos de frecuencia más utilizados en esta técnica son de 100000 a 1 Hz, de 100000 a 0,1 Hz y de 100000 a 0.01 Hz, con un potencial aplicado de corriente alterna de 20 mV rms.

## **6. METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN**

La metodología que se empleó en esta investigación estuvo encaminada a realizar una evaluación hidrodinámica experimental, de inhibidores genéricos para sistemas multifásicos salmuera-CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S-Hidrocarburos cuyos resultados servirán para tener un mejor conocimiento de los problemas generados en el campo por la corrosión en medios con CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S y su control mediante el uso de inhibidores y además permitirá un mejoramiento en las capacidades tecnológicas, metodológicas y de simulación en laboratorio.

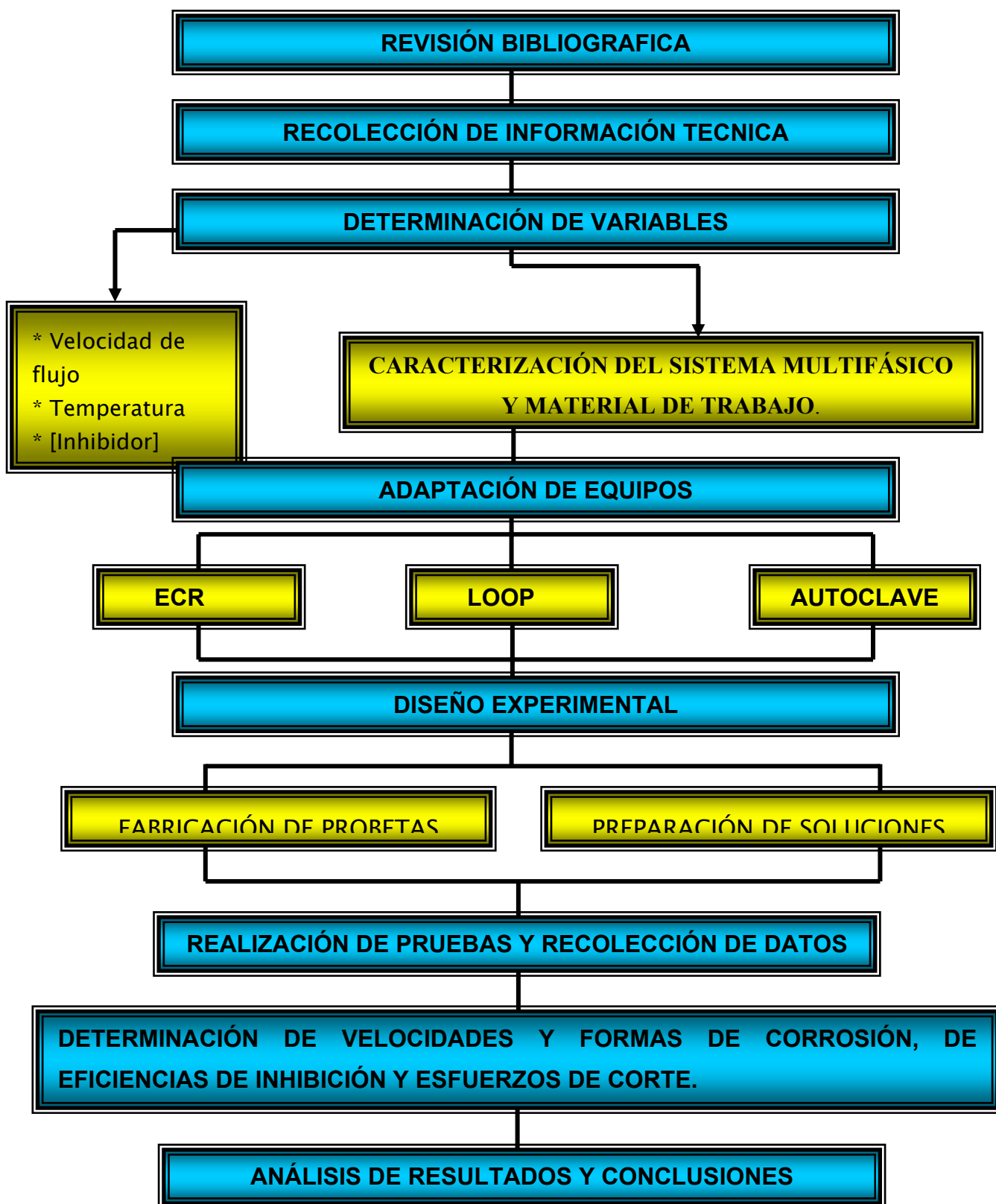
Este trabajo de investigación se realizó según las etapas que se encuentran resumidas en la Figura 11.

### **6.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.**

En esta primera etapa del proyecto se hizo una revisión del estado de arte en cuanto a la investigación y el desarrollo de los problemas de corrosión ocasionados por ambientes que contienen CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S y los diferentes productos inhibidores que mitigan su daño; en diferentes medios especializados tales como libros, revistas, Biblioteca Central de la Universidad Industrial de Santander, Biblioteca del Grupo de Investigaciones en Corrosión, la Internet, artículos de revistas nacionales e internacionales.

### **6.2. RECOLECCIÓN DE INFORMACIÓN TÉCNICA.**

Se obtuvo toda la información relacionada directamente con las operaciones de plantas procesadoras y pozos extractores de petróleo, la cual se utilizó para fijar los parámetros y establecer las variables de la simulación en laboratorio. Esta información corresponde específicamente a datos de presiones, concentraciones de gases, relaciones agua / aceite, velocidades de flujo, características del agua y del aceite, temperatura y otras más.



**Figura 11:** Representación esquemática de la metodología seguida para la Investigación

### 6.3. ESPECIFICACIÓN DE VALORES PARA VARIABLES INDEPENDIENTES.

Con la información recolectada del punto anterior se procedió a determinar los valores de las variables críticas en el proceso de extracción y transporte de hidrocarburos para luego simular en el laboratorio estos procesos y poder determinar los mecanismos y formas de corrosión y el desempeño de algunos productos de inhibición y determinar su eficiencia.

**Tabla 2.** Variables para la evaluación hidrodinámica del sistema multifásico.

EQUIPOS	PRUEBAS	Velocidad FLUJO (m/s)	RELACIONES DE PRESIONES	T °C	% ACEITE	CLASE INHIBIDOR	% INHIBIDOR ppm	OBJETIVOS	
ELECTRODO CILINDRO ROTATORIO	R.P	0	6%VCO <sub>2</sub> / 4ppmH <sub>2</sub> S	30	0  30	Hexadecilamina Octadecilamina Didecilamina	1 3 10	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Velocidad de corrosión</li> <li>• Esfuerzos de Corte</li> <li>• Eficiencia de inhibidor</li> </ul>	
	Pendiente Tafel	1	6%VCO <sub>2</sub> v/ 10ppmH <sub>2</sub> S	45		<b>Ácidos</b>	1 3		
	Impedancias	4		59		Hexadecanóico Octadecanóico Aracídico	10 30		
LOOP	R.P	0	6%VCO <sub>2</sub> / 4ppmH <sub>2</sub> S	59	0  30	Didecilamina	% más efectivo	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Velocidad de corrosión</li> <li>• Esfuerzo de corte</li> <li>• Eficiencia de inhibidor</li> </ul>	
	Pendiente Tafel						Ácido Octadecanoico		% más Efectivo
AUTOCLAVE	RP	0	6%VCO <sub>2</sub> / 4ppmH <sub>2</sub> S	59	0  30	Didecilamina	% más Efectivo	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Velocidad de corrosión</li> <li>• Esfuerzo de corte</li> <li>• Capas formadas</li> <li>• Eficiencia de inhibidor</li> </ul>	
	Pendiente Tafel								
	Impedancias	4					Ácido Octadecanoico		% más Efectivo
	Gravimetria								

En la tabla 2, se presentan los valores de las variables especificadas para el desarrollo de las pruebas en el laboratorio. También, aparecen los diferentes equipos donde se realizaron las pruebas para caracterización de los sistemas

a estudiar y las distintas técnicas de toma de medidas que se emplearon para la determinación de las velocidades de corrosión y otras variables respuesta.

#### 6.4. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL DE TRABAJO Y DEL SISTEMA MULTIFÁSICO

##### MATERIAL DE TRABAJO:

- **Análisis Químico**

El acero escogido para el desarrollo de la experimentación fue un acero AISI SAE 1020 porque permite una reproducibilidad de las pruebas; su caracterización fue realizada mediante la técnica de Espectroscopia de Emisión Óptica – EEO, de acuerdo a las especificaciones de la norma ASTM E – 415 de 1999. Los resultados promedio se muestran en la tabla 3. y adicionalmente se relacionan los valores estipulados para un acero AISI – SAE 1020.

La microestructura observada es característica de aceros de bajo contenido de carbono en estado normalizado y está compuesta de granos de ferrita y perlita con un tamaño de grano ferrítico fino No 8 de acuerdo a las especificaciones de la norma ASTM E – 112 de 1996.

**Tabla 3.** Resultados de composición química.

Elemento	Muestra	AISI – SAE 1020
C	0.224 ± 0.0014	0.18 – 0.23
Mn	0.521 ± 0.0071	0.30 – 0.59
P	0.001 ± 0.0012	0.040 máx.
S	0.009 ± 0.0041	0.050 máx.
Si	0.157 ± 0.0031	
Cu	0.322 ± 0.0366	
Ni	0.135 ± 0.0053	
Cr	0.189 ± 0.0017	
Mo	0.023 ± 0.0005	
As	0.007 ± 0.0008	
Nb	0.013 ± 0.0008	
Co	0.028 ± 0.0023	
Sn		
Fe	Balance	

▪ **Análisis Metalográfico.**

Para realizar este análisis se tomó una probeta en sentido longitudinal y transversal de la muestra en estudio, la cual fue preparada para la evaluación de acuerdo con las especificaciones de la norma ASTM E-3 de 2001.

◆ Sin Ataque Químico.

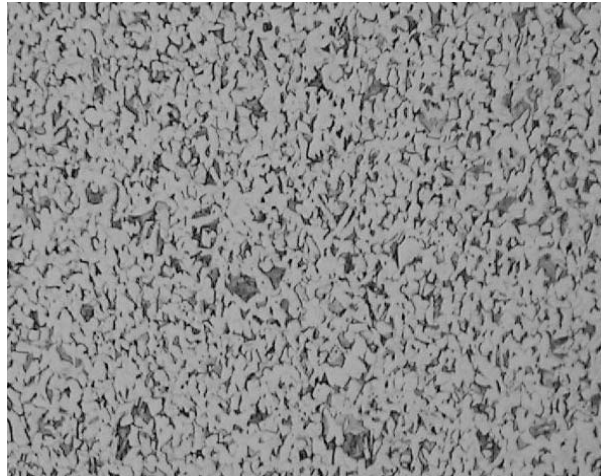
Sobre la sección longitudinal y transversal de la muestra se clasificó la forma, el tipo y tamaño del grafito de acuerdo con las especificaciones de la norma ASTM A - 45 de 1997, observándose inclusiones no metálicas de sulfuros serie fina nivel de severidad 1 ½ y serie gruesa nivel de severidad ½ y óxidos globulares serie fina nivel de severidad 1; ver Fotografía 1.



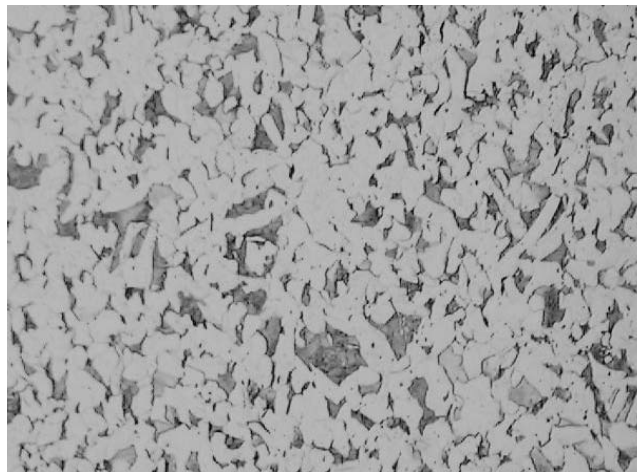
**Fotografía 1.** Inclusiones no metálicas de sulfuros serie fina y gruesa y óxidos globulares serie fina. Sin ataque químico, 100X.

◆ Con ataque químico.

La muestra evaluada fue atacada químicamente con una solución de Nital al 2% de acuerdo con las especificaciones de la norma ASTM E – 407 de 1999. La muestra presenta una microestructura uniforme en toda la sección transversal evaluada compuesta por granos de ferrita y perlita con un tamaño de grano ferrítico fino No 8, de acuerdo con las especificaciones de la norma ASTM E-112 de 1996. La Fotografía 2. muestra las características microestructurales descritas anteriormente.



**100X**



**200X**

**Fotografía 2.** Microestructura uniforme en toda la sección transversal de la muestra evaluada compuesta por granos de ferrita y perlita. Ataque químico Nital 2%.

▪ **Ensayo de dureza.**

Sobre una sección transversal de la muestra se realizó toma de durezas en la escala Brinell –HB (187.5 Kg. / 2.5 mm) de acuerdo con las especificaciones de la norma ASTM E - 10 de 2001. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Resultados del ensayo de dureza en escala Brinell – HB.

Punto	Dureza Brinell- HB
1.	99.8
2.	100.6
3.	100.4
4.	100.8
<b>Dureza promedio: 100.4 ± 0.43</b>	

## CARACTERIZACIÓN DE ELECTROLITOS

- **Caracterización solución inicial de trabajo.**

La solución inicial de trabajo fue una salmuera con agua desionizada al 3% en peso de NaCl. Sin desairear ni adicionar otros gases. Su caracterización fue realizada mediante las siguientes normas y técnicas:

Alcalinidad: Standard Methods para evaluación de agua y aguas residuales N. 2320. Método por Titulación. Dureza: Standard Methods para evaluación de agua y aguas residuales N.2340. Titulación por EDTA. Cloruros: Determinación de Cloruros por el método de Mohr. Hierro: Método Espectrofotométrico por longitudes de onda/ DR/2500 Odissey de HACH. Conductividad: Conductivity/TDS meter de HACH. Los resultados promedios se muestran en la tabla 5.

**Tabla 5.** Caracterización del electrolito de trabajo.

<b>Caracterización del Electrolito</b>	
NaCl (% W)	3
pH	6.8
Alcalinidad	N.D
Dureza	N.D
Cloruros (ppm)	30.000
Hierro disuelto	N.D*
Oxígeno Disuelto (ppm)	6.8
Conductividad (Siemens)	1.3

**N.D.\* No Detéctable**

- **Caracterización solución de trabajo con sustancias inhibidoras.**

La solución de trabajo con sustancias inhibidoras consistió en la salmuera inicial de trabajo, después de realizada una desaireación por dos horas con Nitrógeno de alta pureza grado 5.0, y burbujeando luego la mezcla gaseosa correspondiente de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S por dos horas más. Su caracterización fue realizada mediante técnicas colorimétricas y espectofotométricas. La concentración de los gases disueltos en la solución se obtuvo mediante el uso de Kits de CHEMests, compuestos por ampolletas, sustancias activadoras y tambores comparadores. Los resultados promedios se muestran en la tabla 6.

**Tabla 6.** Caracterización del electrolito final de trabajo.

Característica del electrolito	Amina 16 átomos de C	Amina 18 átomos de C	Amina 20 átomos de C	Ácido 16 átomos de C	Ácido 18 átomos de C	Ácido 20 átomos de C
NaCl (% W)	3	3	3	3	3	3
PH	4.92	4.97	5.14	4.98	5.12	5.18
Cloruros (ppm)	29300	28300	27590	29000	28500	26800
Hierro disuelto (ppm)	1.79	1.86	1.47	1.88	1.66	3.02
Oxígeno Disuelto (ppb)	50	80	100	48	80	59
H <sub>2</sub> S Disuelto (ppm)	1	0.8	0.4	1	0.8	0.6
CO <sub>2</sub> Disuelto (ppm)	23	27	27	26	28	20

- **Caracterización de la mezcla salmuera – Hidrocarburo con sustancias inhibidoras.**

La salmuera utilizada en esta etapa posee las mismas características fisicoquímicas que la solución inicial de trabajo, los niveles iones y gases disueltos presentan promedios similares a los obtenidos en la caracterización de solución final de trabajo con sustancias inhibidoras; el hidrocarburo utilizado fue aceite mineral, el cual fue escogido por tener un menor efecto en el cambio de las densidades y viscosidades de la solución, lo cual era un requisito indispensable para trabajar en la geometría del circuito simulador de flujo,

C.S.F. "LOOP". La variación de densidades y viscosidades se registran en la tabla 7.

**Tabla 7.** Variación de algunas propiedades en la mezcla salmuera-hidrocarburo-Inhibidor

T [°C]	Densidad [g/cm <sup>3</sup> ]		Viscosidad Dinámica* [cp]		Viscosidad Cinemática [m <sup>2</sup> /s]	
	Salmuera	Mezcla	Salmuera	Mezcla	Salmuera	Mezcla
30	1.04	0.8935	0.89	5.98	8.557E <sup>-7</sup>	6.692E <sup>-6</sup>
45	1.04	0.9575	N.D.	3.97	N.D	4.146E <sup>-6</sup>
59	1.04	1.024	N.D	2.42	N.D	2.363E <sup>-6</sup>

N.D. = No Detectable.

## 6.5. DISEÑO , CONSTRUCCIÓN Y ADAPTACIÓN DE EQUIPOS

Para el desarrollo de los objetivos propuestos en el proyecto, fue necesaria la adaptación de algunos de los equipos existentes en el laboratorio del Grupo de Investigaciones en Corrosión G.I.C., así como adquisición y construcción de nuevos dispositivos que permitieran controlar las variables de pruebas y asegurar la integridad de las personas a cargo.

### 6.5.1. Adaptación del Electrodo de Cilindro Rotatorio a las condiciones actuales de campo\*

Para el ECR, se diseñó una celda en vidrio que permitiera monitorear variables como el pH, temperatura y gases disueltos simultáneamente, además con entrada y salida de purgas y muestras para la caracterización fisicoquímica del electrolito, lo cual permitió tener total control sobre la atmósfera de estudio. En la fotografía 3. se observa el montaje de la celda diseñada para el ECR.

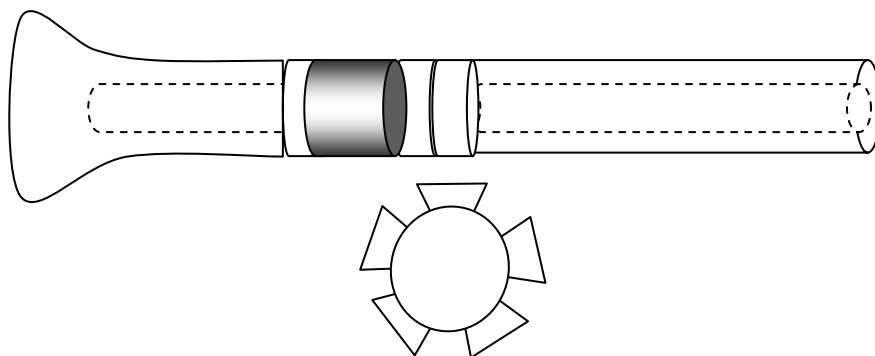
\* Valores obtenidos en el laboratorio de Reología, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander.

\* Este es un producto de esta investigación , P.I., que se puede hacer comercial; lo mismo que el procedimiento de ensayo propuesto y ejecutado hasta el dominio del mismo.

Así mismo se diseñó y adaptó al árbol del ECR un eje con agitador que proporcionara una dispersión de la mezcla de 70% de agua y 30% de aceite mineral, sin que alterara el vórtice que se forma alrededor del electrodo de trabajo y por lo tanto tampoco, se afectarían el esfuerzo de corte y los campos magnéticos generados. El diseño se muestra en la gráfica 1.



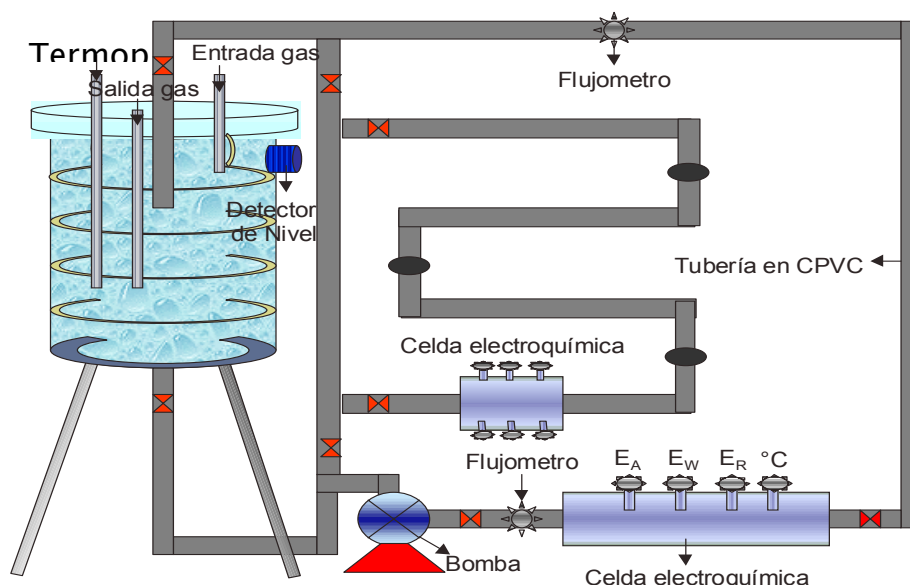
**Fotografía 3.** Montaje Celda del ECR.



**Gráfica 1.** Eje con agitador para dispersión en el ECR.

### 6.5.2. Adaptación del Circuito Simulador de Flujo “LOOP”

Se diseñó y se adaptó un C.S.F. “LOOP”, en el laboratorio del G.I.C. en la sede UIS-Guatiguará, para simular las condiciones similares a las de campo, que permitió manejar ambientes con concentraciones de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ , temperaturas entre 30 y 59°C, presión atmosférica, una velocidad de flujo entre 1-4 m/s. Y proporciones de aceite entre 0 y 30 %. El sistema fue construido en CPVC. Sch. 80, especial para resistir las condiciones de trabajo y consta de un tanque de abastecimiento en acrílico con capacidad de 80 litros, aproximadamente 20 m. de tubería con sus accesorios, dos flujómetros, bomba de recirculación con una capacidad de 45 galones por minuto, tubería para gases, baño termostático para control de la temperatura de trabajo, medidor de temperatura en tubería y dos celdas en acrílico cada una con sus respectivos electrodos de trabajo, de referencia y contra electrodos. El esquema de este diseño se muestra en la figura 12\*. Los planos de construcción, con sus detalles se conservaron en los archivos del G.I.C.



**Figura 12.** Esquema del Circuito Simulador de flujo “LOOP” del G.I.C.

\* Este es otro P.I., cuyo desarrollo significa la posibilidad de recibir beneficios en el futuro próximo o cercano.

Se diseñaron dos tipos de celda para la determinación de coeficientes de transferencia de masa medianamente desarrollada y completamente desarrollada; pues no es posible que el fenómeno de transferencia de masa completamente desarrollada se alcance en un C.S.F. LOOP, con electrodos relativamente cortos, por lo tanto se trabajó conjuntamente una celda de electrodos cortos con una celda de electrodos largos que permitiera que el gradiente de concentración de los iones ferrosos adyacentes a la superficie del electrodo de trabajo alcanzara un estado estable ( esto es que la concentración del ion ferroso en esta zona sea igual a la concentración en el seno de la solución). Además, también se buscó una forma de validar los datos obtenidos en una sola prueba, así como, permitir la formación completa de las capas hidrodinámicas límite y de transferencia de masa. Al respecto, V. Shaw <sup>[62]</sup> sustenta que los electrodos muy cortos presentan altos valores de los coeficientes de transferencia de masa y por lo tanto una corrosión mas alta que la real.

La longitud adecuada del electrodo se obtuvo del trabajo de Villareal <sup>[63]</sup>, quien se basó en los estudios de Van Shaw <sup>[62]</sup>, para ello utilizó la ecuación 59. La variación del coeficiente de transferencia de masa con la longitud del electrodo, en diferentes situaciones de esfuerzos de corte se muestra en la figura 13.

$$K = 0.81 \left( \frac{\tau}{\rho} \right)^{1/3} \left( \frac{V_C}{L} \right)^{1/3} S_c^{-2/3} \quad (59)$$

*Donde*

**K** = Coeficiente de transferencia de masa (m/s),

$\tau$  = Esfuerzo de corte (Pa)

$\rho$  = Densidad del fluido, (Kg/m<sup>3</sup>)

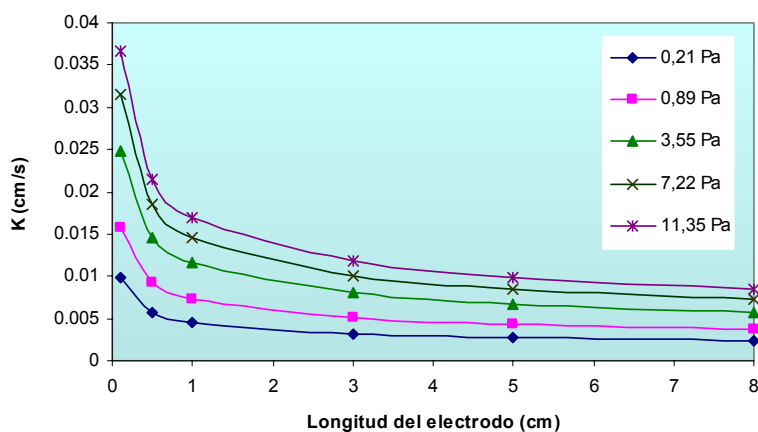
**VC** = Viscosidad cinemática

**L** = Longitud del electrodo (m)

$\mu$  = Viscosidad, (kg/ms)

**D<sub>CO2</sub>** = Coeficiente de difusión (m<sup>2</sup>/s)

**Sc** = Número de Schmidt =  $VC / D_{CO2}$ .

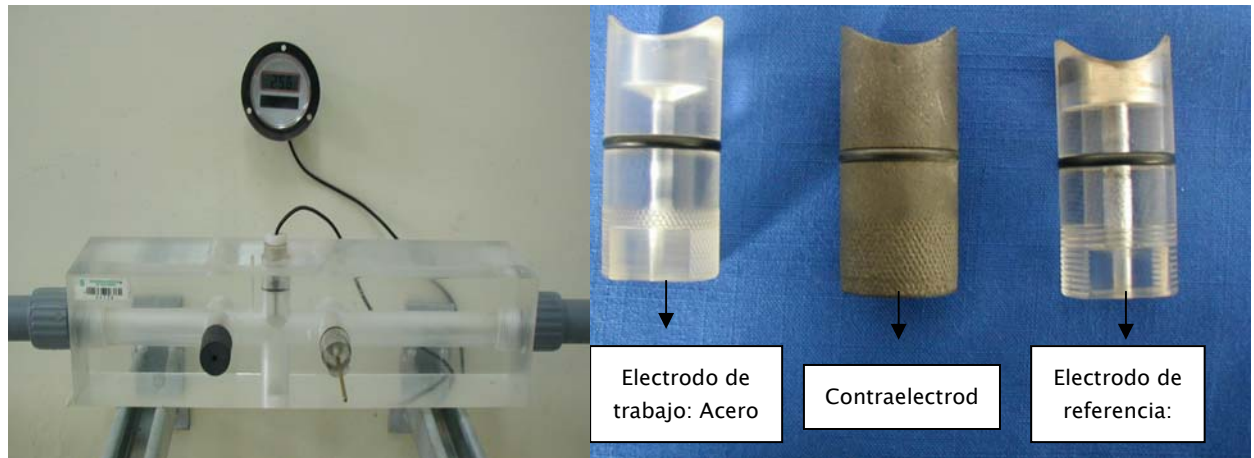


**Figura\* 13.** Curvas de la variación del coeficiente K con la longitud del electrodo, obtenidas con la ecuación de Van Shaw<sup>[62]</sup>.

Del trabajo de Villareal<sup>[63]</sup> se tomó una longitud del electrodo de 8 cm, que permite la obtención de un valor del coeficiente de transferencia de masa completamente desarrollada y estable. En las fotografías 4, 5 y 6, se puede observar con detalle las celdas electroquímicas de electrodos cortos y sus electrodos, la celda de electrodo largo y el C.S.F. “LOOP”.

---

\* \*Agua con el 1% NaCl saturada con CO<sub>2</sub>, y velocidades del fluido de 0.25, 0.55, 1.18, 1.75 y 2.25 m/s.



**Fotografía 4.** Celda electroquímica de electrodos cortos para evaluación de coeficientes de transferencia de masa desarrollada en el LOOP.



**Fotografía 5.** Celda electroquímica de electrodo largo para evaluación de coeficientes de transferencia de masa completamente desarrollada en el LOOP



**Fotografía 6.** Circuito Simulador de Flujo C.S.F. "LOOP".

### **6..5.3. Adaptación de un autoclave a las condiciones actuales de campo.**

Para la realización de pruebas de gravimetría se acondicionó un autoclave estático Parr 4843 y se le adaptó un porta cupones como el mostrado en la fotografía 8.



**Fotografía 7.** Autoclave estático del G.I.C. para pruebas de gravimetría.



**Fotografía 8.** Potacupones Gravimétrico

Para las pruebas electroquímicas dinámicas a altas presiones, se diseñó una tapa\* para el autoclave estático existente en el laboratorio del grupo de Investigaciones en corrosión, con un dispositivo similar a un electrodo de cilindro rotatorio, el cual permitió hacer mediciones electroquímicas de forma hidrodinámica; en este equipo se manejan condiciones similares al punto anterior excepto la presión, la cual estuvo en un rango de 700-800 psi. En las fotografías 9 y 10, se aprecian los detalles de la tapa desarrollada tanto externa como internamente\*.



**Fotografía 9.** Arreglo de electrodos para pruebas electroquímicas en autoclave dinámica.



**Fotografía 10.** Montaje de Autoclave dinámica con ECR. Detalles de los puertos para medidas electroquímicas.

---

\* Este es otro P.I. que se ofrece a la comunidad de especialistas en corrosión; pues significa un avance que se puede aplicar en laboratorios a un costo relativamente moderado.

\* Hasta donde se tiene conocimiento, pruebas de corrosión en autoclave dinámica de alta presión "HSAC", no se usan ni habitual, ni esporádicamente en el país. Este es un avance tecnológico que corresponde a un desarrollo de esta investigación.

## 6.6. DISEÑO EXPERIMENTAL ESTADÍSTICO Y REALIZACIÓN DE PRUEBAS DE SIMULACIÓN EN LABORATORIO

Para evaluar la influencia de cada variable independiente y la interacción entre ellas, a medida que va ocurriendo el proceso de corrosión sobre la variable dependiente (Velocidad de corrosión), se elaboró el diseño estadístico experimental presentado a continuación, el cual permitió con un número mínimo de experiencias obtener la máxima información posible sobre el proceso estudiado y así poder optimizar la experimentación requerida en esta investigación.

### Design Summary

-----

Design class: Screening

Design name: Half fraction 2<sup>5</sup>-1

File name: C:\Documents and Settings\ADRIANA FORERO\Mis documentos\ADRIANA FOI

### Base Design

-----

Number of experimental factors: 5    Number of blocks: 1

Number of responses: 1

Number of runs: 19

Error degrees of freedom: 3

Randomized: Yes

Factors	Low	High	Units	Continuous
Temperatura	30.0	59.0	°C	Yes
Vel Fluido	0.0	4.0	m/s	Yes
Conc H2S	4.0	10.0	ppm	Yes
Conc Inh	1.0	10.0	ppm	Yes
Conc Aceite	0.0	30.0	%	Yes

Responses                      Units

Vcorr                              mpy

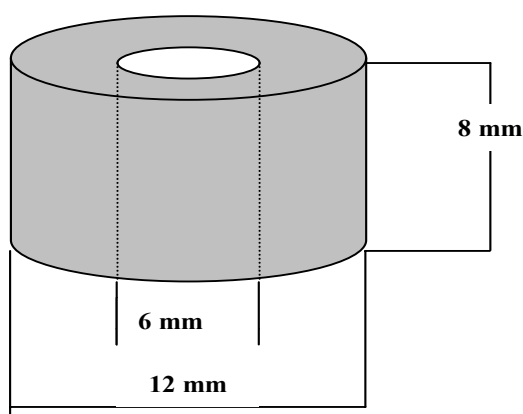
### The StatAdvisor

-----

You have created a Half fraction design which will study the effects of 5 factors in 19 runs. The design is to be run in a single block. The order of the experiments has been fully randomized. This will provide protection against the effects of lurking variables.

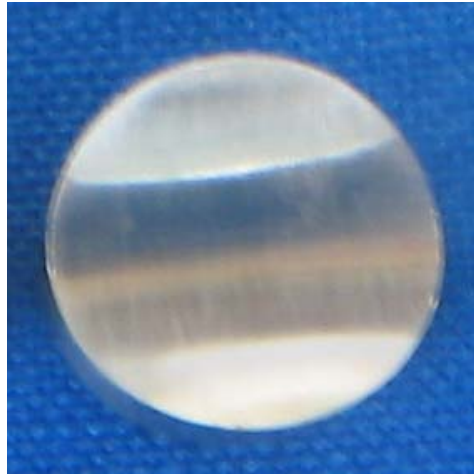
## 6.7. FABRICACIÓN DE PROBETAS

Para la realización de pruebas en el ECR, se fabricaron electrodos de trabajo maquinados de una varilla de acero AISI-SAE 1020 la cual fue utilizada para la fabricación de todos los electrodos utilizados en esta investigación y caracterizada anteriormente, con las dimensiones observadas en la figura 14, y con un área total para exposición de  $3.02 \text{ cm}^2$ . El electrodo fue pulido y llevado a un acabado superficial hasta lija 590 y posteriormente desengrasado con alcohol etílico, con el fin de asegurar su buen estado superficial.



**Figura 14.** . Dimensiones del electrodo de trabajo del ECR.

Para las pruebas en el C.S.F. "LOOP", se fabricaron dos tipos de electrodos del mismo material para las dos diferentes celdas que se diseñaron; para la celda de transferencia de masa medianamente desarrollada se elaboraron electrodos cilíndricos con una curvatura superficial igual a la de la tubería como se aprecia en la fotografía 11, con un área de exposición de  $1 \text{ cm}^2$ , y para la celda de transferencia de masa completamente desarrollada se elaboró un electrodo rectangular de área de exposición de  $8 \text{ cm}^2$  con una curvatura similar a la de la tubería en la superficie expuesta, como se aprecia en la fotografía 12. A estos electrodos se les hizo el mismo tratamiento superficial del ítem anterior.

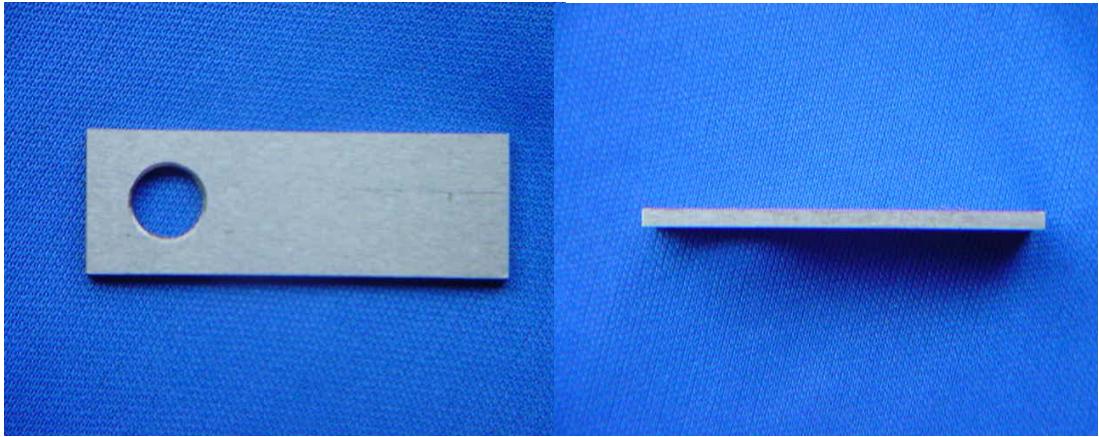


**Fotografía 11.** Electrodo de trabajo. Celda de transferencia de masa medianamente desarrollada. Vista superior.



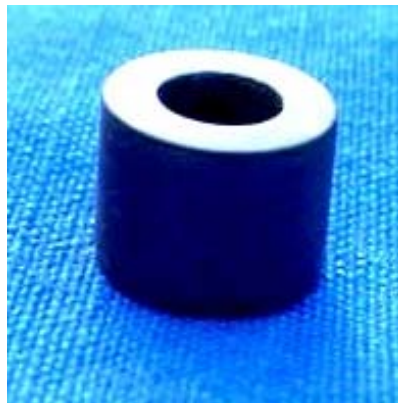
**Fotografía 12.** Electrodo de trabajo. Celda de transferencia de masa completamente desarrollada. Vista frontal

Para las pruebas de pérdida de peso en el autoclave estático se elaboraron cupones gravimétricos de acero AISI-SAE 1020, de 3.81 cm de largo X 1.27 cm de ancho y un espesor de 3 mm, con un área de exposición total de 12.92 cm<sup>2</sup>. Estos cupones también fueron pulidos hasta lija 590 y lavados y enjuagados con alcohol etílico, luego eran debidamente secados y dejados en el desecador para después ser pesados en una balanza analítica. En la fotografía 13 pueden apreciarse los cupones de trabajo elaborados para estas pruebas.



**Fotografía 13.** Cupón Gravimétrico para pruebas de pérdida de peso en el autoclave estático.

Para las pruebas electroquímicas dinámicas de alta presión en el autoclave, se elaboraron cilindros similares a los del electrodo de Cilindro rotatorio con un diámetro externo de 11 mm y altura de 9 mm, para obtener una área de exposición de  $3.02 \text{ cm}^2$ , como se aprecia en la fotografía 14.



**Fotografía14.** Probeta para ensayos electroquímicos en autoclave dinámico de alta presión “HSAC”.

## **6.8. PREPARACIÓN DE SOLUCIONES INHIBIDORAS**

De acuerdo con las propiedades de un inhibidor encontradas en la literatura se utilizaron seis compuestos orgánicos: Hexadecilamina, Octadecilamina,

Didecilamina, Ácido Hexadecanóico, Ácido Octadecanóico y Ácido Eicosanóico. Como las moléculas orgánicas de las aminas y los ácidos son medianamente solubles en agua, se ensayaron varios solventes tales como: ácido acético, glicerina, cetona, alcohol etílico, benceno, xileno y tolueno para obtener una solubilidad completa de las mismas, obteniéndose las mejores disoluciones con una mezcla 1:9 de benceno: alcohol etílico. Después de desarrollada la primera etapa de solubilidad y dispersibilidad de inhibidores se decidió que la disolución de cada uno de estos compuestos se llevaría a cabo utilizando la mezcla benceno - etanol obteniendo patrones de concentración de 100 ppm y 500 ppm para cada inhibidor, los cuales fueron utilizados para preparar soluciones de 1, 3, 10 y 30 ppm, con la salmuera respectivamente. Las sustancias utilizadas como inhibidores se describen brevemente a continuación.

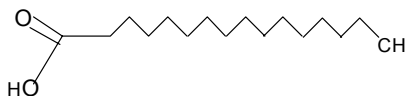
#### **Base amina:**

**Hexadecilamina:**  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}_2$ . Es una amina primaria con una cadena hidrocarbonada de 16 átomos de carbono, la cual se adsorbe químicamente formando un enlace coordinado covalente con el metal a través de los dos electrones no compartidos del átomo de nitrógeno y los orbitales no ocupados del metal.

**Octadecilamina:**  $\text{H}_3\text{C} \left[ \text{---} \right]_{16} \text{NH}_2$  ·  $\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{N}$ . Esta es una amina primaria de cadena simple con 18 átomos de carbono, presenta una adsorción química similar al de la sustancia anterior, lo cual estabiliza el estado electrónico del metal, impidiendo el ataque del sustrato metálico por el medio.

**Didecilamina:**  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9]_2\text{NH}$ . Es una amina secundaria con un grupo alquilo como cadena colgante lateral y una cadena hidrocarbonada con 20 átomos de carbono, la cual inhibe la corrosión bloqueando un área de la superficie metálica por la adsorción química de una capa de inhibidor.

## Ácidos grasos:



### Ácido Hexadecanoico o Palmítico:

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ . Es un ácido graso con una cadena hidrocarbonada de 16 átomos de carbono, el cual forma un fuerte enlace de adsorción con la superficie metálica, dando como resultado la formación de una película quimiadsorbida.

**Ácido Octadecanoico o Esteárico:**  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$  Es un ácido de cadena hidrocarbonada simple con 18 átomos de carbono. Presenta una adsorción química similar a la del ácido palmítico, por medio de la cual forma una barrera física que impide que los agentes corrosivos entren en contacto con la superficie metálica.

**Ácido Aracídico o Eicosanoico:**  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$ . Es un ácido de cadena hidrocarbonada simple con 20 átomos de carbono. Presenta una adsorción química similar a los dos anteriores, inhibiendo el proceso corrosivo por la formación de una barrera física que impide el contacto de los agentes corrosivos con la superficie metálica.

En la tabla 8. Se observa las condiciones de ensayo para la aplicación de un protocolo de preselección de los productos utilizados como inhibidores.

**Tabla 8.** Condiciones iniciales utilizadas en los ensayos electroquímicos.

INHIBIDOR	[] ppm	30°C			45°C			59°C		
		0 rpm	1301 rpm	5421 rpm	0 rpm	1301 rpm	5421 rpm	0 rpm	1301 rpm	5421 rpm
HEXADECILAMINA	1									
OCTADECILAMINA	1									
DIDECILAMINA	1									
ACIDO HEXADECANOICO	1									
ACIDO OCTADECANOICO	1									
ACIDO EICOSANOICO	1									

Se realizaron pruebas de solubilidad, dispersibilidad en las cuales se evaluó la solubilidad y dispersión de las soluciones preparadas en salmuera y aceite, y pruebas de particionamiento aceite / agua, la prueba utilizada fue la de equilibrio particional, en la cual una cantidad conocida de inhibidor de corrosión fue asignada para distribuirse entre la fase oleica y la salmuera por un periodo superior a 24 horas y con un corte de fase oleica / salmuera de 30/70. Durante cada prueba los fluidos eran visualmente examinados para asegurar que los inhibidores de corrosión no causaran la formación de una emulsión estable o un exceso de espumamiento.

Después de 16 horas la fase salmuera era separada de la fase oleica y su corrosividad medida. Estas pruebas se realizaron en un rango de concentraciones entre 1 y 30 ppm de inhibidor, y los resultados obtenidos de la evaluación del comportamiento particional permitieron determinar el nivel de dosificación de inhibidor requerido dentro de una mezcla de dos fases con el fin de obtener una inhibición satisfactoria en la fase acuosa. La dosificación obtenida y los productos que presentaron mejor comportamiento y eficiencia en las pruebas con el ECR, fueron seleccionados para ser ensayados a las condiciones más críticas en el LOOP y el autoclave estático y dinámico. La

tabla 9, muestra la dosificación obtenida para los productos de inhibición y las condiciones críticas los cuales fueron evaluados en el ECR.

**Tabla 9.** Mejor dosificación obtenida y condiciones críticas utilizadas en los ensayos electroquímicos.

Inhibidor	[ ] ppm	59°C	
		0 rpm	5421 rpm
HEXADECILAMINA	10		
OCTADECILAMINA	10		
DIDECILAMINA	10		
ACIDO HEXADECANOICO	10		
ACIDO OCTADECANOICO	10		
ACIDO EICOSANOICO	10		

Una prueba de cinética particional, la cual es un método complementario al test de equilibrio no se pudo realizar por falta del equipo adecuado para evaluar los contenidos de inhibidor residual en pequeñas alícuotas de salmuera, lo cual da una medida de la cantidad de inhibidor en la fase acuosa y es entonces relacionada posteriormente a la velocidad de partición.

## 6.9. EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS UTILIZADOS

- Cupones de gravimetría y probetas cilíndricas de acero al carbono AISI – SAE 1020
- Mezclas gaseosas CO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>S- Nitrógeno
- Nitrógeno de alta pureza grado 5.0
- Celdas Electroquímicas de vidrio y acrílico
- Electrodo auxiliares de Grafito electrolítico
- Electrodo de referencia de Ag / AgCl y Hastelloy A 495 HC

- Agua desionizada y destilada
- Benceno, etanol, ácido acético, glicerina, cetona, benceno, xileno y tolueno
- Solución inhibidora de hexadecilamina
- Solución inhibidora de octadecilamina
- Solución inhibidora de didecilamina
- Solución inhibidora de ácido Hexadecanóico
- Solución inhibidora de ácido Octadecanóico
- Solución inhibidora de ácido Aracídico
- Reactivos para detección de gases disueltos, iones disueltos y propiedades fisicoquímicas del electrolito de trabajo.
- NaCl, NaOH, KCL, HCL, de grado analítico
- Electrodo de cilindro rotatorio (ECR EG&G Instruments modelo 636)
- Circuito Simulador de flujo "LOOP"
- Autoclave estática y dinámica Parr modelo 4843
- Analizador de impedancias ( Gamry)
- Potencióstato (EG&G Instruments, Modelo 6310)
- Software MeBwert-Erfassung und Auswertung mit. Testpoint for windows  
Von : Bank Elektronik intelligen controls, (SPK22D16) Software alemán para el análisis de curvas de polarización
- Software Zview para análisis de impedancias
- pH-metro (Metrhom)
- Espectrofotómetro DR/2500 Odissey de HACH.
- Conductímetro Conductivity/TDS meter de HACH.
- Multímetro digital (PROTEK 506)
- Vidrieria en general y micro pipetas
- Plancha de calentamiento y baño termostatado
- Serie de lijas para limpieza de cupones y pulidora
- Computador

## 7. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

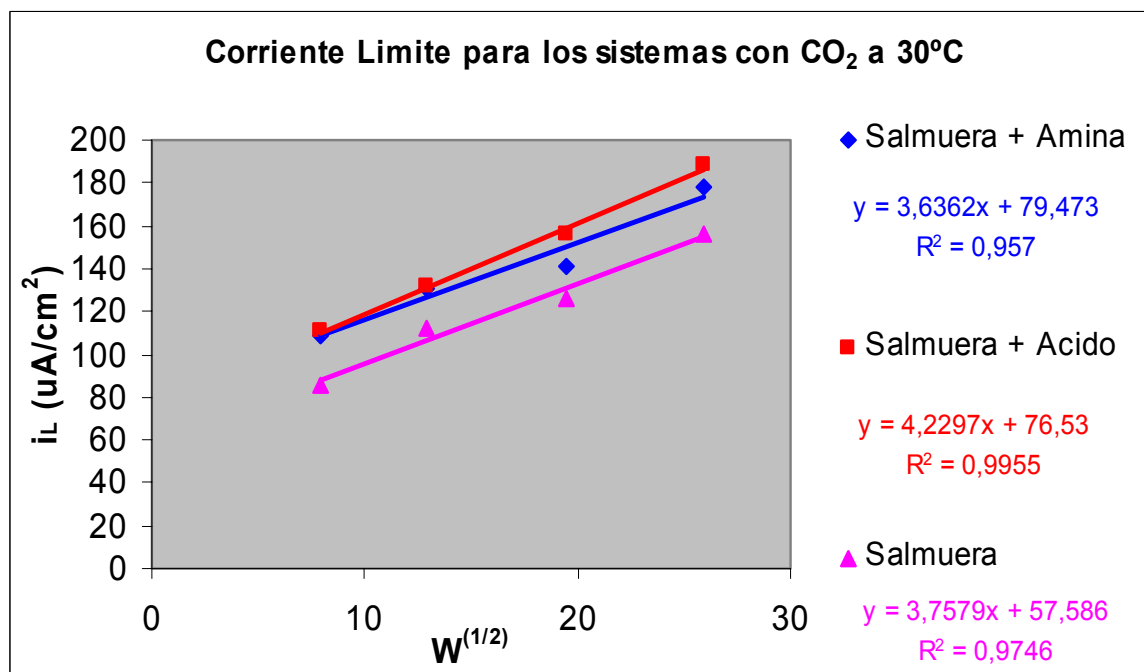
Con los datos obtenidos de las pruebas del ítem anterior se procedió a hacer los respectivos cálculos y a obtener las variables respuestas, que en este caso son los coeficientes de difusión, velocidades y formas de corrosión, eficiencias de inhibición y esfuerzos de corte.

### 7.1. DETERMINACIÓN DE COEFICIENTES DE DIFUSIÓN Y COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE MASA.

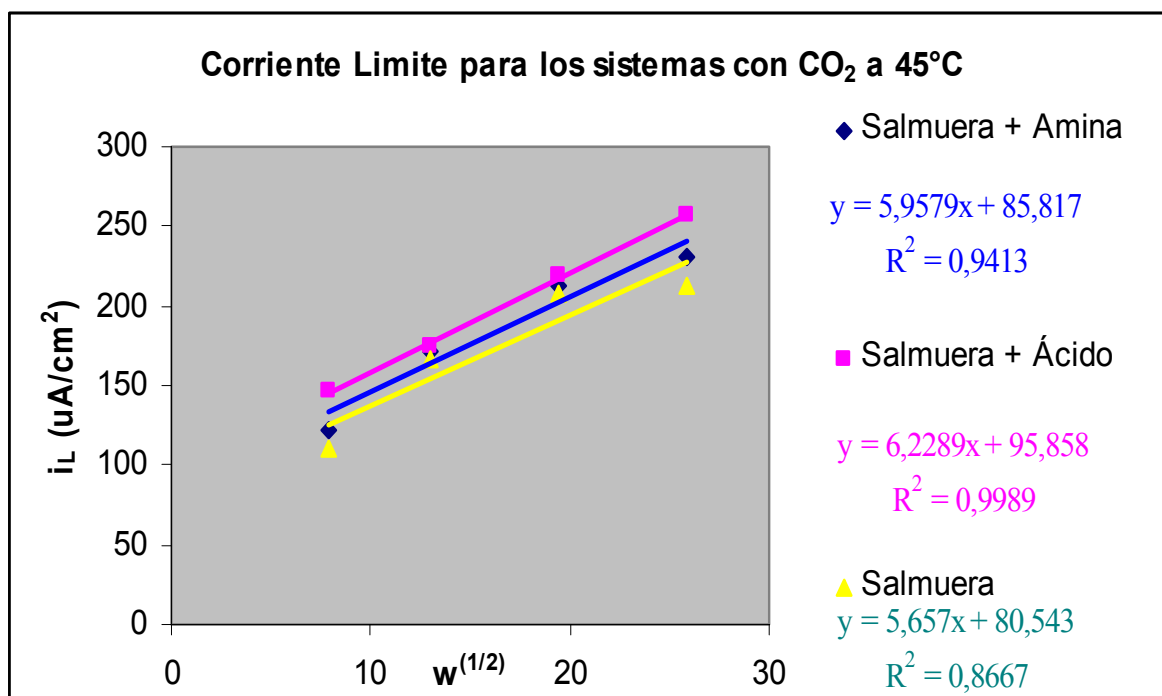
La determinación de los coeficientes de difusión y de transferencia de masa en el sistema multifásico salmuera-mezcla de gases se hizo en una etapa previa<sup>[64]</sup> Los coeficientes de difusión se determinaron en el electrodo de disco rotatorio, E.D.R., mediante la técnica de corriente límite, barriendo un amplio rango de velocidades y las tres temperaturas estipuladas como variables.

La experimentación se realizó en un disco de platino con un área de  $0.2 \text{ cm}^2$ , cada prueba tuvo una duración de 5 horas, que comprendían una hora de desaireación y dos de saturación con la mezcla de trabajo; las mezclas usadas fueron: 6% de  $\text{CO}_2$  - Nitrógeno, 10 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  - Nitrógeno y 6% de  $\text{CO}_2$  - 10 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  balance nitrógeno, con una velocidad de burbujeo de  $150 \text{ cm}^3 / \text{min}$ , en una celda con capacidad volumétrica de 230 ml de solución. Los barridos de potencial aplicados fueron de  $-1.2$  a  $0$  Voltios vs. Electrodo de referencia Calomel, y la velocidad de barrido fue de  $0.16 \text{ mV}^* \text{s}$  según la norma ASTM G5 de 1994.

Los resultados obtenidos en esta investigación previa<sup>[64]</sup> se presentan en las gráficas 2 y 3 y las tablas 10 y 11 a continuación, junto con los coeficientes obtenidos para el mismo sistema, al cual se le ha realizado la adición de sustancias inhibidoras.



**Gráfica 2.** Comportamiento de la  $i_L$  con la variación de la velocidad angular para determinación del Coeficiente de difusión del CO<sub>2</sub> a 30°C.



**Gráfica 3.** Comportamiento de la  $i_L$  con la variación de la velocidad angular para determinación del Coeficiente de difusión del CO<sub>2</sub> a 45°C.

Aplicando la Ecuación de Levich<sup>[54]</sup>, válida para reacciones bajo control por transferencia de masa, pero que se ha usado con relativo éxito en estudios donde el control es mixto<sup>[56]</sup>, y en los cuales, la línea resultante no es perfectamente recta y la divergencia aumenta cuando la velocidad de rotación se incrementa; esto se explica por el hecho de que a bajas velocidades de rotación, los efectos de difusión son controlantes, cosa que no ocurre a altas velocidades donde la velocidad de transformación electroquímica puede tener un efecto total sobre la cinética de reacción; hallamos los coeficientes de difusión para el CO<sub>2</sub> en los sistemas ensayados a temperaturas de 30 y 45°C.

$$\frac{dI_L}{dw} = 0.62 \times n \times A \times D^{2/3} \times F \times v^{-1/2} \times C^b \quad (\text{Ecuación de Levich}) \quad (61)$$

**Tabla 10.** Coeficientes de difusión para CO<sub>2</sub> hallados experimentalmente por la técnica de Corriente Límite para pruebas realizadas a 30°C con diferentes soluciones.

Sustancia	RPM	W <sup>(1/2)</sup>	i <sub>L</sub> (uA/cm2)	Coefficiente de Difusión (cm <sup>2</sup> /s)
Salmuera	4590	25.89	156,5	8,0877E-08
	3590	19.42	125,5	
	1590	12.94	112	
	590	7.92	85	
Salmuera + Amina	4590	25.89	178	7,698E-08
	3590	19.42	141,5	
	1590	12.94	130,5	
	590	7.92	108,5	
Salmuera + Ácido	4590	25.89	188	9,6577E-08
	3590	19.42	155,5	
	1590	12.94	131,5	
	590	7.92	111	

**Tabla 11.** Coeficientes de difusión para CO<sub>2</sub> hallados experimentalmente por la técnica de Corriente Límite para pruebas realizadas a 45°C con diferentes soluciones.

Sustancia	RPM	$W^{(1/2)}$	$i_L$ ( $\mu A/cm^2$ )	Coeficiente de Difusión ( $cm^2/s$ )
Salmuera	4590	25.89	212,5	2,5825E-07
	3590	19.42	207,5	
	1590	12.94	166,5	
	590	7.92	110	
Salmuera + Amina	4590	25.89	230,5	2,7913E-07
	3590	19.42	212,5	
	1590	12.94	172	
	590	7.92	100,5	
Salmura + Ácido	4590	25.89	256,6	2,9838E-07
	3590	19.42	218,5	
	1590	12.94	174,5	
	590	7.92	116	

Observando las gráficas obtenidas y las tablas de datos, se puede ver una tendencia aceptable de la variación de la  $i_L$  con la variación de la velocidad angular, y por lo tanto de la difusión del CO<sub>2</sub> en el respectivo electrolito a 30 y 45°C. Se aprecia que a medida que se aumenta la temperatura, la difusividad del gas también aumenta.

Se realizaron pruebas a 59°C, pero los resultados obtenidos fueron bastante dispersos y sin una tendencia marcada; lo cual indica que la técnica de corriente límite no es la adecuada para esta temperatura, pues en este intervalo (59 -70°C) ocurre un cambio en el mecanismo que gobierna el proceso de corrosión, el cual cubre o enmascara el proceso difusivo que deja de ser el gobernante, y pasa a un mecanismo mixto en donde compiten la transferencia de masa y la transferencia de carga por dominio del proceso corrosivo, motivo por el cual se decidió trabajar con la ecuación encontrada en

un trabajo de Nestic<sup>[56]</sup> y usada para determinar los coeficientes de difusión a diferentes temperaturas, tomando como coeficiente de difusión de referencia, uno hallado experimentalmente; en esta investigación se utilizó como  $D_{ref}$  el coeficiente de difusión del  $CO_2$  a  $45^\circ C$ . En la tabla 12, pueden apreciarse los resultados obtenidos.

$$D_i = D_{ref} \times \frac{T_T \mu_{ref}}{T_{ref} \mu_T} \quad (62)$$

Donde:

$D_{ref}$  = Coeficiente de difusión de referencia ( $cm^2/s$ ).

$T_T$  = Temperatura problema

$T_{ref}$  = Temperatura de referencia

$\mu_{ref}$  = Viscosidad dinámica de referencia.

$\mu_T$  = Viscosidad dinámica (0.89 Cp) a la temperatura problema.

**Tabla 12.** Coeficientes de difusión hallados teóricamente para las sustancias estudiadas con  $CO_2$  a  $59^\circ C$ .

Sustancia	$D_{ref}$ ( $cm^2/s$ )	$T_{ref}$ ( $^\circ C$ )	$T_T$ ( $^\circ C$ )	Coeficiente de Difusión para $CO_2$ a $59^\circ C$ ( $cm^2/s$ )
Salmuera	2,5825E-07	45	59	2,70E-07
Salmuera + Amina	2,7913E-07	45	59	2,91E-07
Salmuera + Ácido	2,9838E-07	45	59	3,12E-07

Para el caso del  $H_2S$ , la determinación de los coeficientes de difusión por la técnica de Corriente límite no arrojó resultados satisfactorios, pues el mecanismo de corrosión por  $H_2S$  al parecer es controlado por transferencia de carga y no por transferencia de masa. Por lo tanto, se procedió a evaluar la contribución del  $H_2S$  en la corriente límite utilizando la mezcla  $CO_2/H_2S$  en los sistemas ensayados con inhibidores. La comparación de las  $i_L$  para los dos sistemas evidenció un aumento de la  $i_L$  en las mezclas conteniendo  $CO_2 / H_2S$  respecto a las halladas en sistemas con  $CO_2$  puro, esto se podría atribuir a la

mayor concentración de iones  $H^+$  en el sistema, provenientes de la reducción del agua,  $H_2S$  y del  $H_2CO_3$ . Los resultados obtenidos para el coeficiente de difusión del  $CO_2$  en estos sistemas se exponen en la tabla 13.

**Tabla 13.** Coeficientes de Difusión de  $CO_2$  obtenidos para la mezcla salmuera / gas con 6% V. de  $CO_2$ /10 ppm de  $H_2S$  y balance nitrógeno para 30, 45 y 59°C.

Sustancia	Temperatura °C	Coeficiente de difusión para $CO_2$ ( $cm^2/s$ )
Salmuera	30	5.529E-07
	45	5.6304E-07
	59	6.1624E-07
Salmuera + Amina	30	1.1991E-06
	45	1.0893E-06
	59	1.1387E-06
Salmuera + Ácido	30	1.25194E-06
	45	1.13731E-06
	59	1.18879E-06

Para la determinación de los coeficientes de difusión en la mezcla salmuera / aceite se vio la necesidad nuevamente de recurrir a la ecuación 62, tomando como referencia los datos obtenidos para los coeficientes de difusión de  $CO_2$  en la salmuera a 45°C.

**Tabla 14.** Coeficientes de Difusión de CO<sub>2</sub> obtenidos para la mezcla salmuera / aceite / gas con 6% V. de CO<sub>2</sub>/10 ppm de H<sub>2</sub>S y balance nitrógeno para 30, 45 y 59°C.

Sustancia	Temperatura °C	Coeficiente de difusión para CO <sub>2</sub> (cm <sup>2</sup> /m)
Salmuera	30	3.65868E-08
	45	5.78388E-08
	59	9.87632E-08
Salmuera + Amina	30	3.95825E-08
	45	6.25746E-08
	59	1.0685E-07
Salmuera + Ácido	30	4.23136E-08
	45	6.68922E-08
	59	1.14222E-07

El coeficiente de difusión varía con la composición del medio en el cual se lleva a cabo el transporte por difusión. Teniendo en cuenta los cambios de composición se puede explicar el cambio en las difusividades, los resultados obtenidos para 30 y 45°C, comprueban lo dicho en la teoría, pues al aumentar la temperatura la difusividad del CO<sub>2</sub> incrementa, para 59 °C no se tendría un criterio de comparación con las otras dos temperaturas, pues se calculó con otra fórmula, tomando como referencia los hallados experimentalmente a 45°C; por este motivo se podría explicar la disminución de la difusividad del CO<sub>2</sub> a esta temperatura en las pruebas realizadas solo con la mezcla CO<sub>2</sub>-Nitrógeno. Para las mezcla salmuera / CO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>S y para la mezcla salmuera / Aceite / CO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>S, la difusividad de Co<sub>2</sub>, tiene un comportamiento acorde con la parte teórica.

Para determinar el proceso de transferencia de masa, el primer paso a seguir es analizar las especies en solución. A partir de las mediciones de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S disueltos y el pH de la solución, se pueden determinar las concentraciones de los iones formados por las reacciones en la solución.

Para determinar las constantes de equilibrio y así obtener las concentraciones de los iones formados para el caso de CO<sub>2</sub>, se utilizaron las constantes de reacción dadas en la tabla 15.

**Tabla 15.** Reacciones y constantes de equilibrio para el CO<sub>2</sub>

REACCIÓN	EQUILIBRIO
<p>Hidratación del dióxido de carbono disuelto produce ácido carbónico.</p> $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{K_1} \text{H}_2\text{CO}_3$ $\text{H}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{K_{-1}} \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$K_{\text{CO}_2} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2]}$ $K_1 = 4.3\text{E-}2^*$ $K_{-1} = 1.5\text{E}1$
<p>Disociación y recombinación de ácido carbónico</p> $\text{H}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{K_2} \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \xrightarrow{K_{-2}} \text{H}_2\text{CO}_3$	$K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$ $K_2 = 7.2\text{E}6$ $K_{-2} = 4.7\text{E}10$
<p>reacción entre los iones bicarbonato e hidróxido</p> $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \xrightarrow{K_3} \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{K_{-3}} \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$	$K_{\text{HCO}_3^-} = \frac{k_3}{k_{-3}} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^-][\text{OH}^-]}$ $K_3 = 9.1\text{E}9$ $K_{-3} = 2\text{E}6$
<p>Autodifusión del agua</p> $\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{K_4} \text{H}^+ + \text{OH}^-$ $\text{H}^+ + \text{OH}^- \xrightarrow{K_{-4}} \text{H}_2\text{O}$	$K_{\text{HCO}_3^-} = \frac{k_4}{k_{-4}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ $K_4 = 2.5\text{E-}5$ $K_{-4} = 1.4\text{E}11$

\* Valores obtenidos a 25°C.

Los resultados obtenidos de acuerdo a las mediciones de pH y las concentraciones de gases diluidos ( Anexo 1) para cada una de las pruebas se registran en la tabla 16.

**Tabla 16.** Constantes de equilibrio obtenidas para las reacciones de Hidrólisis y disociación del CO<sub>2</sub>.

Temperatura en °C	Constante de Equilibrio K	Reacción
30	2.86E-3	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{K_1} \text{H}_2\text{CO}_3$ $\text{H}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{K_{-1}} \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
45	3.05E-3	
59	3.23E-3	
30	1.53E-4	$\text{H}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{K_2} \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \xrightarrow{K_{-2}} \text{H}_2\text{CO}_3$
45	1.66E-4	
59	1.6E-4	
30	1.78E-11	$\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \xrightarrow{K_3} \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{K_{-3}} \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$
45	5.16E-16	
59	6.87E-15	

Observando los datos obtenidos para las concentraciones de cada especie en el anexo 1, se puede apreciar la importancia del HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, en el proceso corrosivo, ya que es el ion que se encuentra en mayor concentración.

Para las especies relacionadas con la reducción del H<sub>2</sub>S se determinó la constante de equilibrio para determinar la concentración de los iones HS<sup>-</sup> en solución. La descomposición de este no se tuvo en cuenta pues su constante de disociación tiene una magnitud del orden de 10<sup>-14</sup>. Las concentraciones del ion HS<sup>-</sup> obtenidos para los diferentes medios se describen en el anexo 1, y la constante de equilibrio utilizada se expone en la tabla 17.

**Tabla 17.** Constantes de equilibrio para H<sub>2</sub>S a diferentes temperaturas.

Temperatura en °C	Constante de Equilibrio
30	1.04E-03
45	1.40E-03
59	1.72E-03

Se puede apreciar que las concentraciones halladas son inversamente proporcionales al incremento de la temperatura del sistema.

Con el calculo de las concentraciones de los iones en solución, y el de los coeficientes de difusión para el H<sup>+</sup>, los cuales se presentan en la tabla 18, se calcularon los coeficientes de transferencia de masa para el HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y el H<sup>+</sup>.

**Tabla 18.** Coeficientes de difusión para el H<sup>+</sup>.

Temperatura en °C	D Agua (m/s)	D Salmuera+ Inhibidor (m/s)
30	9.30E-05	8.371E-05
45	1.30E-04	8.759E-05
59	2.00E-04	1.056E-0.4

Los coeficientes de transferencia de masa hallados por las correlaciones de Wranglen y Eisenberg, para los ensayos a diferentes temperaturas y una velocidad de 4 m/s, se registran en la tabla 19. El valor de la viscosidad cinemática asumido fue 8.55E-7 m<sup>2</sup>/s.

**Tabla 19.** Coeficientes de transferencia de masa para  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{H}^+$  para la velocidad crítica 4 m/s.

Sustancia	Temp. °C	$\text{HCO}_3^-$		$\text{H}^+$	
		Eisenberg	Wranglen	Eisenberg	Wranglen
Salmuera	30	6.9204E-06	3.41E-06	2.277E-03	1.710E-03
	45	1.4597E-05	7.42E-06	2.345E-03	1.763E-03
	59	1.4978E-05	7.62E-06	2.645E-03	1.998E-03
Salmuera + Amina	30	6.6954E-06	3.30E-06	2.277E-03	1.710E-03
	45	1.5356E-05	7.82E-06	2.345E-03	1.763E-03
	59	1.5773E-05	8.04E-06	2.645E-03	1.998E-03
Salmuera + Ácido	30	7.7522E-06	3.84E-06	2.277E-03	1.710E-03
	45	1.5929E-05	8.18E-06	2.345E-03	1.763E-03
	59	1.6497E-05	8.43E-06	2.645E-03	1.998E-03

El coeficiente de transferencia de masa aumenta con el aumento de la temperatura, hecho que concuerda con lo observado para los coeficientes de difusión.

## 7.2. DETERMINACIÓN DE ESFUERZOS DE CORTE Y VELOCIDADES ANGULARES PARA LOS ENSAYOS EN EL ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO ECR.

Los esfuerzos de corte y las velocidades angulares que simularon las velocidades lineales de flujo en tubería para las pruebas realizadas en el electrodo de cilindro rotatorio se calcularon teniendo en cuenta las ecuaciones 29 hasta la 39 del marco teórico. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 20.

**Tabla 20.** Esfuerzos de corte en la pared y velocidades angulares halladas para la simulación en el ECR.

Sistema	V lineal (m/s)	T (°C)	Esfuerzo de Corte Pa	V Angular (rpm)
Salmuera + Inhibidor	0	30	0	0
	1	45	3.13	1301
	4	59	35.5	5421
Salmuera + aceite + inhibidor	1	30	4.5	1120
		45	4.28	1183
		59	3.98	1252
	4	30	50.9	4667
		45	48.4	4930
		59	45.0	5215

### 7.3. DETERMINACIÓN DE VELOCIDADES DE CORROSIÓN Y EFICIENCIAS DE INHIBICIÓN EN EL ECR.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos de velocidades angulares para la simulación de las condiciones de campo más comunes en tubería se inició esta etapa de medición de la corrosividad y la eficiencia de las sustancias orgánicas utilizadas como inhibidores. En la primera etapa de este ítem se realizaron ensayos a los 6 productos orgánicos anteriormente descritos, en el rango de temperaturas y velocidades de flujo estipuladas como variables y con concentraciones de 4 y 10 ppm de H<sub>2</sub>S y 1ppm de inhibidor, en la salmuera al 3% de NaCl, para observar la influencia de la temperatura y velocidad del fluido en la eficiencia del inhibidor. Los resultados obtenidos se exponen a continuación. La tabla 21 muestra los valores obtenidos para el sistema sin inhibición con la mezcla gaseosa de 6%V. de CO<sub>2</sub> y 10 ppm de H<sub>2</sub>S con corriente directa y en las tablas 22, 23, 24, se pueden observar los valores obtenidos para los sistemas con inhibición de las aminas respectivamente.

**Tabla 21.** Valores de resistencia a la polarización (Rp), corriente de corrosión (Icorr), velocidad de corrosión (Vcorr) del sistema sin inhibidor.

Temperatura (°C)	Velocidad del Fluido (rpm)	Rp ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	Icorr (A/cm <sup>2</sup> )	Vcorr (mpy)
30	0	1240,1932	1,65544E-05	7,63
30	1301	1182,028	1,50619E-05	6,94
30	5421	648,5752	2,14989E-05	9,91
45	0	963,4404	2,22018E-05	10,23
45	1301	643,1694	2,49469E-05	11,5
45	5421	468,4624	2,87736E-05	13,27
59	0	719,5754	3,41255E-05	15,73
59	1301	544,3852	3,62408E-05	16,71
59	5421	457,5904	3,3316E-05	15,36

**Tabla 22.** Valores de resistencia a la polarización (Rp), corriente de corrosión (Icorr), velocidad de corrosión (Vcorr) y eficiencia del sistema con inhibidor ( 1 ppm de Hexadecilamina) .

Inhibidor (1 ppm)	Temperatura (°C)	Velocidad Fluido (rpm)	Rp ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	I corr (A/cm <sup>2</sup> )	Vcorr (mpy)	Eficiencia (%)
Hexadecilamina	30	0	3931	5,38882E-06	2,05	73,13
Hexadecilamina	30	1301	2227	7,84791E-06	3,62	47,84
Hexadecilamina	30	5421	934,8	1,86963E-05	8,62	13,02
Hexadecilamina	45	0	1290	1,62864E-05	7,51	26,59
Hexadecilamina	45	1301	798,5	2,24326E-05	10,35	10,00
Hexadecilamina	45	5421	448,1	4,54495E-05	20,96	-57,95
Hexadecilamina	59	0	634,1	2,2324E-05	10,29	34,58
Hexadecilamina	59	1301	383,4	3,69213E-05	17,03	-1,92
Hexadecilamina	59	5421	318,5	4,62462E-05	21,32	-38,80

**Tabla 23.** Valores de resistencia a la polarización ( $R_p$ ), corriente de corrosión ( $I_{corr}$ ), velocidad de corrosión ( $V_{corr}$ ) y eficiencia del sistema con inhibidor ( 1 ppm de Octadecilamina).

Inhibidor (1 ppm)	Temperatura (°C)	Velocidad Fluido (rpm)	$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$I_{corr}$ ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )	$V_{corr}$ (mpy)	Eficiencia (%)
Octadecilamina	30	0	1981	9,42492E-06	4,35	42,99
Octadecilamina	30	1301	1943	9,59925E-06	4,43	36,17
Octadecilamina	30	5421	2582	7,23113E-06	3,34	66,30
Octadecilamina	45	0	900,4	2,26482E-05	10,44	-2,05
Octadecilamina	45	1301	544,7	3,74379E-05	17,26	-50,09
Octadecilamina	45	5421	352,7	5,7818E-05	26,66	-100,90
Octadecilamina	59	0	585,6	2,92252E-05	13,47	14,37
Octadecilamina	59	1301	349,8	4,89258E-05	22,56	-35,01
Octadecilamina	59	5421	321,2	5,0207E-05	23,15	-50,72

**Tabla 24.** Valores de resistencia a la polarización ( $R_p$ ), corriente de corrosión ( $I_{corr}$ ), velocidad de corrosión ( $V_{corr}$ ) y eficiencia del sistema con inhibidor ( 1 ppm de Didecilamina).

Inhibidor (1 ppm)	Temperatura (°C)	Velocidad Fluido (rpm)	$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$I_{corr}$ ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )	$V_{corr}$ (mpy)	Eficiencia (%)
Didecilamina	30	0	3616	5,11351E-06	2,36	69,07
Didecilamina	30	1301	1229	1,37855E-05	6,35	8,50
Didecilamina	30	5421	918,3	1,91729E-05	8,84	10,80
Didecilamina	45	0	2185	9,10248E-06	4,2	58,94
Didecilamina	45	1301	890	2,14754E-05	9,9	13,91
Didecilamina	45	5421	738,1	2,29302E-05	10,57	20,35
Didecilamina	59	0	695,8	3,2742E-05	15,1	4,01
Didecilamina	59	1301	465,5	3,79635E-05	17,5	-4,73
Didecilamina	59	5421	881,1	2,14564E-05	9,89	35,61

Los datos registrados en las tablas no muestran una tendencia marcada del comportamiento de los inhibidores con la variación de la velocidad del fluido y la temperatura, pues en el caso de la Hexadecilamina al aumentar la velocidad de rotación y la temperatura, aumenta también la velocidad de corrosión y disminuye la eficiencia de inhibición, mientras que para la Octadecilamina este comportamiento solo se presenta a 45 y 59°C; para los ensayos realizados a 30°C, se observa un aumento en la eficiencia de inhibición a 5421 rpm, el comportamiento de la Octadecilamina obedece la regla para 1301 rpm, pero a 5421 rpm el comportamiento es el contrario o permanece estable.

Los resultados obtenidos para las pruebas realizadas con los tres productos en base ácidos carboxílicos en las mismas condiciones de ensayo, son expuestos en las tablas 25, 26 y 27.

**Tabla 25.** Valores de resistencia a la polarización ( $R_p$ ), corriente de corrosión ( $I_{corr}$ ), velocidad de corrosión ( $V_{corr}$ ) y eficiencia del sistema con inhibidor (Ácido Hexadecanóico).

Inhibidor (1 ppm)	Tempe- ratura (°C)	Velocidad Fluido (rpm)	$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$I_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$V_{corr}$ (mpy)	Eficiencia (%)
A. Hexadecanóico	30	0	5591	3,25979E-06	1,5	80,34
A. Hexadecanóico	30	1301	5927	3,13174E-06	1,44	79,25
A. Hexadecanóico	30	5421	1156	1,59569E-05	7,4	25,33
A. Hexadecanóico	45	0	1087	2,07337E-05	9,56	6,55
A. Hexadecanóico	45	1301	935,8	2,12996E-05	9,82	14,61
A. Hexadecanóico	45	5421	570,7	3,49258E-05	16,1	-21,33
A. Hexadecanóico	59	0	674,9	2,97685E-05	13,72	12,78
A. Hexadecanóico	59	1301	514	3,9087E-05	18,26	-9,28
A. Hexadecanóico	59	5421	465,1	4,31966E-05	19,92	-29,69

**Tabla 26.** Valores de resistencia a la polarización ( $R_p$ ), corriente de corrosión ( $I_{corr}$ ), velocidad de corrosión ( $V_{corr}$ ) y eficiencia del sistema con inhibidor (Ácido Octadecanóico).

Inhibidor (1 ppm)	Temperatura (°C)	Velocidad Fluido (rpm)	$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$I_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$V_{corr}$ (mpy)	Eficiencia (%)
A. Octadecanóico	30	0	2435	1,26408E-05	5,83	23,59
A. Octadecanóico	30	1301	2220	1,3865E-05	6,4	7,78
A. Octadecanóico	30	5421	2404	1,28038E-05	5,9	40,46
A. Octadecanóico	45	0	792,2	1,44073E-05	6,65	35,00
A. Octadecanóico	45	1301	522,1	2,18597E-05	10,08	12,35
A. Octadecanóico	45	5421	407,2	3,39695E-05	15,66	-18,01
A. Octadecanóico	59	0	890,9	1,4713E-05	6,78	56,90
A. Octadecanóico	59	1301	759,4	1,72381E-05	7,95	52,42
A. Octadecanóico	59	5421	328	4,85582E-05	22,39	-45,77

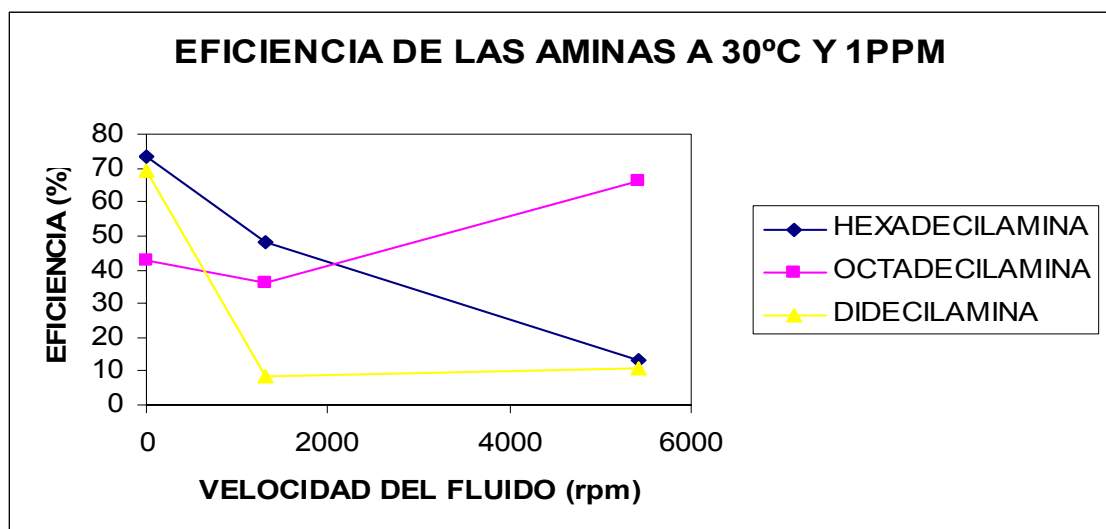
**Tabla 27.** Valores de resistencia a la polarización ( $R_p$ ), corriente de corrosión ( $I_{corr}$ ), velocidad de corrosión ( $V_{corr}$ ) y eficiencia del sistema con inhibidor (Ácido Aracídico).

Inhibidor (1 ppm)	Temperatura (°C)	Velocidad Fluido (rpm)	$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$I_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$V_{corr}$ (mpy)	Eficiencia (%)
A. Aracídico	30	0	1379	1,52024E-05	7,01	8,13
A. Aracídico	30	1301	1238	1,16637E-05	5,37	22,62
A. Aracídico	30	5421	1534	1,30342E-05	6,011	39,34
A. Aracídico	45	0	1069	2,27836E-05	10,5	-2,64
A. Aracídico	45	1301	653,9	3,4432E-05	15,87	-38,00
A. Aracídico	45	5421	719,9	2,8065E-05	12,94	2,49
A. Aracídico	59	0	791,3	2,68301E-05	12,37	21,36
A. Aracídico	59	1301	470,3	3,65868E-05	16,87	-0,96
A. Aracídico	59	5421	478,8	2,85563E-05	13,17	14,26

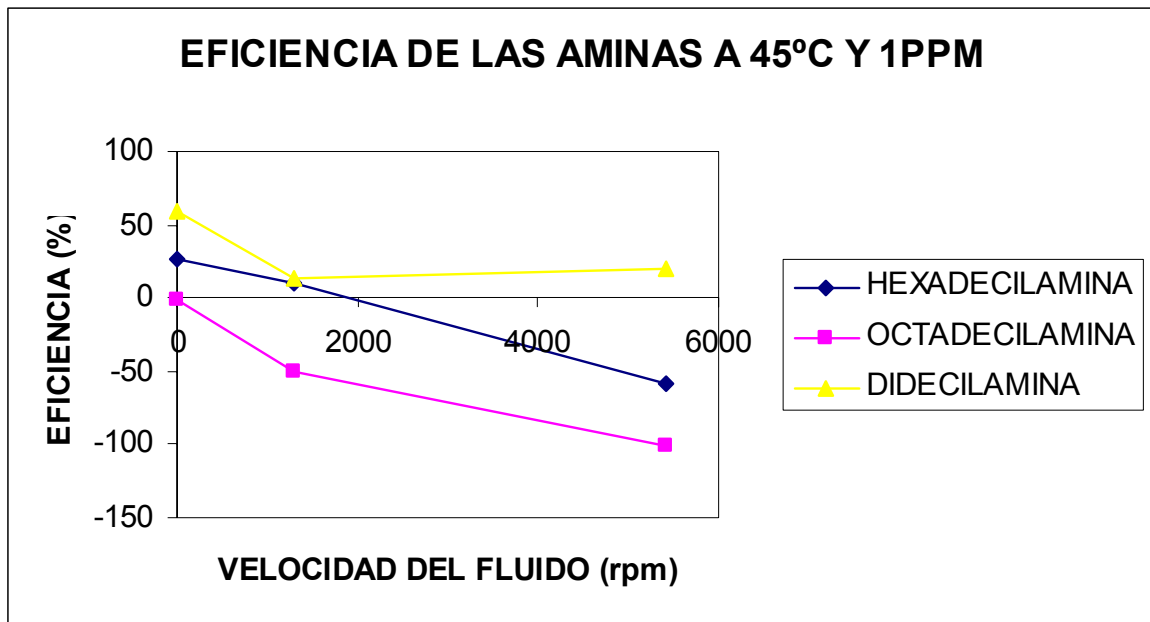
Al igual que las sustancias orgánicas base amina, estos compuestos base ácidos grasos no presentan una tendencia definida de la eficiencia de inhibición con respecto a la variación de la velocidad de rotación y la temperatura.

### 7.3.1. Efecto de la velocidad del fluido sobre la eficiencia de inhibición.

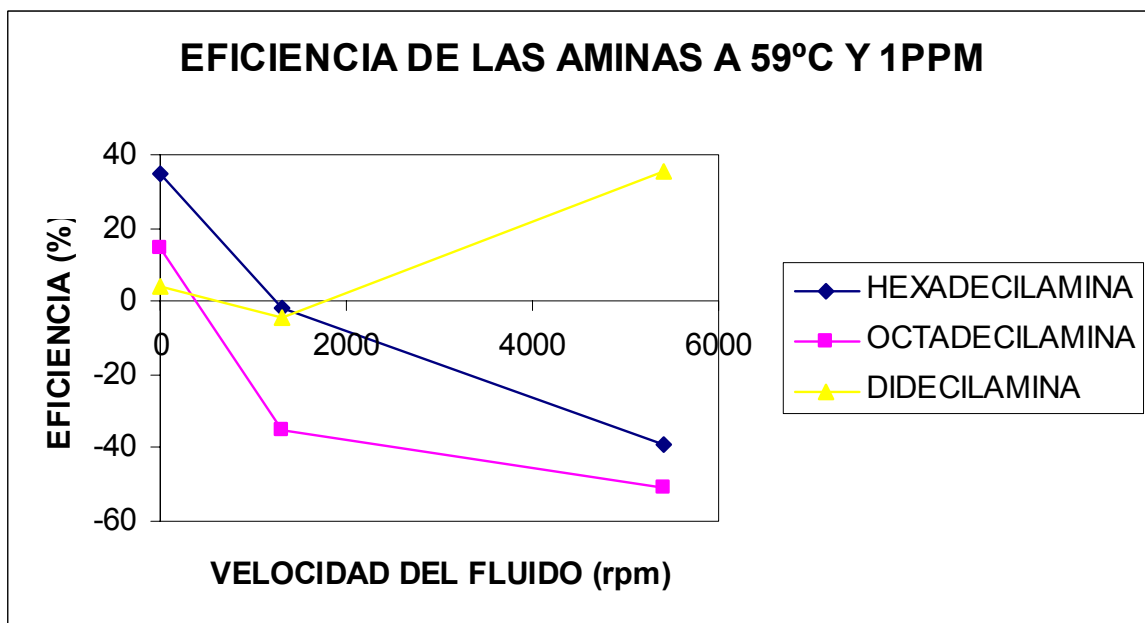
En las gráficas 4, 5 y 6, se puede observar la influencia de la velocidad del fluido en la eficiencia de inhibición de cada compuesto orgánico base amina. En estas gráficas se puede observar la falta de una tendencia definida de la eficiencia de inhibición con respecto a la variación de la velocidad de fluido; pues al aumentar la velocidad de rotación en el rango de 0 a 1301 rpm., se observa para los tres compuestos un decrecimiento de la eficiencia, sin embargo al seguir aumentando la velocidad en el rango de 1301 a 5421 la eficiencia se incrementa para la Octadecilamina y la didecilamina, mientras que para la Hexadecilamina continua decreciendo, este comportamiento puede ser atribuido a que el fenómeno de corrosión en los sistemas estudiados tiene un control mixto, ósea por transferencia de masa y transferencia de carga lo cual explicaremos más adelante.



**Gráfica 4.** Influencia de la Velocidad de rotación en la eficiencia de inhibición de las aminas a 30°C.



**Gráfica 5.** Influencia de la Velocidad de rotación en la eficiencia de inhibición de las aminas a 45°C.



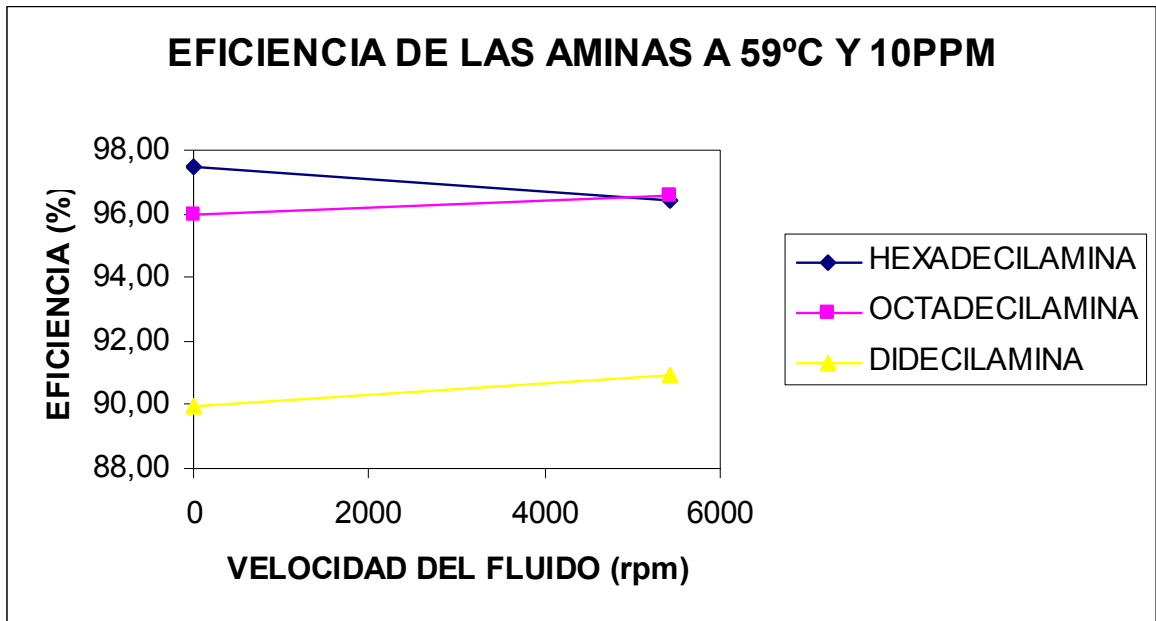
**Gráfica 6.** Influencia de la Velocidad de rotación en la eficiencia de inhibición de las aminas a 59°C.

Cuando la eficiencia de inhibición disminuye al aumentar la velocidad del fluido, comportamientos observados para la Hexadecilamina y la Octadecilamina, se

podría decir que el fenómeno de corrosión está siendo controlado en ese intervalo por la transferencia de carga, lo cual desfavorece el proceso de quimiadsorción del inhibidor sobre la superficie metálica. Además, algunas eficiencias son negativas porque la película inhibidora es muy inestable y no es persistente, debido a la pequeña concentración de las aminas (1 ppm) y la velocidad de fluido; esto podría deberse también a que al aumentar los esfuerzos de corte en las paredes, cuando se incrementa la velocidad de rotación del cilindro, los enlaces de adsorción no son lo suficientemente fuertes y se rompen, conllevando un desprendimiento de las moléculas de inhibidor de la pared, lo cual se ve reflejado en una disminución en el % de eficiencia de algunos inhibidores.

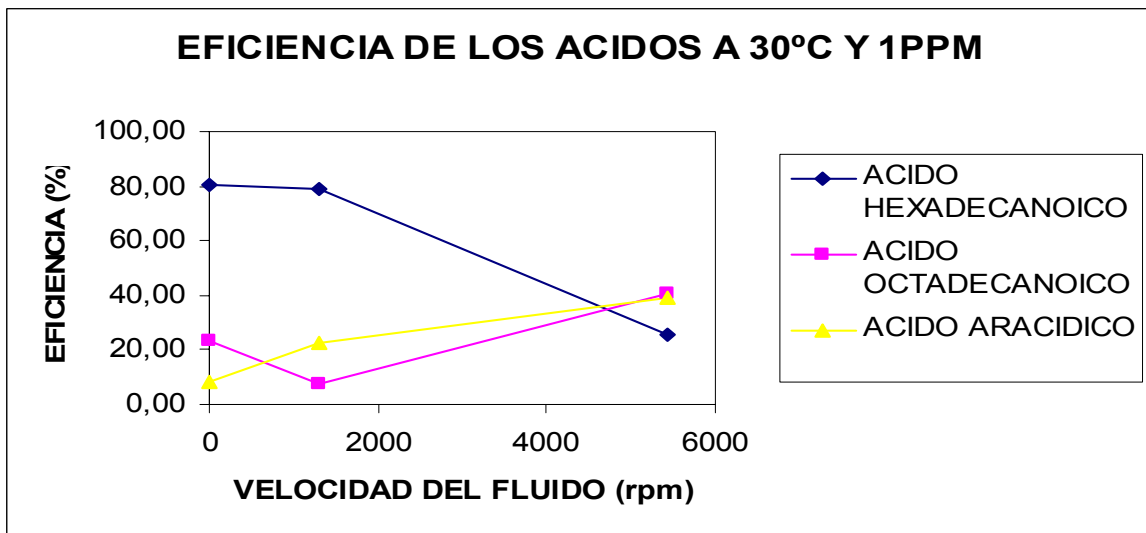
El comportamiento contrario, ósea que la eficiencia de inhibición aumenta, al aumentar la velocidad del fluido, observado para la Didecilamina, se podría explicar por aumento en la transferencia de masa hacia la superficie metálica, lo que conlleva que una mayor cantidad de átomos de inhibidor se quimiadsorban en la superficie o se encuentren disponibles para formar enlaces, por lo tanto la velocidad de corrosión disminuye con el aumento de las revoluciones por minuto, caso que puede apreciarse para la didecilamina.

Como el comportamiento de las aminas como inhibidores no fue estable a 1 ppm de concentración; Se hicieron ensayos a 3 ppm de concentración pero estos no fueron reportados, pues tampoco se obtuvo resultados favorables; Al aumentar a 10 ppm la concentración del inhibidor, hubo un aumento considerable en la eficiencia, obteniéndose eficiencias hasta del 97% con las condiciones más críticas como se observa en la gráfica 7.

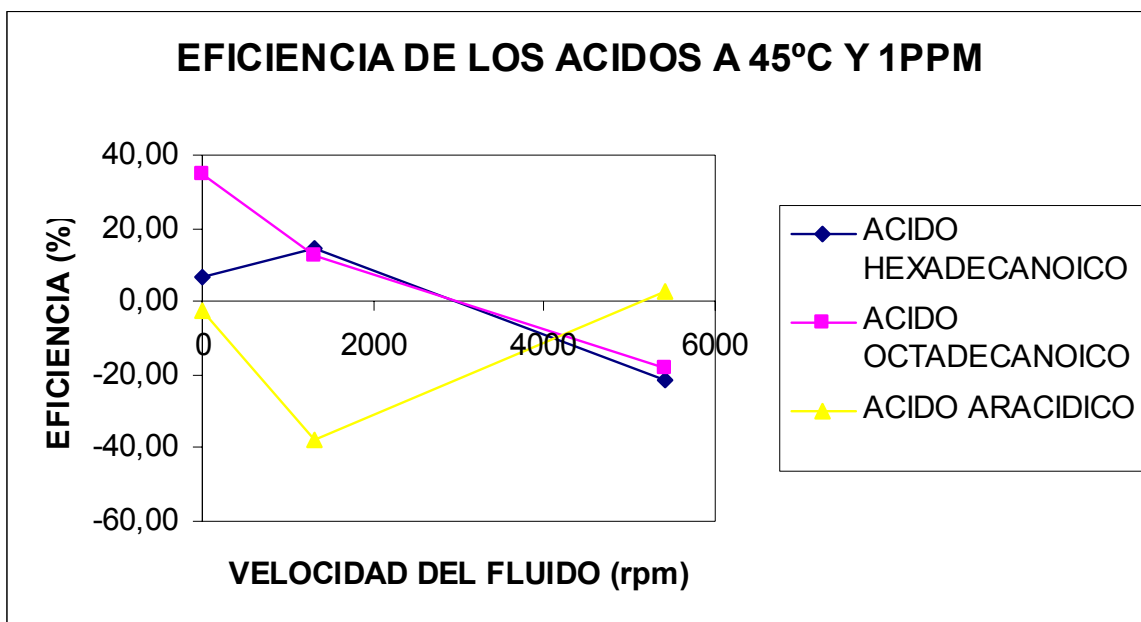


**Gráfica 7.** Influencia de la Velocidad de rotación en la eficiencia de inhibición de las aminas a 59°C.

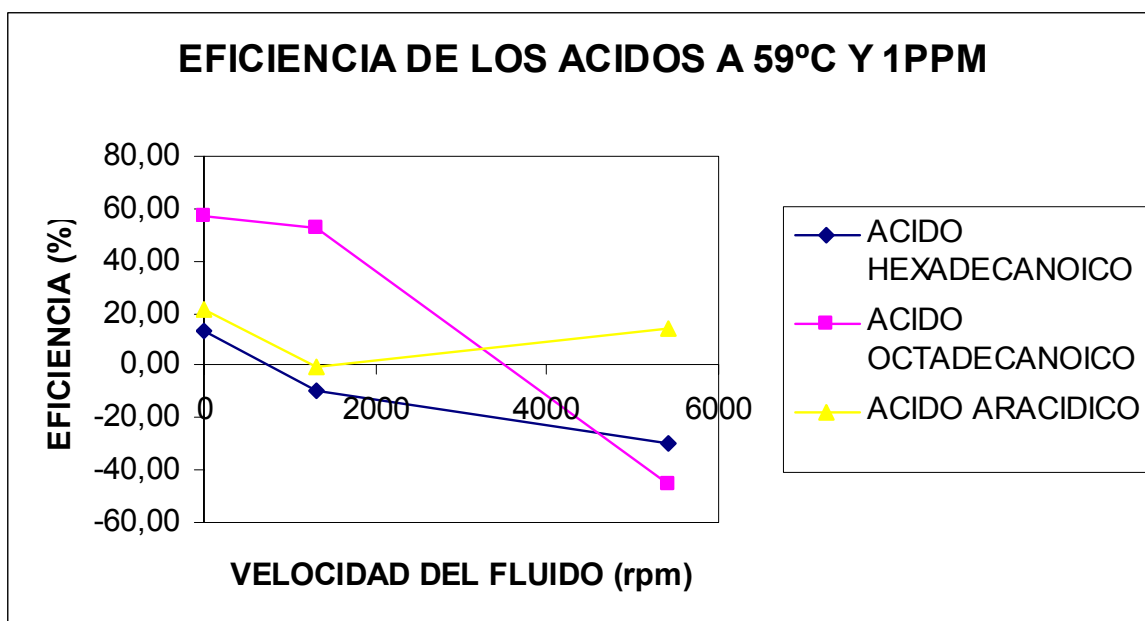
En las gráficas 8, 9 y 10 se observa la influencia de la velocidad del fluido en la eficiencia de inhibición para los inhibidores base ácido a las diferentes temperaturas ensayadas.



**Gráfica 8.** Influencia de la Velocidad de rotación en la eficiencia de inhibición de los ácidos a 30°C.



**Gráfica 9.** Influencia de la Velocidad de rotación en la eficiencia de inhibición de los ácidos a 45°C.



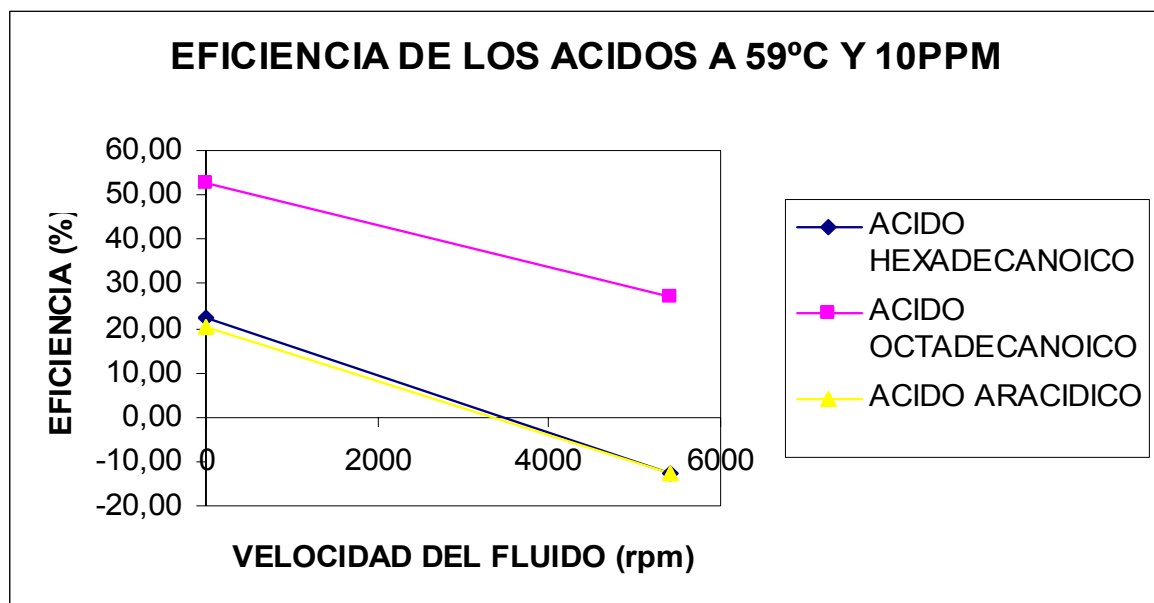
**Gráfica 10.** Influencia de la Velocidad de rotación en la eficiencia de inhibición de los ácidos a 59°C.

Las gráficas no muestran como ya se había dicho antes, una tendencia definida del efecto de la velocidad de rotación en la eficiencia de inhibición, ya que las velocidades de corrosión variaron bastante en cada ensayo. Este

comportamiento tiene las mismas explicaciones que las expuestas anteriormente para los inhibidores base amina.

Además, a concentraciones tan pequeñas (1 ppm) y velocidades de fluido tan altas no se puede formar una película estable y protectora.

Debido a las bajas eficiencias que se obtuvieron con las concentraciones obtenidas de los ensayos preliminares ( 3 ppm y 10 ppm) se decidió ensayar concentraciones más altas en un rango entre 30 y 500 ppm, sin embargo no se obtuvieron resultados favorables y por el contrario al aumentar la concentración de la sustancia inhibidora la eficiencia de inhibición disminuía y por lo tanto la velocidad de corrosión aumentaba. Del amplio rango de concentraciones ensayado para los ácidos el de 10 ppm fue el que presentó el mejor comportamiento ante las condiciones más críticas como se observa en la gráfica 11. Sin embargo, los valores obtenidos para las eficiencias de inhibición no ubican al sistema en el rango de una excelente inhibición, pues están por debajo del 90%.

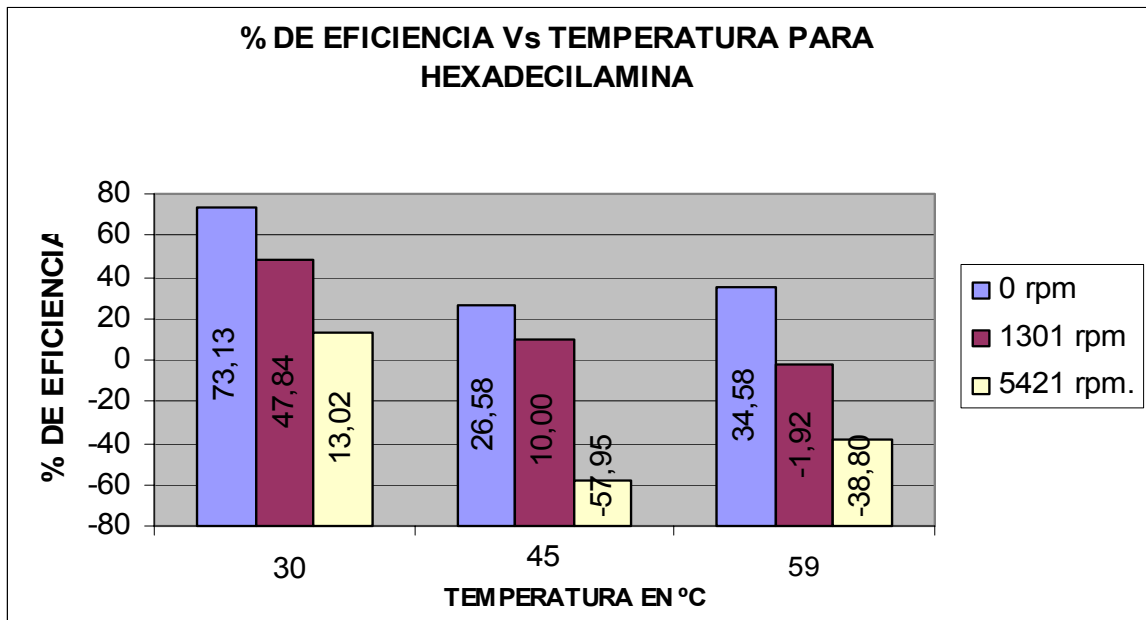


**Gráfica 11.** Influencia de la velocidad de rotación en la eficiencia de inhibición de los ácidos a 59°C y 10 ppm de concentración.

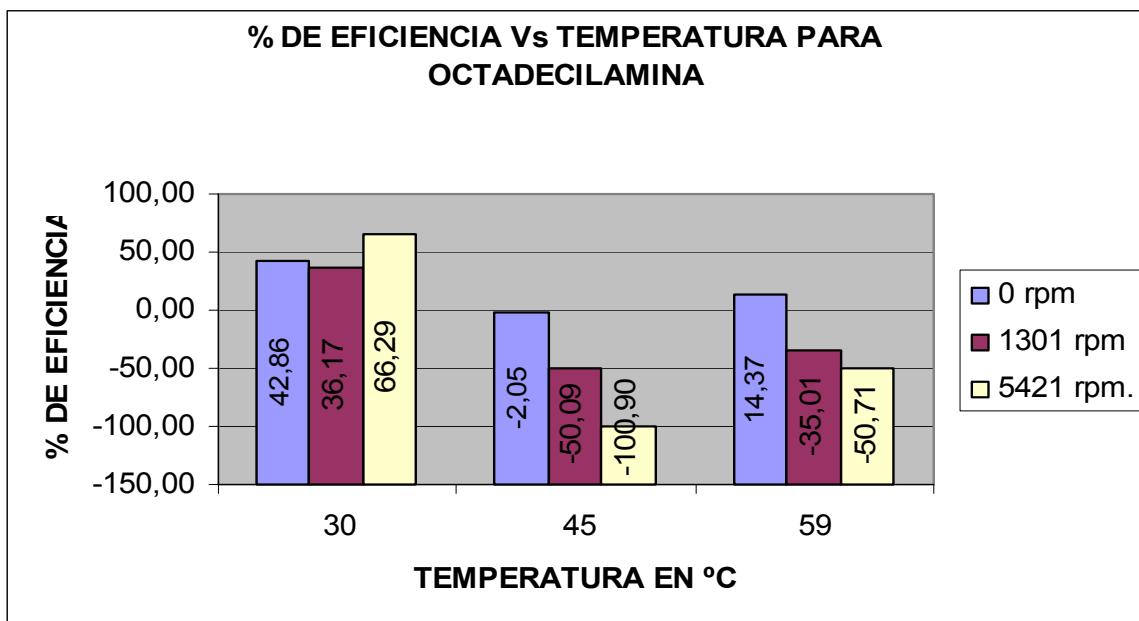
### 7.3.2. Influencia de la temperatura en la eficiencia de inhibición.

Generalmente la velocidad de corrosión de un sistema sin inhibidor aumenta con el aumento de la temperatura. Cuando se empieza a añadir inhibidor a la solución esta velocidad empieza a disminuir por efecto de la adsorción del inhibidor en la superficie metálica, sin embargo la temperatura también afecta en forma lineal el proceso de adsorción de los inhibidores.

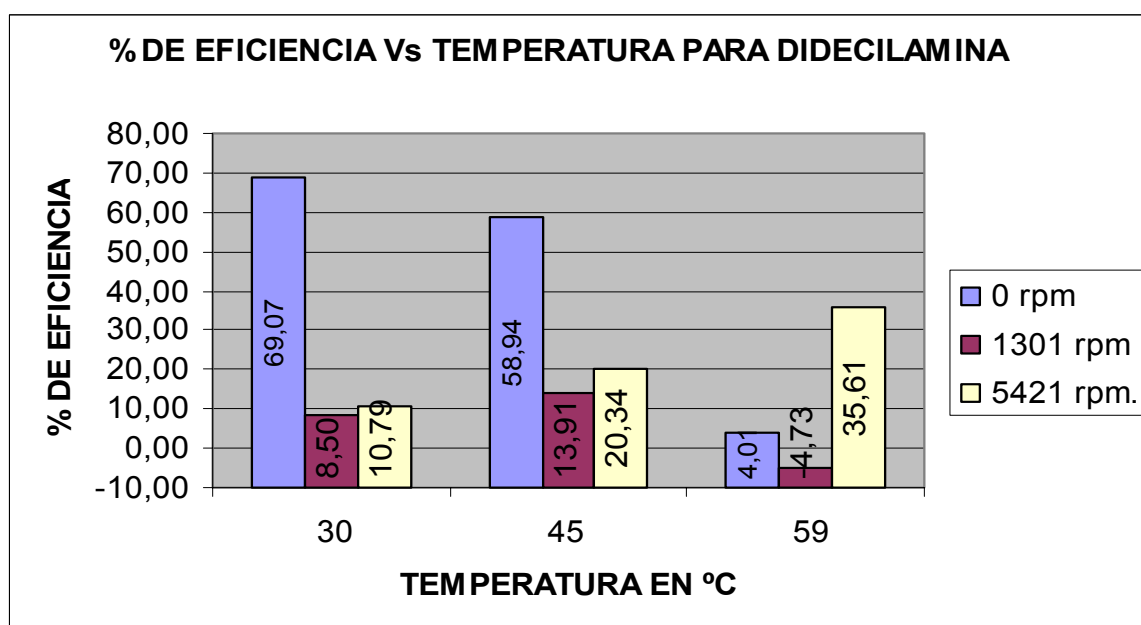
En las gráficas 12, 13 y 14 se puede observar y comparar la influencia de la temperatura en la eficiencia de inhibición, para los diferentes inhibidores genéricos.



**Gráfica 12.** Influencia de la Temperatura en la eficiencia de inhibición para 1 ppm de Hexadecilamina.



**Gráfica 13.** Influencia de la Temperatura en la eficiencia de inhibición para 1 ppm de Octadecilamina.

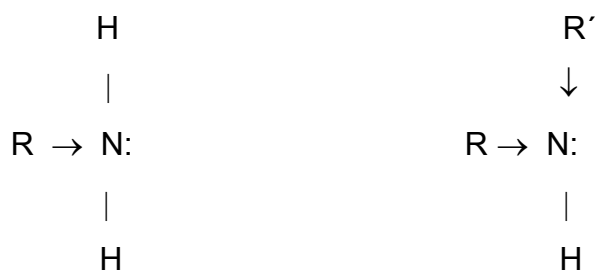


**Gráfica 14.** Influencia de la Temperatura en la eficiencia de inhibición para 1 ppm de Didecilamina.

Como se observa en las gráficas hay una tendencia a que la eficiencia de inhibición disminuya con el aumento de la temperatura, esto se podría atribuir a

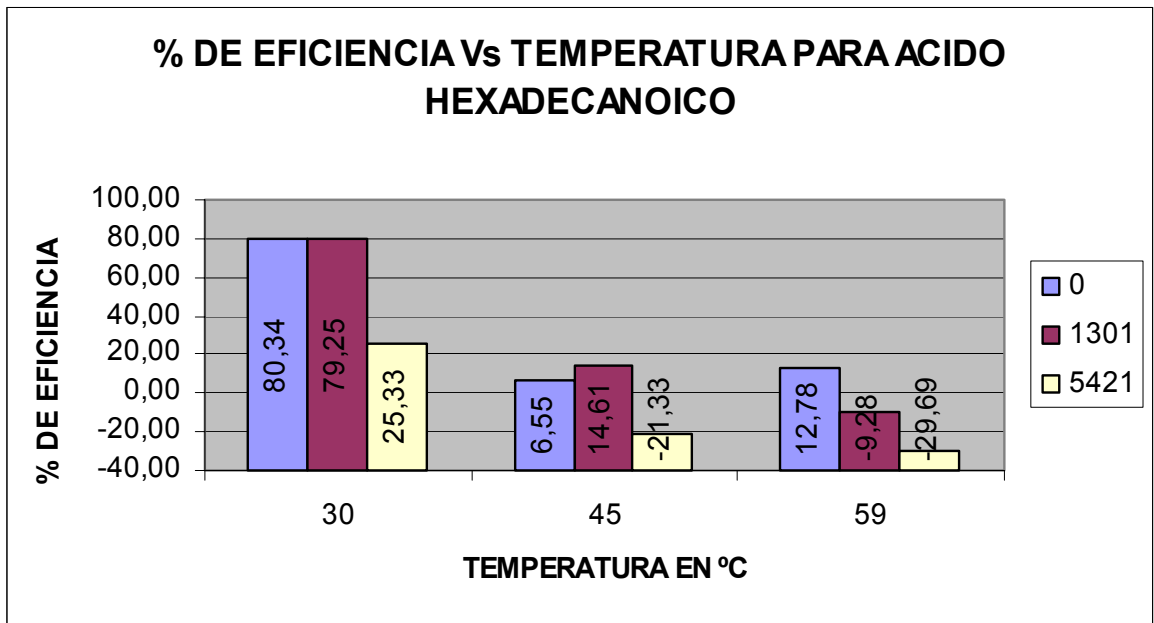
un proceso de desorción parcial del inhibidor sobre la superficie metálica, cuando el fenómeno de corrosión en el sistema esta siendo gobernado por la transferencia de carga; Sin embargo, en algunos rangos de velocidades y temperaturas la regla se rompe, este es el caso de la Octadecilamina y la didecilamina, sobre todo a altas velocidades de rotación y temperatura de 59°C, en la cual se puede presentar la formación de capas protectoras de carbonatos o de sulfuros mucho más estables que las formadas a 30 y 45°C, lo cual ocasiona una autoprotección del material y por lo tanto una disminución de la velocidad de corrosión.

También se puede notar que la Didecilamina fue la sustancia que mostró el mejor comportamiento y mejores eficiencias en casi todas las pruebas realizadas, debido a que el grupo alquilo que posee la amina, hace más negativo el átomo de nitrógeno, y más disponible el par de electrones, por lo tanto hay más disponibilidad electrónica del átomo del nitrógeno de la amina (ver figura 14). Por esta razón, este compuesto es más estable que las otras dos aminas en los ensayos; aunque a 10 ppm su eficiencia sea la menor, es lo suficientemente buena y estable como para funcionar como inhibidor. Por estas razones fue escogido como la mejor amina y posteriormente, utilizado en el autoclave para ser analizado más detalladamente <sup>[41]</sup>.

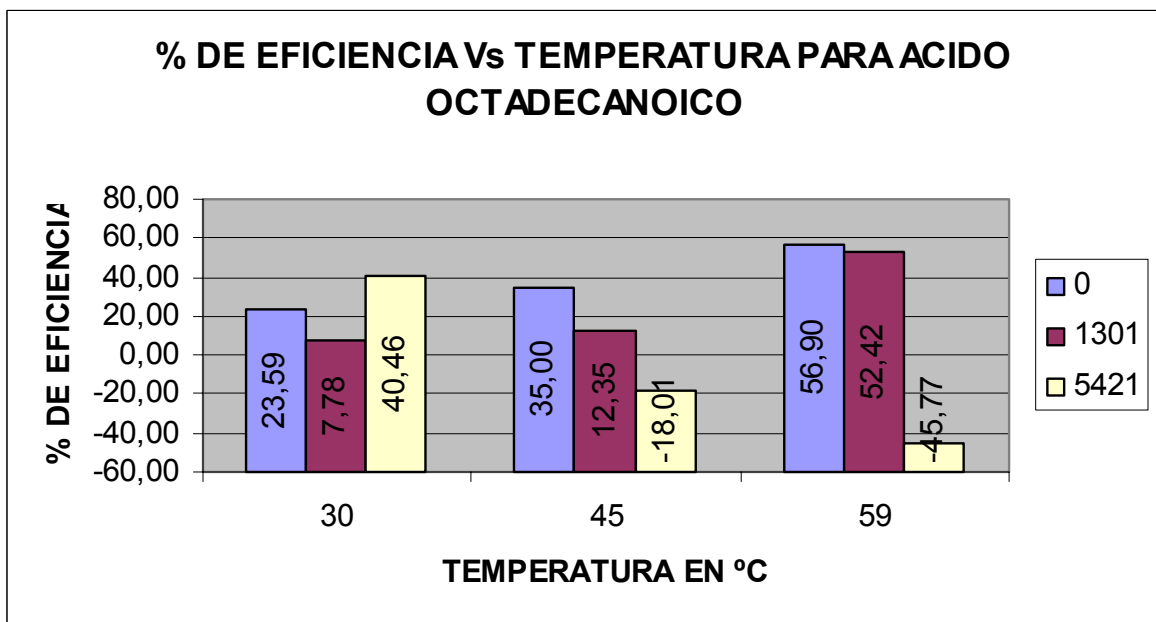


**Figura 14.** Comparación de la basicidad de aminas primarias y secundarias.

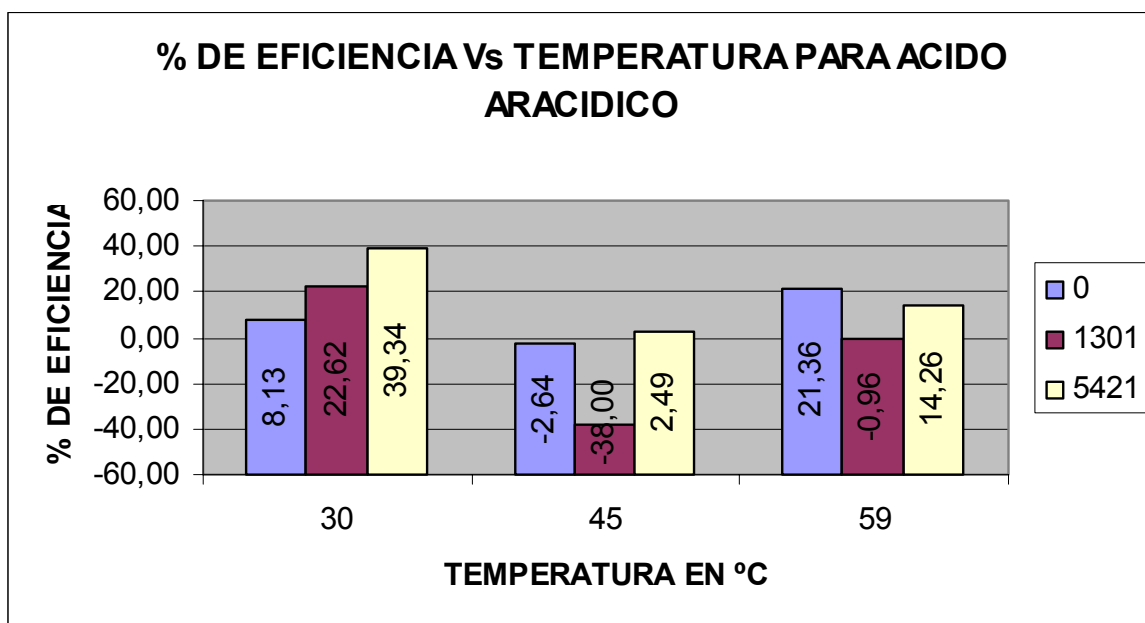
Debido a que la temperatura influye en la concentración de los iones cuando el ácido se disocia, tampoco se ve una tendencia acentuada de esta con respecto a la eficiencia de inhibición, de forma similar a lo ocurrido con las aminas; esto se puede observar de manera más clara en las gráficas 15,16 y 17. para el caso de los inhibidores ácidos.



**Gráfica 15.** Influencia de la temperatura en la eficiencia de inhibición para 1 ppm de ácido Hexadecanóico.



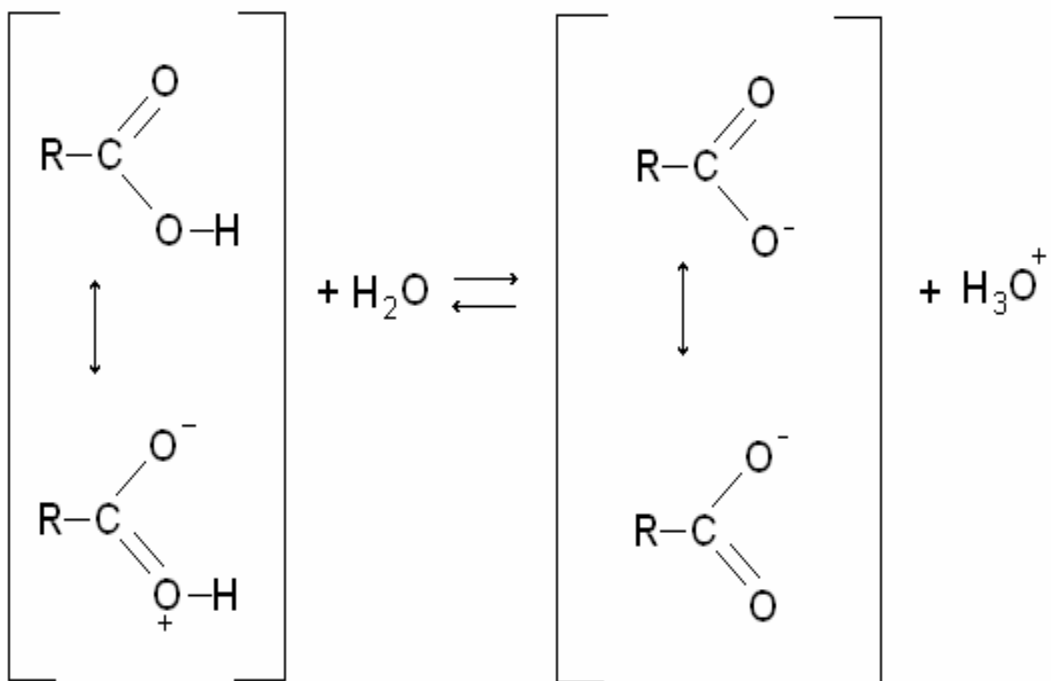
**Gráfica 16.** Influencia de la temperatura en la eficiencia de inhibición para 1 ppm de ácido Octadecanóico



**Gráfica 17.** Influencia de la temperatura en la eficiencia de inhibición para 1 ppm de ácido Aracídico.

La falta de tendencia se ve más acentuada en los ácidos que en las aminas, aquí se debe tener en cuenta que la electronegatividad del oxígeno es lo suficientemente elevada como para no dejar fácilmente disponibles el par de electrones que actuarían en el enlace covalente coordinado según la Teoría Ácido - Base de Lewis (Ver figura 15).

Por otro lado, estos ácidos solo se pudieron disolver en una mezcla Benceno - Etanol, cuya constante dieléctrica no es muy alta comparada con la del agua, ver tabla 28, entonces la energía electrostática necesaria para que se formaran los iones pudo haber sido elevada, dificultando así la estabilidad de los ácidos.



**Figura 15.** Estabilidad de los ácidos y su ión.

**Tabla 28.** Constantes dieléctricas del Agua, Etanol y Benceno. <sup>[65]</sup>

AGUA	ETANOL	BENCENO
78.54	24.30	2.274

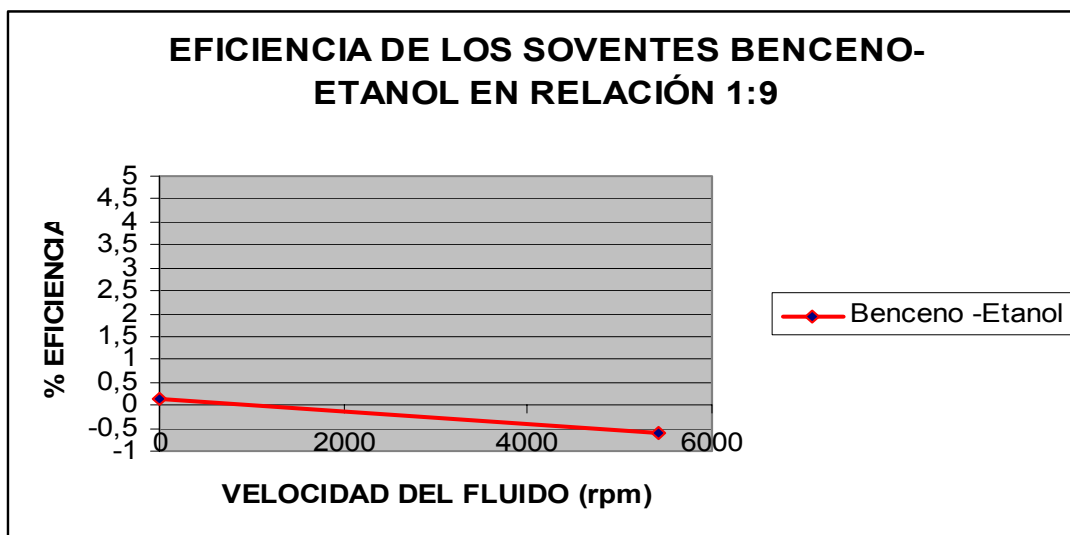
Debido a lo anterior, se escogió el ácido carboxílico Octadecanóico como el que se comportó mejor a condiciones críticas, para ensayar con las otras geometrías expuestas en la metodología.

Como una prueba adicional para evaluar el comportamiento del solvente Benceno – Etanol 1:9 se realizó la prueba de resistencia a la polarización a 58°C, con velocidades de fluido de 0 rpm y 5421 rpm, obteniéndose los resultados registrados en la tabla 29.

**Tabla 29.** Valores de resistencia a la polarización (Rp), corriente de corrosión (Icorr), velocidad de corrosión (Vcorr) y porcentaje de eficiencia (%) del Benceno – Etanol (1:9) a condiciones críticas.

Solvente (1: 9)	Temperatura (°c)	Velocidad Fluido (rpm)	Rp ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	Icorr (A/cm <sup>2</sup> )	Vcorr (mpy)	Eficiencia (%)
Benceno-Etanol	59	0	726	2,902E-05	13,38	0,15
Benceno-Etanol	59	5421	331	5,294E-05	24,42	-0,59

De acuerdo con los datos anteriores, se comprobó que el solvente no interfirió en las mediciones realizadas con los inhibidores, lo cual se puede observar en la gráfica 18.



**Gráfica 18.** % Eficiencia del solvente a condiciones críticas (59°C, 0 rpm, 5421 rpm, Benceno - Etanol 1:9)

La relación entre velocidad de corrosión y la temperatura puede ser expresada por medio de la ecuación de Arrhenius:

$$K = A \cdot e^{(-Ea/RT)} \quad (63)$$

Donde:

**K** es la velocidad de corrosión (Vcorr)

**A** es una constante o factor estadístico de frecuencia

**E<sub>a</sub>** es la energía de activación (kJmol<sup>-1</sup>)

**T** es la temperatura absoluta (K)

**R** es la constante de los gases (Jmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>)

Mediante un tratamiento matemático a la ecuación anterior se puede obtener la siguiente:

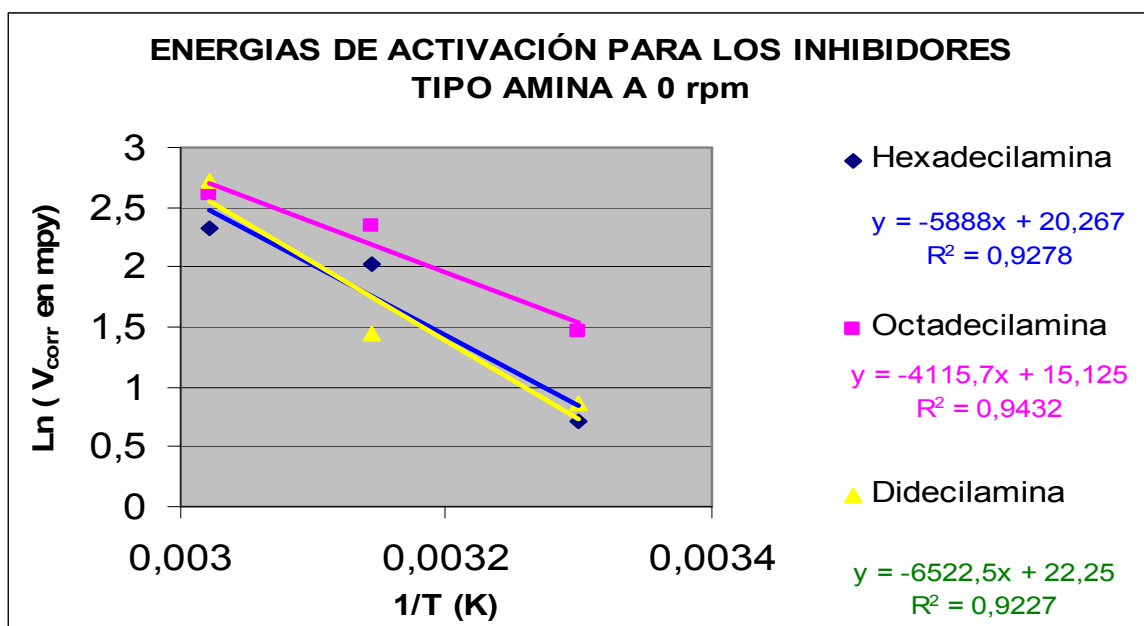
$$\ln K = \ln A + (-E_a/R) \cdot (1/T) \quad (64)$$

El trazado de  $\ln K$  frente a  $1/T$  resulta, en la práctica, una línea recta de pendiente  $E$ , cuyo valor está dado por:

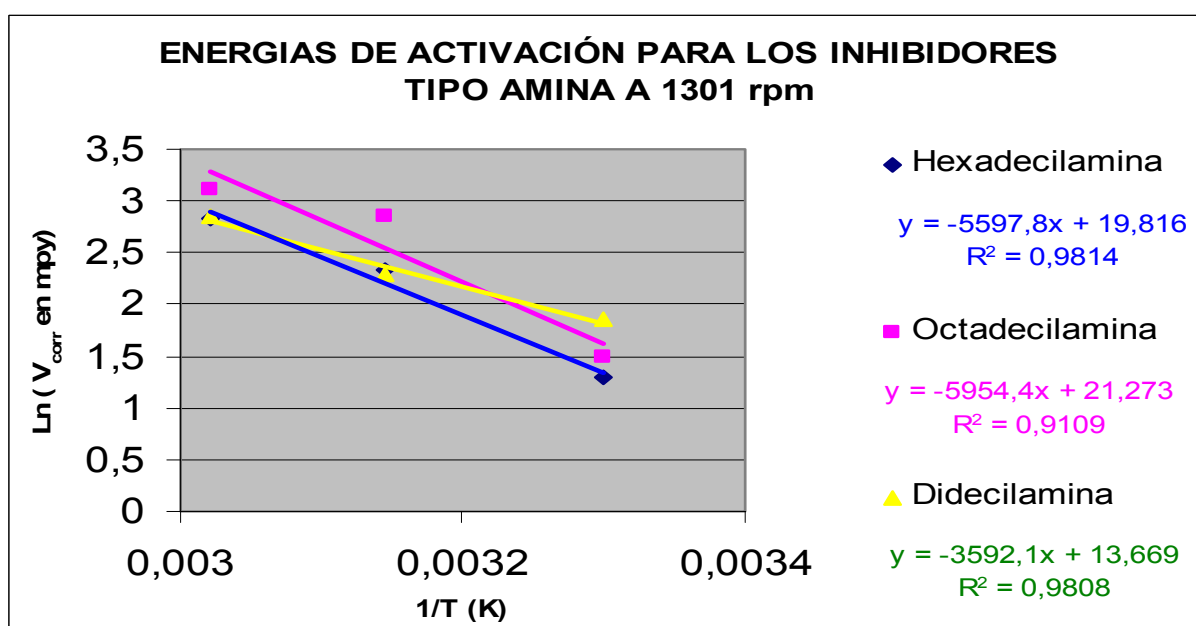
$$E = -R \cdot (\partial \ln K / \partial (1/T)) \quad (65)$$

Esta ecuación permite el cálculo de los valores de energía de activación correspondientes al proceso de inhibición de las soluciones ensayadas. En las gráficas 19, 20 y 21 se observan las rectas obtenidas para el cálculo de las energías de activación para los inhibidores base amina a las diferentes velocidades del fluido ensayadas en el ECR con corriente directa y en las gráficas 22, 23 y 24 se observan las obtenidas para los inhibidores base ácido.

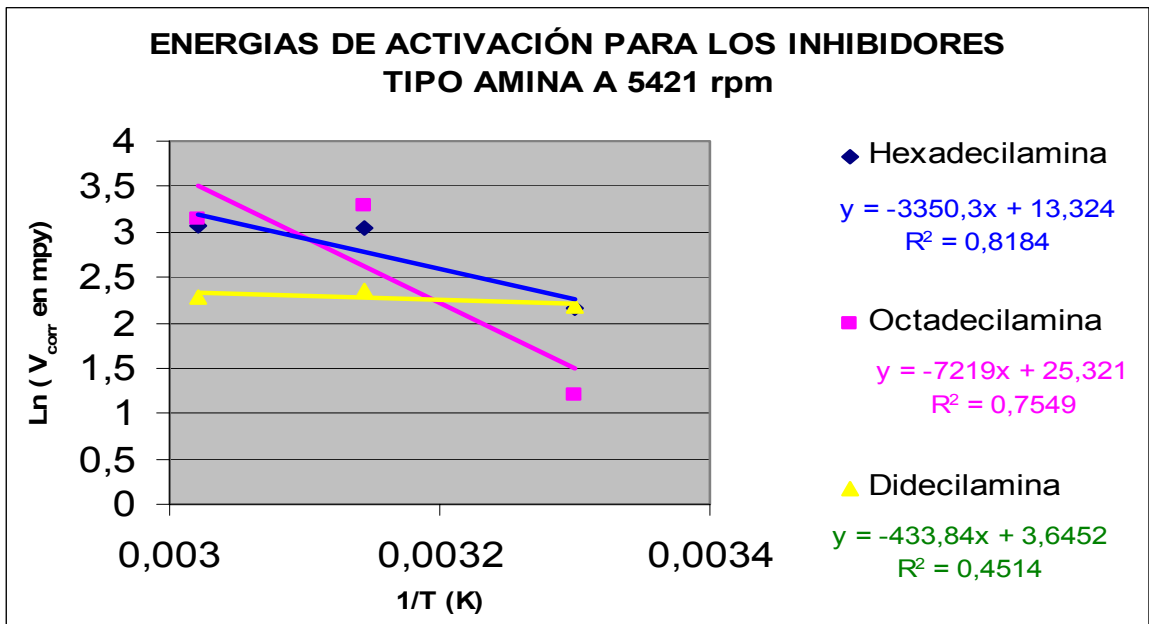
En la Tabla 30 aparecen los valores de energía de activación para los diferentes compuestos orgánicos y a diferentes velocidades del fluido.



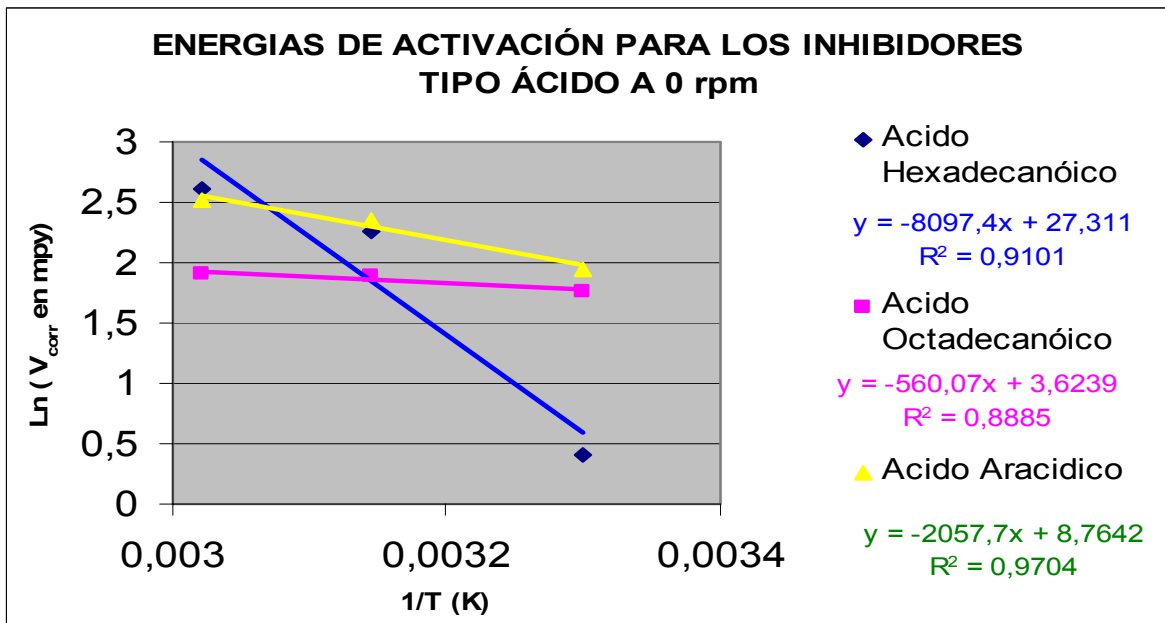
**Gráfica 19** Energías de Activación para los sistemas acero-salmuera-inhibidores base aminas a 0 rpm.



**Gráfica 20.** Energías de Activación para los sistemas acero-salmuera-inhibidores base aminas a 1301 rpm.



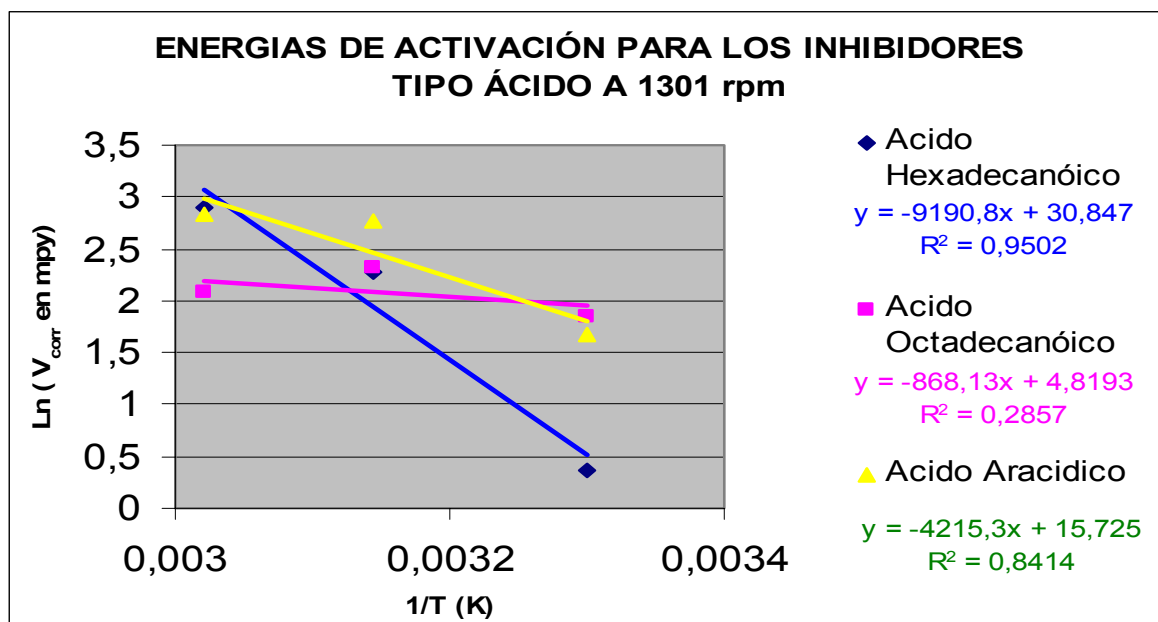
**Gráfica 21.** Energías de Activación para los sistemas acero-salmuera-inhibidores base aminas a 5421 rpm.



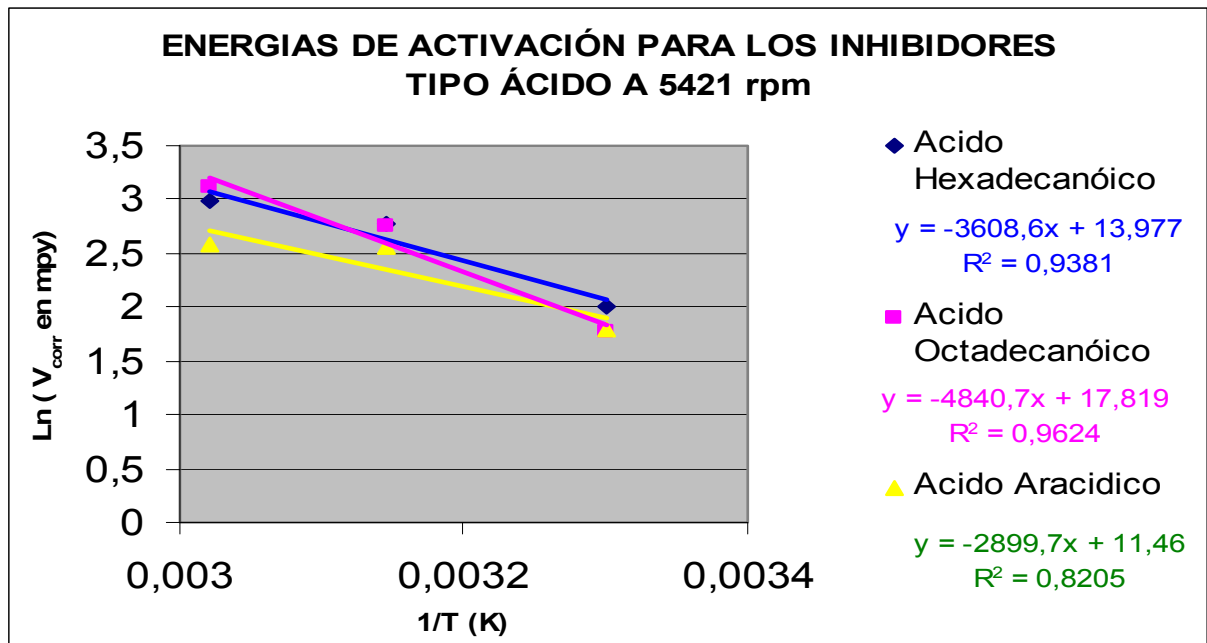
**Gráfica 22** Energías de Activación para los sistemas acero-salmuera-inhibidores base ácidos a 0 rpm.

**Tabla 30.** Energías de Activación para los diferentes compuestos orgánicos utilizados a diferentes velocidades del fluido.

Compuesto	Velocidad del Fluido (rpm)	Ln(Vcorr)/1/T	Ea kJ/mol con CD	Ea en cal. con CD
Hexadecilamina	0	-5888	48.952,832	11700,0076
Hexadecilamina	1301	-5597	46.533,458	11121,7634
Hexadecilamina	5421	-3350	27.851,9	6656,76386
Octadecilamina	0	-4115	34.212,11	8176,89054
Octadecilamina	1301	-5954	49.501,556	11831,1558
Octadecilamina	5421	-7219	59.018,766	14344,8293
Didecilamina	0	-6522	54.223,908	12959,825
Didecilamina	1301	-3591,1	29.856,4054	7135,85215
Didecilamina	5421	-433,84	3.596,94576	862,0807
A. Hexadecanóico	0	-8097	67.318,458	15989,4976
Á. Hexadecanóico	1301	-9190,8	76.412,3112	18262,9807
Á. Hexadecanóico	5421	-3598,6	30.001,9004	7170,62629
Á. Octadecanóico	0	-559,07	4.656,42198	1112,91156
Á. Octadecanóico	1301	-868,13	7.217,63282	1725,05565
Á. Octadecanóico	5421	-4840	40239,76	9617,53346
A. Aracidico	0	-2057	17.101,898	4087,45172
A. Aracidico	1301	-4215,3	35.046,0042	8376,19593
A. Aracidico	5421	-2899,7	24.108,1058	5761,97557



**Gráfica 23.** Energías de Activación para los sistemas acero-salmuera-inhibidores base ácidos a 1301 rpm.



**Gráfica 24.** Energías de Activación para los sistemas acero-salmera-inhibidores base ácidos a 5421 rpm.

Como se puede observar en la tabla 30 los menores valores de energía de activación se obtuvieron para el ácido Octadecanóico y la Didecilamina, lo que permite corroborar su mejor comportamiento inhibitorio, al presentar una mejor estabilidad, persistencia y permanencia sobre la superficie metálica a las temperaturas ensayadas, ya que se necesita un menor rango de energía para que ocurra el enlace.

Las energías de activación también pueden ser utilizadas para corroborar los mecanismos de corrosión dominantes en el sistema, pues se tiene establecido que para sistemas con energías de activación menores a 5 Kcal. el fenómeno gobernante es la transferencia de masa o la difusión de especies, para sistemas entre 5 y 10 Kcal. se presenta un mecanismo mixto (difusión y transferencia de carga) y para sistemas con energías de activación mayores a 10 Kcal. el mecanismo gobernante es el de transferencia de carga. De acuerdo a esta clasificación se puede observar, que de forma general, en los sistemas con aminas el mecanismo se encuentra gobernado por transferencia de carga a 0 rpm, al aumentar la velocidad del fluido este se ubica en un control mixto,

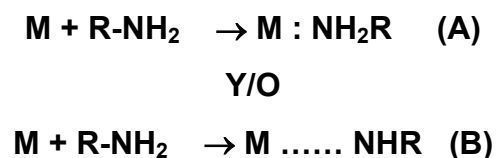
y para la didecilamina a 5421 se obtiene un control completamente difusivo. Este comportamiento se debe a que al aumentar la velocidad del fluido se favorece el transporte de especies y agentes reactivos, facilitando el proceso de difusión. En los ácidos no se observa una tendencia con respecto a la velocidad del fluido, y los sistemas se encuentran controlados en su gran mayoría por la transferencia de carga, excepto el ácido Octadecanóico que presenta control por transferencia de masa en todo el rango de velocidades.

### **7.3.3. Influencia de la concentración de inhibidor sobre la eficiencia de inhibición**

En general se puede considerar que un aumento en la concentración del inhibidor conlleva la disminución de la velocidad de corrosión. El mecanismo de inhibición mediante productos orgánicos se debe a la adsorción sobre la superficie metálica.

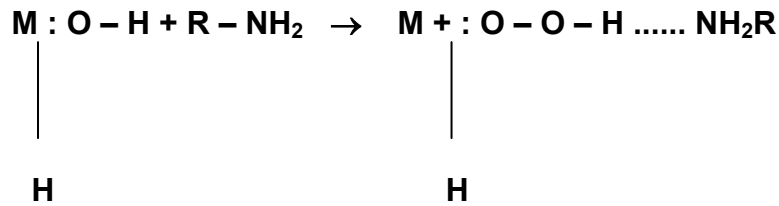
Este proceso se desarrolla en los metales de transición debido a su defecto electrónico superficial, el cual hace que compuestos con excesos de electrones puedan establecer un enlace fuerte de quimiadsorción. El grado de eficiencia de un inhibidor vendrá dado en función del número de enlaces que logre establecer el inhibidor, así como de su estabilidad en las condiciones de ensayo.

En el caso de las aminas, el establecimiento de enlaces se puede efectuar de acuerdo al siguiente mecanismo:

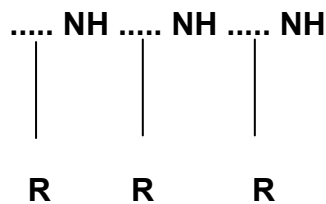


Donde los dos puntos (:) y los puntos suspensivos (.....), representan la formación de un enlace por compartición de electrones o por puente de hidrógeno respectivamente.

En el proceso de adsorción de compuestos orgánicos sobre un acero, se debe tener en cuenta que la energía de adsorción de las moléculas de agua sobre la superficie metálica es muy grande, por tanto el primer efecto del inhibidor es el de eliminar esas moléculas de la superficie del metal para luego adsorberse sobre la superficie metálica. Esto se llevaría de acuerdo con:



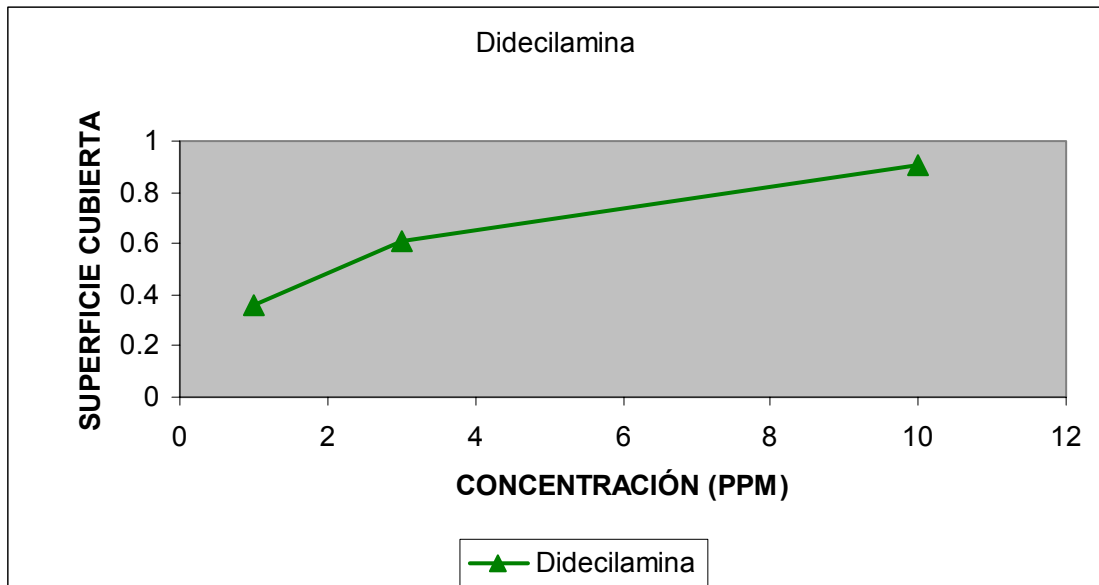
En una segunda etapa, la amina libre se adsorbe en el metal según las reacciones (A) y (B). Esto sugiere que, en determinados casos, si la cantidad de amina no es la suficiente, puede darse un aumento de la velocidad de corrosión, debido a la posible formación de intermedios del tipo:



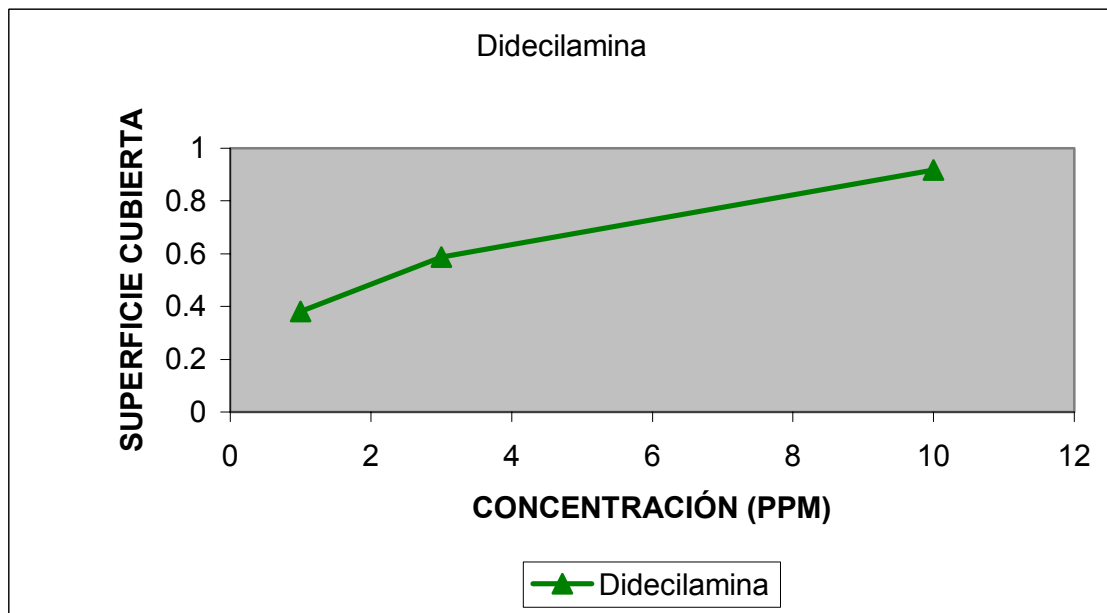
La dependencia de la adsorción de estas sustancias orgánicas con la concentración, queda mejor reflejada con las isotermas de adsorción. En las gráficas 25, 26, 27 y 28 se presentan la relación entre el grado de superficie cubierta por el inhibidor, hallada de diferentes formas según las ecuaciones 17 y 19 expuestas en el marco teórico, y la concentración del mismo, tanto para amina como para ácido.

En estas gráficas se puede observar casi de forma general dos zonas perfectamente diferenciadas. En la primera zona (concentraciones bajas) se aprecia un cambio significativo en la cobertura de superficie con pequeños incrementos en la concentración, luego se aprecia una zona en la que los

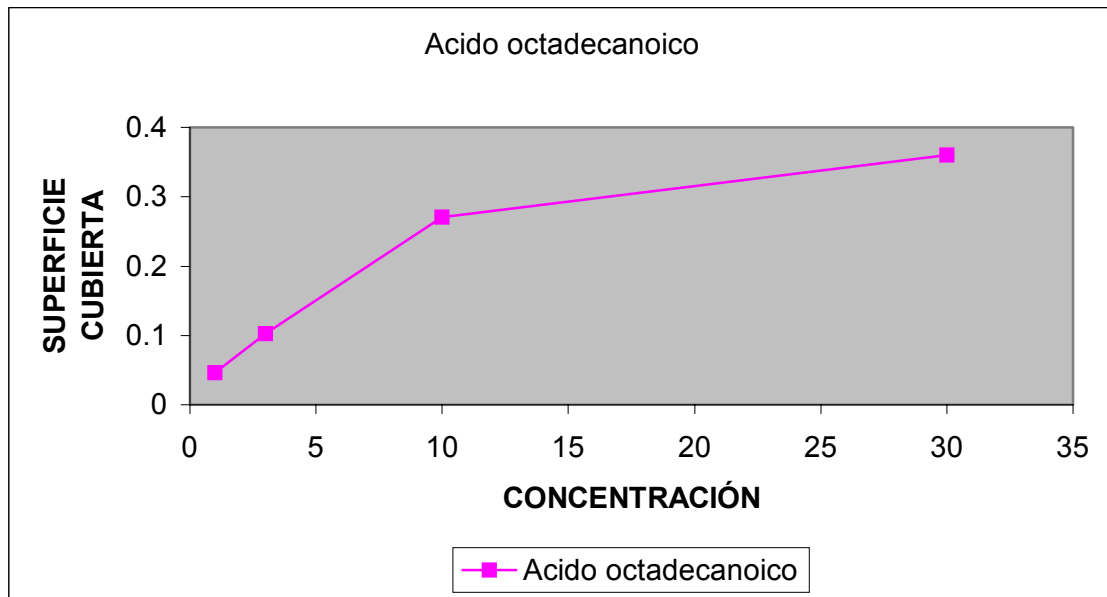
aumentos de concentración del inhibidor ejercen una menor influencia en el grado de inhibición.



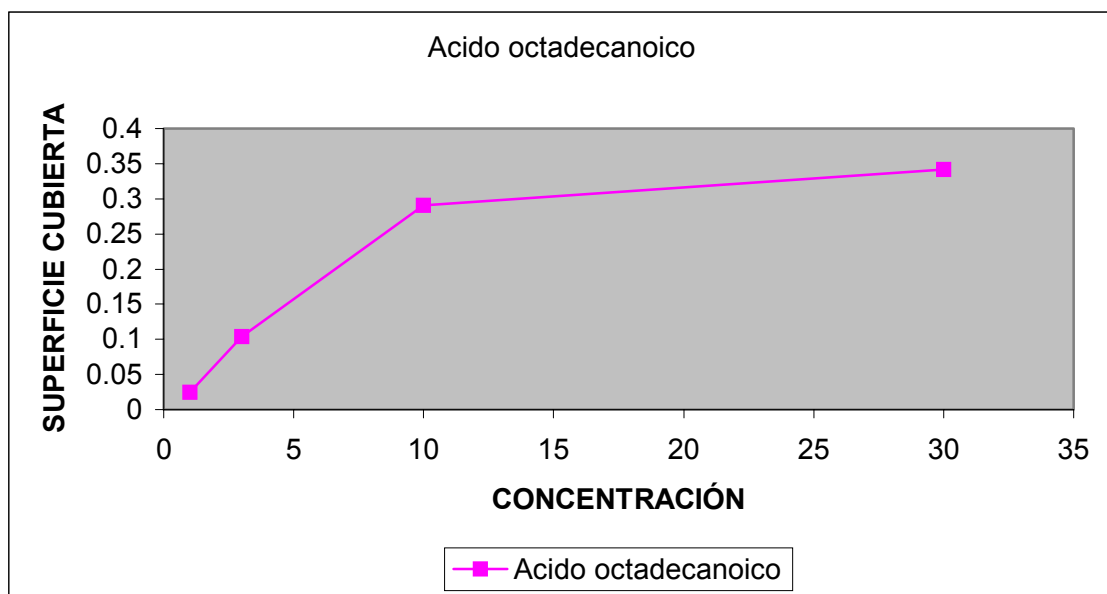
**Gráfica 25.** Isoterma de adsorción para el sistema acero al carbono – Salmuera – mezcla gaseosa CO<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>S - Didecilamina y con la superficie cubierta calculada según la ecuación 17 por corriente directa.



**Gráfica 26.** Isoterma de adsorción para el sistema acero al carbono – Salmuera – mezcla gaseosa CO<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>S - Didecilamina con la superficie cubierta calculada según la ecuación 17 con corriente alterna por el método de impedancias.



**Gráfica 27.** Isotermas de adsorción para el sistema acero al carbono – Salmuera – mezcla gaseosa  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  – Ácido octadecanoico y con la superficie cubierta calculada según la ecuación 17 por corriente directa.



**Gráfica 28.** Isotermas de adsorción para el sistema acero al carbono – Salmuera – mezcla gaseosa  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  – Ácido octadecanoico y con la superficie cubierta calculada según la ecuación 19 con corriente alterna.

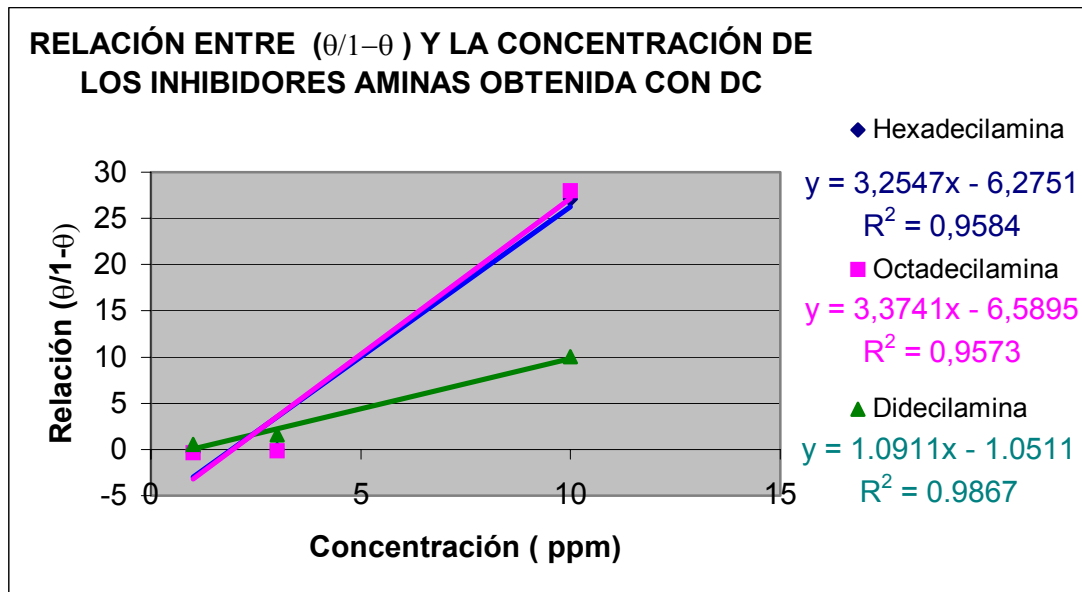
El trazado en forma de semi s que se observa casi en todas las curvas es ya clásico en la representación de las isothermas de adsorción. Se identifica este trazado como una transición en el proceso de inhibición; se pasa de la existencia de unas moléculas quimiadsorbidas en algunos puntos de la superficie, a la formación de una película continua y uniforme en toda la superficie metálica.

Con respecto a la técnica de obtención de la superficie cubierta se puede observar que hay una buena concordancia entre los datos obtenidos por corriente directa y por corriente alterna, sin embargo aplicando la ecuación 19 para obtener las superficies cubiertas mediante las capacitancias tomadas del diagrama de Nyquist, se observa una diferencia notable, muy posiblemente producida por la forma de los semicírculos y su ángulo de deflexión con respecto al eje x; algunos de estos diagramas se presentan en el anexo 2.

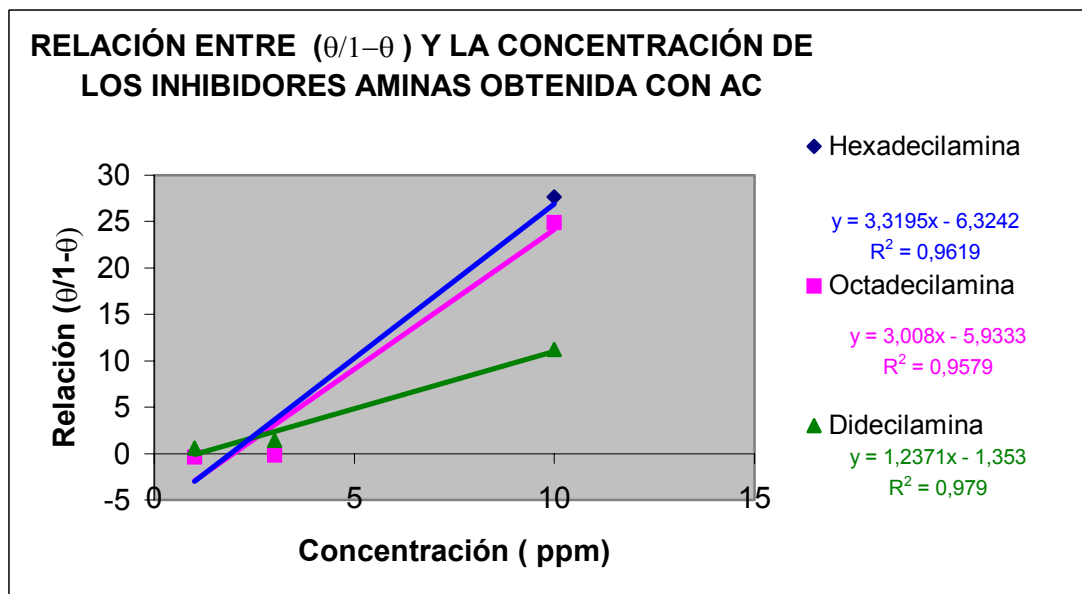
Para corroborar si el proceso de adsorción es en realidad una quimiadsorción se trazaron curvas de la relación  $\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)$  vs. la concentración y se hallaron las energías de adsorción en concordancia con lo especificado en el marco teórico mediante la ecuación:

$$\Delta G = -RTL\ln K_{ads} \quad (21)$$

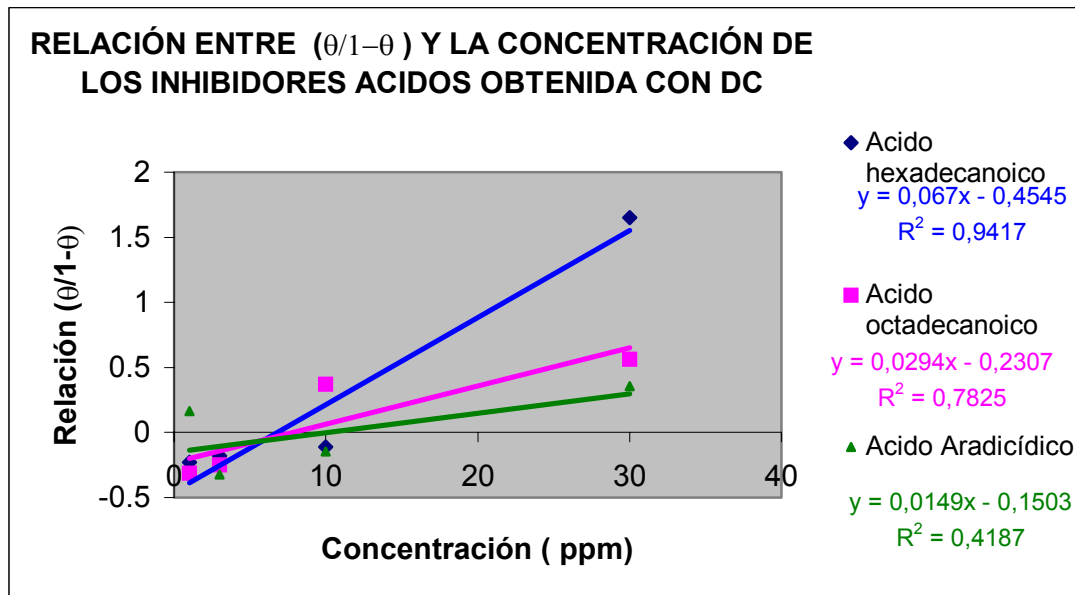
En las gráficas 29, 30, 31 y 32 se presentan las constantes de adsorción obtenidas para las aminas y los ácidos según este planteamiento por técnicas de corriente directa y corriente alterna.



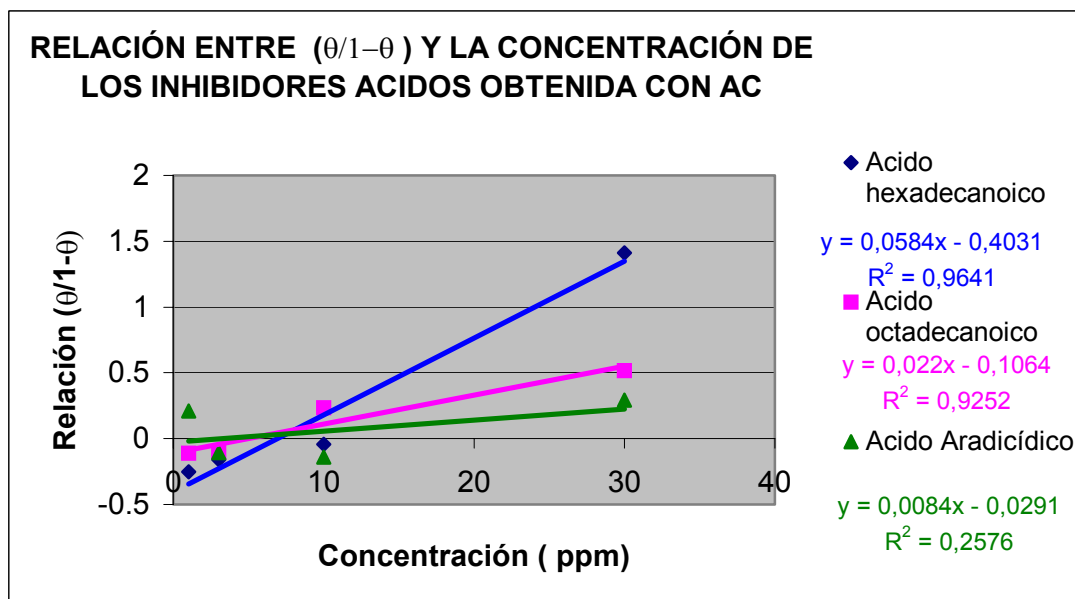
**Gráfica 29.** Curvas de energías de adsorción para los sistemas con las aminas por la técnica de corriente directa.



**Gráfica 30.** Curvas de energías de adsorción para los sistemas con las aminas por la técnica de corriente alterna.



**Gráfica 31.** Curvas de energías de adsorción para los sistemas con ácidos por la técnica de corriente directa.



**Gráfica 32.** Curvas de energías de adsorción para los sistemas con ácidos por la técnica de corriente alterna.

En la tabla 31 se presentan los resultados obtenidos para las energías de adsorción a una temperatura de 59°C.

**Tabla 31.** Energías de adsorción obtenidas para el fenómeno de corrosión en presencia de los compuestos orgánicos utilizados como inhibidores genéricos a 59°C.

Compuesto	K ads. por DC	K ads. por AC	Energía de adsorción (kJmol <sup>-1</sup> ) por DC	Energía de adsorción (kJmol <sup>-1</sup> ) por AC
Hexadecilamina	3.2547	3.3195	37,422	37,589
Octadecilamina	3.3741	3.008	37,986	37,668
Didecilamina	1.0911	1.2371	34,876	35,263
Á. Hexadecanóico	0.067	0.0584	26,615	28,485
Á. Octadecanóico	0.0294	0.022	25,005	24,197
Á. Aracídico	0.0149	0.0084	23,390	21,807

Como se puede observar en las gráficas, la adsorción de las aminas se explica por las teorías de la termodinámica y de la isoterma de Lagmuir; para los ácidos este comportamiento no es tan marcado, sin embargo para el ácido Octadecanóico y Hexadecanóico se lograron aproximaciones aceptables.

Con respecto a las energías de adsorción obtenidas y de acuerdo a la fundamentación teórica se pudo corroborar que todos los compuestos utilizados exhiben una adsorción de tipo química, pues todos los valores obtenidos para este parámetro estuvieron por encima de 20Kjmol<sup>-1</sup> ; y en concordancia con lo observado anteriormente, se aprecia que las mayores energías de adsorción las presentaron los compuestos inhibidores base amina lo cual ratifica su mejor desempeño como inhibidores para los medios estudiados, mientras que los compuestos inhibidores base ácido presentaron valores cercanos al umbral de clasificación para adsorción física (20 KJmol<sup>-1</sup>), lo cual podría explicar su bajo desempeño como inhibidores en estos sistemas.

Observando los diagramas de Nyquist (Anexo 2) obtenidos para estos ensayos, se puede apreciar que no se obtuvo el espectro de doble domo característico para sistemas con inhibidores, sin embargo se aprecia el incremento del domo en la coordenada X, con el aumento de la concentración

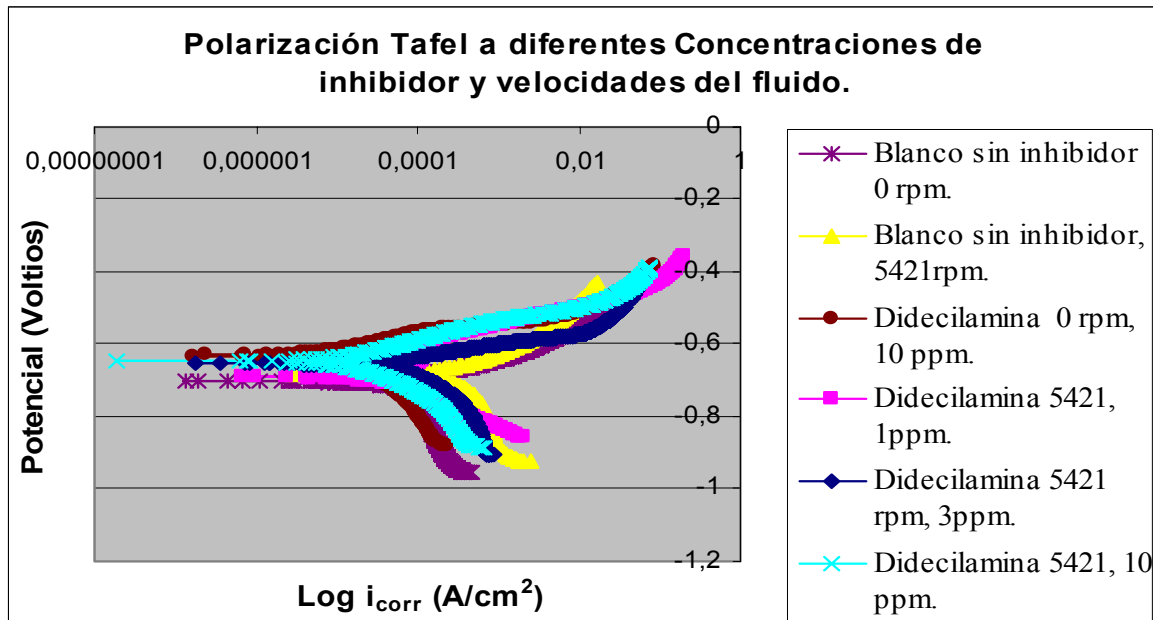
y de la velocidad del fluido, este comportamiento puede explicarse asumiendo el hecho de que estos compuestos presentan una naturaleza catiónica que les permite establecer un doble enlace insaturado adsorbido químicamente en la superficie del hierro formando una película estable pero delgada, cuya estructura consiste en una capa simple o monocapa que podría tener un espesor de ordenes inferiores a los Amstrongs, por lo cual el método de impedancias no logra detectar el domo que indicaría la formación de la capa de inhibidor, lo que indica que estos compuestos actúan por el mecanismo de inhibición en la intercara y por cambios en la doble capa eléctrica, mecanismos en los cuales como ya se había dicho antes, el inhibidor se adsorbe en la superficie del metal para formar una estructura bidimensional.

Su mecanismo de acción puede ser de bloqueo de la superficie del metal debido a la formación de esta monocapa molecular densa, química y mecánicamente estable; el inhibidor se adsorbe electrostáticamente en la superficie del metal y se forma un recubrimiento monomolecular bidimensional que modifica la estructura química de la superficie. Como consecuencia, cambian las propiedades eléctricas de la interfase metal- disolución electrolítica y se bloquea parcialmente la difusión de especies iónicas a través de la interfase.

La adsorción de estos compuestos orgánicos origina cambios sustanciales en la estructura de la doble capa eléctrica. Cuando en la doble capa eléctrica se introduce una molécula de inhibidor, se produce un reajuste de cargas en la región, y como consecuencia directa, se produce un cambio en el potencial a través de la doble capa. Este salto del potencial va a modificar la cinética de las reacciones electroquímicas correspondientes .

La adsorción de cationes orgánicos en soluciones ácidas hace que el potencial sea más positivo en los aceros, este desplazamiento en este sentido dificulta la descarga de iones hidrógeno sobre el metal y, por lo tanto, el riesgo de penetración del mismo en el sustrato metálico. Este efecto de cambio de

potencial y la modificación de la cinética de las reacciones electroquímicas se puede apreciar en las gráficas de Polarización Tafel para las aminas y para los ácidos las cuales son presentadas a continuación .

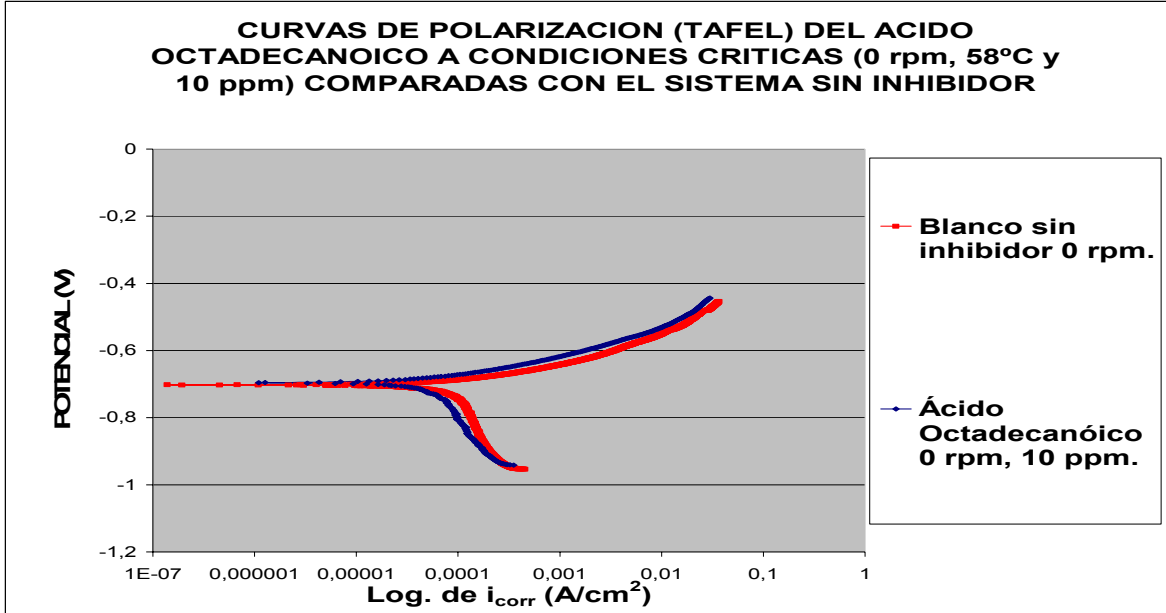


**Gráfica 33.** Curvas de extrapolación Tafel obtenidas para diferentes concentraciones de didecilamina y a diferentes velocidades de rotación del E.C.R.

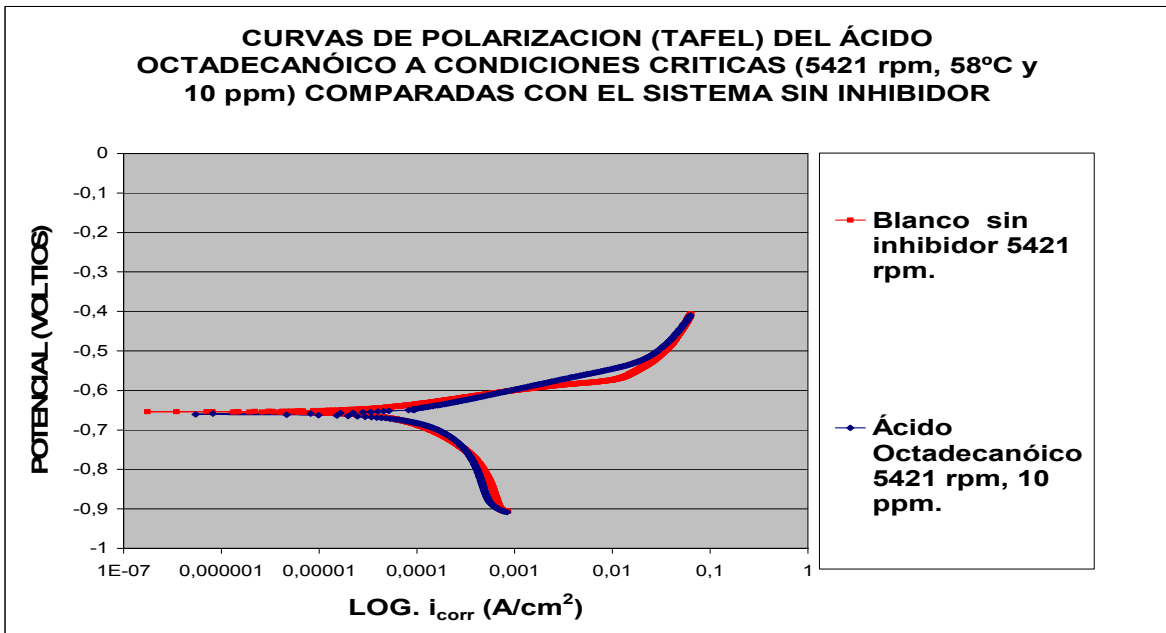
El efecto del inhibidor es evidente tanto en las curvas catódicas como en las curvas anódicas de las pruebas Tafel obtenidas. De acuerdo al modelo de Netic<sup>[56]</sup> y a las formas de las curvas catódicas resultantes se pudo determinar que la reacción catódica dominante es la reducción del  $H_2CO_3$ , en las gráfica se puede apreciar como al aumentar la concentración del inhibidor se retarda la formación de este producto mediante el corrimiento de esta curva hacia la izquierda y la menor verticalización de la zona de formación del  $H_2CO_3$ .

En cuanto a la parte anódica de estas curvas, la cual representa la reacción anódica en el proceso corrosivo, muestran un incremento de la disolución del hierro a medida que la velocidad se incrementa, pero la disolución disminuye al aumentar la concentración de inhibidor. También, se puede apreciar en la

gráfica 33, el corrimiento hacia un potencial más positivo a medida que se incrementa la concentración de inhibidor, lo cual confirma el mecanismo de inhibición formulado anteriormente.



**Gráfica 34.** Curvas de Extrapolación Tafel para el acero al carbono 1020 en presencia de ácido Octadecanoico a 10 ppm y 0 rpm.



**Gráfica 35.** Curvas de Extrapolación Tafel para el acero al carbono 1020 en presencia de ácido Octadecanoico a 10 ppm y 5421 rpm.

En las gráficas 34 y 35 de ácido Octadecanóico se observa mejor la influencia en la cinética de reacción en la parte catódica y anódica, como ya se había dicho antes, sin embargo no se observa un corrimiento notorio del potencial hacia la parte positiva, tal vez porque el efecto inhibitorio de este compuesto no tuvo la misma eficiencia obtenida para las aminas.

Estas mismas pruebas se realizaron con la mezcla de 6%Vol. de CO<sub>2</sub> , 4 ppm de H<sub>2</sub>S y balance Nitrógeno, obteniéndose resultados muy similares pero un poco menores a los obtenidos para la mezcla anterior, por lo que no serán reportadas en este ítem, igualmente se aplicaron para todas las pruebas anteriores medidas electroquímicas con técnicas de corriente directa y corriente alterna, las cuales fueron comparadas obteniéndose una muy buena concordancia entre ellas, algunos espectros de los obtenidos por corriente alterna con impedancias son mostrados en el anexo 2.

#### **7.3.4. Influencia del corte de Hidrocarburo (Aceite Mineral) en la eficiencia de inhibición.**

Algunas investigaciones en esta área indican que la presencia de un porcentaje de hidrocarburo disminuye la velocidad de corrosión. Este comportamiento depende de la composición del hidrocarburo, la estabilidad de la mezcla formada (emulsión o dispersión), la mojabilidad de la fase oleica y la fase acuosa, entre otros factores. En sistemas de producción, las condiciones hidrodinámicas del flujo y la composición química de los constituyentes de la mezcla hidrocarburo / agua influyen en ciertas propiedades como la viscosidad, densidad que determinan la probabilidad de formar una emulsión estable, o una dispersión que afecte las velocidades de corrosión.

En esta investigación no se obtuvo una emulsión estable sino una dispersión que se mantuvo por medio de agitación mecánica, en esta dispersión el agua es una fase continua y el crudo está en pequeña proporción, y las gotas dispersas de hidrocarburo en el agua comienzan a cohalecer y tienden a mojar

la superficie del metal de una forma no homogénea, incrementado los sitios anódicos y catódicos provocando aumentos y disminuciones en la velocidad de corrosión, puesto que el factor que predomina en la corrosión en este caso no es la conductividad, sino el transporte de agentes corrosivos hacia la superficie metálica.

En la tabla 32 y 33 se presentan los resultados obtenidos para las pruebas realizadas con un corte de agua / hidrocarburo del 70/30 sin inhibidores y con los inhibidores que tuvieron mejor comportamiento en el ECR, a las condiciones de ensayo.

**Tabla 32.** Velocidades de corrosión obtenidas para el acero al carbono 1020 en presencia de la mezcla salmuera / hidrocarburo 70 / 30 en el electrodo de cilindro rotatorio por corriente directa.

Sustancia	Temperatura (°C)	Velocidad de Fluido (rpm)	Velocidad de corrosión (mpy)
Salmuera + 30% Aceite	30	0	9,75
		1120	14,6
		4667	24,72
	45	0	14,8
		1183	29,9
		4930	27,3
	59	0	9,8
		1252	9,75
		5215	33,2

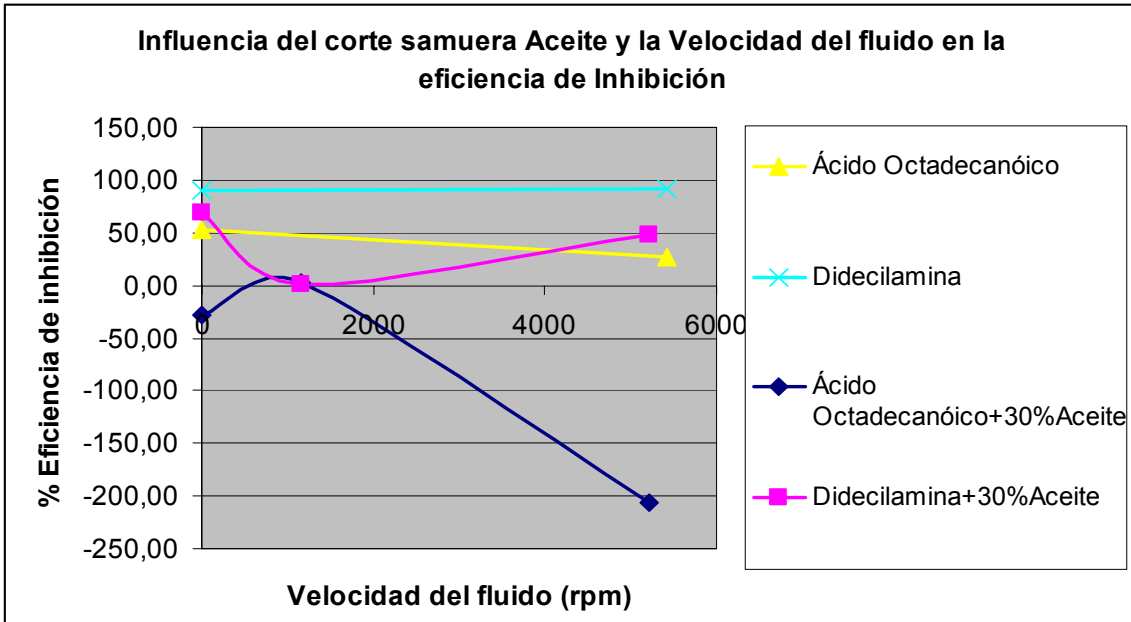
Si se compara las velocidades de corrosión obtenidas para el sistema sin corte de hidrocarburo y las obtenidas en esta fase, puede apreciarse que el incremento de la concentración del hidrocarburo incrementa la velocidad de corrosión como se había mencionado anteriormente, debido a una distribución no homogénea en la humectación de la superficie metálica por la fase oleica.

**Tabla 33.** Velocidades de corrosión y Eficiencias de inhibición obtenidas para el acero al carbono 1020 en presencia de la mezcla salmuera / hidrocarburo con relación 70/30 en el electrodo de cilindro rotatorio por corriente directa.

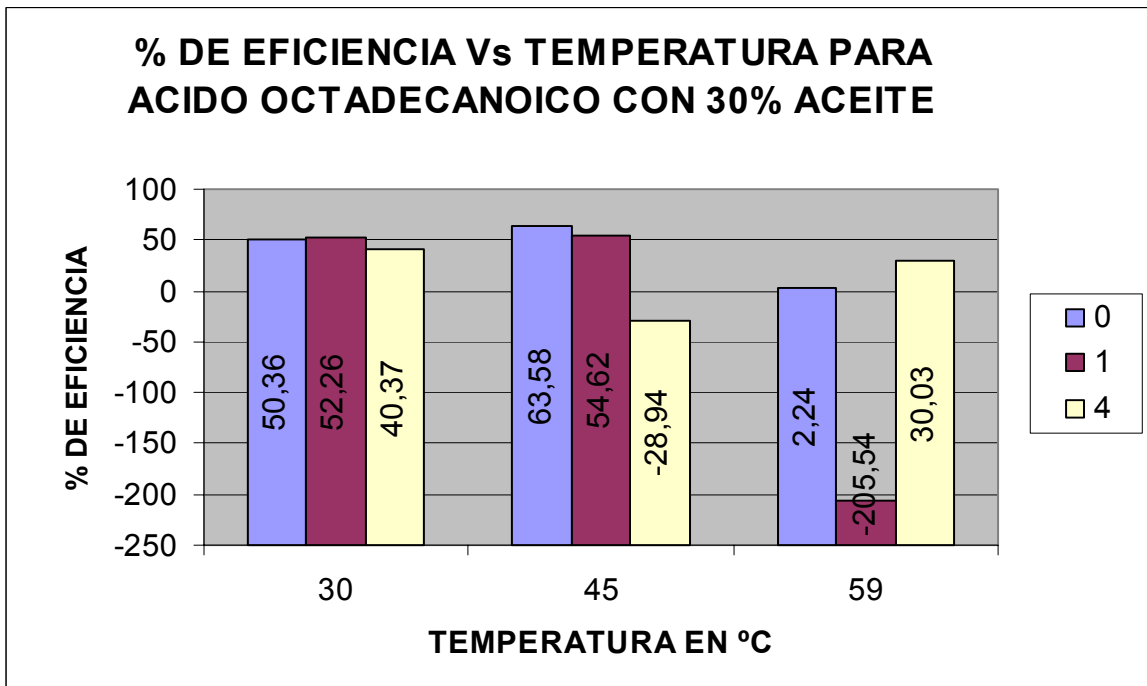
Compuesto	Temperatura°C	Velocidad del Fluido (rpm.)	Velocidad de corrosión (mpy)	Eficiencia de Inhibición %
Didecilamina 10 ppm	30	0	4,84	50,36
		1120	6,97	52,26
		4667	14,74	40,37
	45	0	5,39	63,58
		1183	13,57	54,62
		4930	35,2	-28,94
	59	0	9,58	2,24
		1252	29,79	-205,54
		5215	23,23	30,03
Ácido Octadecanóico 10 ppm	30	0	3,99	59,08
		1120	6,95	52,40
		4667	6,72	72,82
	45	0	5,74	61,22
		1183	13,71	54,15
		4930	34,64	-26,89
	59	0	3,04	68,98
		1252	9,72	0,31
		5215	17,32	47,83

En la gráfica 36 se puede observar como la eficiencia de inhibición se afecta por la presencia de la fase oleica en sentido negativo, la disminución en la eficiencia de inhibición con el incremento del corte de hidrocarburo puede ser atribuida a dos causas, la primera es el efecto de la humectación no homogénea que producen las gotas dispersas de hidrocarburo sobre la superficie metálica modificando la mojabilidad de ésta, y la segunda es la particionalidad que sufre la concentración de inhibidor; pues al ser afines con la fase oleica no se concentran solamente en la intercara sólido-liquido, sino

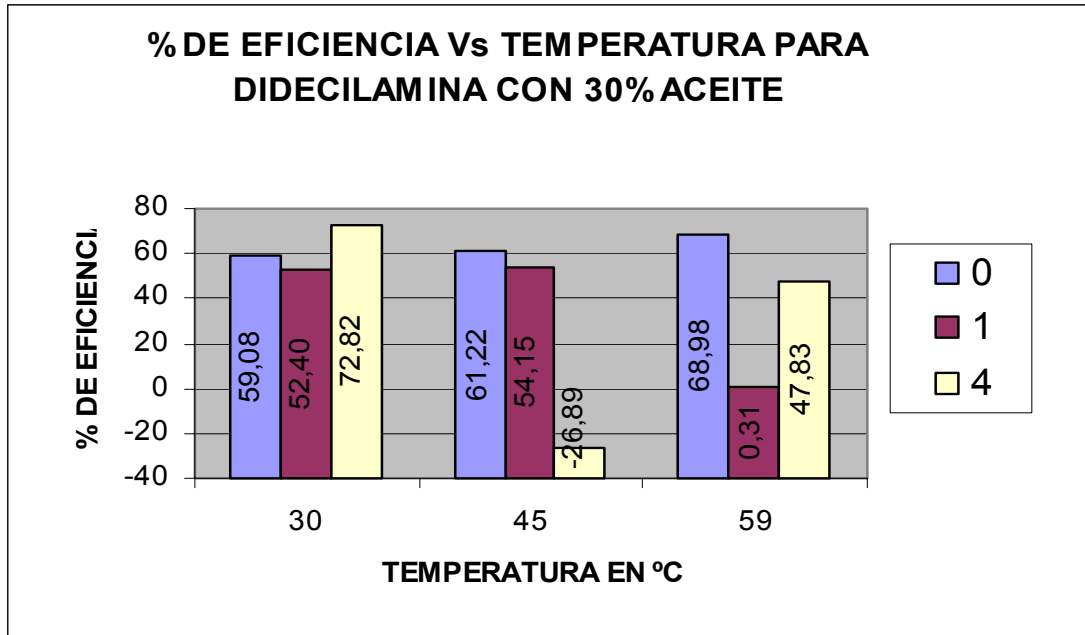
que también, tienden a migrar hacia la interfase aceite-agua de la dispersión, logrando de esta manera disminuir la concentración de las moléculas sobre la superficie metálica.



**Gráfica 36.** Influencia de la Fase oleica y la velocidad de rotación del cilindro en la eficiencia de inhibición para una temperatura de ensayo de 59°C.



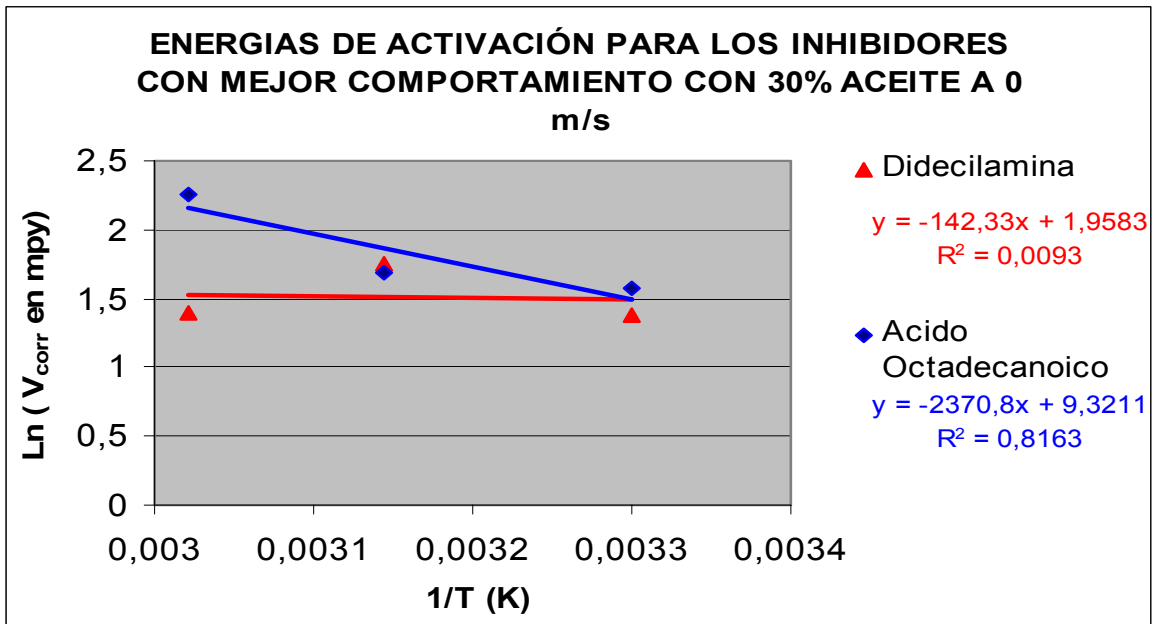
**Gráfica 37.** Influencia de la temperatura en la eficiencia de inhibición para el acero al carbono 1020 en presencia de ácido Octadecanóico, 10 ppm .



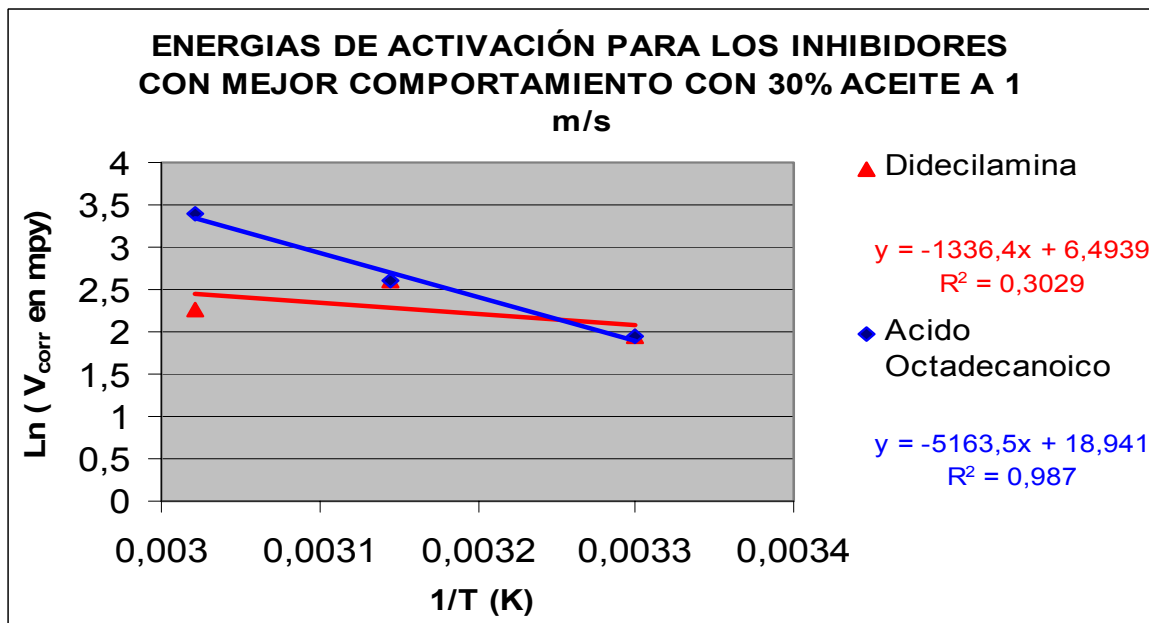
**Gráfica 38.** Influencia de la temperatura en la eficiencia de inhibición para el acero al carbono 1020 en presencia de Didecilamina, 10 ppm.

En la gráfica 37 y 38 se presenta la influencia de la temperatura sobre la eficiencia de inhibición para los compuestos con base amina y base ácido que tuvieron mejor desempeño en las pruebas desarrolladas para un corte salmuera / hidrocarburo de 70/30; como se puede apreciar no existe una tendencia definida de la eficacia del inhibidor con respecto a la temperatura, comportamiento similar al observado en las pruebas realizadas sin hidrocarburo, y que tiene la misma explicación dada para este caso.

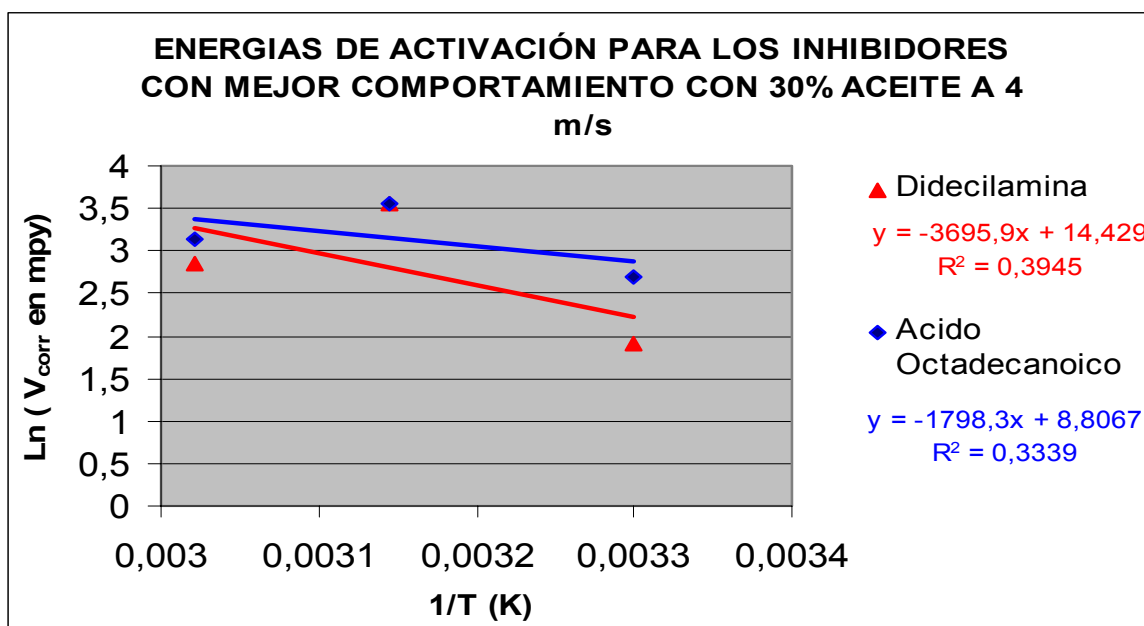
Aplicando las ecuaciones 63 a 65 y graficando el Ln de la velocidad de corrosión vs  $1/T$  se puede obtener las energías de activación de las sustancias ensayadas para el sistema salmuera / hidrocarburo. Ver gráficas 39, 40 y 41 y la tabla 34.



**Gráfica 39.** Energía de activación para el proceso de corrosión del acero al carbono 1020 en presencia de los compuestos orgánicos seleccionados con mejor comportamiento inhibitorio para el sistema salmuera / hidrocarburo en condiciones estáticas.



**Gráfica 40.** Energía de activación para el proceso de corrosión del acero al carbono 1020 en presencia de los compuestos orgánicos seleccionados con mejor comportamiento inhibitorio para el sistema salmuera / hidrocarburo a 1 m/s.



**Gráfica 41.** Energía de activación para el proceso de corrosión para el acero al carbono 1020 en presencia de los compuestos orgánicos seleccionados con mejor comportamiento inhibitorio para el sistema salmuera / hidrocarburo a 4 m/s en la periferia del ECR.

**Tabla 34.** Energías de activación obtenidas para los procesos de corrosión del acero al carbono 1020 en presencia de los mejores inhibidores en la mezcla salmuera / aceite mineral con relación 70/30 a diferentes velocidades de rotación.

Compuesto	Velocidad del Fluido (m/s)	Ln(V <sub>corr</sub> )/1/T	Ea kJ/mol con CD	Ea en cal. con CD
Didecilamina	0	-142,33	1,18333162	282,823045
Didecilamina	1	-1336,4	11,1108296	2655,55201
Didecilamina	4	-3635,9	30,2288726	7224,87395
Á. Octadecanóico	0	-2370,8	19,7108312	4711,00172
Á. Octadecanóico	1	5163,5	42,929339	10259,3583
Á. Octadecanóico	4	-1798,3	14,9510662	3573,39058

Como se puede observar en la tabla 34 los menores valores de energía de activación se obtuvieron para la Didecilamina, lo que permite corroborar su mejor comportamiento inhibitorio, al presentar una mejor estabilidad,

persistencia y permanencia sobre la superficie metálica a las temperaturas ensayadas, ya que se necesita un menor rango de energía para que ocurra el enlace. Conforme a la clasificación dada anteriormente de los mecanismos dominantes en el fenómeno de corrosión de acuerdo con las energías de activación, se puede observar que de forma general, en los sistemas existe un control difusivo para el sistema estático, al aumentar la velocidad del fluido el sistema se ubica en un control mixto\*.

#### **7.4. PRUEBAS EN EL CIRCUITO SIMULADOR DE FLUJO “LOOP”**

Como una forma de validar los datos obtenidos en el ítem anterior y de conseguir una mejor simulación física de las condiciones de operación en campo, se realizaron algunas pruebas en el circuito simulador de flujo diseñado y construido para esta investigación como se especificó en la metodología.

Los resultados obtenidos se presentan en las tablas 35, 36 y 37, en las cuales se exponen los datos obtenidos en las pruebas en el circuito de flujo simulando una velocidad lineal en tubería de 4 m/s, por ser esta la velocidad más crítica evaluada en el ECR, en la muestra y contra muestra (electrodos pequeños y cilíndricos) de la celda para el fenómeno de transferencia de masa desarrollada y muestra (electrodo grande y rectangular) de la celda de fenómeno de transferencia de masa completamente desarrollada, respectivamente.

---

\* Estos resultados indican que el corte de hidrocarburo afecta, negativamente, el % de eficiencia del inhibidor, esto trae muchas consecuencias que han sido poco tratadas en la literatura. (Si así es, se tiene entre manos un avance notable que incide tremendamente en los procesos de selección y prueba de inhibidores).

**Tabla 35.** Velocidades de corrosión y eficiencias de inhibición obtenidas en el circuito de flujo para la muestra en la celda de transferencia de masa desarrollada.

Compuesto	Temperatura °C	Velocidad de corrosión (mpy)	% Eficiencia de inhibición
Blanco	59	15,82	N. A.
Blanco + Aceite	59	59,53	N.A.
Didecilamina	59	8,25	47,85
Didecilamina + Aceite	59	39,57	34,62
Ácido Octadecanóico	59	15,25	3,59
Ácido Octadecanóico + Aceite	59	52,55	13,18

N.A. = No aplica

**Tabla 36.** Velocidades de corrosión y eficiencias de inhibición obtenidas en el circuito de flujo para la contramuestra en la celda de transferencia de masa desarrollada.

Compuesto	Temperatura °C	Velocidad de corrosión (mpy)	% Eficiencia de inhibición
Blanco	59	32,13	N.A.
Blanco + Aceite	59	71,94	N.A.
Didecilamina	59	5,35	83,34
Didecilamina + Aceite	59	39,74	44,75
Ácido Octadecanóico	59	11,77	63,36
Ácido Octadecanóico + Aceite	59	33,68	53,18



**Fotografía 15.** Apariencia del electrodo corto de la celda de transferencia de masa desarrollada en el circuito simulador de flujo, después de realizada la prueba.

**Tabla 37.** Velocidades de corrosión y eficiencias de inhibición obtenidas en el circuito de flujo para la muestra en la celda de transferencia de masa completamente desarrollada “electrodo largo”.

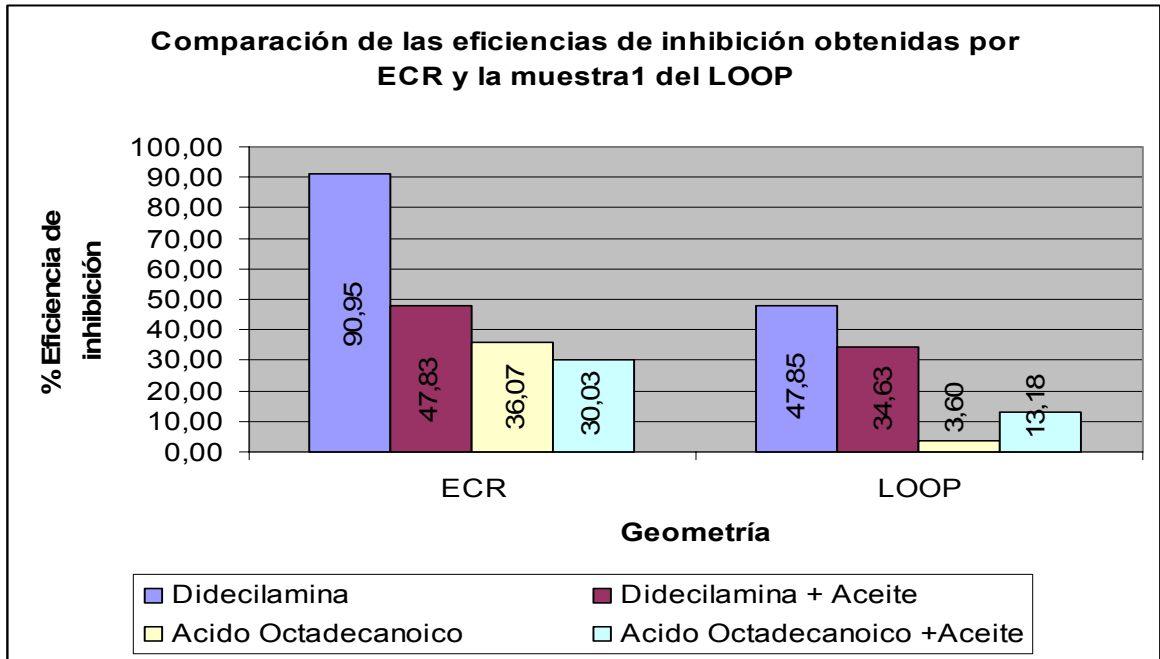
Compuesto	Temperatura °C	Velocidad de corrosión (mpy)	% Eficiencia de inhibición
Blanco	59	26,18	N. A.
Blanco + Aceite	59	44,56	N.A.
Didecilamina	59	17,35	33,72
Didecilamina + Aceite	59	34,01	24,48
Ácido Octadecanóico	59	36,01	-37,54
Ácido Octadecanóico + Aceite	59	40,39	10,32



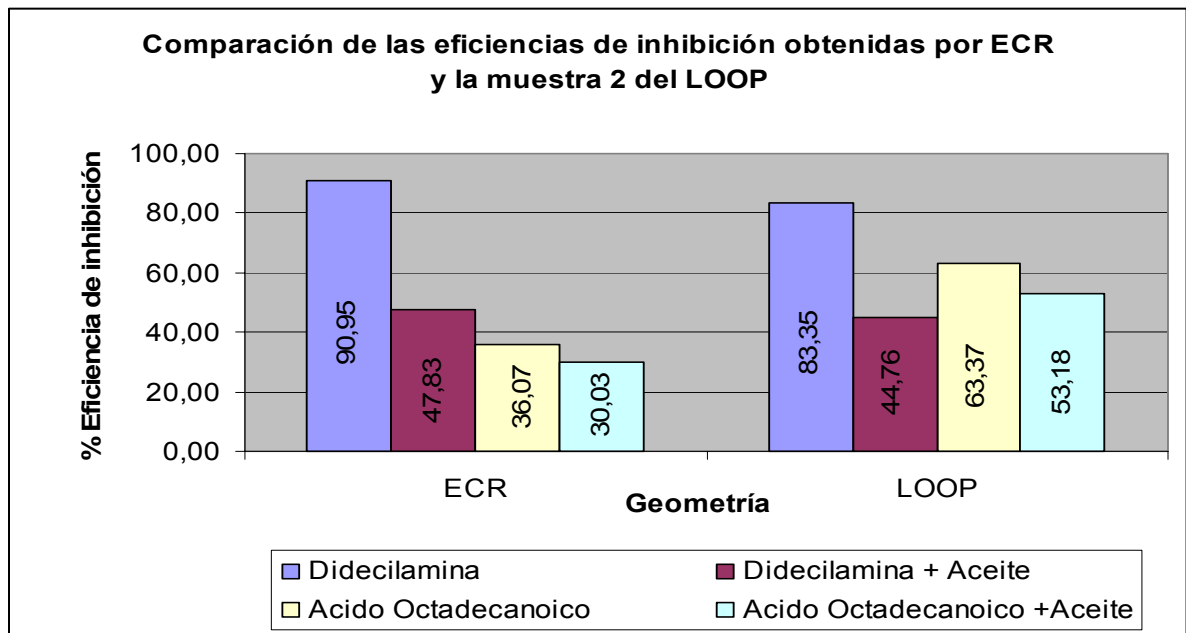
**Fotografía 16.** Apariencia del electrodo grande de la celda de transferencia de masa completamente desarrollada en el circuito simulador de flujo “LOOP” después de realizada la prueba.

Los resultados obtenidos por esta geometría confirman nuevamente que la Didecilamina es el compuesto que presenta mejor comportamiento inhibitorio para esta clase de sistemas multifásicos. También, se puede apreciar que hay concordancia con los datos obtenidos en la muestra y la contra muestra para la celda de transferencia de masa desarrollada, mientras que para los datos obtenidos en la celda de transferencia de masa completamente desarrollada vemos un incremento bastante notorio en la velocidad de corrosión, hecho que era de esperarse debido a la gran cantidad de área expuesta ya que en esta probeta, el gradiente de concentración del ion ferroso  $Fe^{++}$  alrededor a la superficie de reacción debe ser igual a la concentración en el seno de la solución y debe haber alcanzado un estado estable, lo cual implicaría mayor disposición de iones que reaccionan y por lo tanto un agotamiento del inhibidor.

En la gráfica 42 se puede apreciar el efecto de la geometría utilizada, pues las eficiencias de inhibición obtenidas en este electrodo para el circuito simulador de flujo, dan casi la mitad de las obtenidas en el ECR

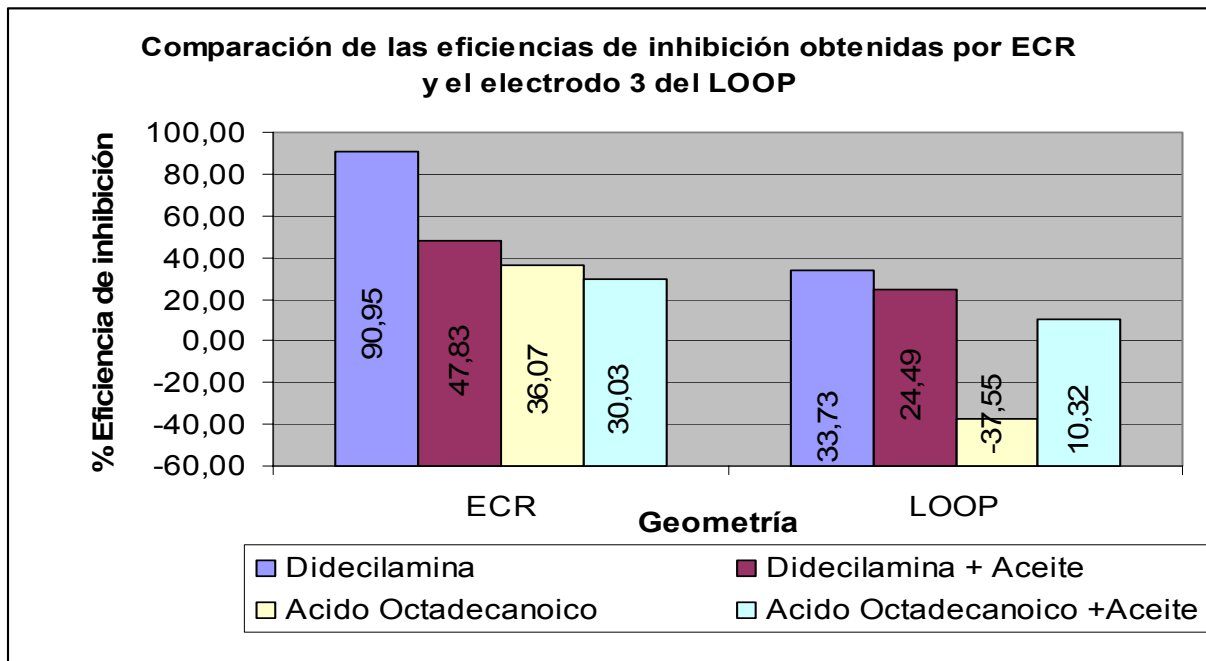


**Gráfica 42.** Comparación de las eficiencias halladas en el electrodo de cilindro rotatorio y en el circuito simulador de flujo (electrodo corto 1) para las condiciones críticas de operación (4 m/s y 59°C) con y sin corte de aceite.



**Gráfica 43.** Comparación de las eficiencias halladas en el electrodo de cilindro rotatorio y en el circuito simulador de flujo (electrodo corto 2) para las condiciones críticas de operación (4 m/s y 59°C) con y sin corte de aceite.

Sin embargo los datos obtenidos de la contra muestra mostraron resultados bastante concordantes entre las dos geometrías, pues aunque las velocidades de corrosión entre la muestra y contra muestra son similares, los blancos difieren bastante entre un electrodo y su contra muestra, hecho por el cual las eficiencias de inhibición para este electrodo en el LOOP concuerdan bastante con las obtenidas en el ECR, como se puede apreciar en la gráfica 43.



**Gráfica 44.** Comparación de las eficiencias halladas en el electrodo de cilindro rotatorio y en el circuito simulador de flujo (electrodo largo) para las condiciones críticas de operación (4 m/s y 59°C) con y sin corte de aceite.

En la gráfica 44 se reitera lo dicho anteriormente con respecto a las velocidades de corrosión obtenidas en esta geometría para este tipo de electrodo, pues las eficiencias de inhibición obtenidas en el circuito de flujo son casi otra vez la mitad de las obtenidas en el ECR.

## 7.5. PRUEBAS REALIZADAS EN EL AUTOCLAVE ESTÁTICO Y DINÁMICO

Para analizar las capas de productos de corrosión e inhibición se realizaron pruebas de gravimetría en el autoclave estático, con 2 cupones para pérdida de peso introducidos en el reactor con tiempos de exposición de 21 días. Un cupón se envió al laboratorio de la Universidad Industrial de Santander para ensayos de espectroscopia de absorción en infrarrojo y difracción de rayos x (DRX para las pruebas con aceite) y al laboratorio de Microscopia del Instituto Colombiano de petróleos (ICP) para microscopia electrónica de barrido SEM. El otro cupón fue utilizado para calcular la velocidad por pérdida de peso.

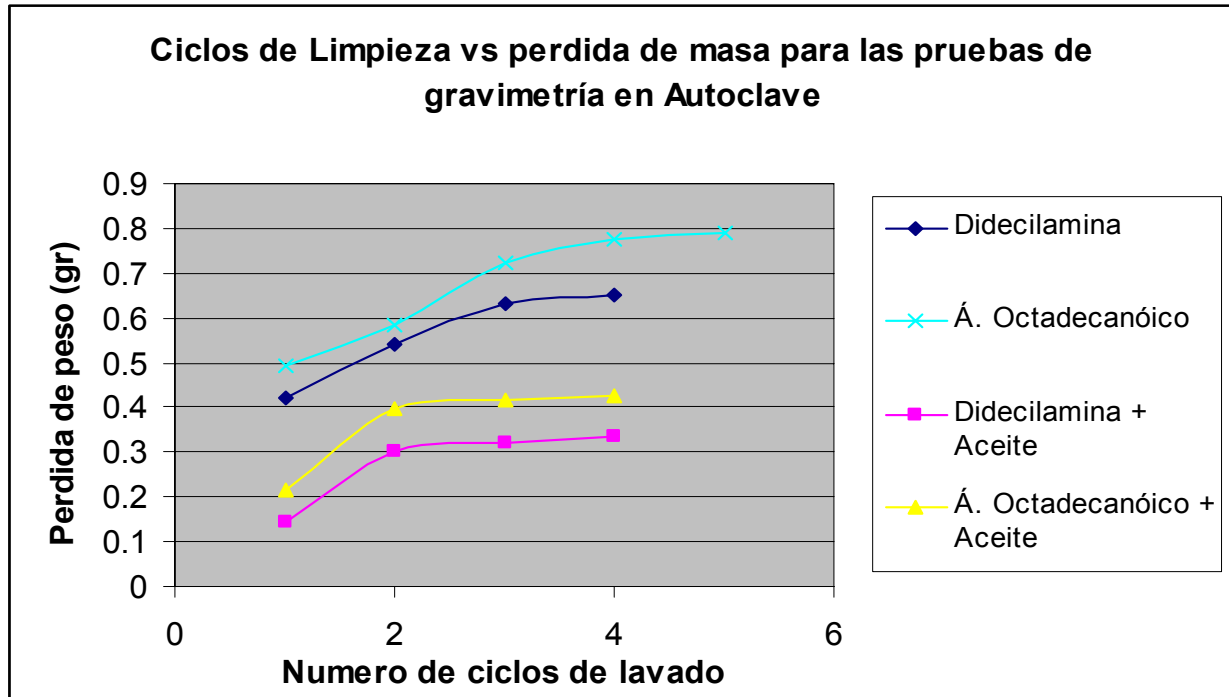
### 7.5.1. Determinación de la velocidad de corrosión por gravimetría.

Con las contra - muestras que se introdujeron en el autoclave, se determinó la velocidad de corrosión por pérdida de peso para los compuestos escogidos, según la norma ASTM G1-94 “Práctica estándar para preparación, limpieza y evaluación de cupones en pruebas de corrosión” y aplicando la ecuación 59. La tabla 38 muestra los resultados obtenidos para los dos compuestos orgánicos base amina y ácido, con una concentración de 10 ppm, 59°C, mezcla gaseosa de 6%Vol. de CO<sub>2</sub>/ 10 ppm de H<sub>2</sub>S y balance nitrógeno, salmuera y salmuera + aceite.

**Tabla 38.** Velocidad de corrosión por pérdida de peso obtenidas en el autoclave estático.

Medio Corrosivo	Diferencia de peso (gr)	Tiempo de Exposición (días)	Velocidad de corrosión. (mpy)	% de Eficiencia De inhibición
Salmuera	1.1626	21	90.25	N.A.
Salmuera + Aceite	0.2083	21	16.17	N.A.
Salmuera + Didecilamina	0.8822	21	68.49	24.31
Salmuera + Á. Octadecanóico	2.4508	21	190.29	-110.29
Salm. + Didecilamina + Aceite	0.3334	21	25.88	-60.04
Salm + Á. Octadec. + Aceite	0.4247	21	32.97	-103.89

En la gráfica 45 se pueden observar los ciclos de limpieza realizados según la norma, además se puede apreciar que la mayor pérdida de masa fue obtenida para el ácido Octadecanóico.



**Gráfica 45.** Pérdida de masa del acero al carbono 1020 obtenida para los ensayos en autoclave de los dos productos orgánicos escogidos a condiciones críticas de ensayo (59°C y 10 ppm de concentración de inhibidor).

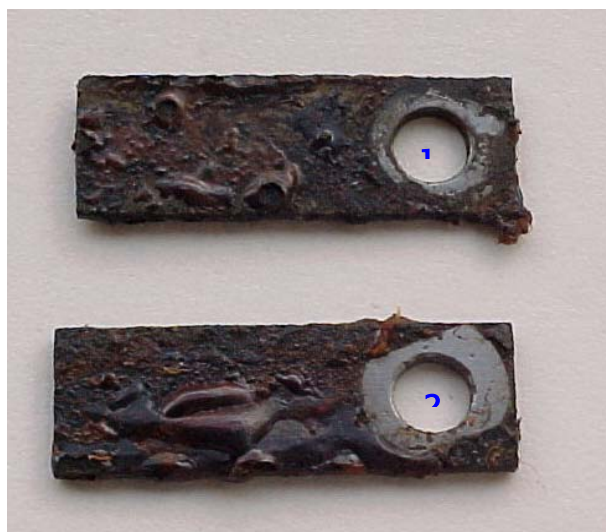
De acuerdo con los resultados obtenidos con las técnicas electroquímicas, las velocidades de corrosión obtenidas por pérdida de peso siguieron el mismo comportamiento, donde se comprueba que la Didecilamina es mejor inhibidor que el ácido Octadecanóico.

Se obtuvieron resultados de % de eficiencia de inhibición negativos para el medio salmuera+aceite+inhibidor en los dos casos, comprobando el efecto negativo del corte de hidrocarburo en la eficiencia y el desempeño de los inhibidores. También, se aprecia en los resultados una disminución significativa en el % de eficiencia para el medio salmuera + didecilamina y un valor completamente negativo para el medio salmuera + ácido Octadecanóico,

esto puede ser atribuido a que el tiempo de duración de la prueba es bastante largo y no hay una renovación del electrolito, por lo tanto hay un agotamiento del inhibidor con el tiempo, causando que las propiedades inhibitorias de los compuestos orgánicos se reviertan y contribuyan con el proceso corrosivo.

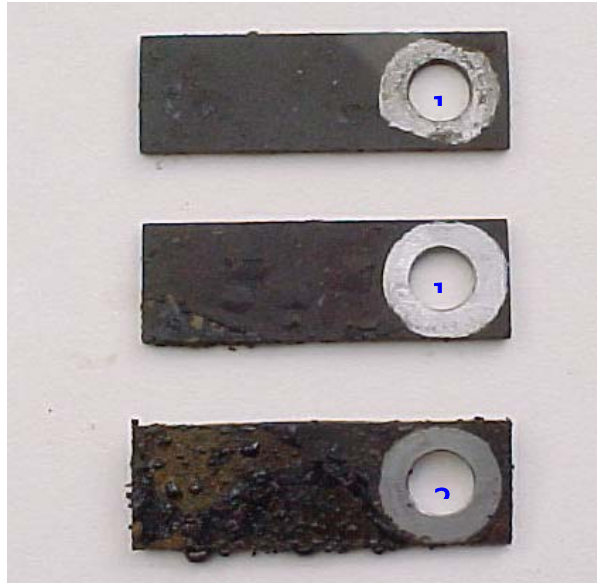
### 7.5.2. Análisis de la capa formada

Las capas formadas en los aceros usados en cada uno de los experimentos realizados en el autoclave, fueron analizadas por espectroscopía de absorción en infrarrojo y microscopía electrónica de barrido. En las fotografías 17 y 18 se puede apreciar la estructura microscópica de las capas obtenidas para las pruebas gravimétricas con la didecilamina y el ácido Octadecanóico respectivamente, a 59°C, 700 psi de mezcla gaseosa 6%CO<sub>2</sub>-10 ppm de H<sub>2</sub>S-balance nitrógeno, por un tiempo de inmersión de 21 días.



**Fotografía 17.** Vista macroscópica de las capas obtenidas usando el inhibidor base amina con (2) y sin aceite (1).

Los productos de corrosión obtenidos para la solución de salmuera con el compuesto base amina, presentaban cierta adherencia y plasticidad, y un grado de friabilidad menor que el acostumbrado para los óxidos comunes.



**Fotografía 18.** Vista macroscópica de las capas obtenidas usando el inhibidor base ácido con (2) y sin (1) aceite.

Para la solución de salmuera con ácido orgánico, se observó que las capas formadas eran mucho más friables, menos plásticas y de un espesor mayor, y menos adherentes a las obtenidas con la amina.

#### **7.5.2.1. Espectroscopía de absorción en el infrarrojo**

El equipo utilizado en este análisis fue el Espectrofotómetro infrarrojo de Fourier marca BRUKER modelo tensor 27, ubicado en la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander.

- *Análisis del espectro de la capa formada en el medio salmuera, usando como inhibidor la Didecilamina.*

La caracterización de las aminas primarias, secundarias o terciarias resulta difícil a partir de un solo espectro debido a que las absorciones de una amina particular son débiles y pueden no aparecer bandas características. Aunque el espectro obtenido en el análisis IR de la capa formada usando la Didecilamina no es una huella digital del espectro original de este compuesto (Ver Anexo 3),

se observa claramente la presencia de la especie orgánica en la capa formada por las vibraciones de tensión simétricas características del C-H en  $2853\text{ cm}^{-1}$ , asimétrica en  $2926\text{ cm}^{-1}$  y torsión del C-H entre  $1350\text{ cm}^{-1}$  y  $1150\text{ cm}^{-1}$ , comprobando la absorción de la Didecilamina en el acero AISI - SAE 1020. En la gráfica 46 se aprecia el espectro obtenido, y en la tabla 39 las frecuencias de adsorción .

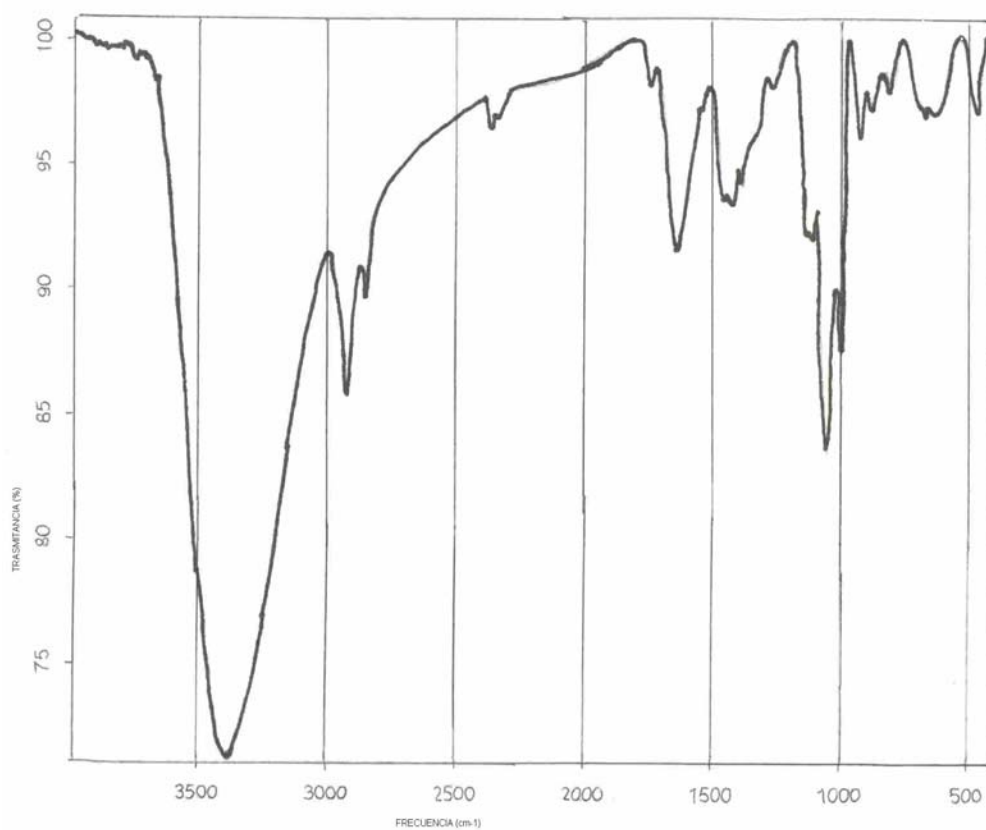
**Tabla 39.** Frecuencias de absorción de capa formada entre el acero AISI - SAE 1020 y salmuera usando la Didecilamina como inhibidor, 10 ppm, a  $59^{\circ}\text{C}$  y 700 psi de presión.

FRECUENCIA ( $\text{cm}^{-1}$ )			
3803.308	3751.794	3381.056	2922.741
2853.076	2362.615	1742.975	1633.101
1421.005	1383.466	1265.597	1108.237
1053.139	995.908	924.799	874.162
800.089	669.154	466.867	

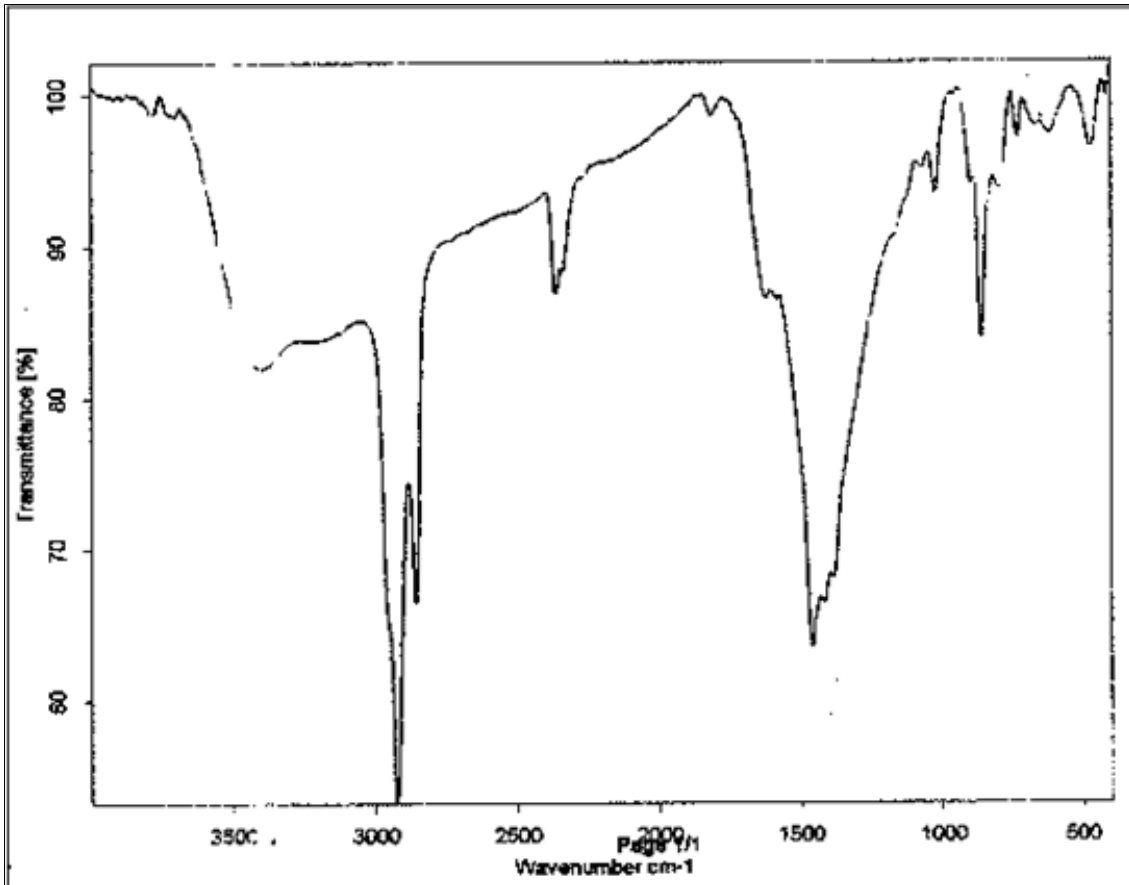
Para el espectro obtenido para el ensayo realizado con la Salmuera + 30% de aceite + 10 ppm de didecilamina, que se observa en la gráfica 47, se aprecia la presencia de la especie orgánica en la capa formada por las vibraciones de tensión simétrica características del C-H en  $2856.381$  y  $2360.670\text{ cm}^{-1}$ , asimétrica en  $2924.261\text{ cm}^{-1}$  y flexión asimétrica en  $1457.774\text{ cm}^{-1}$ ; también se puede apreciar Vibraciones de tensión C-C en  $1021.987$ ,  $860.032$ ,  $732.264$ ,  $619,095$  y  $473.305$  y una banda de humedad en  $3401.872$ . En la tabla 40 se muestran las frecuencias de adsorción.

**Tabla 40.** Frecuencias de absorción de capa formada entre el acero AISI - SAE 1020 y salmuera + aceite usando la Didecilamina como inhibidor, 10 ppm, a 59°C y 700 psi de presión.

FRECUCENCIA (cm <sup>-1</sup> )			
3401.872	2924.261	2856.381	2359.670
1457.774	1021.987	859.032	732.264
619.095	473.365		



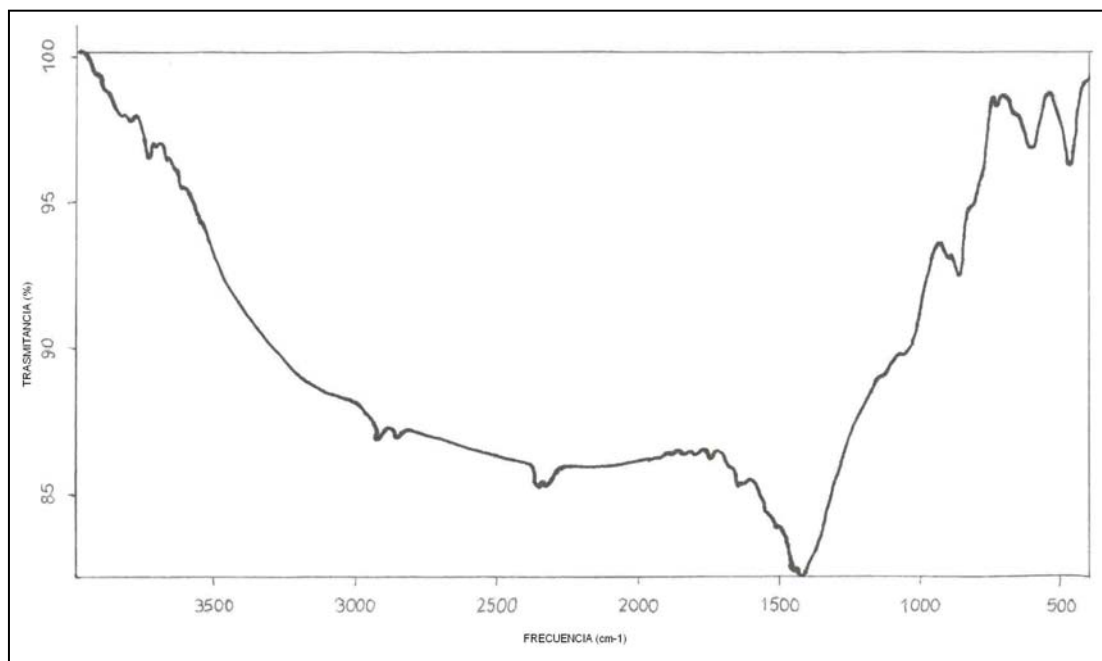
**Gráfica 46.** Espectro de infrarrojo de la capa formada entre el acero AISI - SAE 1020 la salmuera y la Didecilamina, 10ppm, 59°C y 700 psi.



**Gráfica 47.** Espectro de infrarrojo de la capa formada entre el acero AISI - SAE 1020, la salmuera + Aceite y la Didecilamina, 10ppm, 59°C y 700 psi.

- *Análisis del espectro de la película formada en el medio salmuera usando como inhibidor el ácido Octadecanóico.*

El espectro IR obtenido de esta película no mostró los resultados esperados, debido a la baja concentración del inhibidor usada en el experimento (10 ppm), teniendo en cuenta que con esta cantidad, la efectividad de la inhibición fue del 52,83 % en las pruebas electroquímicas. Solo aparece en el espectro IR el KBr, sustancia que se usó para elaborar la pastilla que fue analizada en el IR. En la gráfica 48 se puede apreciar el espectro obtenido para esta prueba. El espectro original del Ácido Octadecanóico se encuentra en el Anexo 3.



**Gráfica 48.** Espectro de infrarrojo de la capa formada entre el acero AISI - SAE 1020, la salmuera y el ácido Octadecanóico, 10ppm, 59°C y 700 psi.

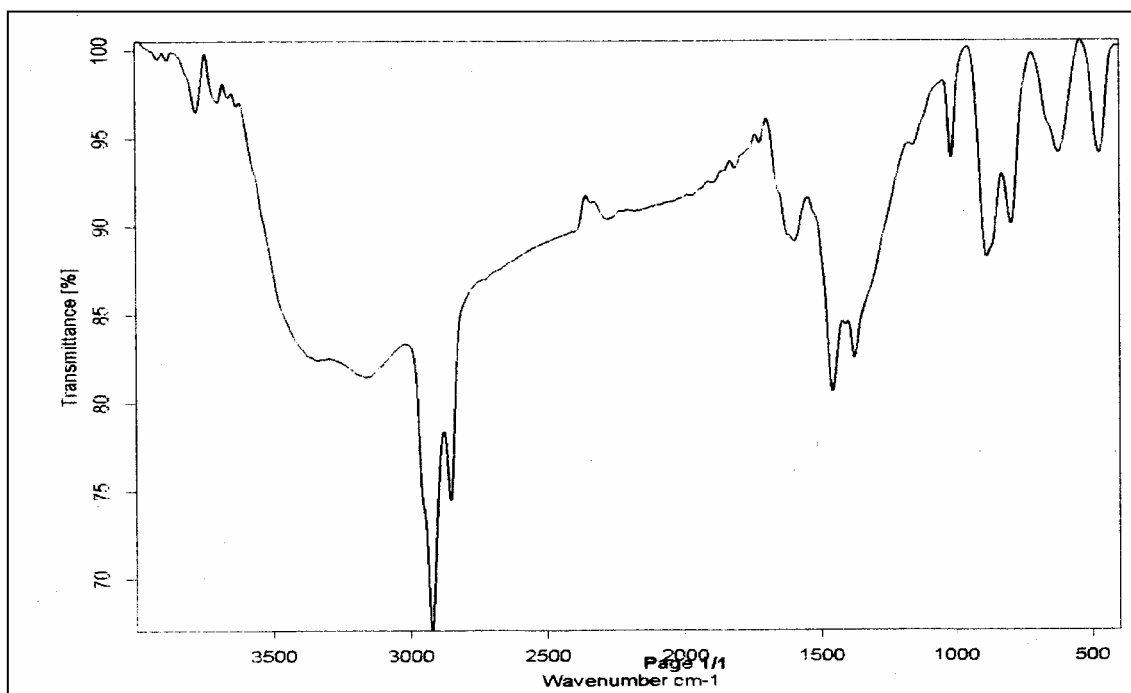
**Tabla 41.** Frecuencias de absorción de la capa formada entre el acero AISI - SAE 1020 y el Ácido Octadecanóico.

<b>FRECUENCIA (cm<sup>-1</sup>)</b>		
1420.681	598.684	464.129

En la gráfica 49 se aprecia el espectro obtenido para la capa formada por acero al carbono 1020, la salmuera + 30% de aceite mineral y el ácido Octadecanóico, y en la tabla 42 se exponen las frecuencias de adsorción obtenidas para esta mezcla. En el espectro obtenido se aprecia la adsorción del compuesto orgánico por los pico de vibración de tensión asimétrica características del C-H en 2923.246 y simétrica en 2855.698; y vibración de flexión simétrica en 1377.873 y asimétrica en 1458.021 cm<sup>-1</sup>, también se puede observar tensión de doble enlace C=C en 1597.189 cm<sup>-1</sup>, y vibración de tensión C-C en 1020.215, 888.371 y 798.485cm<sup>-1</sup>.

**Tabla 42.** Frecuencias de absorción de capa formada por acero al carbono 1020, la salmuera + 30% de aceite mineral y el ácido Octadecanóico, 10 ppm, a 59°C y 700 psi.

FRECUENCIA (cm <sup>-1</sup> )			
3776.754	3698.022	3159.872	2923.246
2855.698	2280.858	1597.189	1458.021
1377.873	1020.215	888.371	798.485
622.414	472.178		



**Gráfica 49.** Espectro de infrarrojo de la capa formada entre el acero AISI - SAE 1020, la salmuera + 30% de aceite y el ácido Octadecanóico, 10ppm, 59°C y 700 psi.

Se observan en los infrarrojos analizados para la mezcla salmuera + 30% aceite la presencia solo de bandas C-H, debido a la contaminación de la muestra con el aceite mineral al introducirla al reactor en el inicio de la prueba, como el aceite es una mezcla de hidrocarburos, el equipo entonces detecta los enlaces existentes en la cadena hidrocarbonada.

### **7.5.2.2. Difracción de Rayos X**

La identificación de las fases en las muestras llevadas al laboratorio de difracción de rayos X de la Universidad Industrial de Santander fue realizada en un difractómetro Rigaku modelo D-MAX-III/B, con un monocromador de grafito, mediante la comparación de las reflexiones del perfil observado con las reflexiones de los perfiles de difracción reportados en la base de datos Powder Diffraction File (PDF-2) del International Center for Diffraction Data (ICDD), Sets 1-51 utilizando el software respectivo. En el proceso de identificación se aplicó el método Hanawalt. En el anexo 4, se observan las fases y los espectros obtenidos las capas formadas sobre el acero AISI-SAE 1020 por los dos compuestos orgánicos en el sistema salmuera + aceite.

En la muestra sólida que se obtuvo para el ácido Octadecanóico solo se aprecia la formación de óxido de hierro hidratado (lepidocrocita y Goetita) y algunos cloruros. Esta muestra fue tomada de la parte más externa de las capas de productos de corrosión precipitados en la probeta, razón por la cual no se obtienen más que óxidos de hierro hidratados.

En los productos de corrosión adyacentes a la superficie metálica se detectaron fases esperadas como la Magnetita, la Siderita o carbonato de Hierro, la cual es la fase característica formada para la corrosión por  $\text{CO}_2$  y Sulfato de hierro, que es la fase característica formada por la reacción del ácido sulfhídrico con el Fe en una solución acuosa. También se observa la formación nuevamente de los óxidos de hierro hidratados.

Para los productos de corrosión obtenidos para la didecilamina no se observó la formación de sulfatos y se presentó un óxido de hierro inestable a la temperatura trabajada, la wustita. Toda esta información fue confirmada con los análisis de Microscopia Electrónica de barrido.

### 7.5.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

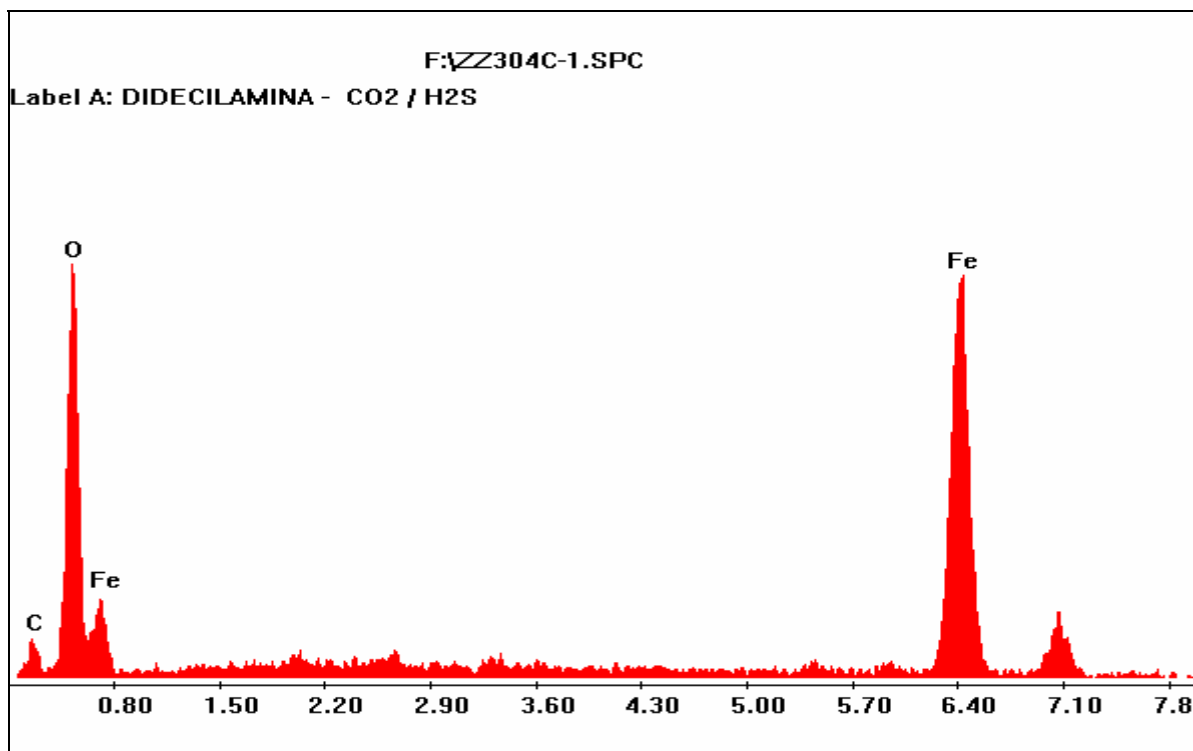
Este análisis se realizó en el Microscopio electrónico marca LEO 1450 VP del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP).

#### *Análisis del cupón usando Didecilamina como inhibidor*

- Análisis de la interfaz: La zona 1 en la fotografía 19 muestra la presencia de óxido y carbonato de hierro y la zona 2 es la parte interna del cupón, es decir, la matriz del acero AISI - SAE 1020. El espectro de la gráfica 50 muestra la semicuantificación de los elementos presentes en la interfaz, con los respectivos porcentajes mostrados en la tabla 43.



**Fotografía 19.** Micrografía de la Interfaz cupón de Acero AISI-SAE 1020 / Salmuera / Didecilamina, 10 ppm, a 59°C y 700 psi.

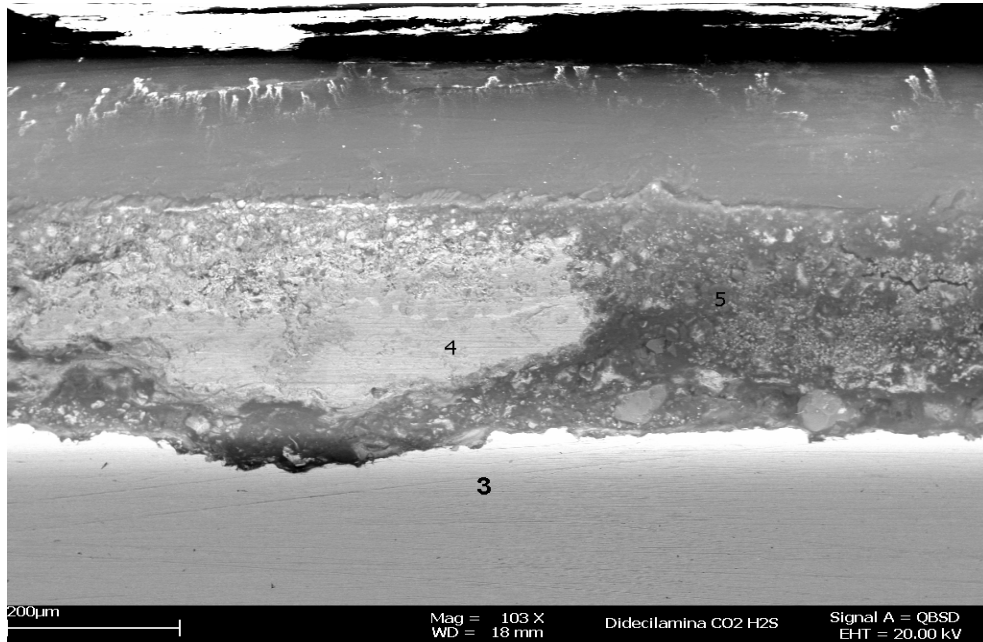


**Gráfica 50.** Espectro de la interfaz cupón de Acero AISI-SAE 1020 / Salmuera / Didecilamina, 10 ppm, a 59°C y 700 psi.

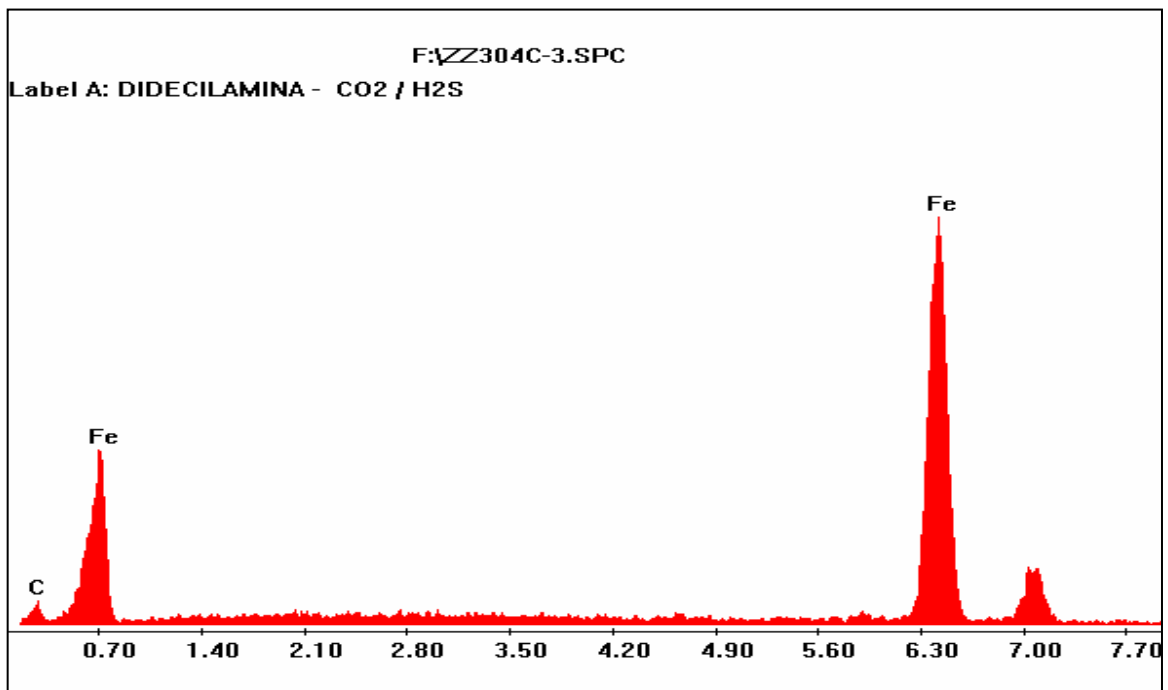
**Tabla 43.** Semicuantificación de la Interfaz cupón de Acero AISI-SAE 1020 / Salmuera / Didecilamina, 10 ppm, a 59°C y 700 psi.

ELEMENTO	% PESO	% ATOMO
C	11.93	18.75
O	61.16	72.15
Fe	26.91	9.09
TOTAL	100.00	100.00

- Análisis de la capa formada sobre el cupón: La zona 3 en la fotografía 20 muestra la matriz del acero AISI-SAE 1020, con su espectro (gráfica 51). La tabla 44 muestra los porcentajes de los elementos presentes en esta zona del acero al carbono 1020.



**Fotografía 20:** Micrografía de la capa formada sobre cupón de Acero AISI-SAE 1020 / Salmuera / Didecilamina, 10 ppm, a 59°C y 700 psi.

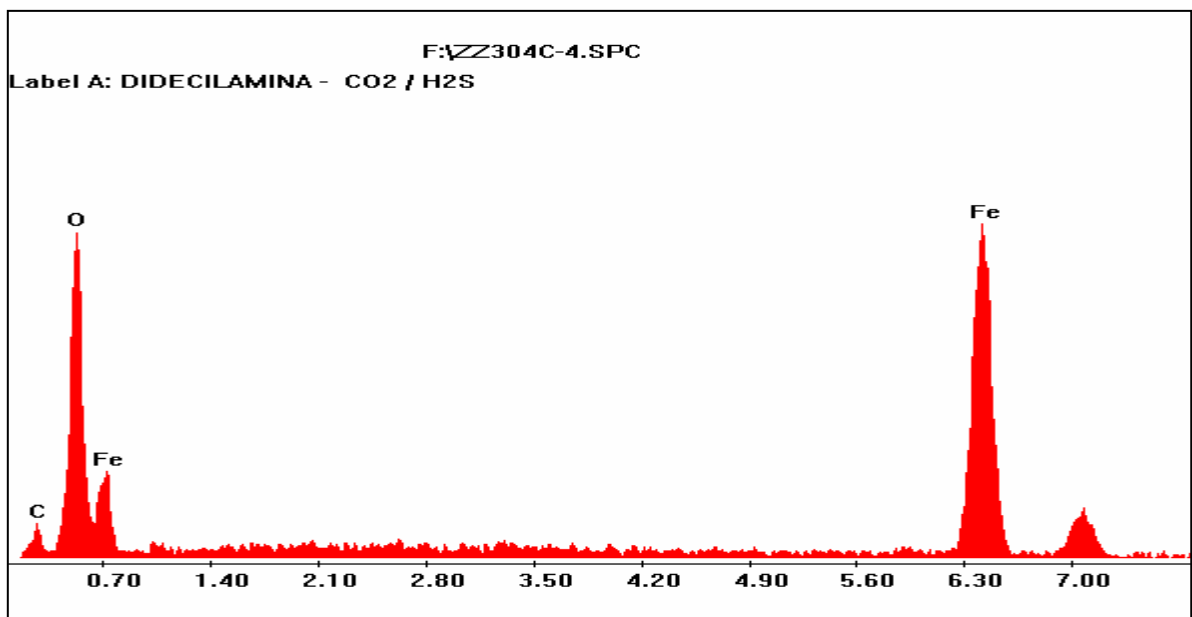


**Gráfica 51.** Espectro de la capa formada sobre el cupón de Acero AISI-SAE 1020 / Salmuera / Didecilamina, 10 ppm, a 59°C y 700 psi.

**Tabla 44.** Semicuantificación de la matriz del Acero AISI-SAE 1020.

ELEMENTO	% PESO	% ATOMO
CARBONO	23.21	58.43
HIERRO	76.79	41.54
TOTAL	100.00	100.00

- En la zona 4 de la fotografía 20 se tiene el óxido de hierro presente en la capa formada sobre el cupón de acero AISI-SAE 1020 / Salmuera / Didecilamina, cuyo análisis arrojó el espectro de la gráfica 52, y la tabla 45 muestra los porcentajes de los elementos presentes.

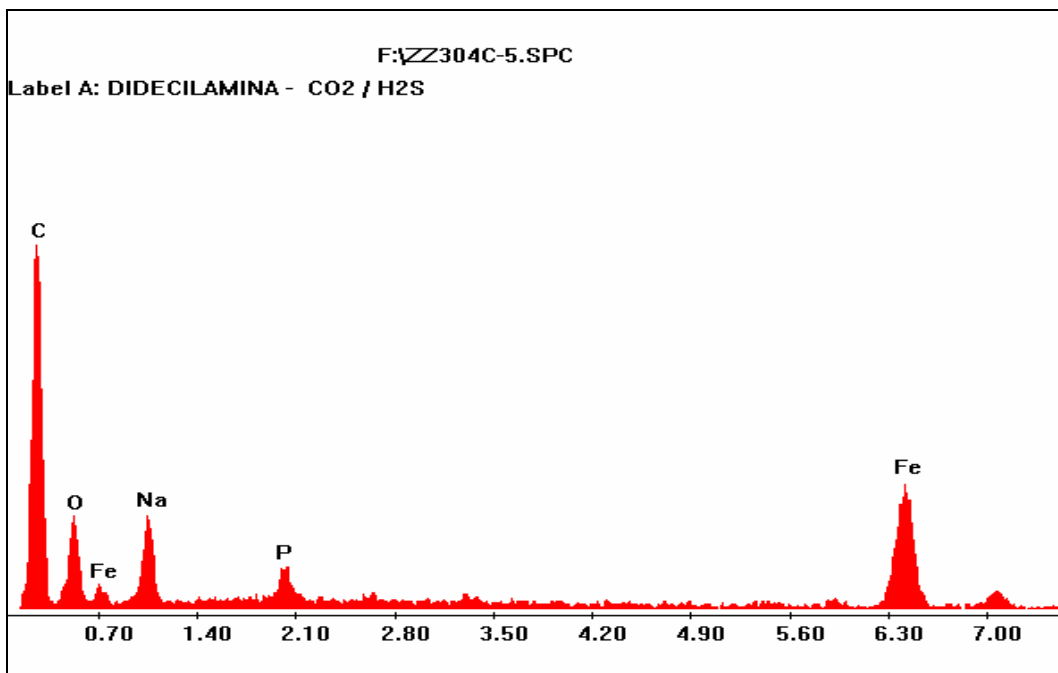


**Gráfica 52.** Espectro del óxido de hierro de la capa formada entre el cupón de Acero AISI-SAE 1020 / Salmuera / Didecilamina, 10 ppm, a 59°C y 700 psi.

**Tabla 45.** Semicuantificación del óxido de hierro presente en la capa formada entre el Acero AISI - SAE 1020 / Salmuera y la Didecilamina.

ELEMENTO	% PESO	% ATOMO
CARBONO	11.84	18.71
OXIGENO	59.61	71.92
HIERRO	27.55	9.36
TOTAL	100.00	100.00

- Análisis de la capa protectora formada entre la superficie del acero AISI - SAE 1020 y la Didecilamina. La zona 5 de la fotografía 20 muestra la parte más oscura de la capa y según la gráfica 53 del espectro obtenido, la cantidad de carbono depositado en este sitio es lo suficientemente elevada para confirmar la presencia de la especie orgánica, aunque no se vean las cantidades de nitrógeno, debido a que tiene una energía de activación muy baja, que no puede ser detectada por el equipo en estudio. Los porcentajes de semicuantificación de esta capa se pueden apreciar en la tabla 46.



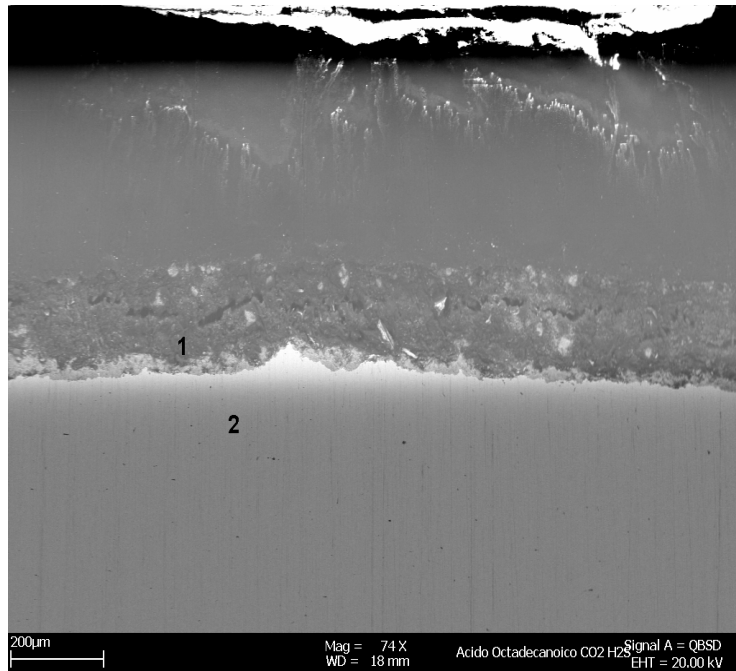
**Gráfica 53.** Espectro de la capa protectora formada sobre el cupón de acero AISI - SAE 1020 / Salmuera / Didecilamina, 10 ppm, a 59°C y 700 psi.

**Tabla 46.** Semicuantificación de la capa protectora formada sobre el cupón de acero AISI - SAE 1020 / Salmuera / Didecilamina, 10 ppm, a 59°C y 700 psi.

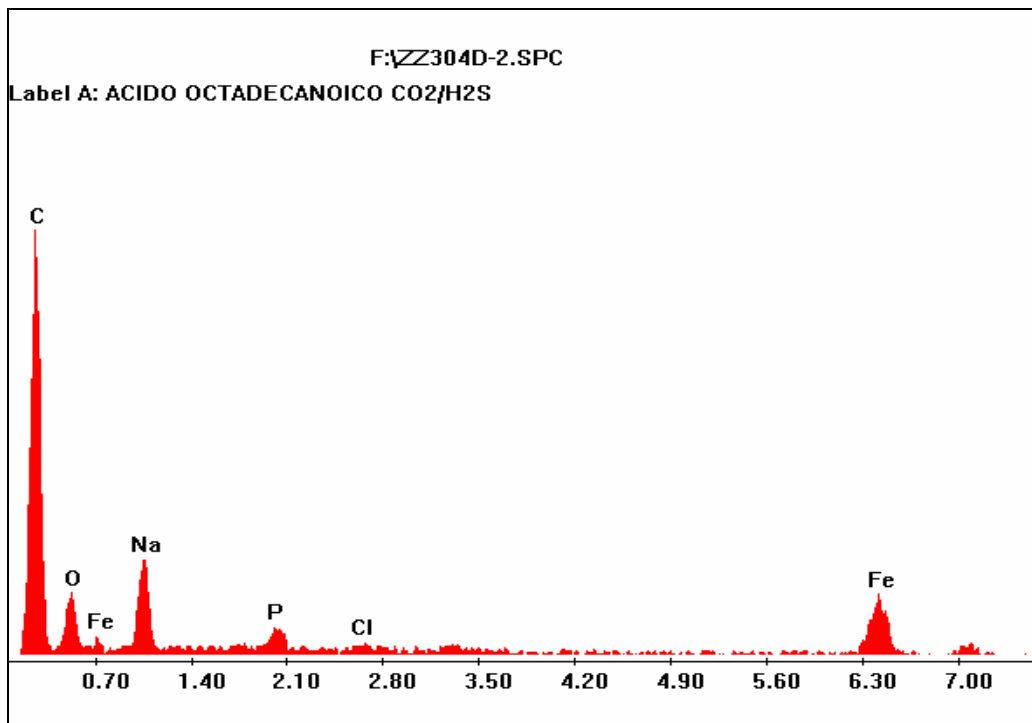
<b>ELEMENTO</b>	<b>% PESO</b>	<b>% ATOMO</b>
CARBONO	59.27	71.44
OXIGENO	24.35	22.03
SODIO	5.38	3.39
POTASIO	0.41	0.15
HIERRO	9.39	2.43
TOTAL	100.00	100.00

*Análisis del cupón usando el Ácido Octadecanóico como inhibidor*

- Análisis de la interfaz: La zona 1 en la fotografía 21 muestra la capa protectora formada sobre el cupón de acero AISI - SAE 1020; el espectro de la gráfica 54, confirma la presencia del inhibidor, mostrada por la alta concentración de carbono presente en la muestra. La tabla 47 muestra la semicuantificación de los elementos presentes en este sitio de la capa.



**Fotografía 21.** Micrografía de la interfaz de la capa formada sobre el cupón de acero AISI - SAE 1020 / Salmuera / Ácido Octadecanoico, 10 ppm, a 59°C y 700 psi

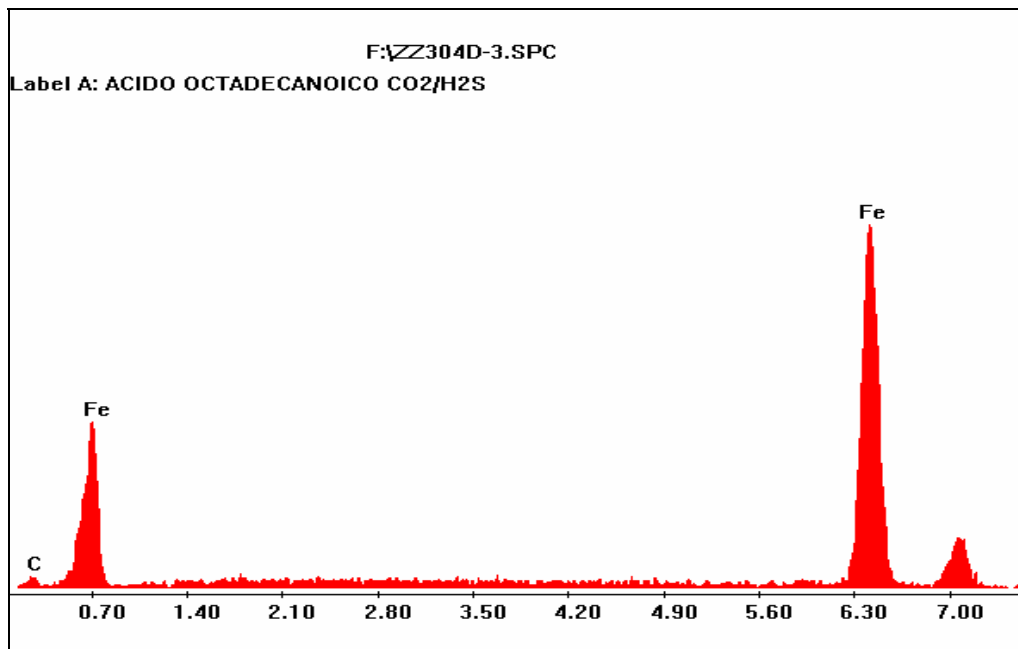


**Gráfica 54.** Espectro de la interfaz en el cupón de acero AISI - SAE 1020 / Salmuera / Ácido Octadecanoico, 10 ppm, a 59°C y 700 psi.

**Tabla 47.** Semicuantificación de la interfaz formada sobre el cupón de acero AISI - SAE 1020 / Ácido Octadecanóico.

ELEMENTO	% PESO	% ATOMO
CARBONO	70.90	71.36
OXIGENO	18.70	15.72
SODIO	6.62	3.87
COLORO	0.21	0.08
FOSFORO	0.58	0.25
HIERRO	2.99	0.72
TOTAL	100.00	100.00

La zona 2 de la fotografía 21 muestra la matriz del cupón de acero AISI - SAE 1020, y su espectro se puede apreciar en la gráfica 55. En la tabla 48 se observan los porcentajes de los elementos presentes en el acero AISI - SAE 1020.

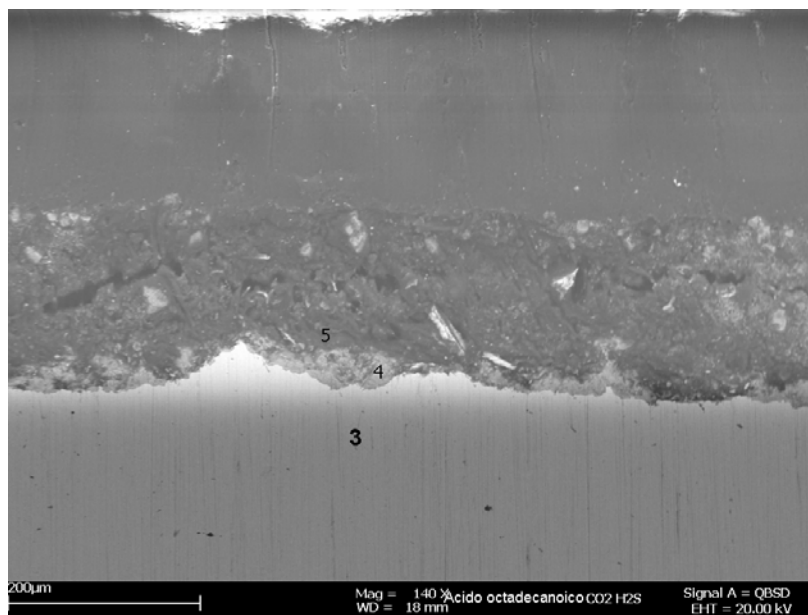


**Gráfica 55.** Espectro de la matriz del Acero AISI - SAE 1020.

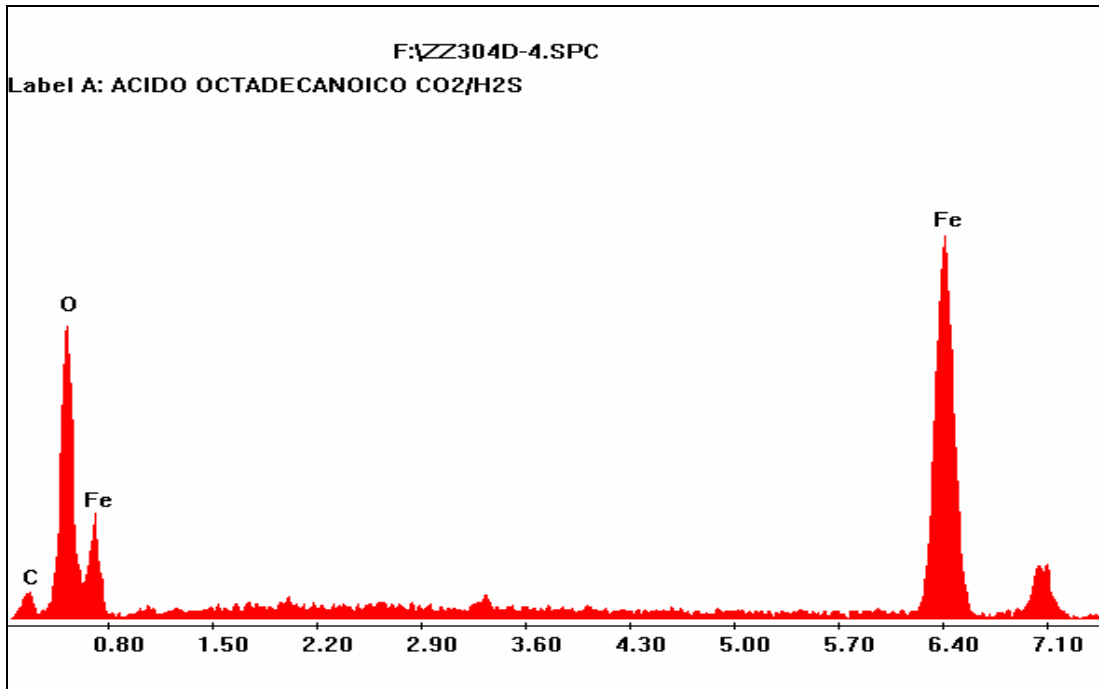
**Tabla 48.** Semicuantificación de la matriz del Acero AISI - SAE 1020.

ELEMENTO	% PESO	% ATOMO
CARBONO	16.22	47.37
HIERRO	83.78	52.63
TOTAL	100.00	100.00

- Análisis de la capa: La zona 3 de la fotografía 22 corresponde a la matriz del acero AISI - SAE 1020. La zona 4 es el óxido de hierro formado en la capa y su espectro correspondiente aparece en la gráfica 56, los porcentajes de semicuantificación de los elementos presentes en esta región se muestran en la tabla 49.
- La zona 5 corresponde a la capa protectora formada por el ácido Octadecanóico, ya que la semicuantificación apreciada en la tabla 50 y su espectro en la gráfica 57, confirman la presencia de este compuesto orgánico debido a los altos niveles de carbono, que se deducen de los resultados de la prueba.



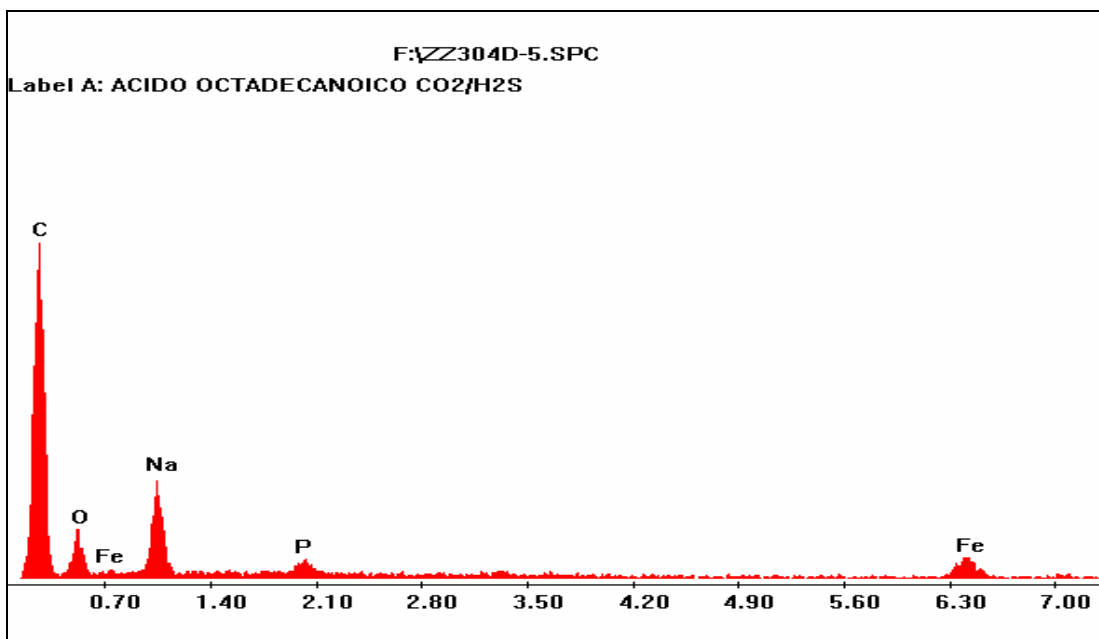
**Fotografía 22.** Micrografía de la capa formada sobre el cupón de acero AISI - SAE 1020 / Salmuera / Ácido Octadecanóico, 10 ppm, a 59°C y 700 psi



**Gráfica 56.** Espectro del óxido de hierro formado en la capa de acero AISI - SAE 1020 / Salmuera / Ácido Octadecanóico, 10 ppm, a 59°C y 700 psi.

**Tabla 49.** Semicuantificación del óxido de hierro formado en la capa de acero AISI - SAE 1020 / Salmuera / Ácido Octadecanóico, 10 ppm, a 59°C y 700 psi.

ELEMENTO	% PESO	% ATOMO
CARBONO	11.71	19.14
OXIGENO	56.93	69.84
HIERRO	31.35	11.02
TOTAL	100.00	100.00



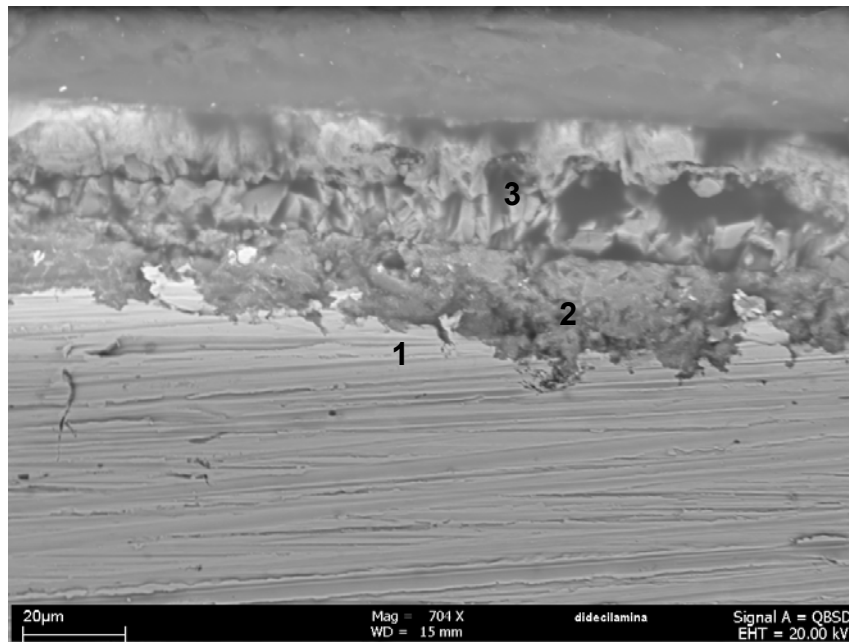
**Gráfica 57.** Espectro de la capa protectora formada sobre el cupón de acero AISI - SAE 1020 / Salmuera / Ácido Octadecanóico, 10 ppm, a 59°C y 700 psi.

**Tabla 50.** Semicuantificación de la capa protectora formada sobre el cupón de acero AISI - SAE 1020 / Salmuera / Ácido Octadecanóico.

ELEMENTO	% PESO	% ATOMO
CARBONO	72.46	80.13
OXIGENO	17.83	14.80
SODIO	7.83	4.53
HIERRO	1.41	0.34
TOTAL	100.00	100.00

*Análisis del cupón usando Didecilamina como inhibidor en la mezcla Salmuera + Aceite.*

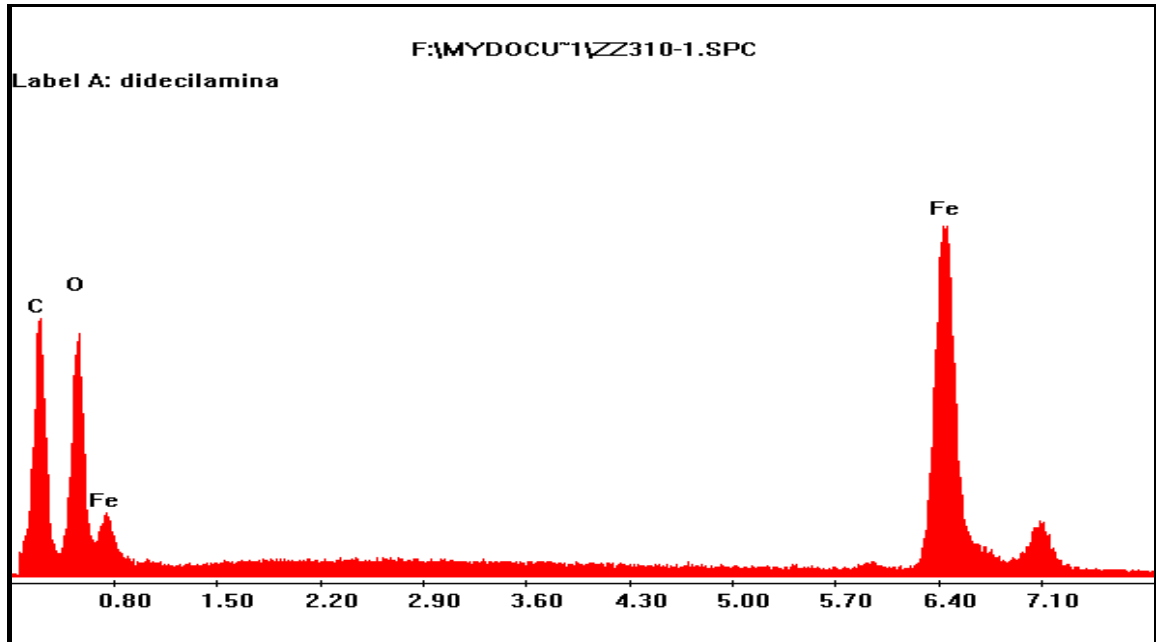
Estas probetas presentan una capa de depósitos delgada, discontinua, cuarteada, porosa y de composición heterogénea a lo largo del cupón, constituida principalmente por hierro, oxígeno y carbono, con algunas trazas de cloro.



**Fotografía 23.** Micrografía de la interfaz de la capa formada sobre el cupón de acero AISI - SAE 1020 / Salmuera / Didecilamina, 10 ppm / Aceite, en la parte superior del cupón, a 59°C y 700 psi.

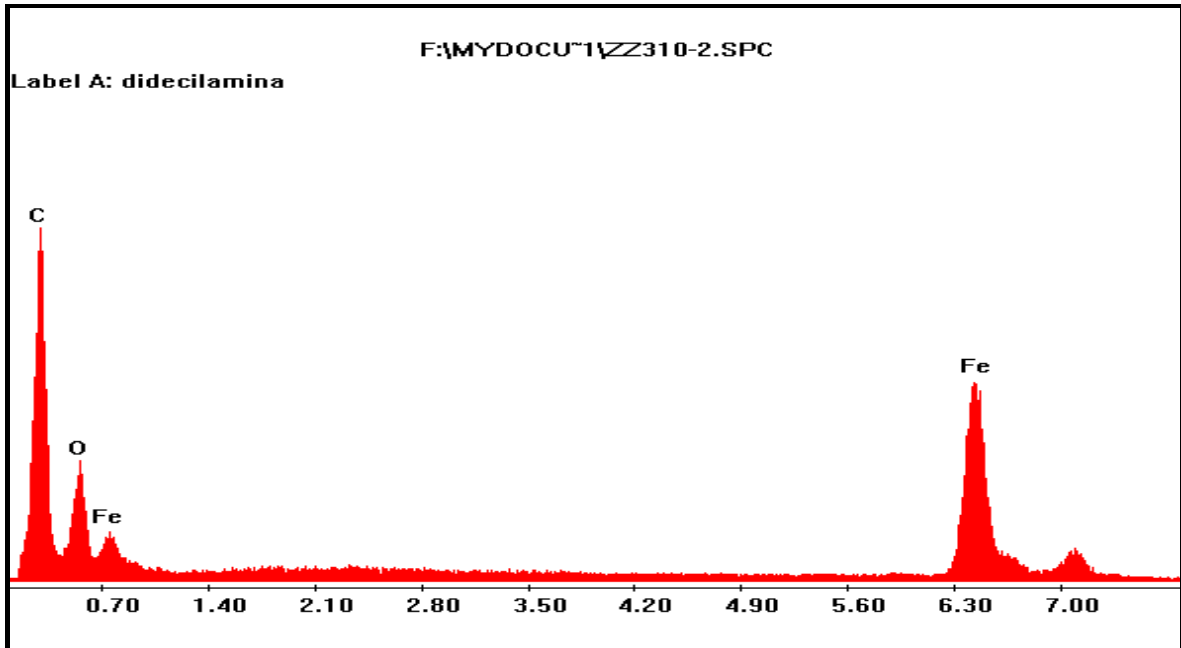
- Análisis de la interfaz: La zona 1 en la fotografía 23 muestra el sustrato metálico del Acero AISI-SAE 1020 constituido principalmente de Fe y C ; que se confirma con el espectro de la grafica 58. La zona 2 observada en la fotografía está principalmente constituida por Fe, O y C, el espectro observado en la grafica 59, confirma la presencia del inhibidor, debido a la alta concentración de carbono presente zona de la muestra. El espesor de esta capa es aproximadamente 23,52 micras y es una zona discontinua y porosa. La presencia de Nitrógeno no se aprecia por la

misma razón dada en el análisis del compuesto en la mezcla con solo salmuera.

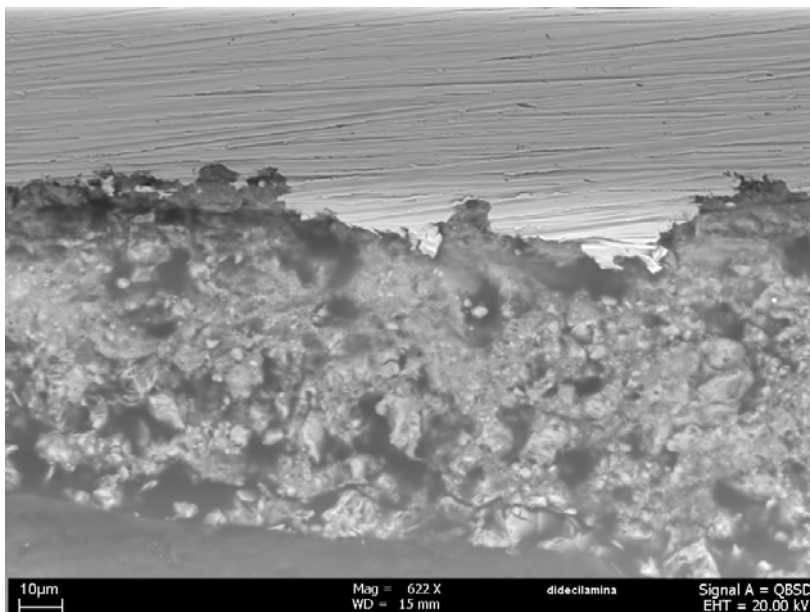


**Grafica 58.** Espectro de la matriz del cupón de acero AISI - SAE 1020 /Salmuera / Didecilamina/ Aceite, 10 ppm, a 59°C y 700 psi.

De acuerdo con los resultados de la difracción de rayos x, y por revisión bibliográfica se puede afirmar que en el espectro de la figura 59, aparecen las capas primarias de carbonato de hierro enriquecidas de carbono, y óxidos de hierro. Se observa luego la zona 3, que indica la segunda capa de carbonato de hierro formada o de tipo secundario que se forma sobre la parte superior de la las laminas primarias, debido a la recristalización del carbonato de hierro, la cual se presenta cuando el volumen de la solución se satura de carbonatos.



**Grafica 59.** Espectro de la interfaz en el cupón de acero AISI - SAE 1020 / Salmuera / Didecilamina/ Aceite, 10 ppm, a 59°C y 700 psi.

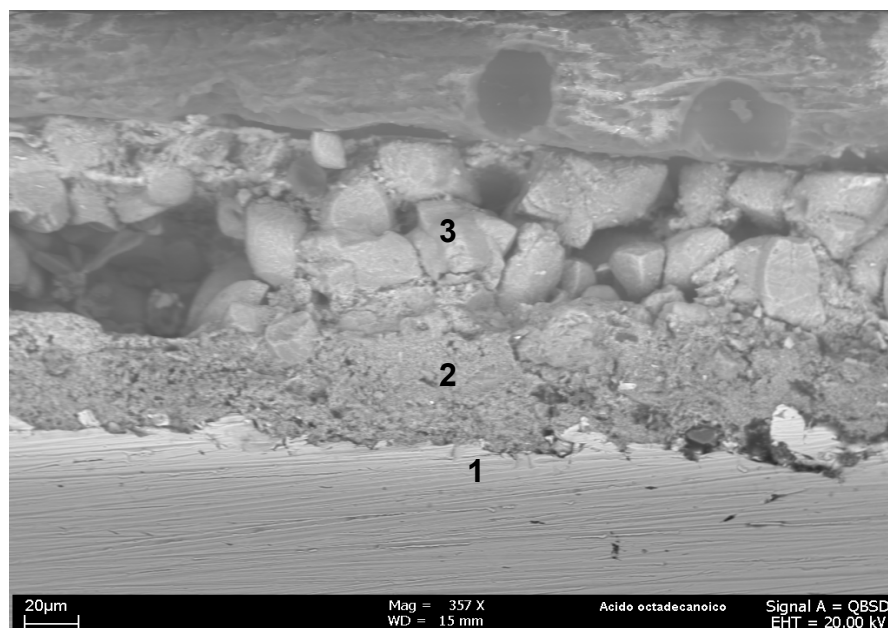


**Fotografía 24.** Micrografía de la interfaz de la capa formada sobre el cupón de acero AISI - SAE 1020 / Salmuera / Didecilamina / Aceite en la parte inferior .

En la fotografía 24 se observa la capa formada en la parte inferior de la probeta, el espectro de esta zona es similar al de la grafica 59, la estructura es un poco más porosa de un espesor de 73,16 micras y un poco menos quebrada. El nivel de carbonato es un poco más alto, indicando la presencia del orgánico y del aceite.

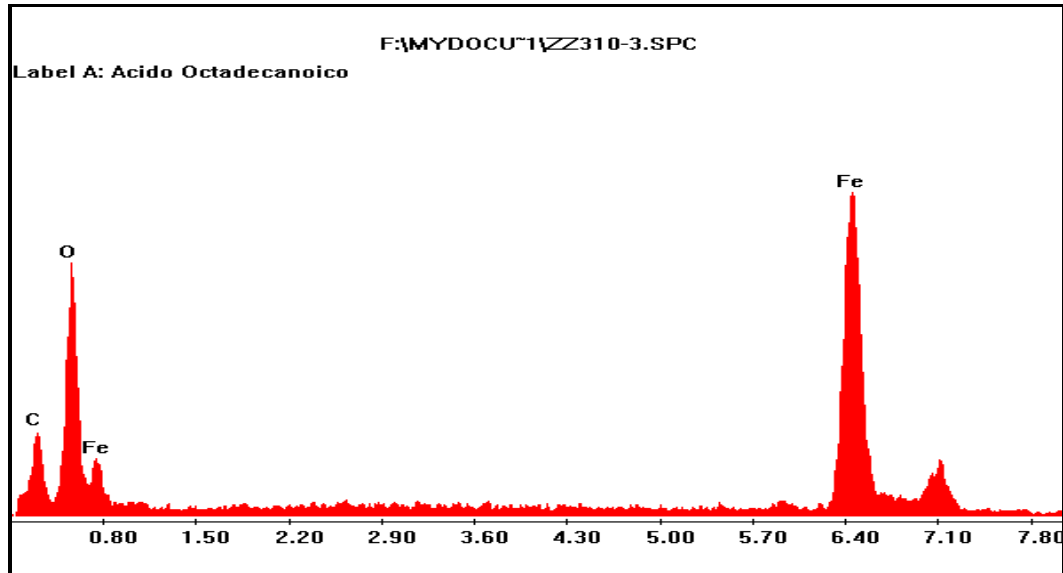
*Análisis del cupón usando Ácido Octadecanóico como inhibidor en la mezcla Salmuera + Aceite.*

Estas probetas presentan una capa de depósitos gruesa de espesor  $\pm 121,2$  micras, continua muy bien formada, porosa y de composición heterogénea a lo largo del cupón, constituida principalmente por hierro, oxígeno y carbono, con algunas trazas de cloro y azufre.



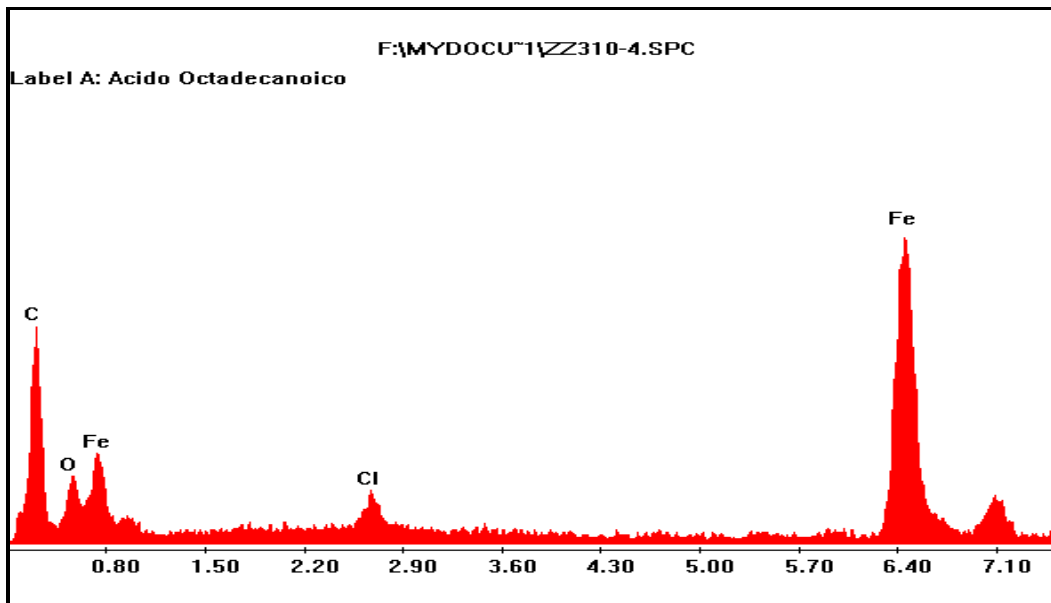
**Fotografía 25.** Micrografía de la interfaz de la capa formada sobre el cupón de acero AISI - SAE 1020 / Salmuera / Ácido Octadecanóico / Aceite, 10 ppm, a 59°C y 70 psi.

- Análisis de la interfaz: La zona 1 en la fotografía 25 muestra el sustrato metálico del Acero AISI-SAE 1020 constituido principalmente por Fe y C como se aprecia en el espectro de la grafica 60.



1

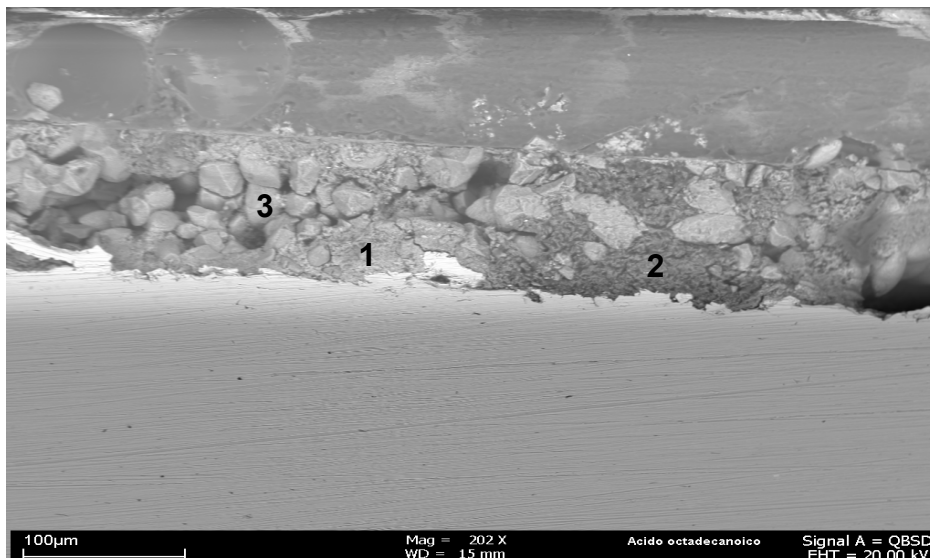
**Grafica 60.** Espectro de la matriz del el cupón de acero AISI - SAE 1020 / Salmuera / Ácido Octadecanóico / Aceite, 10 ppm, a 59°C y 70 psi.



**Grafica 61.** Espectro de la interfaz en el cupón de acero AISI - SAE 1020 / Salmuera / Ácido Octadecanóico / Aceite, 10 ppm, a 59°C y 700 psi.

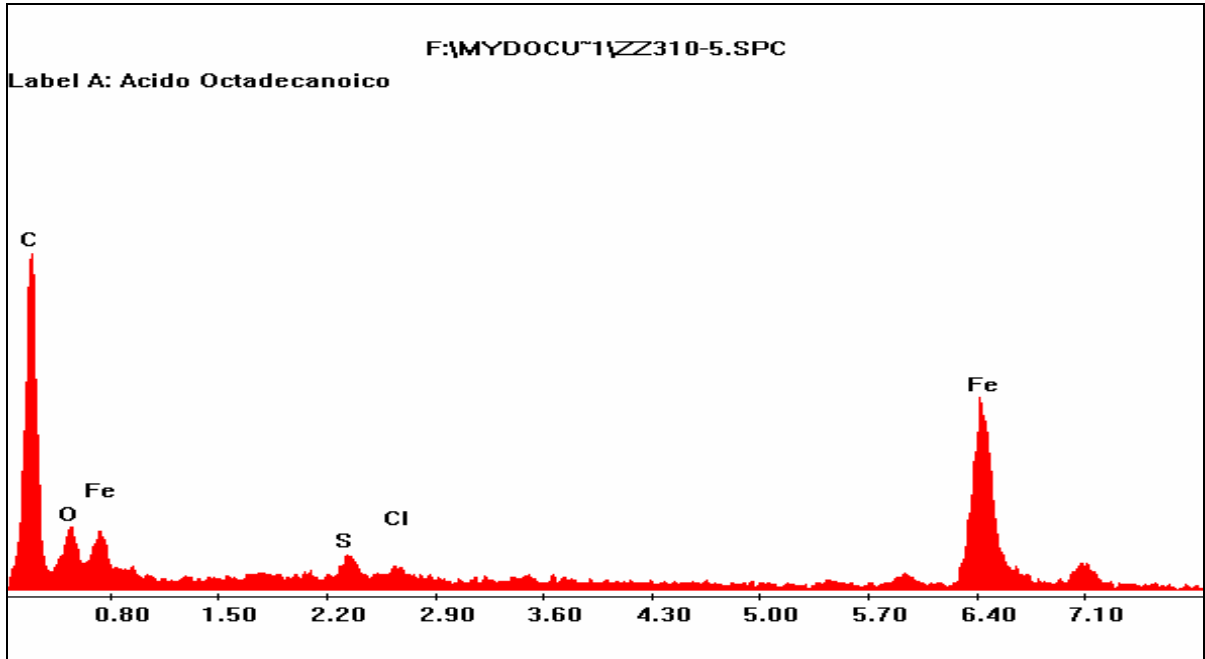
En la zona 2 se observa una capa continua, no muy porosa muy bien formada, constituida por óxidos de Fe, material orgánico evidenciado por la alta concentración de C, y algunos cristales de Cloruros, como puede apreciarse en la grafica 61 que contiene el espectro obtenido para esta zona.

En estas probetas se detectó la presencia de azufre, lo cual es corroborado por la difracción de rayos x cuyos resultados muestran la aparición de sulfatos de hierro, la composición de estos depósitos es poco homogénea formando una especie de clusters de cristales de coloración más oscura (zona 1), que las capas de carbonato formadas también sobre la superficie de la probeta, como puede apreciarse en la zona 2 de la fotografía 26 y cristales de cloruro de sodio en la zona 3.



**Fotografía 26.** Micrografía de la capa de carbonatos y sulfatos formada sobre el cupón de acero AISI - SAE 1020 / Salmuera / Ácido Octadecanoico / Aceite.

En la grafica 62, se puede observar el espectro obtenido para esta capa donde los principales constituyentes son óxidos de hierro, carbonatos de hierro, material orgánico y cristales de cloruros denominados halita.

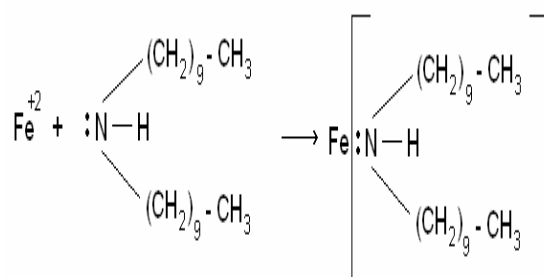


**Grafica 62.** Espectro de la capa formada conteniendo carbonatos y sulfatos de hierro sobre el acero AISI - SAE 1020 / Salmuera Ácido Octadecanoico / Aceite, 10 ppm, a 59°C y 700 psi.

### 7.5.3. EVALUACIÓN DEL POSIBLE MECANISMO DE ACCIÓN DE LAS AMINAS Y LOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS COMO INHIBIDORES .

De acuerdo con los resultados anteriores, los inhibidores actúan de la siguiente manera:

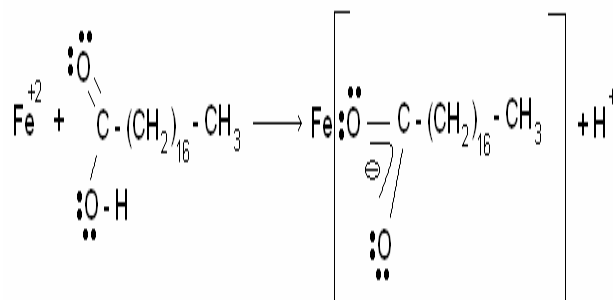
- La didecilamina actúa como base de Lewis y el  $\text{Fe}^{+2}$  como ácido de Lewis, quimiadsorbiéndose sobre la superficie del metal como se observa en la figura 16.



Película sobre el acero

**Figura 16.** Interacción entre el hierro y la Didecilamina

- El ácido octadecanóico es la base de Lewis y el  $\text{Fe}^{+2}$  es el ácido de Lewis como se observa en la figura 17.



Película sobre el acero

**Figura 17.** Interacción entre el Ácido Octadecanóico y el hierro.

El enlace covalente coordinado se da con los pares de electrones libres del nitrógeno en las aminas, formando una capa que mitiga la corrosión sobre el acero. Los análisis realizados (Electroquímicos, SEM, DRX e IR) confirman que la didecilamina y el ácido Octadecanóico se quimiadsorben en la superficie del acero AISI - SAE 1020 disminuyendo el ataque de los agentes corrosivos CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S y cloruros.

En el mecanismo para el ácido se puede presentar una tendencia a un enlace no covalente sino iónico, el cual contribuye a la solubilidad de las capas de óxidos formadas y por esto no presentan los mismos grados de eficiencia que las aminas, y en algunos caso por el contrario contribuye a la corrosión, por lo cual se explica las eficiencias negativas obtenidas para determinados ensayos.

#### **7.5.4. DISEÑO EXPERIMENTAL ESTADÍSTICO Y CORRELACIONES MATEMATICAS**

Utilizando el diseño estadístico experimental factorial fraccionado  $2^{5-1}$ , desarrollado para esta investigación, dado por el esquema general en la tabla 51; se evaluó la influencia de cada variable independiente y la interacción entre ellas.



**Tabla 52.** Resultados obtenidos del diseño de experimentos para la didecilamina.

Temperatura °C	Velocidad del Fluido m/s	Concentración de H <sub>2</sub> S (ppm)	Concentración de Inhibidor (ppm)	% de Hidrocarburo	Velocidad de corrosión (mpy)
59	0	10	1	0	15.1
30	0	4	10	30	3.99
30	4	4	1	30	12.6
59	0	10	10	30	3.04
59	0	4	1	30	18.4
30	4	10	10	30	6.72
59	4	10	10	0	1.39
59	4	4	10	30	17.32
30	4	10	1	0	8.84
59	0	4	10	0	1.58
30	4	4	10	0	0.97
30	0	4	1	0	2.31
45	1	10	3	0	2.4
45	1	10	3	30	9.06
30	0	10	10	0	1.07
45	1	10	3	0	2.4
30	0	10	1	30	7.9
59	4	10	1	30	30.1
59	4	4	1	0	9.89

**Tabla 53.** Resultados obtenidos del diseño de experimentos para el ácido Octadecanóico.

Temperatura °C	Velocidad del Fluido m/s	Concentración de H <sub>2</sub> S (ppm)	Concentración de Inhibidor (ppm)	% de Hidrocarburo	Velocidad de corrosión (mpy)
59	0	10	1	0	6.78
30	0	4	10	30	4.84
30	4	4	1	30	25.94
59	0	10	10	30	9.58
59	0	4	1	30	12.08
30	4	10	10	30	14.74
59	4	10	10	0	11.2
59	4	4	10	30	23.23
30	4	10	1	0	5.9
59	0	4	10	0	7.42
30	4	4	10	0	6.25
30	0	4	1	0	5.83
45	1	10	3	0	9.73
45	1	10	3	30	15.87
30	0	10	10	0	3.98
45	1	10	3	0	9.73
30	0	10	1	30	9.15
59	4	10	1	30	35.15
59	4	4	1	0	22.39

La información obtenida en esta actividad se analizó mediante un paquete computacional estadístico, el cual permitió evaluar la influencia de cada variable y su interacción en la variable respuesta . Finalmente, se definió un modelo matemático que describe el comportamiento de la velocidad de

corrosión bajo las condiciones operacionales estudiadas en este trabajo de investigación.

- *Cálculo de Efectos Principales*

El efecto principal de una variable se entiende como el cambio de la variable respuesta al ir del nivel bajo al nivel alto de esa variable. Un efecto principal se puede calcular a partir del promedio de las medidas individuales de la variable respuesta o como la diferencia de dos medias para la variable en análisis. El efecto principal mide el efecto medio de una variable a todas las condiciones de las demás variables.

- *Cálculo de Efectos de las interacciones.*

El efecto de una interacción se mide como la diferencia entre el efecto medio de la variable v1 con el nivel alto de la variable v2 y el efecto de la variable v1 con el nivel bajo de la variable v2. A la mitad de esta diferencia se le denomina interacción entre la variable v1 y la variable v2. Bajo el mismo principio y dependiendo del diseño experimental escogido se pueden hallar las interacciones entre tres, cuatro y demás variables.

Las tablas 54 y 55, muestran los valores para los efectos principales y para las interacciones de los datos obtenidos para la velocidad de corrosión utilizando como inhibidor genérico la Didecilamina y el ácido Octadecanóico respectivamente.

**Tabla 54.** Valores de los efectos principales y las interacciones para las velocidades de corrosión utilizando Didecilamina como inhibidor genérico.

Analysis Summary

-----  
File name: C:\Documents and Settings\ADRIANA FORERO\  
Estimated effects for Vcorr

-----  
average = 8.11705 +/- 1.16718  
A:Temperatura = 6.50359 +/- 2.48058  
B:Vel Fluido = 5.0142 +/- 2.44497  
C:Conc H2S = -0.530909 +/- 2.33435  
D:Conc Inh = -7.8445 +/- 2.43651  
E:Conc Aceite = 8.02035 +/- 2.32308  
AB = 0.864455 +/- 2.48071  
AC = -0.326411 +/- 2.48058  
AD = -3.88033 +/- 2.4807  
AE = 2.8826 +/- 2.48057  
BC = 1.3892 +/- 2.44497  
BD = -0.519002 +/- 2.46976  
BE = 3.71982 +/- 2.44229  
CD = -3.0095 +/- 2.43651  
CE = -1.36965 +/- 2.32308  
DE = -1.21409 +/- 2.43318  
-----

Standard errors are based on total error with 3 d.f.

The StatAdvisor

-----  
This table shows each of the estimated effects and interactions. Also shown is the standard error of each of the effects, which measures their sampling error. To plot the estimates in decreasing order of importance, select Pareto Charts from the list of Graphical Options. To test the statistical significance of the effects, select ANOVA Table from the list of Tabular Options. You can then remove insignificant effects by pressing the alternate mouse button, selecting Analysis Options, and pressing the Exclude button.

**Tabla 55.** Valores de los efectos principales y las interacciones para las velocidades de corrosión utilizando Ácido Octadecanóico como inhibidor genérico.

Analysis Summary

-----  
 File name: C:\Documents and Settings\ADRIANA FORERO\  
 Estimated effects for Vcorr

```

-----
average          = 13.0684      +/- 0.527561
A:Temperatura   = 6.41998      +/- 1.12122
B:Vel Fluido    = 10.3528      +/- 1.10512
C:Conc H2S      = -0.858187    +/- 1.05512
D:Conc Inh      = -5.56934     +/- 1.10129
E:Conc Aceite   = 7.67101      +/- 1.05003
AB              = 3.37501      +/- 1.12127
AC              = 0.854976     +/- 1.12122
AD              = -1.0061      +/- 1.12127
AE              = -0.0729825   +/- 1.12121
BC              = -1.55716     +/- 1.10512
BD              = -3.08158     +/- 1.11633
BE              = 5.4345      +/- 1.10391
CD              = 0.55566     +/- 1.10129
CE              = 1.62101     +/- 1.05003
DE              = -1.98556     +/- 1.09979
-----
  
```

-----  
 Standard errors are based on total error with 3 d.f.

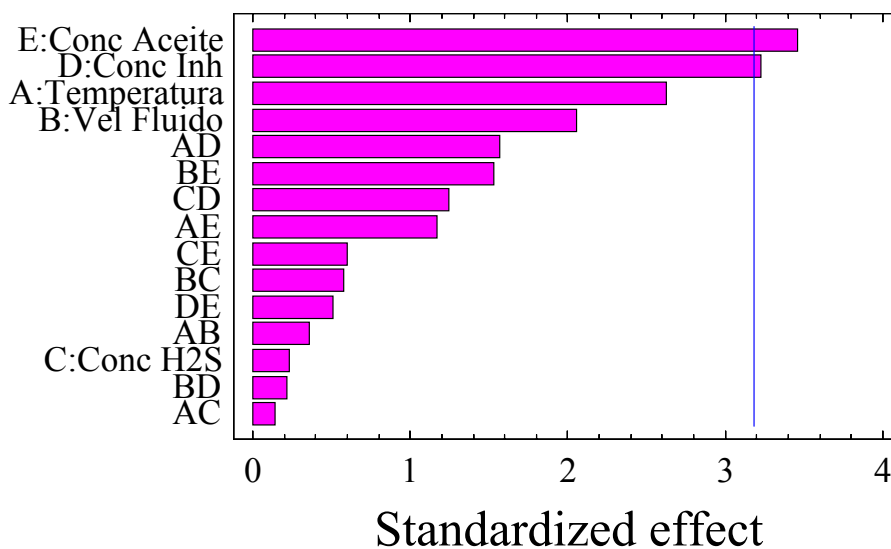
The StatAdvisor

-----  
 This table shows each of the estimated effects and interactions. Also shown is the standard error of each of the effects, which measures their sampling error. To plot the estimates in decreasing order of importance, select Pareto Charts from the list of Graphical Options. To test the statistical significance of the effects, select ANOVA Table from the list of Tabular Options. You can then remove insignificant effects by pressing the alternate mouse button, selecting Analysis Options, and pressing the Exclude button.

Para los efectos del corte de hidrocarburo, la concentración de inhibidor, la temperatura, la velocidad del fluido y sus interacciones, los cuales son los más representativos en el caso de la Didecilamina, se requiere una interpretación estadística, mientras que para los que no tienen mucha incidencia pueden ser atribuidos a efectos generados por ruido. Para el caso del ácido Octadecanóico se tienen en orden de importancia la Velocidad del fluido, la concentración de aceite, la temperatura, la concentración de inhibidor y sus interacciones. Para

ambos sistemas se evidencia que la variación en la concentración de H<sub>2</sub>S en los niveles estudiados, afecta muy poco los resultados. Este análisis se puede confirmar mediante la construcción de los gráficos de Pareto, que muestran cada uno de los efectos estimados en orden decreciente de magnitud. Los gráficos obtenidos para la Didecilamina y el ácido Octadecanóico se muestran en las gráficas 63 y 64 respectivamente.

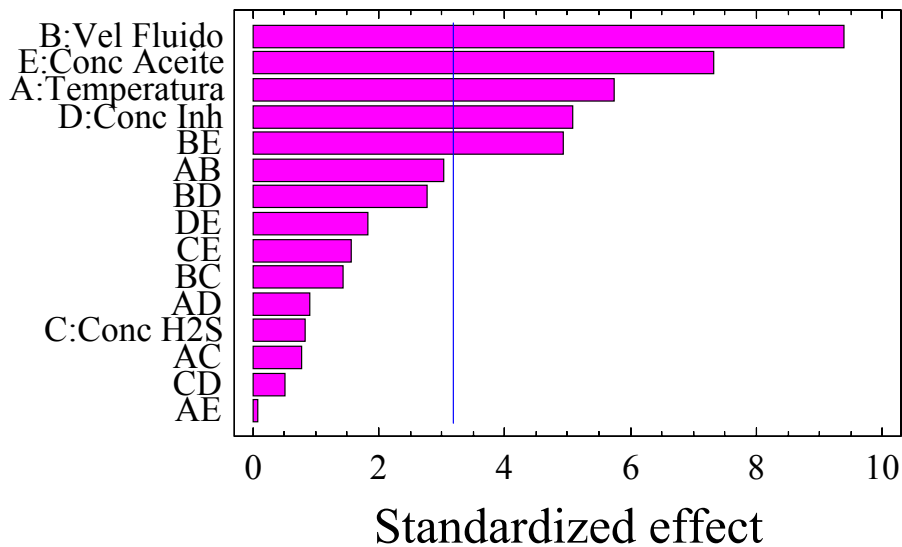
### Standardized Pareto Chart for Vcorr



**Gráfica 63.** Grafico de Pareto para los efectos e interacciones de las variables estudiadas en la velocidad de corrosión para el sistema utilizando Didecilamina como inhibidor genérico.

La longitud de cada barra es proporcional al efecto estandarizado, que corresponde al efecto estimado dividido por el error estándar. La anterior operación es igual a realizar el computo de la t-estadística para cada efecto. La línea vertical azul, se usa para juzgar cuales efectos son estadísticamente significantes. Las barras que se extienden más allá de la línea, corresponden a afectos que son estadísticamente significantes para un nivel de confianza del 95%. Para el caso de la amina se puede ver que solo dos efectos son significantes; para el ácido se observa que hay cinco efectos significantes.

## Standardized Pareto Chart for Vcorr



**Gráfica 64.** Grafico de Pareto para los efectos e interacciones de las variables estudiadas en la velocidad de corrosión para el sistema utilizando Ácido Octadecanóico como inhibidor genérico.

- *Análisis del diseño factorial utilizando Regresión de un modelo ajustado a los datos.*

Con el software computacional se ajustó un modelo matemático y a partir de él, se realizó una regresión múltiple para determinar los coeficientes de dicho modelo. En las tablas 56 y 57 se presentan los datos obtenidos de esta operación para los sistemas con Didecilamina y ácido Octadecanóico respectivamente.

**Tabla 56.** Datos arrojados por la regresión lineal para los coeficientes del modelo matemático para el sistema multifásico con Didecilamina como inhibidor genérico.

Multiple Regression Analysis

-----  
 Dependent variable: Vcorr  
 -----

Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value
CONSTANT	-4.32844	4.99577	-0.866421	0.4088
Conc Aceite	-0.157979	0.181826	-0.868847	0.4075
Conc Inh	1.05548	0.66508	1.58699	0.1470
Temperatura	0.288875	0.105374	2.74143	0.0228
Vel Fluido	-0.828224	0.978688	-0.846259	0.4193
Temperatura*Conc	-0.0297571	0.0125287	-2.37511	0.0416
Vel Fluido*Conc A	0.0631524	0.0267402	2.3617	0.0425
Vel Fluido*Conc H	0.1593	0.114943	1.3859	0.1992
Temperatura*Conc	0.00661567	0.00375839	1.76024	0.1122
Conc H2S*Conc Inh	-0.087496	0.0455794	-1.91964	0.0871

-----  
 Analysis of Variance  
 -----

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	983.444	9	109.272	10.22	0.0010
Residual	96.2411	9	10.6935		
Total (Corr.)	1079.68	18			

R-squared = 91.0862 percent  
 R-squared (adjusted for d.f.) = 82.1724 percent  
 Standard Error of Est. = 3.27008  
 Mean absolute error = 1.87373  
 Durbin-Watson statistic = 2.08692

The StatAdvisor  
 -----

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between Vcorr and 9 independent variables. The equation of the fitted model is

**Tabla 57.** Datos arrojados por la regresión lineal para los coeficientes del modelo matemático para el sistema multifásico con Ácido Octadecanóico como inhibidor genérico.

```

Multiple Regression Analysis
-----
Dependent variable: Vcorr
-----

```

Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value
CONSTANT	-2.20363	5.88158	-0.374665	0.7166
Conc Aceite	0.102362	0.214065	0.478182	0.6439
Conc Inh	-0.397093	0.783007	-0.507139	0.6242
Temperatura	0.265327	0.124058	2.13874	0.0611
Vel Fluido	2.23375	1.15222	1.93865	0.0845
Temperatura*Conc	-0.0076765	0.0147502	-0.520432	0.6153
Vel Fluido*Conc A	0.0869266	0.0314816	2.76119	0.0221
Vel Fluido*Conc H	-0.131612	0.135324	-0.972566	0.3562
Temperatura*Conc	-0.000133071	0.00442479	-0.0300739	0.9767
Conc H2S*Conc Inh	0.0191123	0.0536612	0.356167	0.7299

```

-----
Analysis of Variance
-----

```

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	1143.17	9	127.019	8.57	0.0019
Residual	133.396	9	14.8218		
Total (Corr.)	1276.56	18			

```

-----
R-squared = 89.5504 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 79.1007 percent
Standard Error of Est. = 3.84991
Mean absolute error = 2.08055
Durbin-Watson statistic = 1.23838

```

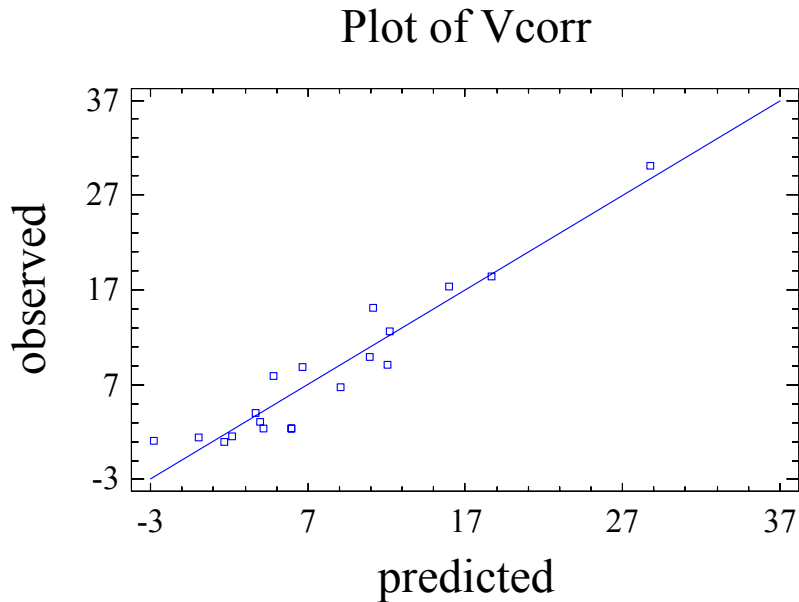
The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between Vcorr and 9 independent variables. The equation of the fitted model is

Los modelos matemáticos obtenidos para el inhibidor tipo amina y el inhibidor tipo ácido, de la etapa anterior, se presentan a continuación junto con las gráficas 65 y 66, donde se puede observar la reproducibilidad de los datos obtenidos por el modelo vs. los datos experimentales.

### Correlación obtenida para el sistema con el inhibidor tipo amina.

$$V_{corr} = -4.32844 - 0.157979 * [Aceite] + 1.05548 * [Inh] + 0.288875 * T^{\circ} - 0.828224 * Vel_{Fluido} - 0.0297571 * T^{\circ} * [Inh] + 0.0631524 * Vel_{Fluido} * [Aceite] + 0.1593 * Vel_{Fluido} * [H_2S] + 0.00661567 * T^{\circ} * [Aceite] - 0.087496 * [H_2S] * [Inh].$$

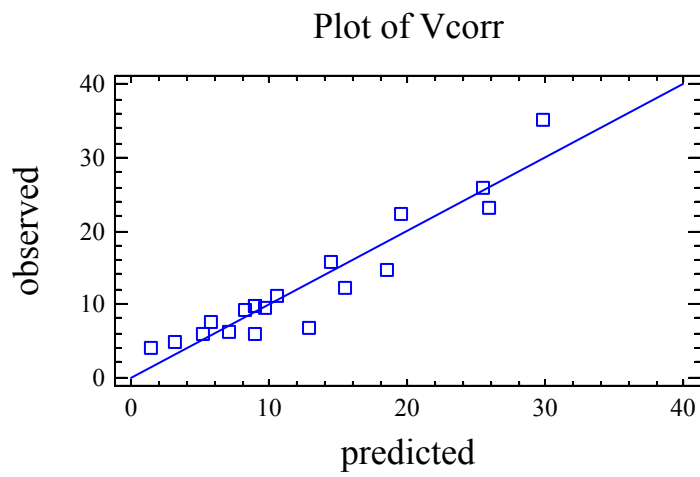


**Gráfica 65.** Gráfica comparativa de los resultados predichos por el modelo y los experimentales.

Los modelos matemáticos encontrados no poseen una mejor reproducibilidad, puesto que son 5 variables a correlacionar, sin embargo los coeficientes de correlación están cerca de un 90%.

### Correlación obtenida para el sistema con el inhibidor tipo ácido.

$$V_{corr} = -2.20363 + 0.102362 * [Aceite] - 0.397093 * [Inh] + 0.265327 * T^{\circ} + 2.23375 * Vel_{Fluido} - 0.0076765 * T^{\circ} * [Inh] + 0.0869266 * Vel_{Fluido} * [Aceite] - 0.131612 * Vel_{Fluido} * [H_2S] - 0.000133071 * T^{\circ} * [Aceite] + 0.0191123 * [H_2S] * [Inh].$$



**Gráfica 66.** Gráfica comparativa de los resultados predichos por el modelo y los datos experimentales.

## 8. CONCLUSIONES

- El comportamiento de los inhibidores en las condiciones iniciales de prueba (1 ppm, 30, 45 y 59°C y 0, 1 y 4 m/s ) no presentó eficiencias favorables y ninguna tendencia definida a seguir a medida que se variaba la temperatura o la velocidad del fluido, pues la concentración utilizada fue muy pequeña, formándose una película con el acero tan inestable que puede llegar a revertir el proceso de inhibición, activando sitios anódicos y así contribuir con el proceso corrosivo.
- Por los valores obtenidos para las energías de activación del proceso de corrosión para sistemas sin inhibidor y con la adición de los diferentes inhibidores genéricos, se logró ubicar el sistema Salmuera / CO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>S / inhibidor, como un proceso con control mixto, donde compiten el fenómeno de transferencia de masa con el de transferencia de carga, de esta manera se logra explicar, la falta de una tendencia definida de la velocidad de corrosión con la temperatura y la velocidad del fluido.
- Cuando la eficiencia de inhibición disminuye al aumentar la velocidad del fluido, se podría decir que el fenómeno de corrosión esta siendo controlado por la transferencia de carga, lo cual desfavorece el proceso de quimiadsorción del inhibidor sobre la superficie metálica.
- Al aumentar los esfuerzos de corte en las paredes, cuando se incrementa la velocidad de rotación del cilindro, los enlaces de adsorción establecidos entre la sustancia inhibidora y la superficie metálica, no son lo suficientemente fuertes y se rompen, conllevando un desprendimiento de las moléculas de inhibidor de la pared, lo cual se ve reflejado en una disminución en el % de eficiencia

- Al aumentar la temperatura, la eficiencia de inhibición disminuye debido a un proceso de desorción parcial del inhibidor sobre la superficie metálica, cuando el fenómeno de corrosión en el sistema está siendo gobernado por la transferencia de carga; Sin embargo, esta regla se rompe para algunos productos, sobre todo en condiciones hidrodinámicas de altas velocidades de rotación y temperatura de 59°C, en las cuales, se puede presentar la formación de capas protectoras de carbonatos o de sulfuros mucho más estables que las formadas a 30 y 45°C, lo cual ocasiona una autoprotección del material y por lo tanto una disminución de la velocidad de corrosión.
- En condiciones de ensayo críticas (4 m/s, 59°C) las aminas presentan una mejor eficiencia que los ácidos carboxílicos, cumpliendo la teoría de electronegatividad aplicada a los inhibidores, ya que el oxígeno es más electronegativo que el nitrógeno y no deja fácilmente disponibles el par de electrones para formar el enlace covalente coordinado de la teoría ácido – base de Lewis.
- La disponibilidad electrónica del átomo de nitrógeno de la Didecilamina hace que este inhibidor tenga un comportamiento más estable comparada con las aminas primarias, dando lugar a una capa adsorbida más entrelazada, obteniéndose una película más uniforme y resistente que impide que los agentes agresivos lleguen al acero.
- Con las energías de adsorción obtenidas para los diferentes sistemas, y de acuerdo a la fundamentación teórica se pudo corroborar que todos los compuestos utilizados exhiben una adsorción de tipo química, pues todos los valores obtenidos para este parámetro estuvieron por encima de  $20\text{KJmol}^{-1}$ .

- Según el comportamiento mostrado por las aminas y los ácidos carboxílicos en las curvas de polarización, se deduce que estos compuestos actúan por el mecanismo de inhibición en la intercara y por cambios en la doble capa eléctrica, mecanismos en los cuales, el inhibidor se adsorbe en la superficie del metal para formar una estructura bidimensional. Esta estructura modifica las propiedades químicas de la superficie metálica y como consecuencia, cambian las propiedades eléctricas de la interfase metal- disolución electrolítica y se bloquea parcialmente la difusión de especies iónicas a través de la interfase.
- Las geometrías diferentes al E.C.R. que fueron ensayadas, tales como el circuito simulador de flujo y el autoclave, arrojaron resultados que confirman la mejor eficiencia de la amina secundaria con respecto al ácido carboxílico.
- Se pudo establecer con los resultados obtenidos para las pruebas con 30% de corte de hidrocarburo, que este parámetro afecta negativamente el % de eficiencia del inhibidor, esto trae muchas consecuencias que han sido poco tratadas en la literatura, pues se tiene el concepto de que el hidrocarburo tiene un poder inhibitorio, sin embargo este, está muy relacionado con la dispersión de la mezcla. (Si así es, se tiene entre manos un avance notable que incide tremendamente en los procesos de selección y prueba de inhibidores).
- De acuerdo con las micrográficas de los cupones usados en el autoclave, se pudo observar que los inhibidores forman una capa sobre la superficie del metal (parte más oscura de la zona), comprobando nuevamente que el compuesto fue quimiadsorbido.

## 9. RECOMENDACIONES

- Realizar pruebas en las mismas condiciones con sustancias aromáticas que tengan en su estructura al menos un átomo de Nitrógeno, Oxígeno, ó Azufre, y evaluar la eficiencia que presenten en comparación con sustancias alifáticas.
- Realizar un estudio similar en el cual se tengan como variables, parámetros propios del sistema de inhibición, tales como surfactantes, estabilizadores, solventes y otros más.
- Profundizar en el estudio de la influencia del corte de hidrocarburo, en la eficiencia de inhibición, ya que según el análisis del diseño estadístico experimental desarrollado para este proyecto, es una de las variables que más tiene significancia tanto para las aminas como para los ácidos.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. WAARD, C. y MILLIAMS, D.E. "Prediction of carbonic acid corrosion in natural gas pipelines. First int. Conferences " internal and external protection of pipes. University of Durham, Held, September, 1975.
2. SCHMITT, G. y ROTHMANN, B. " Studies on the corrosion mechanism of unalloyed steel in oxygen – free carbon dioxide solutions: part I. kinetics of the liberation of Hydrogen. Part II. Kinetics of iron dissolution", CO<sub>2</sub> Corrosion in oil and gas production, pag. 54, 163, NACE, Houston, 1984.
3. ANDERKO, A. "Simulation of FeCO<sub>3</sub>/FeS scale formation using thermodynamic and electrochemical models". Paper No 102, Corrosion international, 2000.
4. VIDEM, K. The effects of some environmental variables on the aqueous CO<sub>2</sub> corrosion of carbon steels. A working party on Predicting CO<sub>2</sub> corrosion in the oil and gas Industry. European Federation of Corrosion. Publication 13. Institute of materials. PI 34. 1994.
5. SRINIVASAN, S. RUSSELL, D. KANE. Prediction of corrosivity of CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S production environments. Paper 011. Corrosion NACE. 1996.
6. SONTVEDT, T. NORSK, H. Limiting production rates in C-Steel pipes. Removal of inhibitors/corrosion products by fatigue/yield action of liquid or gas/liquid. Paper 010. Corrosion NACE. 1996.
7. MISHRA, B. AL-HASSAN, S. OLSON, D.L. and SALAMA, M.M. Development of a predictive model for activation-controlled corrosion of steel

in solutions containing carbon dioxide. Corrosion-NACE. Vol. 53, N° 11, November, 1997. Pag 852-859.

8. VIDEM, K. KVAREKVAL, J. Surface Effects on the Electrochemistry of Iron and Carbon Steel Electrodes in aqueous CO<sub>2</sub> solutions. Paper 01. Corrosion NACE. 1996.
9. K VIDEM, J KVAREKVAL, Corrosion of carbon steel in carbon dioxide saturated solutions containing small amounts of Hydrogen Sulfide, Corrosion. pg 260 – 269. April 1.995.
10. NESIC, S. THEVENOR, N. CROLET, J.L. AQUITAINE, E. DRAZIC, D.M. Electrochemical properties of iron dissolution in the presence of CO<sub>2</sub> – Basic Revisited. Paper 03. Corrosion NACE. 1996.
11. CHENG, X.L. MA, H.Y. ZHANG, J.P. CHEN, X. CHEN, S.H. y YANG, H.Q. “Corrosion of iron in acid solutions with Hydrogen Sulfide”, Corrosion – Vol. 54 No 5 , NACE international 1998.
12. WILLIAN, H. THOMASON, LL. BROWN, D. CLINTON, A. BELMEAR, JR. RANDAL G. Rotating cell test apparatus for corrosion studies in multiphase flow involving gas, water, oil and sand. Paper 12. 1996.
13. IOFA, Z.A, BATRAKOV, V.V BA, Electrochemist. Act 9 1964. pag. 1645.
14. SHOESMITH, D.W. TAYLOR, P. BAILEY MG. OWEN, DG., J. Electrochem. Soc. 127, 5 1980, p. 1007.
15. RAMANARAYANAN, T.A. SMITH S.N. Corrosion 46, 1, 1990; p 66.
16. KVAREKVAL, J. The Influence of Small Amounts of H<sub>2</sub>S on CO<sub>2</sub> Corrosion of Iron and Carbon Steel, EUROCORR'97. Trondheim, Norway.

17. FRED, F. LYLE. Jr. CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S corrosion under wet gas pipeline conditions in the presence of bicarbonate, chloride, and oxygen, Paper # 11 Corrosion, NACE 1.998.
18. VALDES, R. CASE, The effect of small amounts of H<sub>2</sub>S on CO<sub>2</sub> corrosion of a carbon steel. Paper # 22 Corrosion, NACE 1.998.
19. SRINIVASAN, S. TEBBAL, S. Critical factors in predicting CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S corrosion in multiphase systems, PAPER # 38 Corrosion, NACE, 1.998.
20. IKEDA, A. UEDA, M. MUKAI, S. Influence of environmental factors on corrosion in CO<sub>2</sub>, Advances in CO<sub>2</sub> Corrosion, Vol. 2, pp. 1-22, NACE 1985.
21. SARDISCO, J.B. WRIGHT, W.B. GRECO, E.C. Corrosion No 19, 10 1963: p 354t.
22. HAULER, R.H. STANSKI, C.A. NEVINS, A.J. MP 13, Sep 1994: p 16.
23. HAULER, R.H. " Corrosion inhibition in the presence of corrosion product layers." Presented at the sixth European Symp. Corrosion inhibition, Ferrara, Italy, Sept. 1985.
24. T. MURATA, R. MATSUCHASHI, T. TANIGUCHI, T. The evaluation of H<sub>2</sub>S containing from the viewpoint of OCTG and line pipe for sour gas applications. Corrosion in oil and gas production # 37, 1984, pg 525 – 533.
25. NATHAN. Corrosion inhibitors. Nace international publication, 1981.
26. DAMBORENEA, De. J. Inhibidores orgánicos de corrosión. Rev. Metal. Madrid 23. 1987.

27. GONZALES, J.A. Control de la corrosión, Estudio y Medida por técnicas Electroquímicas. Grafipren, S.A. España 1989.
28. DE WAARD, C. LOTZ, U. and MILLIAMS, D.E. Predictive model for CO<sub>2</sub> corrosion engineering in wet natural gas pipelines. Corrosion-NACE. Vol. 47, N° 12, December, 1991. pag. 976-985.
29. DAMBORENEA, De. J. y VASQUEZ, A..J. Influencia de la temperatura y la concentración en la acción de inhibidores de corrosión. Rev. Metal. Madrid 23. 1987.
30. GODINES, L .A. MEAS, Y. ORTEGA y BORGES. Inhibidores de Corrosión. Rev. Metal. Madrid. Febrero de 2003.
31. CABARCAS, S P. GELVEZ. L. Establecimiento de una ruta experimental para caracterización de inhibidores de Corrosión. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 1996.
32. MORA, J. L. y TURGOOSE, S. Influencia del flujo turbulento en los procesos de corrosión localizada en aceros mild con sistemas de inhibición acuosa para CO<sub>2</sub>. Paper 01065. UMIST. Corrosion NACE. 2001.
33. KVAREVAL, J. GULBRANDSEN, E. High temperature and high flow velocity tests for CO<sub>2</sub> corrosion inhibitors. Norway. Paper 01025. Corrosion NACE. 2001.
34. CHESMUT, E.R. and EMMONS, D.H. Una prueba dinámica para evaluación de inhibidores para corrosión en ambientes con altas presiones de CO<sub>2</sub>. Reportes Nalco. Texas.
35. MENDIETA, G. Síntesis de inhibidores orgánicos. Tesis de Magíster. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 1989.

36. ZHANG, X. WANG, F. YUFANG, HE. YUANTANG, DU. Study of the inhibition mechanism of imidazolina amide on CO<sub>2</sub> corrosion of Armco Iron. Corrosion Science. October 2000.
37. MORRISON, R. Química orgánica. Fondo Educativo Interamericano S.A. Boston, 1973.
38. BURTON, D. Química orgánica y bioquímica. Editorial McGraw -Hill. México, 1977.
39. PARDO, S. Métodos Instrumentales para determinar estructuras orgánicas. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 1983.
40. FONSECA, J. Desarrollo de una técnica experimental para la evaluación hidrodinámica de inhibidores de corrosión del acero API-5LB en presencia de dispersiones aceite-agua saturadas con CO<sub>2</sub>. Trabajo de tesis para optar al título de Ing. Msc. Metalúrgico. UIS. 1999.
41. SYKES, M. Mecanismos de reacción en química orgánica. Reverte. Barcelona, 1985.
42. DELGADO, O.R. Correlación entre la naturaleza química de ácidos y aminas y sus efectos inhibitorios de la corrosión bajo condiciones hidrodinámicas utilizando un acero 1018. Trabajo de Tesis para optar al título de MSC. Ingeniero Metalúrgico. UIS. 2001.
43. CAO, C. On electrochemical techniques for interface inhibitor research. Corrosion Science, Vol. 38, No. 12, pp. 2073-2082, 1996.
44. Estudios de Corrosión asistida por CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S. Proyecto de Investigación en Ejecución. Pagina Web del Instituto Mejicano del Petróleo (IMP). 2004.

45. ECHEVERRIA, F. Determinación de velocidades de corrosión en sistemas emulsionados aceite en agua. Tesis de Maestría en Ingeniería Metalúrgica. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga 1995.
46. NIÑO, A. SANTOS M. Factibilidad al usar aminas, glicoles y alcoholes como desemulsificantes. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 1992.
47. WANG, H.B. SHI. HONG, T. KANG, C. y, JEPSON, W.P. Characterization of inhibitor and Corrosion product film using electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Ohio University. Paper 01023. Corrosion NACE. 2001.
48. FORERO, A. LEAL, J. "Estudio y Evaluación del Sistema de inhibición de la Torre Enfriadora 820 de la Gerencia Complejo Barranca-ECOPETROL mediante simulación en laboratorio". Trabajo de Grado presentado como requisito parcial para optar al título de Ingeniero Metalúrgico. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga , abril de 2000.
49. SRINIVASAN, S. KANE, R.P. " Simulation experimental of multiphase CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S systems. NACE CORROSION International ,Paper No 14, 1999.
50. ELLISON, B.T. WEN, C.J. Hydrodynamic effects on corrosion, lectures in electrochemical Engineering. Aiche SYMPOSIUM SERIES. Vol 77, No 204, 1981, p 161-169.
51. HEITZ, E. Chemo-mechanical effects of flow on corrosion, NACE CORROSION . paper 47, 1991, 135p.
52. EFIRD, K.D. WRIGHT, E.J. BOROS, J.A. HAILEY, T.G. Correlation of steel corrosion in pipe flow with jet impingement and rotating cylinder laboratory test; NACE CORROSION, paper 81, 1993.

53. NESIC, S. SOLVI, G.T. ENERHAUG, J. Comparison of rotating cylinder and pipe flow tests for flow-sensitive carbon Dioxide corrosion; NACE CORROSION, Vol. 51, No 10, 1995, 777-787 p.
54. LEVICH, V.G. Physicochemical Hydrodynamics, series in the physical and chemical engineering sciences, Prentice Hall International, 1962.
55. SILVERMAN, D. Rotating Cylinder electrode- an approach for predicting velocity – sensitive corrosion. Corrosion NACE. 2002.
56. NESIC, S. POTS, B.F.M. POSTLETHWAITE, J. THEVENOT, N. Superposition of diffusion and chemical reaction controlled limiting currents- Application to corrosion; Electrochemical Arch, Volume 1 paper 3, 1995.
57. KENDIG, M.W. ALLEN, A.T. JEANJAQUET, S.L. and MANSFELD, F. The application of impedance spectroscopy to the evaluation of corrosion protection by inhibitors and polymer coatings. Paper 74. Corrosion NACE. 1985.
58. CASTILLO, M. RINCÓN, H. DUPLAT, S. VERA, J. BARÓN, E. Protective properties of crude oils in CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S corrosion. Paper # 00005, Corrosion, NACE, 2000.
59. CASTILLO, M. AVILA, Y. RODRÍGUEZ, E. VILORIA, A. H<sub>2</sub>S liquid scavengers, their corrosivity properties and the compatibility with others down stream processes. Paper # 00491, Corrosion ,NACE, 2000.
60. ABAYARATHNA, D. NARAGHI, A. Evaluation of corrosion inhibitors for CO<sub>2</sub> corrosion using electrochemical and non-electrochemical techniques. Presno. Texas. Paper 01060. Corrosion NACE. 2001.

61. RAMACHANDRAN, V. JOVANCICEVIC, Y.S. Uso de la ingeniería de reacciones para comparar el comportamiento de los inhibidores de corrosión en experimentos de campo y laboratorio. Paper 01027. Corrosion NACE. 2001.
62. SHAW, P. REISS, L.P. HANRATTY, J.J. Rates of turbulent mass a wall in the mass transfer entry region. Aich Journal 9, 362, 1963.
63. VILLARREAL, J. Corrosión en sistemas multifásicos en flujo intermitente, caso crudo, CO<sub>2</sub>, agua salada, sobre acero al carbono 1018. Tesis de Doctorado. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 2003.
64. PEDRAZA, S. R. Estudio de la corrosión de un acero AISI-SAE 1020 bajo condiciones de flujo multifásico Salmuera-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S, Salmuera-Aceite Mineral-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S hidrodinámicamente controlado: Trabajo para optar al título de Magíster de Ingeniería Metalúrgica. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 2004 .
65. ATKINS, P.W. Fisicoquímica. Tercera Edición. Addison – Wesley Iberoamericana. Wilmington, 1991.

## BIBLIOGRAFÍA

AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Metals Handbook. Corrosion . Volumen 13, Ninth edition. USA, 1987. p. 487-497.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 2688-90. Standard test methods for corrosivity of water in the absence of heat transfer ( Weight loss methods).Annual book of ASTM standard . Water (I). Vol 11.01, Section 11. Philadelphia, 1991. p. 218-223.

----- . ASTM G1-90. Standard practice for preparing, cleaning, and evaluation corrosion test specimens. Annual book of ASTM standard. Wear and erosion; Metal corrosion. Vol 03.02, Section 3. Philadelphia, 1991. p.35-38.

----- . ASTM G59-78 (Reapp 1984). Standard practice for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements. Annual book of ASTM standard. Wear and erosion; Metal corrosion. Vol 03.02, Section 3. Philadelphia, 1991. p.215-218.

----- . ASTM G3-89. Standard practice for conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing. Annual book of ASTM standard. Wear and erosion; Metal corrosion. Vol 03.02, Section 3. Philadelphia, 1991. p.56-61.

ASHWORTH, V. Curso de Corrosión. UIS. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Bucaramanga, 1984. p. 88-96.

BASTIDAS, J. M. Técnicas Electroquímicas de Corriente Alterna. Rev. Iberoamericana de Corrosión y Protección (1984); Madrid. p. 29-35.

DOUGHERTY, J. RAMACHANDRAN, S. Does shear stress have an effect on corrosion in sour gas production?. Paper # 69, NACE, 2001.

ENCINAS, José. Unidad de microscopia electrónica. Centro de Investigación y Control de la Calidad. Instituto Nacional del Consumo. Ministerio de Sanidad y Consumo. [online]. [Madrid, España]: Unidad de Microscopia Electrónica. Disponible en Internet <http://www.geocities.com/CapeCanaveral/Lab/1987html>

NGUYEN, N. y FERGUSON, J. Flow and corrosion modeling for a wet gas pipeline containing CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S, Corrosion NACE .2000

PEREZ, J. y NÚNCIRA S. "Efecto de la microestructura sobre la corrosión de aceros en soluciones acuosas conteniendo CO<sub>2</sub>", Trabajo de Grado Ingeniería Metalúrgica .Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Noviembre 2000.

RAMIREZ, M. Efecto de la Relación PH<sub>2</sub>S/PCO<sub>2</sub> sobre la Corrosión del Acero ASTM A516, Trabajo de Grado, Universidad Simón Bolívar, Caracas 1995.

SANGITA, K.A. SRINIVASAN, S. An Analytical Model to Experimentally Emulate Flow Effects in Multiphase CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S Systems. Paper # 00058, Corrosion, NACE, 2000.

SCHMITT, G. Fundamentals aspects of corrosion, paper 43. Corrosion NACE, 1.983.

SONTVENDT, T. Effects of flow on CO<sub>2</sub> corrosion rates in real and synthetic formation waters. Advances in corrosion CO<sub>2</sub>, Vol 1, Proc. CORROSION 83/, Symp. on CO<sub>2</sub> Corrosion in the oil and gas Industry. NACE 1984.

SUAREZ, M. Estudio de la Velocidad de Corrosión en Acero ASTM A515 en Sistemas de CO<sub>2</sub> con Presencia de Pequeñas Concentraciones de H<sub>2</sub>S, Trabajo de Ascenso, Universidad Central de Venezuela, Octubre 1997.

VERA, J. ADAMO, I. y VILORIA, A. Application of electrochemical impedance spectroscopy on the study of CO<sub>2</sub> corrosion inhibition. Boletín INTEVEP. S.A. Caracas. Venezuela. 1990.

VILLAREAL, J. SANTOS, G. " Evaluación de la corrosión por CO<sub>2</sub> en campos de producción de la Cira" Informe interno ICP, 1.990.

ZAMBRANO, Cristobal. Estudio de las técnicas electroquímicas para el análisis de corrosión y organización de la información para el mantenimiento del equipo científico del PIC – ICP. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 1992.

## **ANEXOS**

## ANEXO 1. CONCENTRACIONES DE LAS ESPECIES FORMADAS POR LA DILUCIÓN DEL CO<sub>2</sub> Y H<sub>2</sub>S

### Concentraciones obtenidas para especies formadas por dilución del CO<sub>2</sub> en las diferentes soluciones para 30°C

Mezcla	ppm en solución	[CO <sub>2</sub> ] mol/l	pH	pOH	[H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] mol/L	[H]	[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	[OH]	[CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> ]
CO <sub>2</sub> solo	36	8.182E-04	5.48	8.52	2.34545E-06	3.31131E-06	1.085E-04	3.01995E-09	1.491E-09
CO <sub>2</sub> / 10 ppm H <sub>2</sub> S	30	6.818E-04	4.97	9.03	1.95455E-06	1.07152E-05	2.794E-05	9.33254E-10	1.1866E-10
CO <sub>2</sub> con 10 ppm H <sub>2</sub> S+ Amina	27	6.136E-04	5.11	8.89	1.75909E-06	7.76247E-06	3.4715E-05	1.28825E-09	2.0349E-10
CO <sub>2</sub> con 10 ppm H <sub>2</sub> S+ Ácido	29	6.591E-04	5.01	8.99	1.88939E-06	9.77237E-06	2.9618E-05	1.02329E-09	1.379E-10

Mezcla	ppm en solución	[CO <sub>2</sub> ] mol/l	pH	pOH	[H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] mol/L	[H]	[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	[OH]	[CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> ]
CO <sub>2</sub> solo	30	0.00068182	5.7	8.3	2.08012E-06	1.9953E-06	1.738E-04	5.0119E-09	1.80388E-09
CO <sub>2</sub> / 10 ppm H <sub>2</sub> S	27	0.00061364	4.47	9.53	1.87211E-06	3.3884E-05	9.208E-06	2.9512E-10	5.62925E-12
CO <sub>2</sub> con 10 ppm H <sub>2</sub> S+ Amina	28	0.00063636	5.2	8.8	1.94145E-06	6.3096E-06	5.128E-05	1.5849E-09	1.68362E-10
CO <sub>2</sub> con 10 ppm H <sub>2</sub> S+ Ácido	30	0.00068182	5.18	8.82	2.08012E-06	6.6069E-06	5.247E-05	1.5136E-09	1.64516E-10

### Concentraciones obtenidas para especies formadas por dilución del CO<sub>2</sub> en las diferentes soluciones para 45°C

### Concentraciones obtenidas para especies formadas por dilución del CO<sub>2</sub> en las diferentes soluciones para 59°C

Mezcla	ppm en solución	[CO <sub>2</sub> ] mol/l	pH	pOH	[H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] mol/L	[H]	[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	[OH]	[CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> ]
CO <sub>2</sub> solo	27	0.00061364	5.66	8.34	1.98409E-06	2.18776E-06	1.451E-04	4.57088E-09	5.306E-10
CO <sub>2</sub> / 10 ppm H <sub>2</sub> S	18	0.00040909	4.7	9.3	1.32273E-06	1.99526E-05	1.061E-05	5.01187E-10	4.253E-12
CO <sub>2</sub> con 10 ppm H <sub>2</sub> S+ Amina	28	0.00063636	5.18	8.82	2.05758E-06	6.60693E-06	4.983E-05	1.51356E-09	6.033E-11
CO <sub>2</sub> con 10 ppm H <sub>2</sub> S+ Ácido	30	0.00068182	4.68	9.32	2.20455E-06	2.0893E-05	1.688E-05	4.7863E-10	6.464E-12



## ANEXO 1. CONCENTRACIONES DE LAS ESPECIES FORMADAS POR LA DILUCIÓN DEL CO<sub>2</sub> Y H<sub>2</sub>S

Concentraciones obtenidas para especies formadas por dilución del H<sub>2</sub>S en las diferentes soluciones para 30°C

Mezcla	ppm en solución	[H <sub>2</sub> S] mol/l	pH	pOH	[H]	[HS]
H <sub>2</sub> S solo	1	2.9412E-05	6.17	7.83	6.7608E-07	6.090E-02
CO <sub>2</sub> /10 ppm H <sub>2</sub> S	0.6	1.7647E-05	5.7	8.3	1.9953E-06	1.238E-02
CO <sub>2</sub> /10 ppm H <sub>2</sub> S+ Amina	0.1	2.9412E-06	5.11	8.89	7.7625E-06	5.305E-04
CO <sub>2</sub> /10 ppm H <sub>2</sub> S+ Ácido	0.3	8.8235E-06	5.01	8.99	9.7724E-06	1.264E-03

Concentraciones obtenidas para especies formadas por dilución del H<sub>2</sub>S en las diferentes soluciones para 45°C

Mezcla	ppm en solución	[H <sub>2</sub> S] mol/l	pH	pOH	[H]	[HS]
H <sub>2</sub> S solo	1	2.2727E-05	3.78	10.22	0.00016596	1.917E-04
CO <sub>2</sub> /10 ppm H <sub>2</sub> S	0.3	6.8182E-06	5.06	8.94	8.7096E-06	1.096E-03
CO <sub>2</sub> /10 ppm H <sub>2</sub> S+ Amina	0.6	1.3636E-05	5.2	8.8	6.3096E-06	3.026E-03
CO <sub>2</sub> /10 ppm H <sub>2</sub> S+ Ácido	0.6	1.3636E-05	5.18	8.82	6.6069E-06	2.890E-03

Concentraciones obtenidas para especies formadas por dilución del H<sub>2</sub>S en las diferentes soluciones para 59°C

Mezcla	ppm en solución	[H <sub>2</sub> S] mol/l	pH	pOH	[H]	[HS]
H <sub>2</sub> S solo	0.3	6.8182E-06	3.78	10.22	0.00016596	5.752E-05
CO <sub>2</sub> /10 ppm H <sub>2</sub> S	0.2	4.5455E-06	4.7	9.3	1.9953E-05	3.189E-04
CO <sub>2</sub> /10 ppm H <sub>2</sub> S+ Amina	0.1	2.2727E-06	5.18	8.82	6.6069E-06	4.816E-04
CO <sub>2</sub> /10 ppm H <sub>2</sub> S+ Ácido	0.3	6.8182E-06	4.68	9.32	2.0893E-05	4.569E-04

Constante de Equilibrio  $K = K_f/K_b$

$$K_b = 10^{-(15.345 - 0.030446 \times T_K + 5.9666E-5 \times T_K^2)}$$

## ANEXO 2.

### DIAGRAMAS DE NYQUIST OBTENIDOS DE LAS PRUEBAS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS ELECTROQUÍMICA EIS PARA LOS SISTEMAS SALMUERA / CO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>S / INHIBIDOR BASE AMINA, SALMUERA / CO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>S / INHIBIDOR BASE ÁCIDO

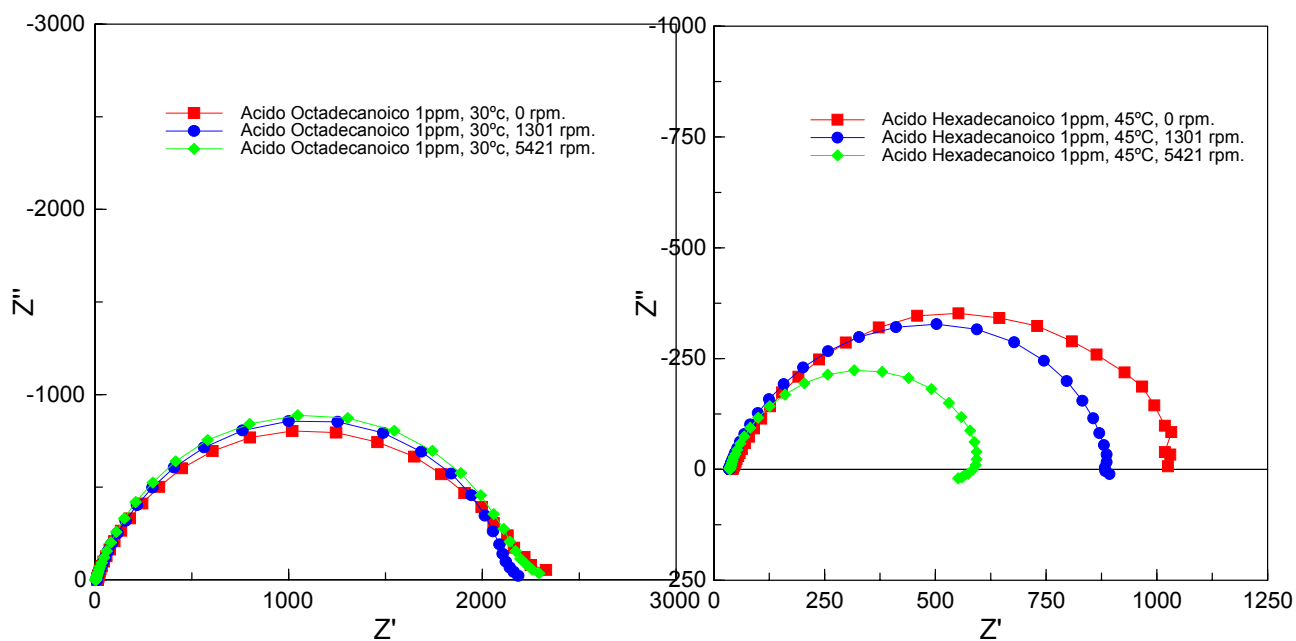


Diagrama Nyquist para Á. Octadecanóico 30°C.

Diagrama Nyquist para A. Hexadecanóico 45°C

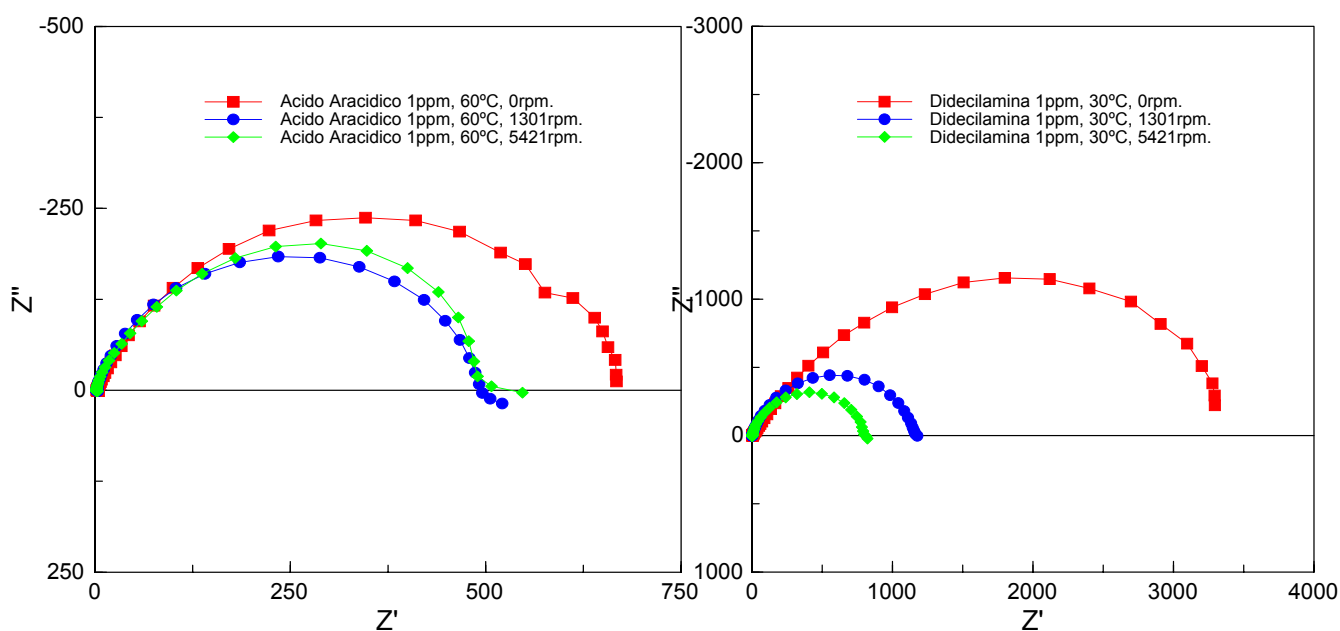


Diagrama de Nyquist para A. Aracido 60°C.

Diagrama de Nyquist para Didecilamina 30°C

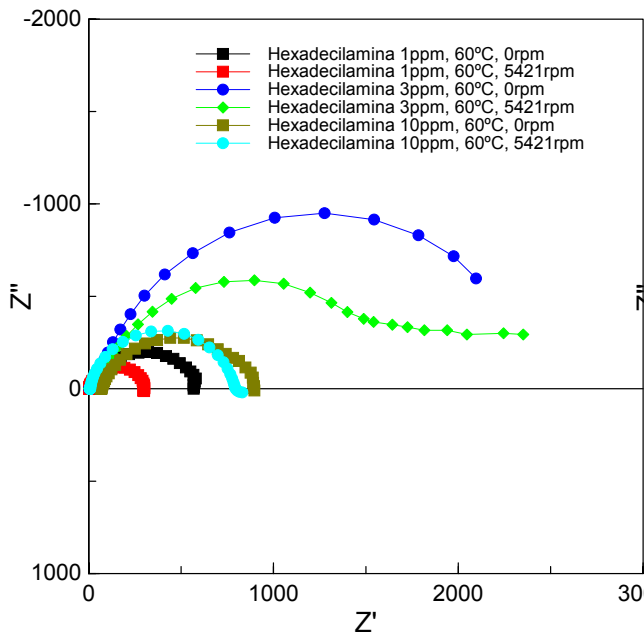


Diagrama de Nyquist para Hexadecilamina 60°C.

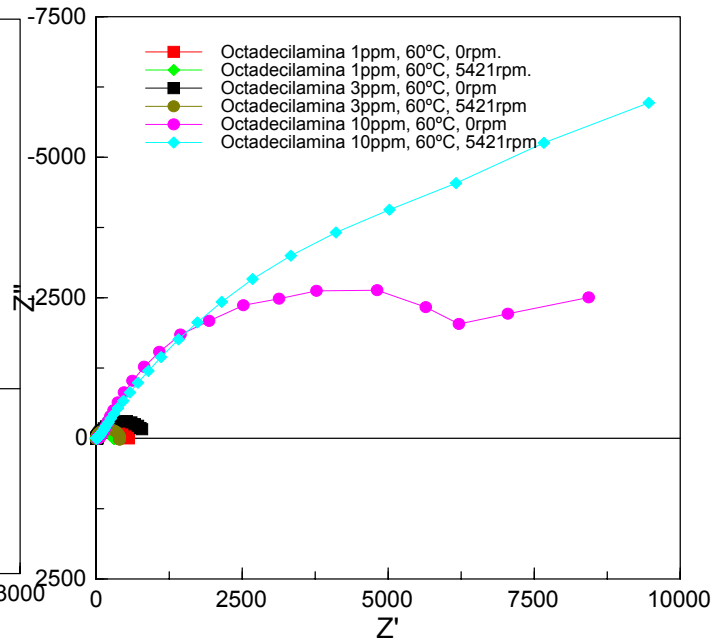


Diagrama de Nyquist para Octadecilamina 60°C.

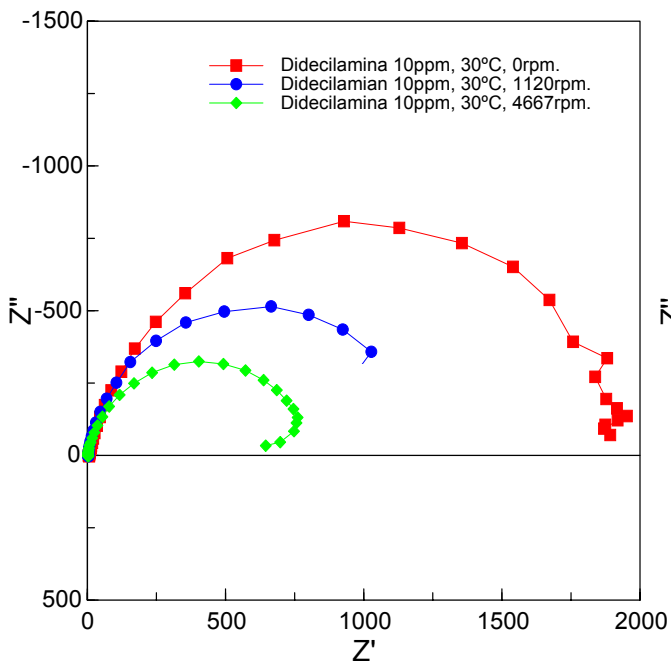


Diagrama de Nyquist para sistema Acero/Salmuera/30% aceite/ Didecilamina 10 ppm. 30°C.

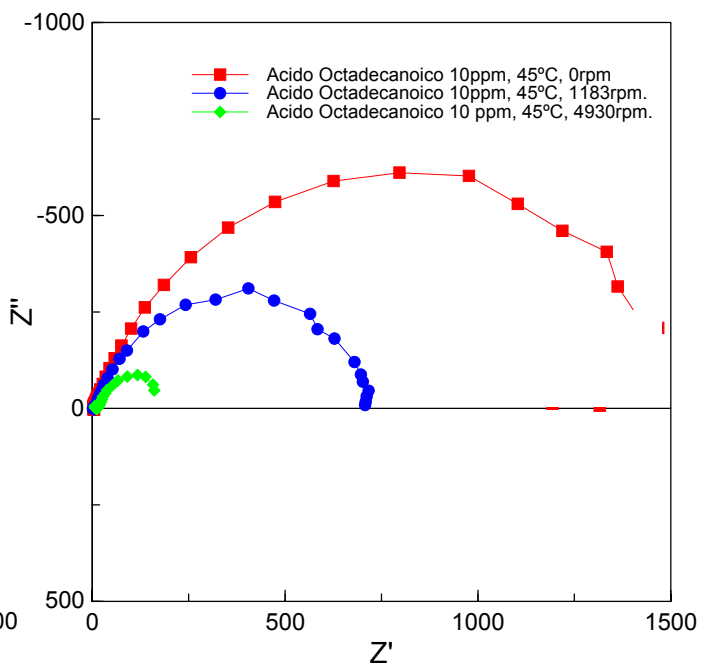


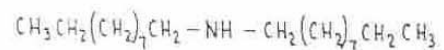
Diagrama de Nyquist para sistema Acero/Salmuera/30% aceite/ Á. Octadecanoico 10 ppm. 45°C.

### ANEXO 3. ESPECTROS DE IR CARACTERISTICOS PARA LOS COMPUESTOS ESTUDIADOS

#### Espectro de IR característico para la Didecilamina

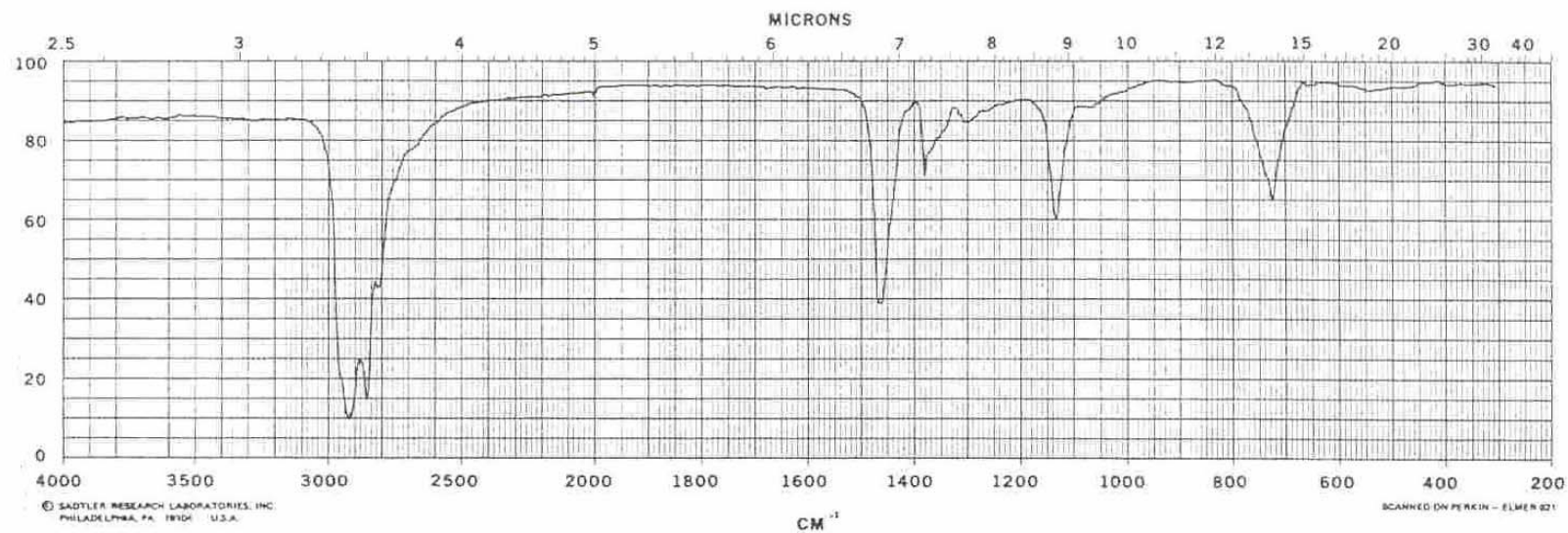
$C_{20}H_{43}N$  Mol. Wt. 297.57

M.P. 32-33°C

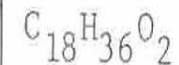
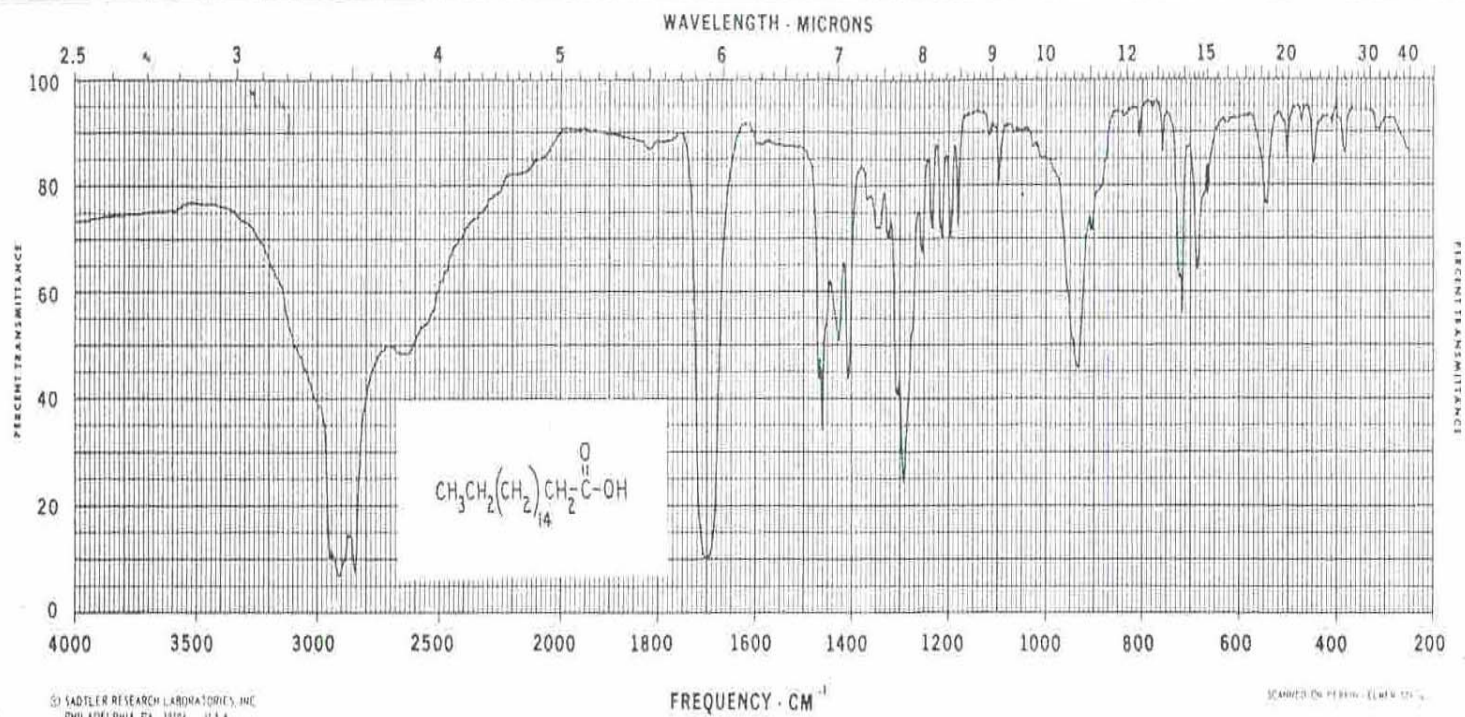


Source: Lachat Chemicals, Inc.,  
Chicago Heights, Illinois

Capillary Cell: Melt



# STEARIC ACID



M.W. 284.48

M.P. 69-70.5°C

Capillary Cell:  
Melt

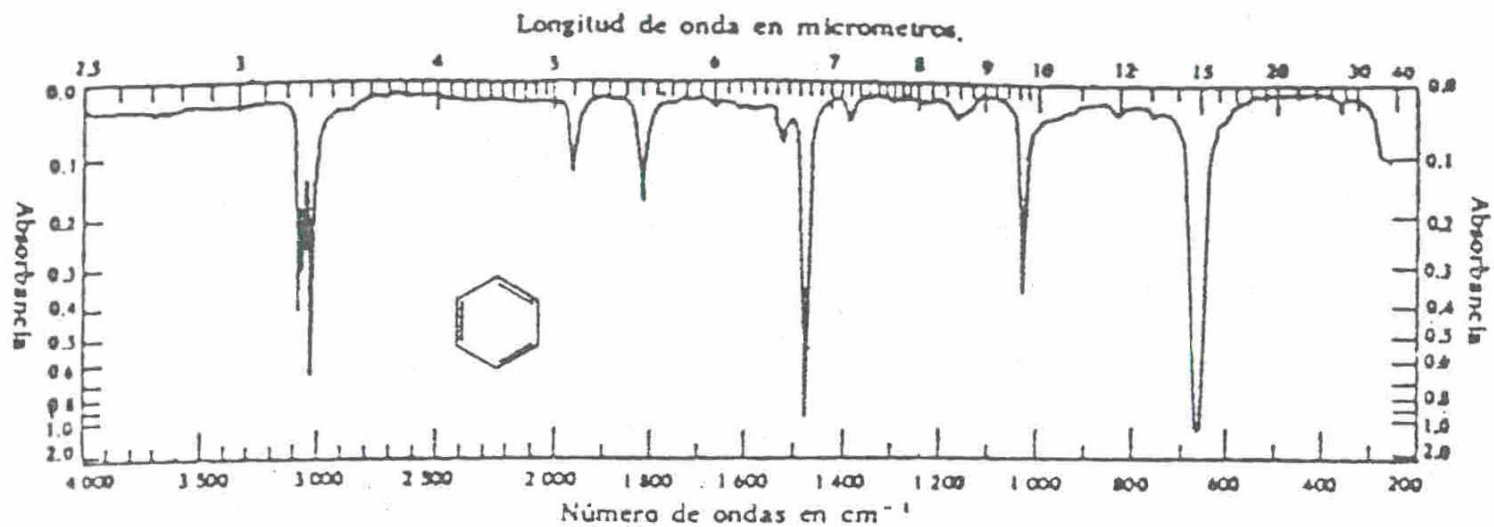


© 1971

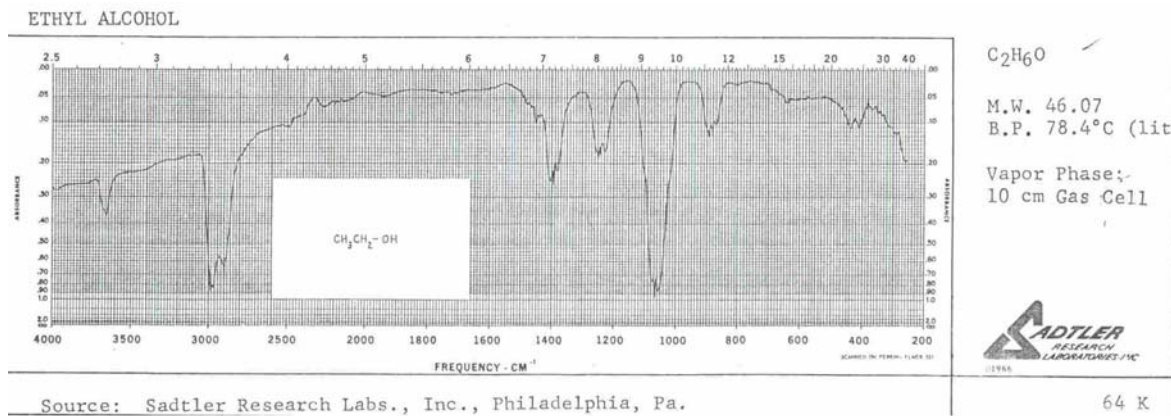
Source: Fluka AG, Buchs, Switzerland

21003 K

**Espectro de IR característico para Ácido Octadecanóico**



**Espectro de IR característico para Benceno**



**Espectro de IR característico para Etanol**

## ANEXO 4



**LABORATORIO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X**

INF-17-03

Bucaramanga, Noviembre 21 de 2003

Ingeniero  
**CUSTODIO VASQUEZ**  
Grupo de Investigación en Corrosión  
UIS/Presente

**Ref: Informe de Resultados DR-X**

Cordia: saludo:

Por medio de la presente estoy enviando el resultado del análisis por Difracción de Rayos-X de tres muestras: una muestra de sólidos y dos muestras metálicas codificadas como ácido octadecanoico, traídas a nuestro laboratorio.

**Preparación de las muestras**

➤ Muestra de sólidos

El montaje de la muestra se hizo sobre un portamuestra de aluminio mediante la técnica de llenado frontal.

➤ Muestras metálicas

El montaje de las muestras se hizo en un portamuestra metálico soportado con plastilina.

**Condiciones de Medición de las Muestras**

Voltaje	40(kV)
Corriente	20(mA)
Rendijas (Slits) DS	1.0°
RS	0.3mm
SS	1.0°
Velocidad de Barrido	3°/min
Muestreo	0.02°
Rango de Medición	2-70°
Radiación	CuK $\alpha$
Monocromador	Grafito
Difractómetro	Rigaku modelo D-MAX-III/B

Base de Datos cristalográfica: Powder Diffraction File (PDF-2) del International Center for Diffraction Data (ICDD), Sets 1-51

**Identificación cualitativa:**

La identificación cualitativa de las fases presentes en las muestras, se realizó mediante comparación de las reflexiones del perfil observado con las reflexiones de los perfiles de difracción reportados en la base de datos Powder Diffraction File (PDF-2) del International Center for Diffraction Data (ICDD), Sets 1-51, utilizando el software respectivo. En el proceso de identificación se aplicó el método de Hanawalt.

*Universidad Industrial de Santander, Escuela de Química, Laboratorio de Posgrado III  
Edificio Camilo Torres, Bucaramanga, PBX 6344000 Ext. 22 26, TeleFax 6349069  
Apartado Aéreo N° 678, Email : rayosx@uis.edu.co NIT: 890.201.213-4*

Las fases cristalinas encontradas fueron las siguientes:

**ÁCIDO OCTADECANOICO (MUESTRA SÓLIDA)**

FASE	No. TARJETA PDF-2	NOMBRE
FeO(OH)	(74-1877)	Lepidocrocita
NaCl	(75-306)	Halita
FeO(OH)	(81-462)	Goetita

**ÁCIDO OCTADECANOICO (PLACA METÁLICA)**

FASE	No. TARJETA PDF-2	NOMBRE
FeO(OH)	(74-1877)	Lepidocrocita
Fe <sub>2.957</sub> O <sub>4</sub>	(86-1349)	Magnetita
FeO(OH)	(3-251)	Goetita
K <sub>3</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	(30-943)	Sulfato de hierro y potasio
Fe(CO <sub>3</sub> )	(83-1764)	Siderita
Fe	(87-721)	Hierro

**DICECILAMINA (PLACA METÁLICA)**

FASE	No. TARJETA PDF-2	NOMBRE
NaCl	(75-751)	Halita
Fe(CO <sub>3</sub> )	(83-1764)	Siderita
Fe <sub>0.942</sub> O	(85-625)	Wuestita
FeO(OH)	(73-2326)	Lepidocrocita
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O.xH <sub>2</sub> O	(2-273)	Goetita
Fe	(87-721)	Hierro

**NOTA:** Los resultados se relacionan únicamente con las muestras analizadas.  
No se tiene análisis elemental de las muestras analizadas.

Cordialmente,



**Dr. JOSE ANTONIO HENAO MARTINEZ**  
Director Laboratorio de Difracción de Rayos-X

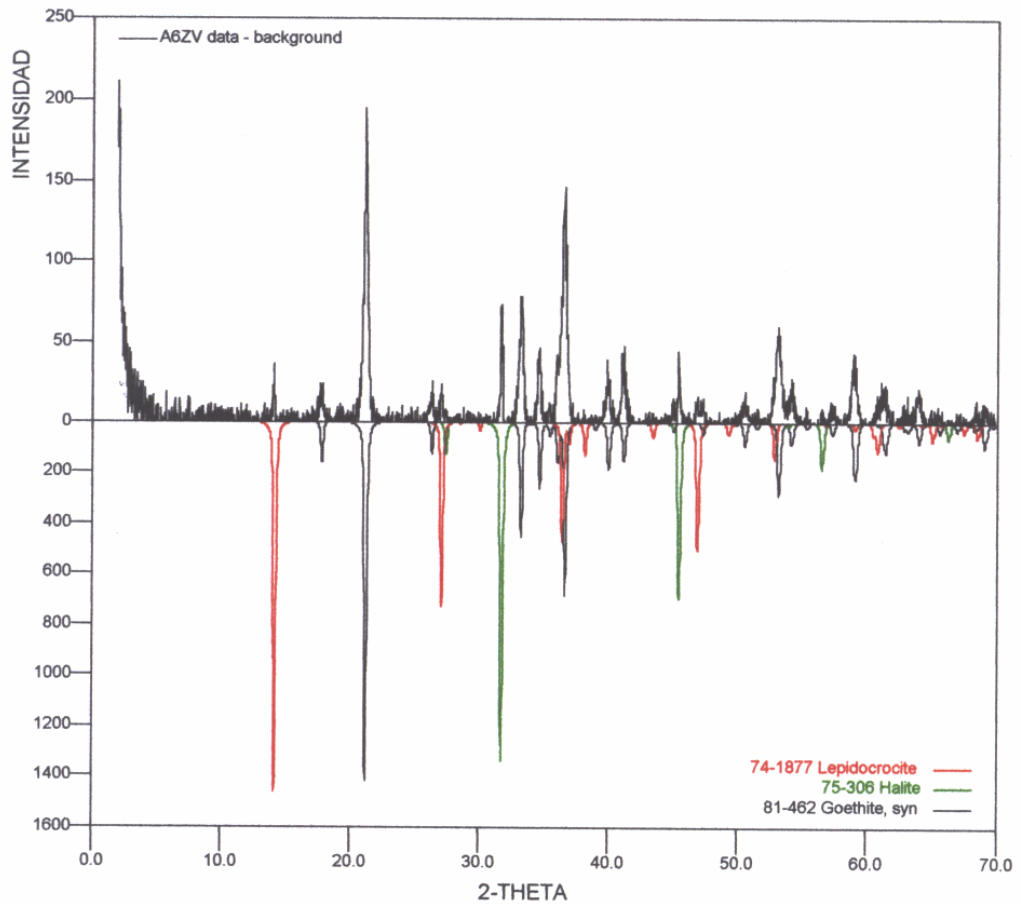
Escuela de Química

Telefax: 6349069

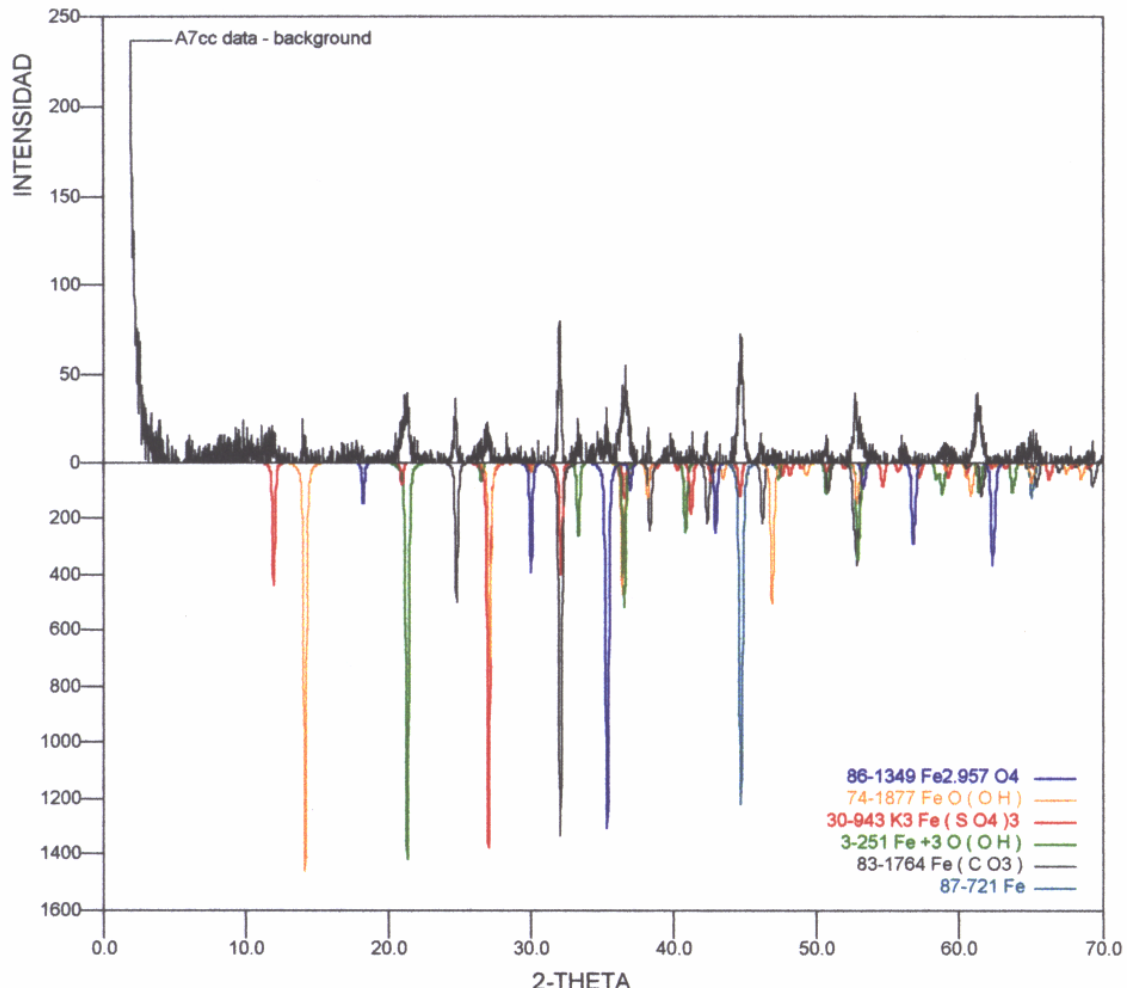
6344000 Ext: 2226

E-mail [rayosx@uis.edu.co](mailto:rayosx@uis.edu.co), [rayosx@tux.uis.edu.co](mailto:rayosx@tux.uis.edu.co)  
[jahenao@uis.edu.co](mailto:jahenao@uis.edu.co)

ACIDO OCTADECANOICO (MUESTRA SÓLIDA)



ACIDO OCTADECANOICO (PLACA METÁLICA)



# DIDECILAMINA (PLACA METÁLICA)

