

## Capítulo 6

# Efecto del flujo turbulento sobre el proceso de corrosión por CO<sub>2</sub> y la determinación de la eficiencia de inhibidores corrosión

M.E. Olvera-Martínez,<sup>1</sup> J. Mendoza-Flores,<sup>1</sup> J. Genesca<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instituto Mexicano del Petróleo, México.

<sup>2</sup> Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, México.

[olverame@imp.mx](mailto:olverame@imp.mx), [jmflores@imp.mx](mailto:jmflores@imp.mx), [genesca@unam.mx](mailto:genesca@unam.mx)

Doi: <http://dx.doi.org/10.3926/oms.149>

### Referenciar este capítulo

Olvera-Martínez ME, Mendoza-Flores J, Genesca J. *Efecto del flujo turbulento sobre el proceso de corrosión por CO<sub>2</sub> y la determinación de la eficiencia de inhibidores corrosión*. En Valdez Salas B, & Schorr Wiener M (Eds.). *Corrosión y preservación de la infraestructura industrial*. Barcelona, España: OmniaScience; 2013. pp. 103-129.

## 1. Introducción

Desde el punto de vista geológico, la presencia de  $\text{CO}_2$  (bióxido de carbono) en yacimientos de petróleo y/o gas, es resultado de diversos procesos fisicoquímicos que se llevan a cabo en las formaciones rocosas.

La corrosión que sucede en el interior de los ductos de transporte de hidrocarburos, donde el bióxido de carbono está presente (comúnmente denominada “corrosión dulce”), constituye un serio problema para la industria del gas y petróleo, debido a que cuando el  $\text{CO}_2$  se disuelve en agua, el ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) que se forma por hidratación del  $\text{CO}_2$ , puede ser altamente corrosivo.

No obstante que los hidrocarburos líquidos o gaseosos que se transportan en ductos son sometidos a diversos tratamientos para eliminar impurezas, éstos aún conservan algunos contaminantes que pueden afectar la integridad física de los ductos por diferentes procesos de corrosión ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , microorganismos, etc.). Estos problemas han causado la implementación de diversos métodos para el control del fenómeno. Estos métodos incluyen el sobre diseño, el uso de materiales resistentes a la corrosión, la modificación del medio agresivo y el uso de inhibidores de corrosión. Debido a diferentes ventajas técnico – económicas el método más comúnmente usado para el control de la corrosión interior de ductos de transporte de hidrocarburos es la adición de inhibidores de corrosión. La eficacia de estos compuestos depende de diferentes parámetros, tales como son la composición del medio, la temperatura, los esfuerzos de corte generados por el movimiento del fluido, etc.

Comprender el proceso de corrosión que sucede en la interfase de una superficie metálica en contacto con un medio acuoso que contenga  $\text{CO}_2$  disuelto y bajo diverso parámetros tales como temperatura, presión, relación agua – hidrocarburo, pH, composición química del medio, presencia de productos de corrosión ( $\text{FeCO}_3$ ) sobre la superficie del metal y la presencia de inhibidores de corrosión es de una gran importancia para asegurar la integridad de los ductos de transporte.

Por otra parte, los ductos de transporte manejan fluidos en constante movimiento. El movimiento del fluido en el interior del ducto genera esfuerzos de corte sobre la pared interior del mismo. Estos esfuerzos afectan la adherencia de la película del inhibidor formada sobre el metal. No obstante lo anterior, existe poca información científico – técnica referente a la persistencia de la película de un inhibidor sobre una superficie metálica en contacto con un fluido en movimiento. Aunado a lo anterior, el régimen de flujo más comúnmente presente en ductos de transporte de hidrocarburos es de tipo turbulento.

El flujo turbulento incrementa el transporte de masa de las especies corrosivas desde el seno del medio agresivo hacia la superficie del metal; así mismo, puede ocasionar la remoción de productos de corrosión o de películas de inhibidor. Desde el punto de vista teórico, el análisis y predicción del flujo turbulento es complejo, debido a su naturaleza aleatoria.

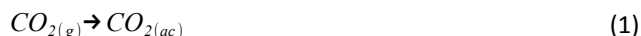
En el presente capítulo se muestra una introducción a la química del  $\text{CO}_2$ , corrosión por  $\text{CO}_2$  en ductos de transporte, inhibidores de corrosión y flujo turbulento. Además, se presenta un análisis de resultados de diversos estudios electroquímicos de la cinética de corrosión de muestras de acero al carbono inmersas en medios acuosos que contienen  $\text{CO}_2$  disuelto en condiciones de flujo turbulento. Adicionalmente, se muestran resultados referentes al efecto de la temperatura sobre la cinética de disolución del acero en un medio con  $\text{CO}_2$  disuelto y el efecto

del flujo sobre el desempeño de un inhibidor de corrosión. Por otra parte se presentan las ventajas del uso del electrodo de cilindro rotatorio en el estudio de fenómenos de corrosión en condiciones de flujo turbulento.

## 2. Química del CO<sub>2</sub> en agua

Cuando el gas CO<sub>2</sub> entra en contacto con agua, suceden varios equilibrios químicos.

a) El gas CO<sub>2</sub> (CO<sub>2(g)</sub>) se disuelve en agua (CO<sub>2(ac)</sub>) de acuerdo a la siguiente ecuación:



Esta reacción obedece la ley de Henry la cual define la constante de disolución ( $K_d$ ) como:

$$K_d = \frac{[CO_{2(ac)}]}{P_{CO_{2(g)}}} \quad (2)$$

En donde [CO<sub>2(ac)</sub>] denota la concentración molar del bióxido de carbono disuelto (mol dm<sup>-3</sup>) y  $P_{CO_{2(g)}}$  la presión parcial del gas CO<sub>2</sub> (bar).

b) Una pequeña fracción de CO<sub>2</sub> disuelto CO<sub>2(ac)</sub> se hidrata con el agua formando el ácido carbónico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), de acuerdo a la siguiente reacción:

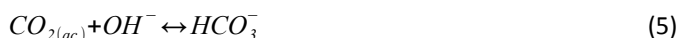


Para esta reacción es posible determinar una constante de velocidad, en sentido derecho (hidratación),  $k_1$  en seg<sup>-1</sup> y una constante en sentido izquierdo (deshidratación) o  $k_{-1}$  en seg<sup>-1</sup>. Entonces, se puede definir una constante de hidratación ( $K_{hyd}$ ) para el equilibrio anterior:

$$K_{hyd} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (4)$$

Se ha determinado que esta constante varía ligeramente con la temperatura. Se ha reportado que  $K_{hyd}$  tienen un valor de  $2.58 \times 10^{-3}$  a 20 °C y un valor de  $2.31 \times 10^{-3}$  a 300 °C.<sup>1</sup> El valor de  $K_{hyd}$  indica que la reacción de hidratación del CO<sub>2</sub> puede ser considerada como un proceso lento y por lo consiguiente, puede ser el paso que determine la velocidad de reacción para subsecuentes reacciones.

A pH alcalinos otra reacción de hidratación puede suceder:



Se ha indicado que esta reacción de hidratación es predominante solo a valores de pH superiores a 8 o 9.<sup>2</sup>

c) Una vez que el H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> se forma, se disocia de acuerdo a:



La constante de disociación para esta reacción ( $K_{a1}$ ) se encuentra definida por la concentración (mol dm<sup>-3</sup>) de las especies en solución de acuerdo a:

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \quad (7)$$

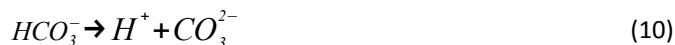
Sin embargo, algunas de las técnicas experimentales usadas para la medición del valor de  $K_{a1}$  se basan en determinar la cantidad total de bióxido de carbono disuelta en solución. Esto es, algunas técnicas, como la titulación, miden la cantidad de  $H_2CO_3$  formada inicialmente en el equilibrio y adicionalmente el  $H_2CO_3$  formado por la hidrólisis del  $CO_{2(ac)}$ , que sucede durante el curso de la titulación. Por lo tanto, la cantidad total medida es en realidad la suma de las siguientes concentraciones:

$$[H_2CO_3] + [CO_{2(ac)}] \quad (8)$$

Debido a esta limitación experimental es posible encontrar dos tipos de valores para la constante  $K_{a1}$  en la literatura, dependientes del método usado para su medición. Existen valores correspondientes a la constante de disociación real (Ecuación 7) y valores para una constante de disociación aparente ( $k_{a1}'$ ), la cual considera el  $H_2CO_3$  disuelto total, de acuerdo a:

$$k_{a1}' = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3] + [CO_{2(a)}]} \quad (9)$$

d) La disociación del ion bicarbonato ( $HCO_3^-$ ), puede continuar generando iones carbonato ( $CO_3^{2-}$ ), de acuerdo a la siguiente reacción:



Con una constante de disociación ( $K_{a2}$ ) definida por la concentración de las especies ( $\text{mol dm}^{-3}$ )

$$K_{a2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (11)$$

Turgoose, Cottis y Lawson<sup>2</sup> basados en una revisión histórica sobre la hidratación del bióxido de carbono, estudiaron este equilibrio en función del pH de la solución a una presión parcial de  $CO_2$  de 1 bar. La Figura 1, muestra las concentraciones de las diferentes especies carbónicas en función del pH de la solución a 25°C y a una presión parcial de  $CO_2$  de 1 bar. Los valores de las constantes usadas para el cálculo de la concentración de las especies carbónicas son:  $K_d = 0.03386 \text{ mol dm}^{-3} \text{ bar}^{-1}$ ,<sup>3</sup>  $K_{hyd} = 0.00258$ ,<sup>1</sup>  $K_{a1} = 1.74 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,<sup>3,4</sup>  $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}$ .<sup>3,5</sup>

La distribución de la concentración de las especies carbónicas en solución, expresada como fracción mol ( $X_{mol}$ ), se presenta en la Figura 2 en función del pH de la solución. La intersección entre las líneas correspondientes al equilibrio entre  $H_2CO_3$  and  $HCO_3^-$  sucede en un valor de pH igual a  $pK_{a1}$ . La intersección entre las líneas correspondientes al equilibrio entre  $HCO_3^-$  y  $CO_3^{2-}$  sucede en un valor de pH igual a  $pK_{a2}$ .

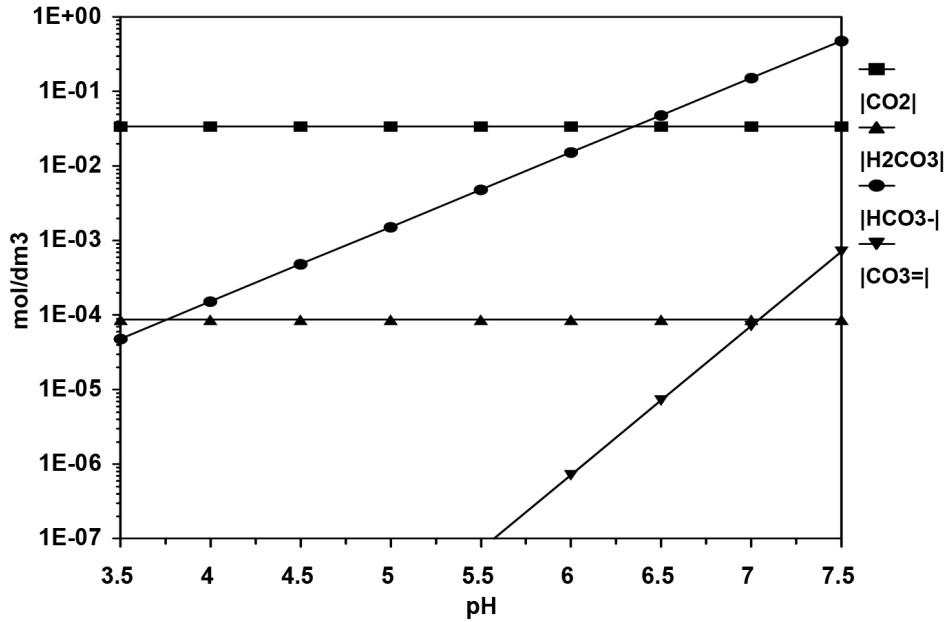


Figura 1. Concentración de especies carbónicas en agua en función del pH, 25 °C, 1 bar

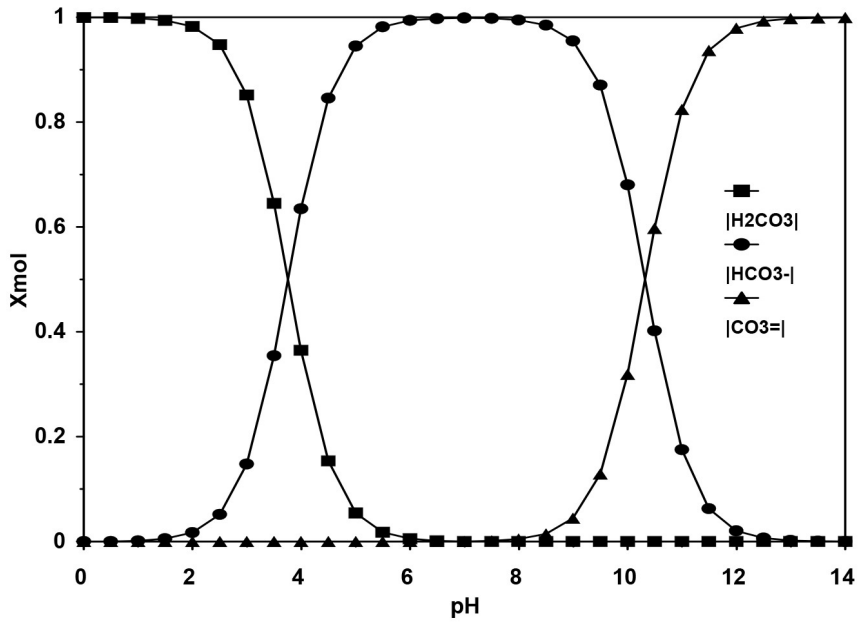


Figura 2. Concentración relativa de las especies carbónicas en función del pH, 25 °C, 1 bar

### 3. El CO<sub>2</sub> y la corrosión del acero al carbono

Cuando el bióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) se disuelve en agua se genera un ácido débil, el pH de la solución disminuye y la corrosividad de la solución formada aumenta. Se ha determinado que a un mismo valor de pH, una solución acuosa que contiene CO<sub>2</sub> disuelto puede ser más corrosiva que una solución de algún ácido fuerte.<sup>6-8</sup> Este comportamiento indica que el pH no puede ser considerado como el único parámetro para determinar la corrosividad de un ácido débil en solución.

Estudios de laboratorio iniciales han determinado correlaciones entre la velocidad de corrosión del acero al carbono, la temperatura y la presión parcial del CO<sub>2</sub> en medios acuosos. Frecuentemente, la corrosión del acero al carbono en medios acuosos que contienen CO<sub>2</sub> disuelto involucra la formación de una capa de carbonato de hierro sólido (FeCO<sub>3</sub>). Este FeCO<sub>3</sub> sólido precipita sobre la superficie del metal formando una película de productos de corrosión. Sin embargo, no es protectora y el ataque corrosivo del metal prosigue. Esta situación puede generar una morfología de ataque corrosivo similar a la que tiene lugar con la formación de picaduras sobre la superficie del acero, típicamente asociada a CO<sub>2</sub>.<sup>9</sup>

Adicionalmente a la corrosividad natural de los medios acuosos que contienen CO<sub>2</sub> disuelto, se ha observado que su corrosividad aumenta si el medio se encuentra en movimiento. Medios que contienen CO<sub>2</sub> pueden generar severos daños por corrosión al acero si se encuentran en movimiento.

### 4. Flujo turbulento

Cuando un fluido se encuentra en movimiento, las moléculas que lo forman sufren desplazamiento. Durante el movimiento las moléculas interactúan entre sí y suceden diferentes fenómenos de transferencia (momento, masa, calor, etc.)

En algunas circunstancias, el movimiento del fluido puede ser descrito considerando el desplazamiento de una serie de capas o láminas de moléculas, resbalando una sobre otra. En estas condiciones se asume que las moléculas que pertenecen a una lámina de fluido no se mueven a otra lámina, esto es, no se mezclan. Este movimiento sin mezcla se denomina “flujo laminar”.

Cuando un fluido en movimiento se encuentra en un contenedor sólido, como sucede en la mayoría de los casos, las moléculas en movimiento también interactúan con las paredes del contenedor. Esta interacción ocasiona que el fluido se adhiera a las paredes sólidas y la generación de un esfuerzo de corte, tangencial al movimiento del fluido. Por lo tanto, la velocidad del fluido disminuye en la vecindad de la pared del contenedor.

Como se presenta frecuentemente en la literatura especializada en el flujo de fluidos, el movimiento de un fluido en condición laminar puede ser descrito considerando un fluido de viscosidad  $\mu$ , contenido entre dos placas paralelas. Esta situación se ilustra en la Figura 3. Las placas paralelas se encuentran separadas por una distancia  $h$ , una de ellas permanece estática mientras que la segunda placa se mueve con una velocidad constante  $U$ , relativa a la placa estática. Se considera que la presión es constante en el fluido.

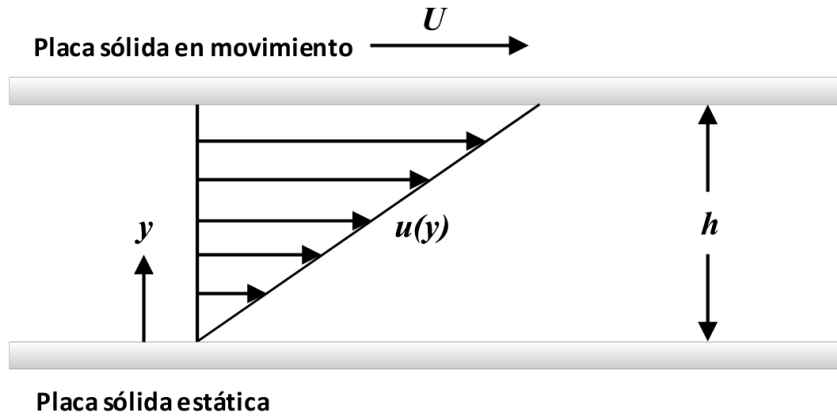


Figura 3. Condiciones de flujo laminar. Fluido de viscosidad  $\mu$  contenido entre dos platos paralelos separados por una distancia  $h$ . El plato superior se mueve a una velocidad constante  $U$  y el plato inferior se mantiene estático.  $y$  indica la distancia desde el plato estático a lo largo de  $h$ , y  $u(y)$  indica la distribución de velocidad en el fluido a lo largo de la dirección  $y$

En estas condiciones el fluido adherido a la placa estática no se moverá y las moléculas de fluido adheridas a la placa en movimiento se desplazarán a una velocidad  $U$ . Entonces, la velocidad en el fluido es función de la posición a lo largo de la distancia  $h$  y se desarrollará un perfil de distribución de velocidad en el fluido. Si la velocidad del fluido en una cierta posición entre las placas se denomina  $u(y)$ , en condiciones laminares, el perfil de distribución de velocidad es lineal, de acuerdo con:

$$u(y) = \frac{y}{h}U \quad (12)$$

Para mantener la placa constantemente en movimiento es necesario aplicar una fuerza en la dirección del mismo. Esta fuerza está en equilibrio con las fuerzas de fricción en el fluido. La fuerza de fricción por unidad de área o esfuerzo de corte ( $\tau$ ) está dada por la ecuación de Newton de la fricción:

$$\tau = \mu \frac{du}{dy} \quad (13)$$

La Ecuación 13 indica que  $\tau$  es directamente proporcional a la viscosidad del fluido ( $\mu$ ). Por lo tanto, todos los parámetros que afecten la viscosidad afectarán directamente el valor de  $\tau$ . El esfuerzo de corte en la pared de la placa estática, cuando  $y = 0$ , se denomina “esfuerzo de corte en la pared” y se denomina como  $\tau_w$ .

Cuando el movimiento que sucede en condiciones de flujo laminar se altera por fluctuaciones irregulares, tal como el mezclado, se considera que el fluido se mueva en condiciones de “flujo turbulento”. En condiciones de flujo turbulento la velocidad y la presión en un punto fijo del fluido no permanecen constantes con el tiempo. Esta variación es muy irregular y de alta frecuencia.

Entre las condiciones de flujo laminar y turbulento existe una región denominada de transición. La existencia de condiciones de flujo laminar, turbulento o de transición, depende de la geometría considerada, las propiedades del fluido y la rugosidad de la superficie metálica.

Se han obtenido algunas fotografías de experimentos en los cuales un delgado flujo de líquido colorante se adiciona a un fluido en movimiento dentro de un ducto transparente, desplazándose a diferentes velocidades.<sup>10</sup> En estas fotografías del proceso de mezclado en el seno del fluido en movimiento, en condiciones de flujo turbulento, se puede detectar la alteración de la forma del delgado flujo de líquido colorante. Este proceso de mezcla sucede por el movimiento aleatorio de “paquetes” de fluido o “corrientes de Eddy”. Estas corrientes de Eddy son de tamaño variable, formándose y moviéndose de manera aleatoria. La presencia de corrientes de Eddy en un fluido incrementa los procesos de transferencia de calor, masa y momento.

Debido a la naturaleza aleatoria del flujo turbulento no existen métodos directos para calcular perfiles de velocidad en estas condiciones. Las ecuaciones de continuidad y movimiento, usadas comúnmente en el análisis de flujo laminar, también aplican en condiciones de flujo turbulento.<sup>11</sup> Sin embargo, la solución de dichas ecuaciones en condiciones de flujo turbulento es un proceso extremadamente complejo. Aún más, en condiciones turbulentas, el resultado de la solución de las ecuaciones cambia continuamente de manera aleatoria con el tiempo.

Debido a la complejidad que el estudio y descripción del flujo turbulento implica a través de los años se han usado aproximaciones semi-empíricas basadas en el uso de números adimensionales.

Los números adimensionales son grupos de variables que pueden ser considerados como representativos de ciertas características de un fluido. Algunos de los números adimensionales usados en estudios de corrosión en medios en movimiento son: el número de Reynolds ( $Re$ ), número de Schmidt ( $Sc$ ) y número de Sherwood ( $Sh$ ).

El número de Reynolds define una velocidad de flujo relativa en términos de una longitud característica  $l$ , definida de acuerdo al sistema en estudio. Este número puede usarse para identificar el tipo de flujo que sucede en un sistema (laminar o turbulento). El  $Re$  se define como:

$$Re = \frac{ul}{\nu} \quad (14)$$

En donde  $u$  es la velocidad media del fluido y  $\nu$  es la viscosidad cinemática del fluido, definida como:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (15)$$

En donde  $\mu$  y  $\rho$  son la viscosidad y densidad del fluido respectivamente.

El número de Schmidt ( $Sc$ ) es un número adimensional asociado a las propiedades de transferencia de masa del fluido y se define para una especie específica  $i$ , de acuerdo a:

$$Sc_i = \frac{\mu}{\rho D_i} = \frac{\nu}{D_i} \quad (16)$$

En donde  $D_i$  es el coeficiente de difusión de la especie  $i$  en el fluido.



El número de Sherwood ( $Sh$ ) es un número adimensional asociado al coeficiente de transferencia de masa ( $k_f$ ) de una especie dada en el fluido, definido para una especie  $i$  como:

$$Sh_i = \frac{k_i l}{D_i} \quad (17)$$

En términos generales, para un proceso electroquímico,  $k_i$  puede ser definido como la velocidad a la cual sucede la transferencia de masa de la especie  $i$  en el fluido, dividido entre la diferencia de concentración de "i", entre el seno de la solución y la superficie del electrodo.

El coeficiente de transferencia de masa de una especie  $i$ , para un proceso catódico controlado por la difusión de la especie, desde el seno de la solución hasta la superficie del electrodo, puede correlacionarse con la densidad de corriente límite ( $i_{lim,i}$ ) de acuerdo a:

$$k_i = \frac{i_{lim,i}}{nFC_{b,i}} \quad (18)$$

Entonces, el número de Sherwood puede ser redefinido en términos de una densidad de corriente límite como:

$$Sh_i = \frac{i_{lim,i} l}{nFD_i C_{b,i}} \quad (19)$$

En donde  $n$  es el número de electrones involucrados en la reacción electroquímica,  $F$  es la constante de Faraday y  $C_{b,i}$  es la concentración de la especie  $i$  en el seno de la solución.

Debido a que la densidad de corriente límite es un parámetro que puede ser fácilmente medido en un sistema en corrosión mediante métodos electroquímicos, la Ecuación 19 representan la unión práctica entre la teoría de flujo de fluidos y la naturaleza electroquímica de los procesos de corrosión.

Análisis hidrodinámicos han demostrado que los números adimensionales  $Re$ ,  $Sc_i$  y  $Sh_i$  pueden ser correlacionados mediante la siguiente expresión:

$$Sh_i = C Re^x Sc_i^y \quad (20)$$

En donde  $C$ ,  $x$  y  $y$  son constantes determinadas experimentalmente y que dependen del sistema hidrodinámico en estudio.<sup>12,13</sup>

Este tipo de análisis semi-empírico y el uso de sistemas hidrodinámicos de laboratorio bien caracterizados, tales como: electrodos rotatorios, ductos, jets de impacto sumergidos, etc., han demostrado ser adecuados para la obtención de correlaciones numéricas útiles en el estudio del fenómeno de corrosión en condiciones de flujo turbulento.

## 5. El electrodo de cilindro rotatorio (ECR)

Algunos de los primeros estudios enfocados a determinar la influencia de las condiciones de flujo sobre el proceso de corrosión involucraron el uso de discos metálicos girando a una velocidad constante e inmersos en diferentes medios agresivos.<sup>14</sup> De esta manera, la determinación de la influencia del flujo sobre la corrosión de los discos se realizaba de manera visual y mediante mediciones gravimétricas (pérdida de peso). En estos estudios iniciales se

determinaron importantes ideas referentes a la influencia que tiene el flujo sobre la corrosión, sin embargo la caracterización de las condiciones hidrodinámicas era pobre y la descripción del proceso electroquímico involucrado no era posible.

Años después con el desarrollo de la teoría electroquímica de la corrosión y la disponibilidad de equipos electrónicos avanzados (potenciostatos), fue posible realizar estudios electroquímicos detallados, basados en el uso de electrodos de discos rotatorios (EDR). El EDR, tiene la ventaja de ser un sistema hidrodinámico bien caracterizado que permite realizar estudios de transferencia de masa más precisos.<sup>15</sup> El uso de los electrodos de disco rotatorio ha llevado a un desarrollo muy valioso en la comprensión de la electroquímica y de los fenómenos de transferencia de masa. Sin embargo, el EDR opera principalmente en condiciones de flujo laminar y su uso en el estudio de sistemas de flujo turbulento ha sido cuestionado por algunos investigadores.

El electrodo de cilindro rotatorio (ECR) es un sistema hidrodinámico de laboratorio usado en el estudio de procesos de corrosión en condiciones de flujo turbulento.<sup>16</sup> Este electrodo presenta diversas ventajas para su uso, tales como: construcción relativamente sencilla, fácil operación, permite realizar mediciones de tipo electroquímico y cuenta con una descripción matemática razonablemente bien definida.

### 5.1. Transferencia de masa en el electrodo de cilindro rotatorio (ECR)

Eisenberg, Tobias y Wilke<sup>17</sup> determinaron la relación existente entre la densidad de corriente límite, medida para una especie  $i$  en solución ( $i_{lim,i}$ ) y la velocidad de rotación de un electrodo de cilindro rotatorio ( $u_{ECR}$ ) a temperatura constante:

$$i_{lim,i} = 0.0791 n F C_{b,i} d_{ECR}^{-0.3} \nu^{-0.344} D_i^{0.644} u_{ECR}^{0.7} \quad (21)$$

En donde,  $n$  es el número de electrones involucrados en la reacción electroquímica,  $F$  es la constante de Faraday,  $d_{ECR}$  es el diámetro del electrodo cilíndrico,  $C_{b,i}$  es la concentración de la especie  $i$  en el seno de la solución,  $\nu$  es la viscosidad cinemática del medio y  $D_i$  es el coeficiente de difusión de la especie  $i$ .

La Ecuación 21 indica que existe una relación lineal entre la  $i_{lim,i}$  medida y la velocidad de rotación del electrodo, elevada a una potencia de 0.7 ( $u^{0.7}$ ):

$$i_{lim,i} = A u_{ECR}^{0.7} \quad (22)$$

En donde la constante  $A$  es igual a:

$$A = 0.0791 n F C_{b,i} d_{ECR}^{-0.3} \nu^{-0.344} D_i^{0.644} \quad (23)$$

El análisis hidrodinámico del ECR indica que su longitud característica  $l$ , usada en las expresiones para el cálculo de los números adimensionales  $Re$  y  $Sh$ , es el diámetro del cilindro ( $d_{ECR}$ ).<sup>18</sup> Por lo tanto, la Ecuación 20 puede ser escrita de la siguiente manera:

$$Sh_{i,ECR} = 0.0791 Re_{ECR}^{0.7} Sc_i^{0.356} \quad (24)$$

En donde  $Re_{ECR}$  y  $Sh_{i,ECR}$  son los números adimensionales calculados para el electrodo de cilindro rotatorio.

Por lo que respecta al cálculo del esfuerzo de corte en la pared, para el caso del ECR ( $\tau_{w,ECR}$ ) se asume que la siguiente expresión es válida:<sup>19</sup>

$$\frac{\tau_{w,ECR}}{\rho u_{ECR}^2} = 0.079 \text{Re}_{ECR}^{-0.3} \quad (25)$$

Debido a la imposibilidad para determinar los valores de  $\tau_{w,RCE}$  experimentalmente, es importante considerar que el cálculo de este parámetro involucra un cierto grado de incertidumbre.

## 6. Inhibidores de corrosión

En la industria de extracción y procesamiento del petróleo, los inhibidores siempre han sido considerados como la principal línea de defensa contra los problemas de corrosión.<sup>20</sup> Aunque se debe señalar que, en algunos casos, un ambiente puede hacerse menos agresivo mediante el uso de otros métodos tales como la remoción del oxígeno presente o la modificación del pH. La Organización Internacional de Estándares, ISO, por sus siglas en inglés (ISO 8044-1999) definió un inhibidor como<sup>21</sup> una sustancia química que cuando está presente en el sistema de corrosión a una concentración adecuada disminuye la velocidad de corrosión, sin cambiar significativamente la concentración de cualquier agente corrosivo

La literatura científica y técnica, posee una amplia lista de compuestos que exhiben propiedades de inhibición. De todos ellos solo unos cuantos son utilizados en la práctica. Esto es porque las propiedades deseables en un inhibidor usualmente se extienden más allá de las relacionadas a la protección de la superficie metálica. Consideraciones económicas, ambientales y de disponibilidad son las más importantes. Los inhibidores de corrosión comerciales se encuentran disponibles bajo ciertos nombres o marcas que usualmente no proporcionan ninguna información acerca de su composición química. Las formulaciones comerciales generalmente consisten de una sustancia activa (considerada como inhibidor), algún tipo de solvente y otros aditivos tales como surfactantes, desemulsificantes, formadores de película, secuestrantes de oxígeno, etc.<sup>20,22</sup>

Describir el efecto de los inhibidores de corrosión no es una tarea fácil. Existe una infinidad de enfoques en la literatura abierta que van desde un simple inhibidor y determinación de su eficiencia, hasta la aplicación de complicadas técnicas de modelado molecular para describir las interacciones del inhibidor con la superficie metálica y/o productos de corrosión. Por ejemplo, un enfoque se basa en la suposición de que la protección contra la corrosión se lleva a cabo mediante la adsorción de moléculas de inhibidor en la superficie metálica, disminuyendo la velocidad de una o ambas reacciones electroquímicas involucradas en el proceso de corrosión. El grado de protección se asume que es directamente proporcional a la fracción de superficie cubierta por el inhibidor ( $\theta$ ). En este tipo de modelos es necesario establecer la relación entre la fracción de superficie cubierta ( $\theta$ ) y la concentración del inhibidor ( $C_{inh}$ ) en el medio. Lo anterior se puede realizar mediante el uso de isothermas de adsorción.<sup>23</sup>

Algunos compuestos orgánicos de bases nitrogenadas, tales como imidazolinas, amidas, amidoaminas, aminas y sus sales han sido utilizados exitosamente como inhibidores de corrosión. Las sustancias que contienen este tipo de compuestos, se utilizan comúnmente para proteger los ductos de transporte de gas y crudo de la corrosión asociada a la presencia de  $\text{CO}_2$ .<sup>24</sup> Otro tipo de compuestos, como los fosfatos, son muy efectivos especialmente a temperaturas moderadas o en presencia de pequeñas trazas de oxígeno.<sup>25</sup> Algunos compuestos orgánicos que contienen azufre, por ejemplo el ácido tólglico, ácidos mercaptoalquilcarboxílicos o

tiosulfatos, en combinación con otros inhibidores de corrosión, se han utilizado exitosamente en aplicaciones donde se presentan altos esfuerzos de corte en la pared.<sup>26</sup> La efectividad de un compuesto orgánico utilizado como inhibidor de corrosión depende entre otras cosas de su composición química, estructura molecular, su afinidad por la superficie metálica y las condiciones reales bajo las cuales se aplica.

Algunos de los parámetros de campo más importantes que pueden afectar el desempeño de un inhibidor y que son importantes de considerar en la evaluación de un inhibidor son: temperatura, presión, presencia de diferentes fases en el fluido (relación gas/líquido o salmuera/hidrocarburo), régimen de flujo y propiedades de emulsión.

No existe un método universal a escala en laboratorio para pruebas de inhibidores de corrosión. Sin embargo, existen diferentes pruebas que se han llevado a cabo a fin de estudiar los parámetros que pueden afectar el desempeño de un inhibidor cuando se aplica en campo. Las técnicas electroquímicas se utilizan a menudo para estudiar la eficiencia de un inhibidor en pruebas a nivel laboratorio. La selección de técnicas electroquímicas para la evaluación de inhibidores depende del objetivo que se pretenda estudiar.<sup>27</sup>

La selección de un producto para aplicación en campo usual, pero no exclusivamente, se basa en resultados de pruebas de laboratorio y campo. Idealmente las pruebas deben reproducir todos los parámetros relevantes de campo. En realidad, el tiempo, esfuerzo y costos requeridos para diseñar y efectuar una prueba que reproduzca todas las condiciones reales hace impráctico lo anterior. Una forma más práctica es determinar los factores críticos que determinen el desempeño de un inhibidor.<sup>28</sup>

Numerosos esfuerzos se han efectuado para combatir los problemas de corrosión debida a la presencia de CO<sub>2</sub> en campo, a través de la selección de materiales y/o la aplicación de inhibidores de corrosión. Diversos inhibidores se han investigado y utilizado para combatir los efectos ocasionados por la presencia de CO<sub>2</sub> y en particular de las especies corrosivas presentes en las aguas de producción (ácidos orgánicos, cloruros, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, etc.) de los campos petroleros.

Algunas de las investigaciones incluyen la evaluación de la eficiencia del inhibidor bajo ciertas condiciones que sean "semejantes" a las condiciones encontradas en campo. La mayoría de los inhibidores utilizados en la industria del transporte de hidrocarburos son del tipo formadores de película. Su desempeño esta intrínsecamente relacionado a su habilidad para adherirse a la superficie a proteger, resistiendo en cierta medida las condiciones agresivas del medio. Esta característica es lo que comúnmente se denomina "persistencia de película". Diversos estudios<sup>29</sup> se han conducido para evaluar esta propiedad del inhibidor de corrosión mediante técnicas electroquímicas, utilizando diferentes sistemas de evaluación de laboratorio (circuitos de recirculación, EDR, ECR, Jaula Rotatoria, etc.).<sup>30</sup>

## 7. Efecto del flujo turbulento sobre la cinética electroquímica de corrosión del acero al carbono

### 7.1. Efecto sobre la cinética de la reacción catódica

A continuación se presentan resultados de diversos estudios electroquímicos que han tenido como objetivo obtener información cinética del proceso de corrosión del acero al carbono (especificación API 5L X52). En todos los estudios presentados se usaron cupones metálicos con un área expuesta de  $3 \text{ cm}^2$ , inmersos en soluciones acuosa de 5% NaCl saturadas con  $\text{CO}_2$ . Con el fin de contar con una superficie homogénea, las muestras de acero fueron pulidas hasta lija grado 600 y desengrasadas con acetona. A fin de obtener un control preciso de las condiciones de flujo turbulento, todos los resultados fueron obtenidos usando un electrodo de cilindro rotatorio.

La Figura 4 muestra una serie de curvas de polarización catódica obtenidas a una temperatura de  $60^\circ\text{C}$  a diferentes velocidades de rotación del ECR ( $u_{\text{ECR}}$ ). es posible detectar una clara zona de densidad de corriente límite ( $i_{\text{lim}}$ ) dependiente de la velocidad de rotación del electrodo. A medida que la velocidad de rotación del electrodo incrementa, la  $i_{\text{lim}}$  medida también aumenta.

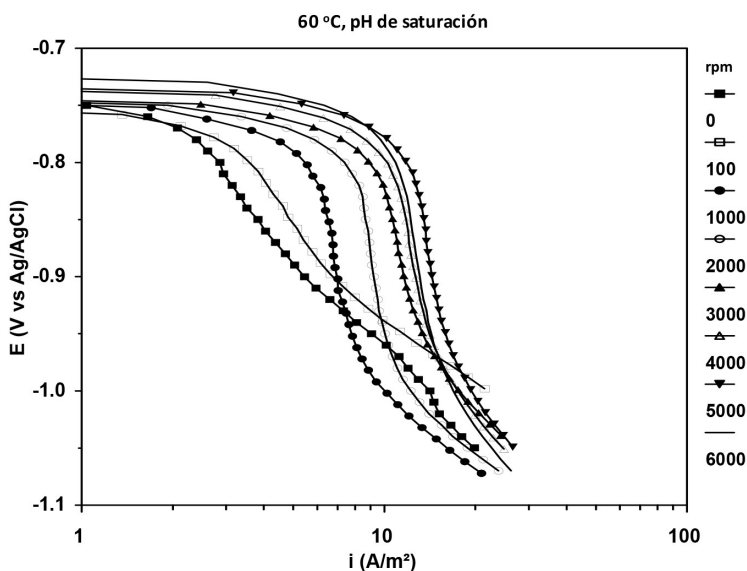


Figura 4. Curvas de polarización catódica a diferentes velocidades de rotación (rpm) de muestras de acero API 5L X52 inmerso en una solución acuosa de NaCl al 5% en peso, saturada con  $\text{CO}_2$ ,  $60^\circ\text{C}$ , pH 4

La Figura 5 muestra los valores de  $i_{\text{lim}}$  determinados a partir de los datos mostrados en la Figura 4, graficados como función de la velocidad del ECR ( $u$ ) elevada a una potencia de 0.7. En esta figura se puede observar una clara relación lineal entre los dos parámetros mostrados, además de un valor de ordenada al origen diferente de cero. Estas observaciones sugieren que el proceso de reducción que sucede en la superficie del electrodo metálico consta de un componente dependiente del flujo, asociado a la relación lineal existente entre  $i_{\text{lim}}$  y  $u^{0.7}$  y de un

componente independiente del flujo, asociado al valor de la ordenada al origen, diferente de cero.

El componente independiente del flujo, asociado a la ordenada al origen diferente de cero, puede ser analizado considerando las ideas referentes a la cinética catódica en soluciones que contienen  $\text{CO}_2$  disuelto propuestas por Schmitt y Rothman para el electrodo de disco rotatorio<sup>8</sup>, considerando un ECR. Estos autores proponen que, la densidad de corriente límite medida en medios acuosos que contiene  $\text{CO}_2$  disuelto ( $i_{lim,CO_2}$ ), es resultado de la superposición de procesos dependientes de la difusión y de una reacción química. Dado que Schmitt y Rothman desarrollaron sus estudios en electrodos de disco rotatorio, sus resultados están estrictamente definidos para condiciones de flujo laminar.

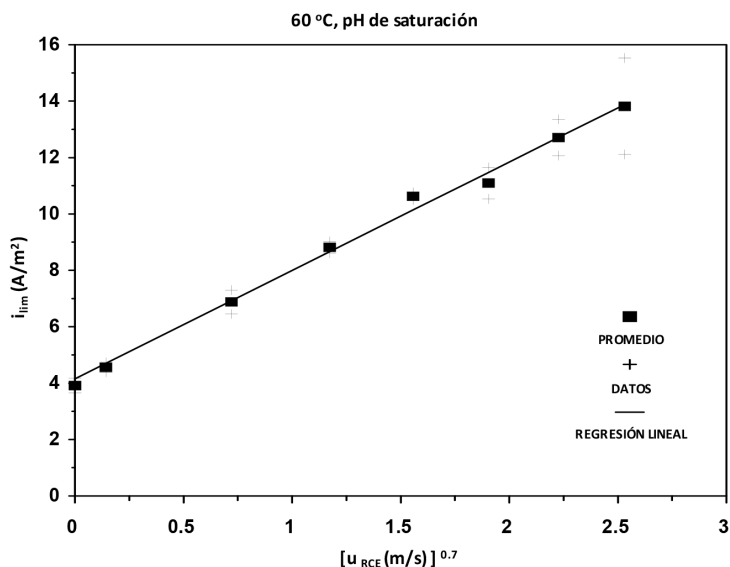


Figura 5. Valores de  $i_{lim}$  en función de la velocidad del ECR ( $u$ ) elevada a la potencia 0.7.

Marcadores sólidos = datos experimentales, marcadores en forma de cruz = variación asociada al valor, línea = regresión lineal (ordenada al origen =  $4.16 \text{ A m}^{-2}$ , coeficiente de correlación = 0.9932)

Mendoza y Turgoose,<sup>31</sup> extendieron las ideas propuestas por Schmitt y Rothman al electrodo de cilindro rotatorio. Es posible sugerir que la densidad de corriente límite medida en condiciones de flujo turbulento ( $i_{lim}$ ), en soluciones acuosas saturadas con  $\text{CO}_2$ , puede ser también descrita mediante la adición de dos componentes. Un componente dependiente de la difusión de las especies electro-activas presentes en el medio,  $i_{lim,dif}$  (dependiente del flujo) y un segundo componente asociado a la reacción de hidratación lenta del  $\text{CO}_2$  en agua,  $i_{lim,R,H_2CO_3}$  (independiente del flujo).

$$i_{lim} = i_{lim,dif} + i_{lim,R,H_2CO_3} \quad (26)$$

### 7.1.1. Componente independiente del flujo ( $i'_{lim,R,H_2CO_3}$ )

El componente independiente del flujo puede ser calculado, en  $A\ m^{-2}$ , de acuerdo a la siguiente expresión:

$$i_{lim,R,H_2CO_3} = FC_{b,H_2CO_3} \sqrt{D_{H_2CO_3} k_{-1}} \quad (27)$$

En donde F es la constante de Faraday,  $C_{b,H_2CO_3}$  es la concentración de ácido carbónico disuelto en el medio ( $mol\ m^{-3}$ ),  $D_{H_2CO_3}$  es el coeficiente de difusión ( $m^2\ s^{-1}$ ) de las moléculas de  $H_2CO_3$  y  $k_{-1}$  la velocidad de la reacción de deshidratación ( $s^{-1}$ ).

### 7.1.2. Componente dependiente del flujo ( $i'_{lim,dif}$ )

Si la concentración de  $O_2$  disuelto se considera cercana a cero, entonces, las especies en solución capaces de ser reducidas son:  $H^+$ ,  $H_2CO_3$  y  $H_2O$ . Considerando que, la concentración de  $H_2O$  es prácticamente constante y que la velocidad de reducción de las especies  $H^+$  y  $H_2CO_3$  es relativamente lenta y dependiente de la difusión de las especies, entonces es posible considerar que el componte  $i'_{lim,dif}$  es el resultado de la siguiente adición:

$$i_{lim,dif} = i_{lim,H^+} + i_{lim,H_2CO_3} \quad (28)$$

En donde  $i'_{lim,H^+}$  y  $i'_{lim,H_2CO_3}$  son las densidades de corriente límite ( $A\ m^{-2}$ ), en condiciones de flujo turbulento, para iones  $H^+$  y moléculas de  $H_2CO_3$  respectivamente.

Estos componentes pueden ser estimados, en condiciones de flujo turbulento, de acuerdo a la ecuación propuesta por Eisenberg para el ECR (Ecuación 21).

$$i_{lim,H^+} = nFC_{b,H^+} d_{RCE}^{-0.3} \nu^{-0.344} D_{H^+}^{0.644} u_{RCE}^{0.7} \quad (29)$$

$$i_{lim,H_2CO_3} = nFC_{b,H_2CO_3} d_{RCE}^{-0.3} \nu^{-0.344} D_{H_2CO_3}^{0.644} u_{RCE}^{0.7} \quad (30)$$

En donde  $C_{b,H^+}$  es la concentración de iones  $H^+$  en el seno de la solución ( $mol\ m^{-3}$ ),  $C_{b,H_2CO_3}$  es la concentración de  $H_2CO_3$  en el seno de la solución ( $mol\ m^{-3}$ ),  $D_{H^+}$  es el coeficiente de difusión de la especie  $H^+$  ( $m^2\ s^{-1}$ ) y  $D_{H_2CO_3}$  es el coeficiente de difusión de las moléculas de  $H_2CO_3$  ( $m^2\ s^{-1}$ ).

La Figura 6 compara los valores medidos de  $i_{lim}$  (Figura 5) con los correspondientes valores de  $i_{lim}$ , calculados con las Ecuaciones 26 a 30. Los valores de las constantes requeridas para los cálculos pueden ser encontrados en la literatura.

Este análisis confirma la validez de las ecuaciones propuestas (Ecuaciones 26 a 30).

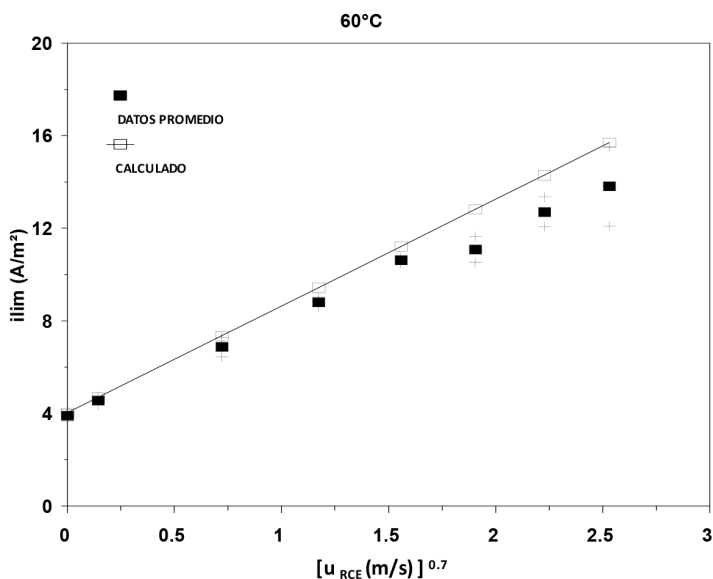


Figura 6. Valores de densidad de corriente límite ( $i_{lim}$ ) medidos y calculados, en función de la velocidad de rotación del ECR elevada a la potencia de 0.7 ( $u_{ECR}^{0.7}$ ). Acero al carbono API5L X52, solución acuosa NaCl al 5% en peso saturada con  $CO_2$ , 60°C. Marcadores sólidos = valores experimentales, marcadores en forma de cruz = variación asociada al valor experimental, marcadores vacíos = valores calculados

## 7.2. Efecto sobre la cinética de la reacción anódica

Las Figuras 7 y 8 muestran curvas de polarización anódica, obtenidas en experimentos por separado, en un electrodo de cilindro rotatorio sobre muestras de acero al carbono API 5L X52 inmersas en soluciones acuosas de NaCl al 5% en peso saturadas con  $CO_2$ , a velocidades de rotación de 1000 ( $0.063 \text{ m s}^{-1}$ ) y 6000 rpm ( $3.77 \text{ m s}^{-1}$ ) y a dos temperaturas 20°C y 60°C. De manera general, estas figuras muestran, que la cinética anódica del acero es independiente del flujo.

A una velocidad de rotación de 1000 rpm, tanto a 20°C como a 60°C, la pendiente de Tafel calculada para cada curva es del orden de  $0.04 \text{ V década}^{-1}$ . A una velocidad de rotación de 6000 rpm, tanto a 20°C como a 60°C, la pendiente de Tafel calculada para cada curva es del orden de  $0.05 \text{ V década}^{-1}$ . Este análisis indica que el proceso anódico se encuentra controlado principalmente por transferencia de carga y es independiente del flujo.



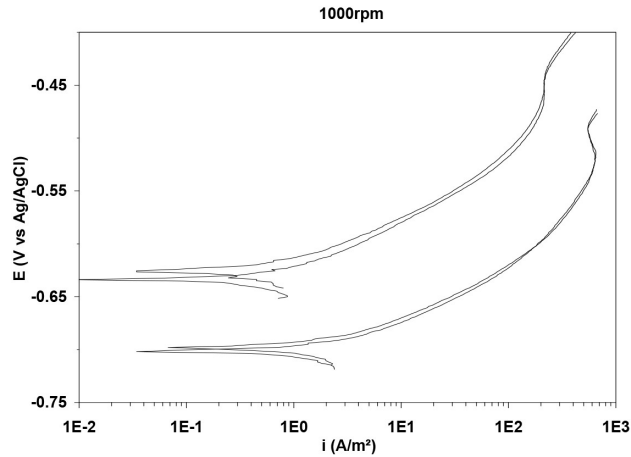


Figura 7. Curvas de polarización anódica determinadas en el electrodo de cilindro rotatorio, velocidad de rotación 1000 rpm, acero al carbono API5L X52, medio de prueba solución acuosa de NaCl al 5% en peso saturada con  $\text{CO}_2$ . Las mediciones se muestran por duplicado. Curvas en el extremo superior obtenidas a  $20^\circ\text{C}$ . Curvas en el extremo inferior obtenidas a  $60^\circ\text{C}$ .

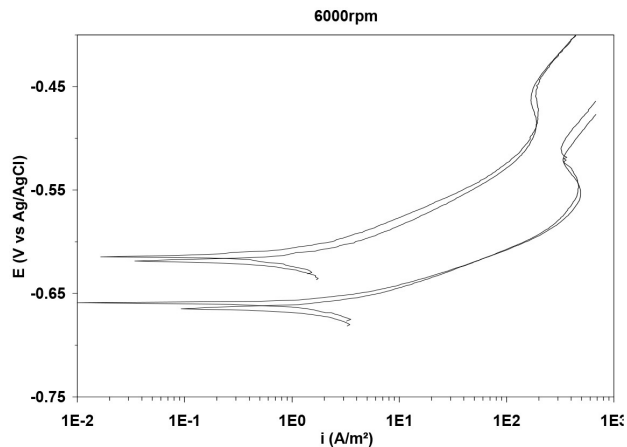


Figura 8. Curvas de polarización anódica determinadas en el electrodo de cilindro rotatorio, velocidad de rotación 6000 rpm, acero al carbono API5L X52, medio de prueba solución acuosa de NaCl al 5% en peso saturada con  $\text{CO}_2$ . Las mediciones se muestran por duplicado. Curvas en el extremo superior obtenidas a  $20^\circ\text{C}$ . Curvas en el extremo inferior obtenidas a  $60^\circ\text{C}$ .

### 7.3. Efecto del flujo turbulento y la temperatura sobre la densidad de corriente de corrosión (velocidad de corrosión) del acero al carbono en soluciones que contienen $\text{CO}_2$

Las Figuras 9 y 10 muestran una comparación entre los valores medidos de densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) y los correspondientes valores de densidad de corriente límite catódica ( $i_{lim}$ ), medidos a diferentes velocidades de rotación del ECR y a temperaturas de  $20^\circ\text{C}$  y  $60^\circ\text{C}$ . La comparación de los valores de densidad de corriente se presenta como función de la velocidad de rotación del ECR elevada a una potencia de 0.7 ( $u_{ECR}^{0.7}$ ). Los valores de  $i_{corr}$  fueron obtenidos mediante la técnica electroquímica de resistencia a la polarización lineal ( $R_p$ ) y los

valores de  $i_{lim}$  mediante curvas de polarización catódica, en electrodos de cilindro rotatorio de acero al carbono y ensayos independientes.

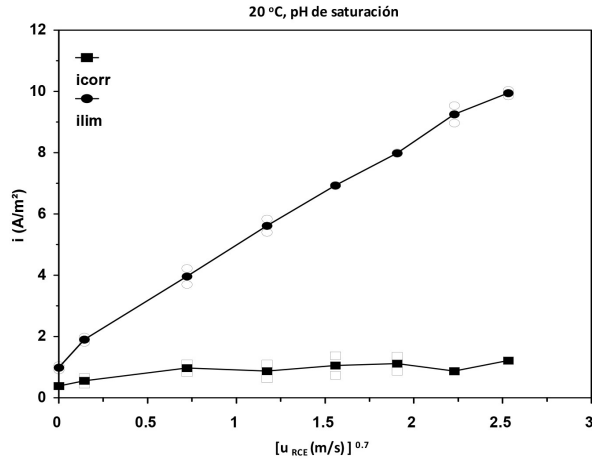


Figura 9. Valores de densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) y densidad de corriente límite ( $i_{lim}$ ) medidos en el electrodo de cilindro rotatorio, acero al carbono, medio acuoso de NaCl al 5% en peso saturado con  $CO_2$ , pH de saturación, 20 °C. Marcadores vacíos = datos experimentales, marcadores rellenos = valores promedio

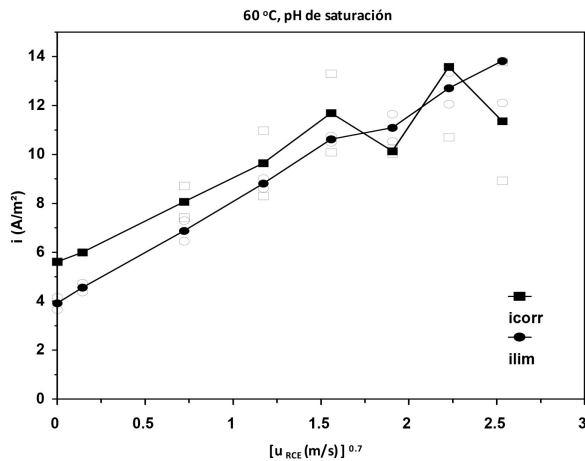


Figura 10. Valores de densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) y densidad de corriente límite ( $i_{lim}$ ) medidos en el electrodo de cilindro rotatorio, acero al carbono, medio acuoso de NaCl al 5% en peso saturado con  $CO_2$ , pH de saturación, 60 °C. Marcadores vacíos = datos experimentales, marcadores rellenos = valores promedio

El análisis de resultados mostrado en las Figuras 9 y 10 indica que, a 20 °C,  $i_{corr}$  prácticamente es independiente del flujo y a 60 °C,  $i_{corr}$  depende del flujo. Adicionalmente, a medida que la temperatura del medio con  $CO_2$  aumenta, la  $i_{corr}$  del acero tiende a mostrar la misma dependencia del flujo que muestra la  $i_{lim}$  determinada para la cinética catódica del proceso de corrosión.

El análisis indica que la densidad de corriente límite catódica ( $i_{lim}$ ) muestra una clara dependencia de las condiciones de flujo, tanto a 20 °C como a 60 °C; no obstante, el proceso global de

corrosión del acero es independiente de la velocidad de flujo a 20°C y a 60°C muestra la misma dependencia del flujo que la observada para la  $i_{lim}$ .

#### 7.4. Efecto del flujo turbulento sobre el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) del acero en soluciones de $CO_2$

La Figura 11 muestra la dependencia del potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) con la velocidad de rotación del ECR y la temperatura del medio. Esta figura muestra que el  $E_{corr}$  es dependiente de la temperatura del medio y la velocidad de rotación del ECR. Dicha dependencia de la velocidad de rotación es más clara a temperaturas de 20°C y 40°C. Por otra parte, la dependencia del  $E_{corr}$  con el flujo no es tan evidente a temperaturas de 60°C y 80°C.

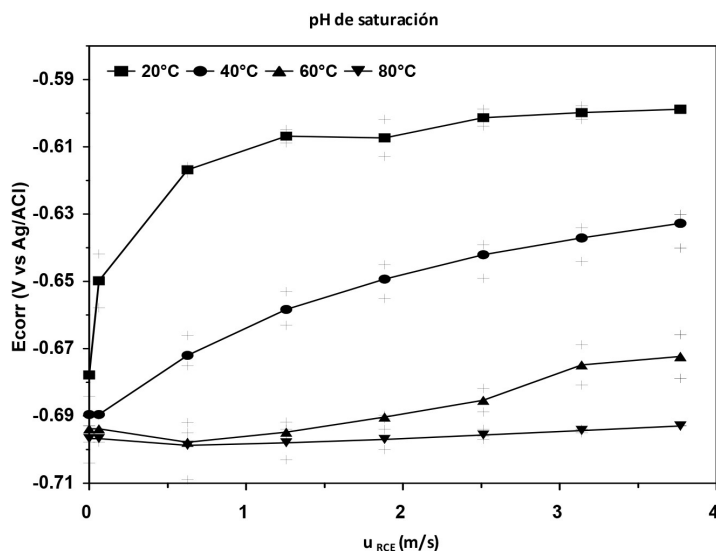


Figura 11. Valores de  $E_{corr}$  obtenidos de curvas de polarización catódicas a diferentes velocidades de rotación del electrodo de cilindro rotatorio, acero al carbono en solución acuosa de NaCl al 5% en peso saturada con  $CO_2$ , pH de saturación. Marcadores en cruz = valores experimentales, marcadores rellenos = valores promedio

Asimismo es posible observar que, a medida que la temperatura del medio se incrementa, los valores medidos de  $E_{corr}$  disminuyen.

#### 7.5. Efecto del flujo turbulento sobre el desempeño de un inhibidor de corrosión

El compuesto 2-Mercaptobenzimidazole (2-MBI) ha probado ser un buen inhibidor para acero al carbón en ambientes altamente ácidos<sup>32-35</sup> sin embargo las condiciones de evaluación se han desarrollado bajo condiciones estáticas y aún no se ha determinado el efecto del flujo sobre el desempeño del inhibidor.

Los siguientes resultados corresponden a las pruebas electroquímicas efectuadas sobre acero API 5L X52 en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con  $CO_2$  a 60°C con la adición de 10 ppm del compuesto 2-Mercaptobenzimidazol (2-MBI).

### 7.5.1. Efecto del flujo sobre el potencial de corrosión $E_{corr}$ , resistencia a la polarización ( $R_p$ ) y eficiencia de inhibición (EI)

El cambio en el  $E_{corr}$  asociado con la adición de un inhibidor de corrosión al medio de prueba fue utilizado como una indicación cualitativa de la influencia del inhibidor sobre la cinética anódica y catódica del proceso de corrosión.

La Figura 12, muestra los valores de  $E_{corr}$  medidos en función de la velocidad de rotación del electrodo a diferentes concentraciones de inhibidor.

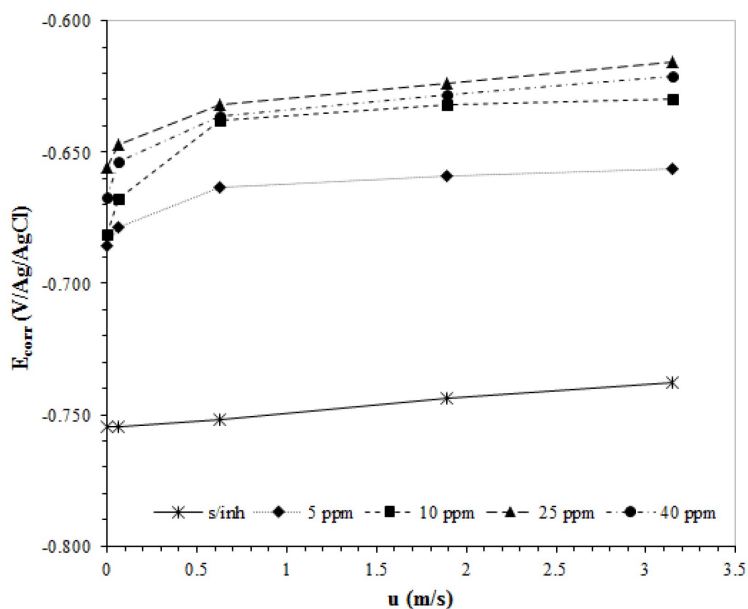


Figura 12. Potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) en función de la velocidad de rotación del electrodo a diferentes concentraciones de inhibidor. Acero API 5L X52 en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con  $CO_2$ , pH 4.27, 60°C. Las barras de error representan el valor máximo y mínimo del  $E_{corr}$  medido

Los resultados sugieren dos efectos, uno asociado con la concentración del inhibidor y un segundo asociado con la velocidad de rotación del electrodo. En condiciones estáticas (0 rpm), cuando la concentración de inhibidor aumenta, el  $E_{corr}$  se desplaza hacia potenciales más positivos con respecto a un medio sin inhibidor. Este cambio puede ser asociado a la adsorción de inhibidor sobre la superficie metálica del acero.

Por otra parte, el  $E_{corr}$  se ve afectado con el incremento en la velocidad de rotación del electrodo. Esta observación es asociada con el hecho de que el flujo turbulento promueve la difusión de las moléculas de inhibidor desde el seno de la solución hacia la superficie metálica.

La Figura 13, muestra los valores de  $R_p$  obtenidos en función de la velocidad de rotación del electrodo a diferentes concentraciones del inhibidor 2-MBI.

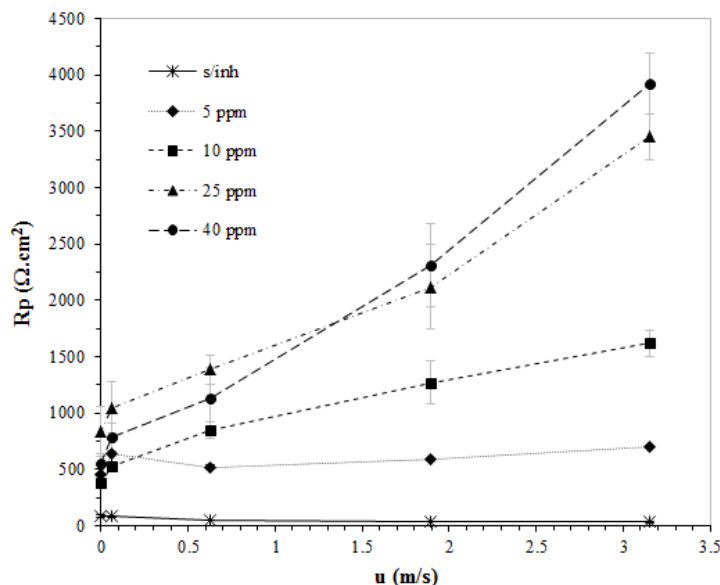


Figura 13. Valores de  $R_p$  en función de la velocidad de rotación a diferentes concentraciones de 2-MBI. Acero API 5L X52 en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con  $\text{CO}_2$ , pH 4.27,  $60^\circ\text{C}$

La figura anterior muestra que para las concentraciones de inhibidor de 10, 25 y 40 ppm, los valores de  $R_p$  incrementan con la velocidad de rotación. Por otra parte a 5 ppm, los valores de  $R_p$  no muestran una clara dependencia con el flujo similar a la encontrada a concentraciones más altas.

El efecto de la velocidad de rotación sobre las propiedades de inhibición del compuesto 2-MBI puede analizarse mejor, si se calcula la eficiencia de inhibición (EI) expresada en porcentaje con los datos de  $R_p$ .

$$\%EI = \frac{R_p^\circ - R_p}{R_p^\circ} \times 100 \quad (31)$$

Donde  $R_p^\circ$  y  $R_p$  son los valores de resistencia a la polarización ( $R_p$ ) con y sin inhibidor.

La Figura 14 muestra los valores del %EI calculados a diferentes velocidades de rotación del electrodo con diferentes concentraciones de inhibidor. Es importante mencionar que los valores de eficiencias calculados representan el momento en el tiempo que se efectúa la prueba y no se relacionan con largos tiempos de exposición.

De la Figura 14, se observa claramente que tanto las condiciones hidrodinámicas y el aumento en la concentración del inhibidor son factores que afectan el desempeño del inhibidor. Los resultados de eficiencia sugieren que el esfuerzo de corte ( $\tau$ ) generado en la pared del electrodo no es suficiente para desprender las moléculas de inhibidor adsorbidas sobre la superficie metálica del electrodo.

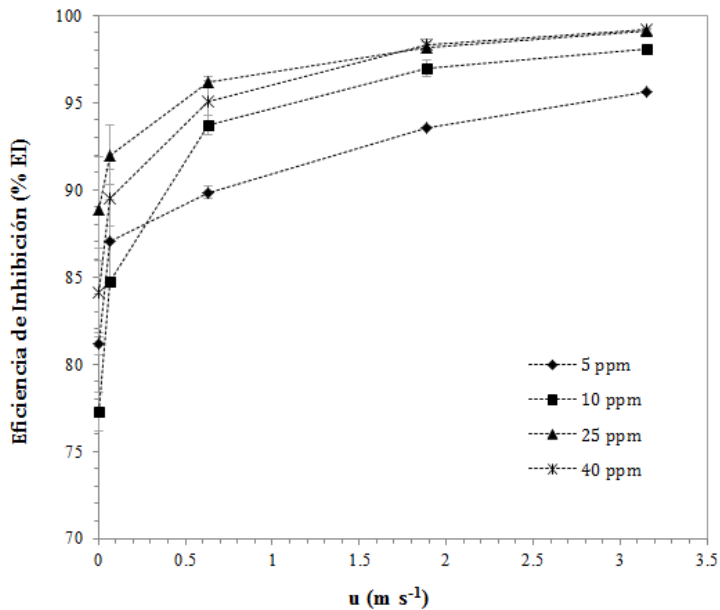


Figura 14. Valores estimados de eficiencia de inhibición (%EI) en función de la velocidad de rotación a diferentes concentraciones de 2-MBI. Acero API 5L X52 en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con  $CO_2$ , pH 4.27,  $60^\circ C$

Por otra parte, a 5000 rpm se alcanzan eficiencias mayores a 98% a concentraciones de 10, 25 y 40 ppm. Lo anterior es una consideración importante, tanto técnica como económica, ya que demuestra que aun cuando se incrementa la concentración de inhibidor la eficiencia no aumenta de manera significativa.

## 8. Análisis global, representación en diagrama de Evans

Con el fin de realizar un análisis global de la información electroquímica obtenida durante el estudio de la corrosión del acero al carbono en soluciones que contienen  $CO_2$  disuelto, la Figura 15 muestra un diagrama de Evans que resume las observaciones experimentales previamente presentadas.

En la gráfica de potencial (E) contra el logaritmo de la densidad de corriente (i), se muestran las reacciones anódica y catódica a diferentes velocidades de rotación del ECR ( $u$ ) y a dos diferentes temperaturas  $T_1$  y  $T_2$ , siendo  $T_1$  mayor a  $T_2$ . Para cada caso, el pH del medio se considera como el natural de saturación.

Los procesos catódicos y anódicos que suceden en la superficie del electrodo a la temperatura  $T_1$  se representan como líneas continuas. Los procesos catódicos y anódicos que suceden en la superficie del electrodo a la temperatura  $T_2$  se representan como líneas discontinuas. Para cada temperatura se presentan cuatro líneas catódicas, correspondientes a las velocidades de rotación del ECR  $u_1$  a  $u_4$ .

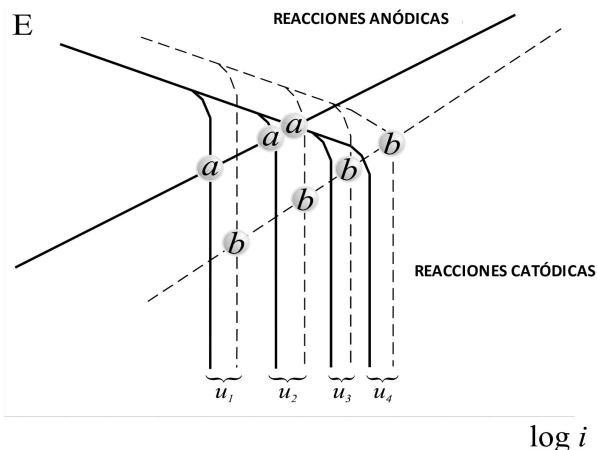


Figura 15. Diagrama de Evans propuesto para la descripción del proceso electroquímico de corrosión, que sucede sobre la superficie de muestras rotatorias cilíndricas de acero al carbono (ECR), inmersas en soluciones acuosas saturadas con  $\text{CO}_2$ , a diferentes velocidades de rotación, pH natural de saturación y dos temperaturas  $T_1$  y  $T_2$  ( $T_2 > T_1$ ). Líneas continuas = procesos electroquímicos a la temperatura  $T_1$ . Líneas discontinuas = procesos electroquímicos a la temperatura  $T_2$ , a = intersecciones entre líneas anódica y catódica a la temperatura  $T_1$ , b = intersecciones entre líneas anódica y catódica a la temperatura  $T_2$ ,  $u_1$  a  $u_4$  = velocidades de rotación a temperaturas  $T_1$  y  $T_2$ ,  $u_1 < u_2 < u_3 < u_4$ .

En este diagrama se resumen las siguientes observaciones experimentales:

1. La existencia de una densidad de corriente catódica límite ( $i_{lim}$ ) a  $T_1$  y  $T_2$ .
2.  $i_{lim}$  es dependiente del flujo. A medida que la velocidad de rotación del electrodo aumenta  $i_{lim}$  aumenta.
3.  $i_{lim}$  es dependiente de la temperatura. A una velocidad de rotación dada, si la temperatura del medio aumenta  $i_{lim}$  aumenta.
4. A  $T_1$  y  $T_2$ , el proceso electroquímico anódico es independiente de la velocidad del electrodo.
5. El proceso anódico es dependiente de la temperatura del medio. A un valor constante de potencial (E) la densidad de corriente anódica, medida a la  $T_2$  es mayor a la densidad de corriente anódica medida a la  $T_1$ .
6. A medida que la temperatura del medio aumenta, la pendiente anódica de Tafel aumenta.
7. A la menor temperatura ( $T_1$ ) el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) aumenta en los primeros incrementos de velocidad de rotación,  $u_1$  a  $u_3$  y permanece constante a mayores incrementos de la velocidad de rotación del electrodo.
8. En general, los potenciales de corrosión ( $E_{corr}$ ) medidos a la temperatura mayor ( $T_2$ ) son menores que los valores de  $E_{corr}$  medidos a la temperatura menor ( $T_1$ ). Debido a esto, los valores de  $E_{corr}$  determinados a la  $T_2$ , son dependientes de la velocidad de rotación del electrodo.

9. Como consecuencia de las observaciones anteriores, los valores de densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) a la temperatura menor ( $T_1$ ) son dependientes del flujo sólo en el rango de velocidad de rotación menor.
10. En contraste, a la mayor temperatura ( $T_2$ ) los valores de densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) son dependientes de la velocidad de rotación del electrodo y es posible considerar aproximado el criterio  $i_{lim} \approx i_{corr}$ .

## 9. Conclusiones

Los resultados y análisis electroquímicos de los diferentes estudios presentados en este trabajo, realizados en electrodos de cilindro rotatorio, referentes a la corrosión que sufre el acero al carbono en medios que contienen  $\text{CO}_2$  disuelto, en condiciones de flujo turbulento y al desempeño de un inhibidor de corrosión (2-MBI) en dichas condiciones, permiten obtener las siguientes conclusiones.

- En la reacción de reducción del proceso de corrosión se determinó la existencia de una densidad de corriente límite, dependiente de la velocidad de flujo. Este resultado indica que el proceso catódico global se encuentra controlado por un proceso de difusión.
- A medida que la velocidad de flujo se incrementa, la densidad de corriente límite catódica se incrementa y muestra una relación directa con la velocidad de rotación del electrodo rotatorio elevada a una potencia de 0.7, tal y como lo describe la ecuación propuesta por Eisenberg, Tobias y Wilke (21).
- El proceso catódico que sucede sobre la superficie del acero, puede ser descrito por la adición de:
  - a) Un proceso dependiente del flujo, asociado a la difusión de los iones  $\text{H}^+$ , desde el seno de la solución hasta la superficie metálica.
  - b) Un proceso de reducción independiente del flujo, asociado a la hidratación lenta del  $\text{H}_2\text{CO}_3$  en solución.
- La reacción de oxidación o anódica del proceso de corrosión, es prácticamente independiente del flujo. Lo anterior indica que el proceso anódico se encuentra controlado principalmente por activación.
- A mayor temperatura del medio, la velocidad de corrosión aumenta a medida que la velocidad de flujo aumenta y el proceso general de corrosión sucede con mayor rapidez. Los resultados demostraron que, a  $20\text{ }^\circ\text{C}$  la velocidad de corrosión es independiente del flujo y a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  la velocidad de corrosión es directamente dependiente de la velocidad de flujo.
- Se demostró que, para una misma concentración de inhibidor de corrosión su eficiencia es dependiente de la velocidad de flujo. A mayor velocidad de flujo, la eficiencia del inhibidor de corrosión tiende a ser mayor.
- Asimismo se observó que, para una misma velocidad de flujo, la eficiencia del inhibidor de corrosión es dependiente de la concentración del mismo, a las concentraciones evaluadas menores. A las concentraciones mayores evaluadas y a una misma velocidad



de flujo, la eficiencia del inhibidor de corrosión, en términos prácticos, es independiente de la velocidad de flujo.

- Se demostró que, en las condiciones estudiadas, el flujo turbulento tiene una clara influencia sobre el desempeño del inhibidor de corrosión evaluado.

Los resultados y análisis presentados demuestran que, el estudio, la evaluación y el control de la corrosión de estructuras de acero en contacto con medios acuosos que contienen CO<sub>2</sub> disuelto, deben considerar el efecto que las condiciones de flujo pueden tener sobre los resultados que se desean obtener. Este comentario tiene una relevancia práctica importante debido a que, los efectos de las condiciones de flujo turbulento, no son comúnmente considerados en los análisis técnicos destinados al control de la corrosión de estructuras de acero en contacto con medios agresivos en movimiento, por ejemplo, ductos de transporte.

## Referencias

1. Palmer DA, Eldik RV. *The Chemistry of Metal Carbonate and Carbon Dioxide Complexes*. Chemical Reviews. 1983; 83: 651-731. <http://dx.doi.org/10.1021/cr00058a004>
2. Turgoose S, Cottis RA, Lawson K. *Modelling of Electrode Processes and Surface Chemistry in Carbon Dioxide Containing Solutions*. En Computer Modelling in Corrosion. Munn RS (ed.), ASTM STP 1154. American Society for Testing And Materials, USA. 1992: 67-81.
3. Roberts BE, Tremaine PT. *Vapour Liquid Equilibrium Calculations for Dilute Aqueous Solutions of CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> and NaOH to 300 °C*. Canadian Journal Chemical Engineering. 1985; 63: 294-300. <http://dx.doi.org/10.1002/cjce.5450630215>
4. Patterson CS, Slocum GH, Busey RH, Mesmer RE. *Carbonate Equilibria in Hydrothermal Systems: First Ionisation of Carbonic Acid in NaCl Media to 300 °C*. Geochimica ET Cosmochimica Acta. 1982; 46: 1653-63. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90320-9](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(82)90320-9)
5. Ryzhenko BN. *Determination Of Dissociation Constants Of Carbonic Acid And The Degree Of Hydrolysis Of The CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> And HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> Ions In Solutions Of Alkali Carbonates At Elevated Temperatures*. Geochemistry (A translation of Geokhimiya); Geochemical Society. 1963: 151-164.
6. de Waard C, Milliams DE. *Carbonic Acid Corrosion of Steel*. Corrosion. NACE International. 1975; 31: 177-81. <http://dx.doi.org/10.5006/0010-9312-31.5.177>
7. de Waard C, Milliams DE. *Prediction of Carbonic Acid Corrosion in Natural Gas Pipelines*. 1st International. Conference on the Internal and External Protection of Pipes, Paper F-1, Univ. Durham. September, 1975.
8. Schmitt G, Rothman B. *Corrosion of Unalloyed and Low Alloyed Steels in Carbonic Acid Solutions*. Werkstoffe und Korrosion, 29, 1978. En CO<sub>2</sub> Corrosion In Oil And Gas Production - Selected Papers, Abstracts And References. Newton LE., Hausler RH (eds.), NACE T-1-3, 1984.
9. Berry WE. *How Carbon Dioxide Affects Corrosion Of Line Pipe*. Oil and Gas Journal. 1983; 81: 161-3.
10. Sclichting H. *Boundary Layer Theory, (translated from German by J, Kesting)*. 7<sup>th</sup>. Ed. McGraw-Hill Series in Mechanical Engineering. USA: McGraw-Hill book Company, 1979.

11. Silverman DC. *Rotating Cylinder Electrode-Geometry Relationships for Prediction of Velocity Sensitive Corrosion*. Corrosion. 1988; 44: 42-9.  
<http://dx.doi.org/10.5006/1.3582024>
12. Poulson B. *Electrochemical Measurements In Flowing Solutions*. Corrosion Science. 1983; 23: 391-430. [http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X\(83\)90070-7](http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X(83)90070-7)
13. Poulson B. *Advances in Understanding Hydrodynamic Effects on Corrosion*. Corrosion Science. 1993; 35: 655-65. [http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X\(93\)90201-Q](http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X(93)90201-Q)
14. LaQue FL. *Theoretical Studies And Laboratory Techniques In Sea Water Corrosion Testing Evaluation*. Corrosion. 1957; 13: 303t-14t.
15. Bard AJ, Faulkner LR. *Electrochemical Methods, Fundamental And Applications*. USA: John Wiley & Sons; 1980.
16. Poulson B. *Electrochemical Measurements In Flowing Solutions*. Corrosion Science. 1983; 23: 391. [http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X\(83\)90070-7](http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X(83)90070-7)
17. Eisenberg M, Tobias CW, Wilke CR. *Ionic Mass Transfer And Concentration Polarisation At Rotating Electrodes*. Journal Electrochemical Society. 1954; 101: 306-19.  
<http://dx.doi.org/10.1149/1.2781252>
18. Gabe DR. *The Rotating Cylinder Electrode*. Journal of Applied Electrochemistry. 1974; 4: 91-108. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00609018>
19. Silverman DC. *Rotating Cylinder Electrode For Velocity Sensitivity Testing*. Corrosion. 1984; 40: 220-6. <http://dx.doi.org/10.5006/1.3581945>
20. Roberge PR. *Handbook of Corrosion Engineering*. Ed. McGraw-Hill; 2000.
21. Shreir LL, Jarman RA, Burstein GT. *Corrosion Control*. Editorial Butterworth Heinemann. Vol. 2, 3a Ed., 1994.
22. Revie RW. *Uhlig's Corrosion Handbook*. Editorial John Wiley & Sons Inc., 2a. Ed., 2000.
23. Nestic S. *Key Issues Related to Modeling of Internal Corrosion of Oil and Gas Pipelines-A review*. Corrosion Science. 2007; 49: 4308-38.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2007.06.006>
24. Jovancicevic V, Ramachandran S, Prince P. *Inhibition of CO<sub>2</sub> Corrosion of Mild Steel by Imidazolines and Their Precursors*. Corrosion. NACE International. 1998; 18.
25. Alink B, Outlaw B, Jovancicevic V, Ramachandran S, Campbell S. *Mechanism CO<sub>2</sub> Corrosion Inhibition by Phosphate Esters*. Corrosion. NACE International. 1999; 37.
26. Jovancicevic V, Ahn YS, Dougherty J, Alink B. *CO<sub>2</sub> Corrosion Inhibition by Sulfur Containing Organic Compounds*. Corrosion. NACE International. 2000; 7.
27. Nestic S, Wilhelmsen W, Skjerve S, Hesjevik SM. *Testing of Inhibitors for CO<sub>2</sub> Corrosion Using the Electrochemical Techniques*. Proceedings of the 8th European Symposium on corrosion inhibitors. 1995; 10.
28. Kapusta SD. *Corrosion Inhibitor Testing and Selection for E&P: A user's perspective*. Corrosion. NACE International. 1999; 16.
29. Choi HJ, Cepulis RL. *Inhibitor Film Persistence Measurements in Carbon Dioxide*. Materials Performance, March 1989: 87-9.
30. Altoe P, Pimenta G, Moulin CF, Diaz SL, Mattos OR. *Evaluation of oilfield corrosion inhibitors in CO<sub>2</sub> containing media: a kinetic study*. Electrochimica Acta. 1996; 41: 1165-72. [http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00467-X](http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686(95)00467-X)
31. Mendoza-Flores J, Turgoose S. *A rotating Cylinder Electrode Study of Cathodic Kinetics and Corrosion Rates in CO<sub>2</sub> Corrosion.*, Corrosion. NACE International. 1995; 124.
32. Wang L. *Evaluation of 2-Mercaptobenzimidazole as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Phosphoric Acid*. Corrosion Science. 2001; 43: 2281-9.  
[http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X\(01\)00036-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00036-1)

33. Mahdavian M, Ashhari S. *Corrosion Inhibition Performance of 2-Mercaptobenzimidazole and -Mercaptobenzoxazole Compounds for Protection of Mild Steel In hydrochloric Acid Solution*. *Electrochimica Acta*. 2010; 55: 1720-4.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.055>
34. Aljourani J, Golozar MA, Raeissi K. *The Inhibition of Carbon Steel Corrosion In Hydrochloric And Sulfuric Acid Media Using Some Benzimidazole Derivates*. *Materials Chemistry and Physics*. 2010; 121: 320-5.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.01.040>
35. Obot IB, Obi-Egbedi NO. *Theoretical Study of Benzimidazole And its derivatives And Their Potential Activity as Corrosion Inhibitors*. *Corrosion Science*. 2010; 52: 657-60.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2009.10.017>