

00586



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**FACULTAD DE QUÍMICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**CONTROL DE LA CORROSIÓN EN DUCTOS DE TRANSPORTE
DE CRUDO MAYA Y TORRES DE DESORCIÓN DE ÁCIDO
SULFÚRICO CON TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS**

TESIS

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS
(INGENIERÍA QUÍMICA)**

**PRESENTA
RUBÉN CÉSAR VÁSQUEZ MEDRANO**

ASESOR: DR. JOAN GENESCÁ LLONGUERAS



MÉXICO, D. F.

2005

m349113



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN

PRIMER VOCAL: DR. JORGE IBÁÑEZ CORNEJO

SEGUNDO VOCAL: DR. JUAN MENDOZA FLORES

TERCER VOCAL: DR. TEZOSOMOC PÉREZ LÓPEZ

SECRETARIO: DR. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ

PRIMER SUPLENTE: DR. CARLOS GONZÁLEZ RIVERA

SEGUNDO SUPLENTE: DR. ESTEBAN MIGUEL GARCÍA OCHOA

ASESOR: DR. JOAN GENESCÁ LLONGUERAS

SUSTENTANTE: M. en C. RUBÉN CÉSAR VÁSQUEZ MEDRANO

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Rubén César Vásquez Medrano

FECHA: 4 de octubre de 2009

FIRMA: Rubén César Vásquez Medrano

DEDICATORIAS

A CÉSAR ALEJANDRO VÁSQUEZ CANO

Sin importarte la hora, trabajas día a día sin descanso, de eso yo me enorgullezco. Cuando estudio contigo o cuando te veo nadar me siento realmente feliz, muy contento. El día en que un mensaje de cariño me mandaste, de emoción, casi desfallezco. Y, en la noche, cuando la guitarra tocas, mis emociones son de nostalgia, amor y alegría. Gracias César, gracias por ser como eres: espontáneo, amable, juguetón, estudioso e incluso, en algunas ocasiones, enojón; todo es parte de tus sanos y nobles sentimientos. Agradezco mucho tu ejemplo de fortaleza para realizar lo que deseas.

A EZEQUIEL RODRÍGUEZ-WYLER SAMANO

Muy joven partiste, tenías sólo 26 años. Entre tus familiares y amigos un profundo dolor quedo. Sin embargo, te recuerdo por tu gran corazón, tan grande como tu estatura física. Como olvidar nuestra época en la secundaria, los grandes momentos de alegría y tu gran amistad. Siempre dispuesto a ayudarme en los momentos difíciles. "Mosco" en la adolescencia fuiste mi gran amigo, lo cual siempre recuerdo.

A MARÍA ALEJANDRA CANO CRUZ

Gracias por tu ayuda, comprensión y amor de estos años.

A POLI MEDRANO VDA. DE VÁSQUEZ

Porque aún tienes mucho que compartir con nosotros, tus hijos.

A RAYMUNDO VÁSQUEZ HUITRÓN

Te dedico mis logros y alegrías. Estoy seguro que tu presencia me hubiera ayudado mucho a ser, como tú eras, un gran ser humano.

A JOAN GENESCÁ LLONGUERAS

Siempre dispuesto a ayudarme. Lo admiro no sólo por sus conocimientos, sino además por su gran valor como ser humano. Gracias doctor, gracias.

A MIS HERMANOS

Les agradezco los agradables momentos que hemos y seguiremos compartiendo juntos.

A MIS SOBRINOS

Con alegría les agradezco que siempre he sido para ustedes: "Mi Tío Rubén".

AGRADECIMIENTOS

A LOS MIEMBROS DEL JURADO Y COMITÉ TUTORAL

Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín, Dr. José María Malo Tamayo, Dr. Jorge Ibáñez Cornejo, Dr. Juan Mendoza Flores, Dr. Tezozomoc Pérez López, Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez, Dr. Carlos González Rivera y Dr. Esteban García Ochoa.

Gracias por sus acertados comentarios para mejorar este proyecto doctoral, así como su ayuda en mi formación profesional y humana.

A MAYRA RUEDA VÁSQUEZ

Gracias por tu ayuda en la revisión de estilo de la tesis.

A MIS AMIGOS

En especial a Carlos Rodríguez Rivera, Jorge Ibáñez Cornejo y Ciro Ortiz Estrada.

A LA UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA E INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO

Por el financiamiento otorgado a este proyecto.

A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Por brindarme una formación integral.

A LA MÚSICA

Sobre todo a los géneros de jazz y clásica. Porque la música siempre me acompaña.

**EFFECTO DEL DIÓXIDO DE CARBONO Y DEL FLUJO EN
EL MECANISMO DE CORROSIÓN DEL ACERO EN
SOLUCIONES ACUOSAS DE ALCANOLAMINAS**

ÍNDICE

	PÁGINA
RESUMEN.....	III
ABSTRACT.....	IV
OBJETIVOS.....	V
1) ANTECEDENTES	
1.1) PROCESO DE ENDULZAMIENTO DEL GAS NATURAL.....	1
1.2) PROBLEMAS DE CORROSIÓN EN EL PROCESO DE REGENERACIÓN DE ALCANOLAMINAS.....	6
1.3) REACCIONES DEL DIÓXIDO DE CARBONO EN SOLUCIÓN ACUOSA.....	8
1.4) REACCIONES ENTRE LA METILDIETANOLAMINA Y LA DIETANOLAMINA CON EL DIÓXIDO DE CARBONO.....	20
1.5) CINÉTICA DE LAS REACCIONES ELECTROQUÍMICAS.....	24
1.5.1) EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL.....	27
1.5.2) RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN.....	32
1.5.3) CONTROL POR TRANSPORTE DE MASA.....	35
1.6) RUIDO ELECTROQUÍMICO.....	37
1.6.1) PARÁMETROS PARA EL ESTUDIO DE LA CORROSIÓN POR ANÁLISIS DE RUIDO ELECTROQUÍMICO.....	39
1.6.2) REGISTRO DE LA PASIVACIÓN Y LA CORROSIÓN POR PICADURAS CON RUIDO ELECTROQUÍMICO.....	45
1.6.3) INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE FLUJO EN LAS MEDIDAS DE RUIDO ELECTROQUÍMICO.....	46

2) EXPERIMENTACIÓN A 80°C Y PRESIÓN ATMOSFÉRICA	
2.1) DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	47
2.2) RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	52
2.2.1) RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LA CINÉTICA CATÓDICA.....	53
2.2.2) RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LA CINÉTICA ANÓDICA.....	64
3) TÉCNICA EXPERIMENTAL PARA LAS PRUEBAS A 115°C Y 30 PSIG.....	78
3.1) OPERACIÓN DE LA CELDA DE PRUEBA.....	81
3.2) OPERACIÓN DEL SISTEMA CERRADO DE FLUJO.....	81
4) RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA EL SISTEMA DE ALCANOLAMINAS SIN DIÓXIDO DE CARBONO A 115°C, 30 PSIG Y 1m/s.....	85
5) RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA EL SISTEMA DE ALCANOLAMINAS CON DIÓXIDO DE CARBONO A 115°C, 30 PSIG Y 1 m/s.....	104
6) RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA EL SISTEMA DE ALCANOLAMINAS CON DIÓXIDO DE CARBONO A 115°C, 30 PSIG Y 0.5 m/s.....	141
7) CONCLUSIONES.....	158
BIBLIOGRAFÍA.....	160
ANEXO: GLOSARIO DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS.....	168

RESUMEN

En este trabajo se estudió la corrosión del acero al carbón 1010, bajo condiciones similares a las que se presentan en la operación de las torres de regeneración de alcanolaminas, del proceso de endulzamiento del gas natural. La parte experimental se realizó con soluciones acuosas (35% en peso de metildietanolamina y 10% en peso de dietanolamina), debido a que esta mezcla se utiliza para absorber el dióxido de carbono en la mayoría de plantas de endulzamiento de la industria petrolera.

La experimentación se efectuó en tres etapas: 1) en una celda convencional de tres electrodos, bajo condiciones estancadas a presión atmosférica y 80°C; 2) en un sistema cerrado de flujo, usando una celda de tres anillos idénticos, a una velocidad de 1 m/s, 30 lb/in² manométricas de presión y 115°C y; 3) en un sistema cerrado de flujo, usando una celda de tres anillos idénticos, a una velocidad de 0.5 m/s, 30 lb/in² manométricas de presión y 115°C.

Para realizar la investigación se usaron tanto técnicas electroquímicas —análisis de ruido electroquímico, resistencia a la polarización, extrapolación de Tafel y curvas de polarización—, así como pérdida de peso, microscopia electrónica de la superficie del acero y análisis químico de las especies en solución.

Dentro de los resultados obtenidos se encontró que: 1) cuando el acero está en contacto con la solución de alcanolaminas sin dióxido de carbono, se forma una *incrustación* de productos de corrosión sobre la superficie, misma que provoca corrosión localizada en el metal; en condiciones estancadas se presenta corrosión por picaduras, mientras que en los sistemas sujetos a flujo se genera tanto corrosión por picaduras como corrosión-erosión; 2) en las soluciones de alcanolaminas con dióxido de carbono, bajo condiciones estancadas, a 80°C y presión atmosférica, se forma el carbonato de hierro que se precipita como *incrustación* sobre el acero al carbón; por esta razón, los productos de corrosión no poseen propiedades protectoras del metal y; 3) las características de la capa de carbonato de hierro son muy diferentes para las dos velocidades de flujo estudiadas. La película de productos de corrosión formada en el sistema a 0.5 m/s es densa y con adecuadas

características protectoras del acero al carbón. Empero, el carbonato de hierro precipitado en la superficie del metal a 1 m/s presenta corrosión-erosión e inclusiones de material polimérico, lo cual conduce a que el acero al carbón sufra corrosión generalizada.

ABSTRACT

Corrosion behavior of carbon steel in an aqueous amine-carbon dioxide system has been studied. Research was carried out in aqueous solutions of methyldiethanolamine and diethanolamine due to the fact that both amines are widely used for removing carbon dioxide from natural gas streams and oil refinery process streams. Electrochemical studies were carried out in a three-electrode glass cell at 80 °C and at the atmospheric pressure of Mexico City (0.7 bar). The effect of flow was performed in a closed-circuit in which the electrochemical cell consisted of a three identical steel rings arrangement, at 30 psig of pressure and 115°C. Corrosion experiments were performed using electrochemical techniques such as polarization curves, electrochemical noise analysis, linear polarization resistance and Tafel extrapolation. Corrosion rate was also determined by weight-loss method and chemical analysis of the solution. Scanning Electron Microscopy was used to analyze the surface of steel samples.

The experimental results showed that corrosion behavior was significantly affected by the process parameters such as hydrodynamic conditions and carbon dioxide. Under static conditions the aqueous amine solutions produce scaling due to the formation of a layer of corrosion products and then localized corrosion, whereas under flowing conditions, pitting corrosion and erosion-corrosion are the prevailing forms of corrosion. Addition of carbon dioxide facilitates the precipitation of a layer of iron carbonate on the steel surface. The effect of flow rate is important because at 0.5 m/s the corrosion products layer formed was dense and protective in nature, while at 1 m/s the iron carbonate film did not allow the passivation of the steel surface, and generalized corrosion occurred as the predominant form of corrosion.

OBJETIVOS

- 1) ESTUDIAR EL COMPORTAMIENTO DE LA CORROSIÓN DEL ACERO AL CARBÓN 1010 EN SOLUCIÓN ACUOSA DE ALCANOLAMINAS (10% EN PESO DE DIETANOLAMINA Y 35% EN PESO DE METILDIETANOLAMINA) CON Y SIN DIÓXIDO DE CARBONO.
- 2) DETERMINAR EL EFECTO DEL TIEMPO DE RESIDENCIA EN EL AVANCE DE LA CORROSIÓN DEL ACERO AL CARBÓN 1010 EN SOLUCIÓN ACUOSA DE ALCANOLAMINAS (10% EN PESO DE DIETANOLAMINA Y 35% EN PESO DE METILDIETANOLAMINA) CON Y SIN DIÓXIDO DE CARBONO.
- 3) DETERMINAR EL EFECTO DEL FLUJO EN LA CORROSIÓN DEL ACERO 1010 EN SOLUCIÓN ACUOSA DE ALCANOLAMINAS (10% EN PESO DE DIETANOLAMINA Y 35% EN PESO DE METILDIETANOLAMINA) CON Y SIN DIÓXIDO DE CARBONO.

1.1) PROCESO DE ENDULZAMIENTO DEL GAS NATURAL

En la actualidad, el uso del gas natural como combustible de bajo costo y poco contaminante tiene una importancia vital en el ámbito mundial. Debido al incremento en la producción de gas natural, las instalaciones del proceso de endulzamiento se deben utilizar a su máxima capacidad; inclusive algunas plantas requieren ser ampliadas.

El gas natural, además de ser usado como combustible, sirve como materia prima para la elaboración de fertilizantes, productos farmacéuticos, plásticos y otros productos químicos. Sin embargo, para que el gas natural pueda ser utilizado con seguridad y eficiencia, se debe realizar un proceso de separación de impurezas denominado "Endulzamiento".

La composición típica del gas natural se presenta en la tabla 1.1, en donde se puede observar que los contaminantes del gas natural son el dióxido de carbono, el sulfuro de hidrógeno, el nitrógeno y los mercaptanos (Meyers, 1996, pp. 6.44)¹.

Tabla 1.1. Composición del gas natural.

Componente	% en mol
Metano (CH_4)	50-92
Etano (C_2H_6)	5-15
Propano (C_3H_8)	2-14
Butano (C_4H_{10})	1-10
Sulfuro de hidrógeno (H_2S)	0-6
Dióxido de carbono (CO_2)	0-5
Nitrógeno (N_2)	0-10
Mercaptanos	Trazas

Tanto al dióxido de carbono como al sulfuro de hidrógeno se les denomina gases ácidos. A la corriente de proceso que tiene alta concentración de H_2S se le llama "gas amargo"; por otro lado, cuando el gas natural no contiene sulfuro de hidrógeno o bien sólo tiene una

¹ También, cfr., http://140.148.3.250/u_dl_a/servlet/mx.udlap.ict.tales.html.Block?Thesis=799&Type=C&Chapter=4

baja concentración de este compuesto se le denomina "gas dulce"² (Metal's Handbook, 1998, pp. 1256-1257; Corrosion in Petrochemical Industry, 1995, pp. 289-290).

El sulfuro de hidrógeno es un compuesto muy tóxico y de olor desagradable, mientras que el dióxido de carbono es un gas inodoro e incoloro que a bajas concentraciones no es tóxico, pero en altos contenidos puede provocar sofocación. Además, dichos gases son corrosivos y disminuyen la capacidad calorífica del gas natural.

Para separar los gases ácidos del gas natural se efectúan dos procesos de separación muy importantes. En primer lugar, la absorción química y física de los gases ácidos con alcanolaminas; y en segundo lugar, un proceso de desorción para la regeneración y la reutilización de las aminas absorbedoras; en este último proceso se usa vapor de agua como agente de separación.

Durante el proceso de absorción, la corriente de gas natural con los gases ácidos se alimenta en la parte inferior de la torre, mientras que en la parte superior se alimentan las alcanolaminas (figura 1.1).

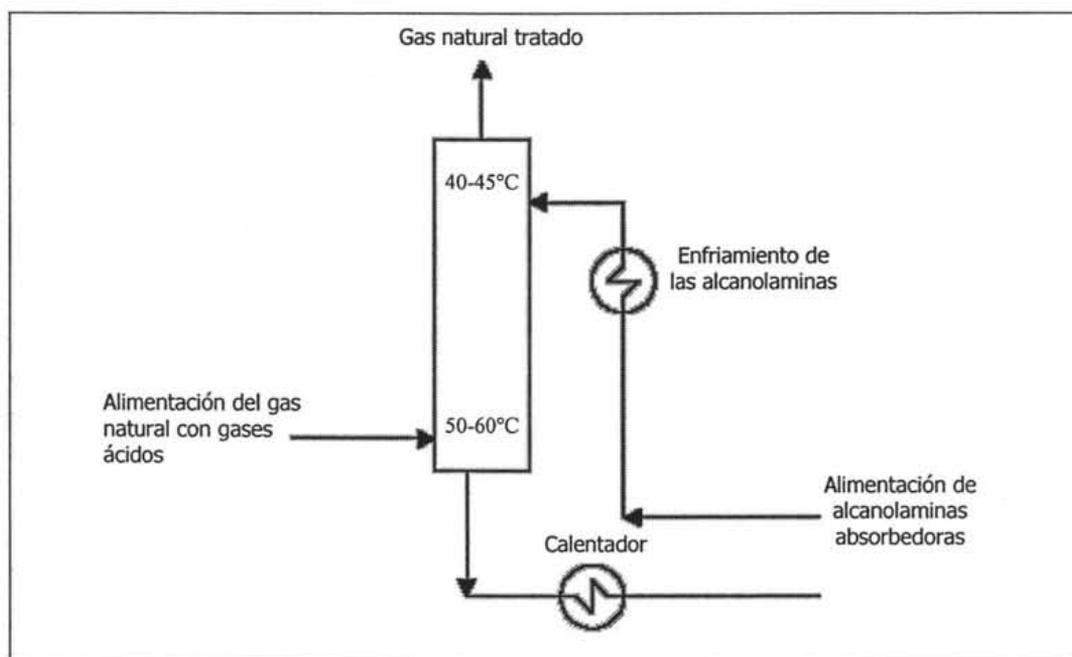


Figura 1.1. Proceso de absorción de gases ácidos con alcanolaminas absorbedoras.

² Cfr., <http://www.corrosion-doctors.org/GlossaryLetters/Glossary-S.htm>

En el proceso de absorción se usan columnas construidas de acero al carbón debido a su alta resistencia mecánica. Para efectuar la separación, las torres más recomendables son las que tienen empaques al azar por su alta fracción de espacio vacío (alrededor de 0.9) y adecuada área de contacto para efectuar la separación. La alta fracción de espacio vacío evita la inundación de la torre debida a la caída de presión por efecto del flujo y a la presencia de los productos sólidos de reacción que generan ensuciamiento. En lo que se refiere al área de contacto, dependiendo de la naturaleza del empaque, se pueden tener áreas de transferencia de masa hasta de $\frac{300m^2}{m^3 \text{ de empaque}}$ (Schweitzer, 1988, pp. 3.55; Rousseau, 1987, pp. 343).

En el domo de la torre de absorción se obtiene el gas natural libre de gases ácidos; mientras que en el fondo se genera una corriente líquida compuesta por CO₂ y H₂S disueltos en las aminas absorbedoras, así como los compuestos producidos por las reacciones entre los gases ácidos y las alcanolaminas.

La temperatura de operación en el fondo de la torre está comprendida en un rango de 50-60°C, mientras que en el domo oscila entre 40 y 45°C. Existen mayores problemas de corrosión durante el proceso de absorción en el fondo de la columna debido a que la temperatura es mayor (Chakravarti y colaboradores, 2001, pp. 4-6; Meyers, 1996, pp. 11.5-11.14).

A fin de recuperar las alcanolaminas se usa un proceso de desorción. La columna, al igual que en el proceso de absorción, está construida de acero al carbón; durante este proceso los gases ácidos se separan de la solución absorbidora por medio de una desorción con vapor de agua. La mezcla de alcanolaminas con alta concentración de CO₂ y H₂S se alimenta al proceso a una temperatura de 115°C.

Con el propósito de aumentar la temperatura de la solución en la salida de la torre de absorción, se usan intercambiadores de calor de tubo y coraza, mismos que presentan severos daños por corrosión debido a las condiciones de operación. La temperatura en el

domo de la torre de recuperación de aminas es de 110°C y en el fondo es de 120°C (figura 1.2).

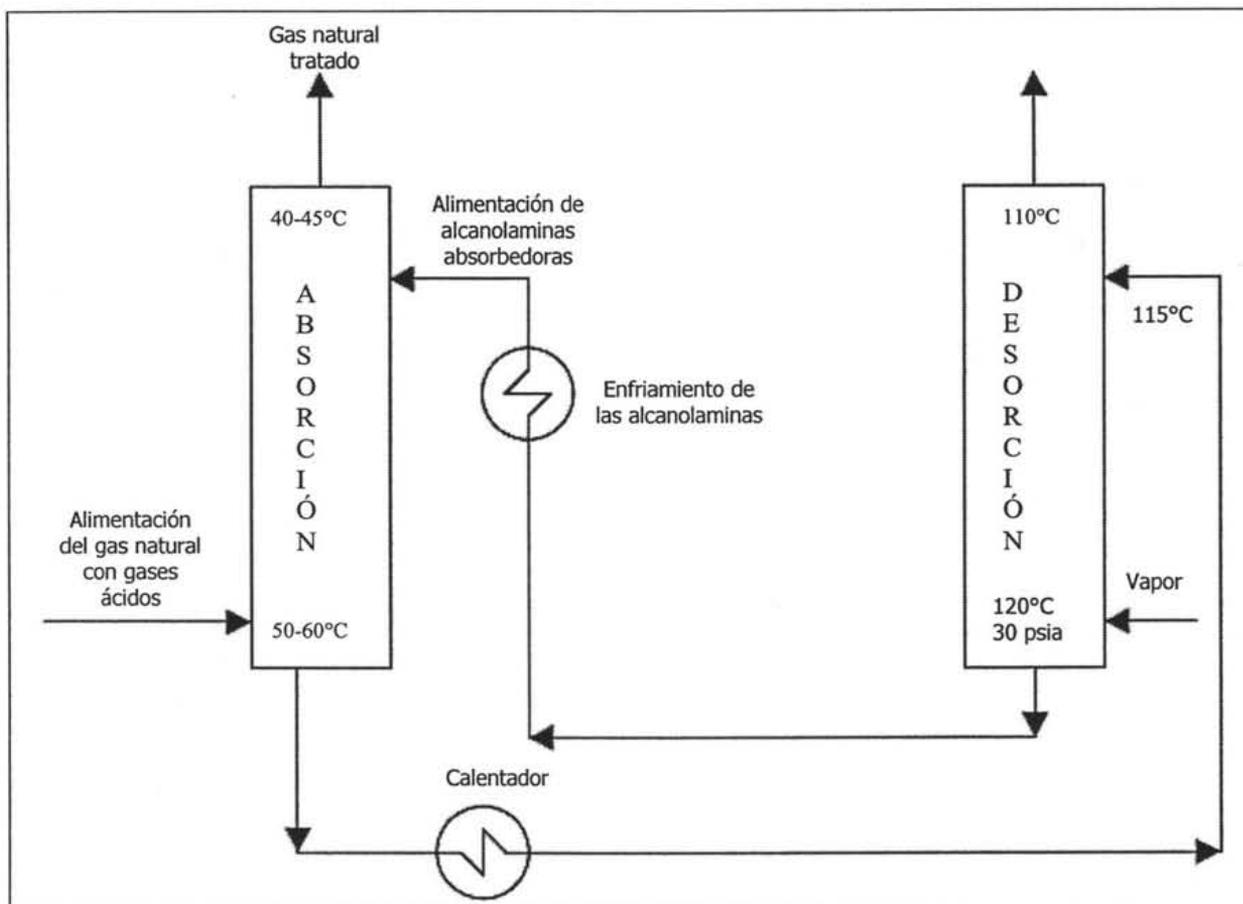


Figura 1.2. Procesos de absorción y desorción de gases ácidos.

Se alimenta vapor de agua desde el fondo de la torre de recuperación de aminas por medio de rehervidores (intercambiadores de calor de tubo y coraza) para mantener la temperatura constante en la columna durante el proceso. Así mismo, en los tubos se alimenta el flujo de aminas absorbedoras, el cual se mantiene a la temperatura de operación de la torre.

La presión de operación en el fondo de la columna y en los rehervidores es de 30 psig. Tanto los rehervidores como la columna de regeneración presentan corrosión severa debido a las condiciones extremas de temperatura y presión (Chakravarti y colaboradores, 2001, pp. 3-6; Meyers, 1996, pp. 11.5).

La corriente de vapor rica en CO₂ del domo de la torre se pasa a un condensador con reflujo en donde es parcialmente condensada. Entonces se tienen dos fases: CO₂ gaseoso y dióxido de carbono acuoso; este último es retroalimentado a la torre de recuperación de aminas, mientras que un separador flash es conectado al condensador con el propósito de recuperar el dióxido de carbono gaseoso.

En el intercambiador de calor se aprovecha la energía de las dos corrientes de proceso, por un lado para calentar la solución absorbidora con alta concentración de CO₂, y por otro lado, para enfriar la solución de aminas proveniente del proceso de regeneración. En la figura 1.3 se puede observar el proceso de endulzamiento en donde se señalan los equipos que se utilizan para realizar la separación de gases ácidos.

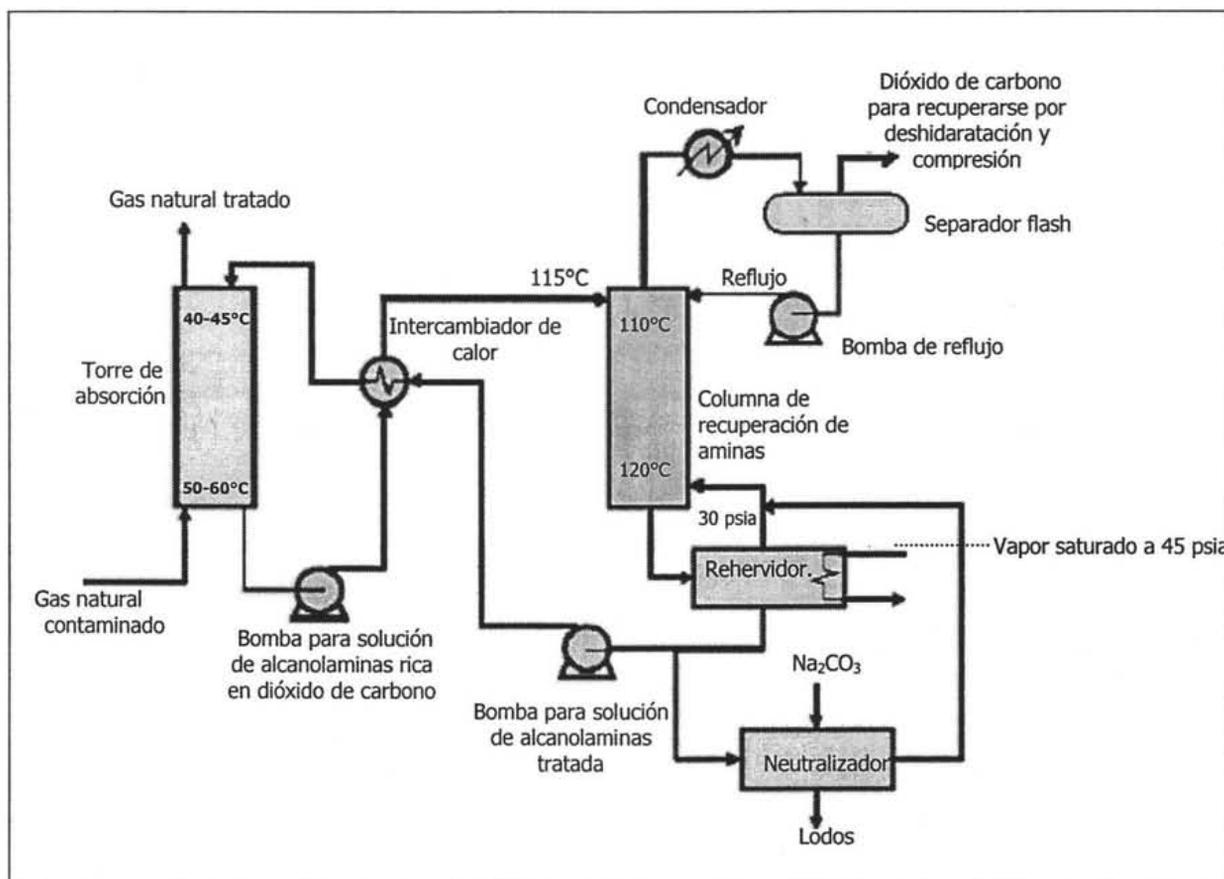


Figura 1.3. Proceso de endulzamiento del gas natural.

Finalmente, se debe señalar que parte de la solución de amina "agotada" se neutraliza con carbonato de sodio obteniendo un lodo de desecho.

1.2) PROBLEMAS DE CORROSIÓN EN EL PROCESO DE REGENERACIÓN DE ALCANOLAMINAS

Las soluciones absorbedoras usadas en la industria petrolera para separar los gases ácidos son soluciones acuosas de alcanolaminas: monoetanolamina (MEA), diisopropanolamina (DIPA), dietanolamina (DEA), metildietanolamina (MDEA) y diglicolamina (DGA). Las alcanolaminas (tabla 1.2) poseen al menos un grupo radical hidroxilo y uno amino. La MEA y la DGA son aminas primarias, la DEA y la DIPA son aminas secundarias, mientras que la MDEA es una amina terciaria.

Tabla 1.2. Fórmulas estructurales de alcanolaminas usadas como soluciones absorbedoras.

Alcanolamina	Fórmula Estructural
MEA	$HO - CH_2 - CH_2 - NH_2$
DEA	$ \begin{array}{c} HO - CH_2 - CH_2 \\ \\ N - H \\ \\ HO - CH_2 - CH_2 \end{array} $
MDEA	$ \begin{array}{c} HO - CH_2 - CH_2 \\ \\ N - CH_3 \\ \\ HO - CH_2 - CH_2 \end{array} $
DIPA	$ \begin{array}{c} OH \\ \\ H_3C - CH - CH_2 \\ \\ N - H \\ \\ H_3C - CH - CH_2 \\ \\ OH \end{array} $

En el proceso de absorción es deseable que las soluciones absorbedoras se encuentren en alta concentración con el propósito de obtener una mayor separación. Sin embargo, para evitar problemas de corrosión e inundación no se deben exceder las siguientes concentraciones recomendadas (Jenkins y Haws, 2001, pp. 5)³:

³ Cfr., <http://www.reclaim.com/>

- a. MEA (20% en peso).
- b. DEA (30% en peso).
- c. MDEA (50% en peso).
- d. DGA (50% en peso).

La monoetanolamina (MEA) tiene mayor velocidad de reacción con los gases ácidos debido a que es una amina primaria y, por lo tanto, la posibilidad de que los átomos de hidrógeno del grupo funcional amino sean sustituidos. Sin embargo, el uso de esta amina es cada vez más limitado debido a que presenta descomposición acelerada a las temperaturas de operación del proceso de endulzamiento del gas natural (Rooney y colaboradores, 1996, pp. 96). Dicha descomposición provoca que la MEA pierda su efectividad de poder absorbente además de generar alta caída de presión y ensuciamiento, lo que promueve la inundación de la columna. Así mismo, se reporta en la literatura que la MEA provoca alta corrosión en los equipos de proceso (Veawab y colaboradores, 1999, pp. 3919-3920).

Por el contrario, se ha encontrado una alta eficiencia de absorción con soluciones acuosas de DEA y MDEA ya que los productos de descomposición son menores, evitando el ensuciamiento y la inundación de la torre (Chakravarti y colaboradores, 2001)⁴. La razón por la cual se generan menos reacciones de descomposición se debe a que en la DEA sólo se puede sustituir un átomo de hidrógeno del grupo amino y en la MDEA no hay átomos de hidrógeno que puedan sustituirse. Por lo tanto, la cinética de descomposición es más lenta para la DEA y la MDEA que para la MEA.

En general, las aminas absorbedoras generan productos de descomposición, no sólo por la influencia de la temperatura sino también por las reacciones involucradas en el proceso de absorción de gases ácidos. La formación de los productos de degradación se atribuye de manera directa a la reacción de alcanolaminas primarias y secundarias con el CO₂ (Blanc y Grall, 1982; DuPart y Bacon, 1993, pp. 75).

Por otro lado, se ha determinado que las mezclas de alcanolaminas — como es el caso de DEA combinada con MDEA— poseen mayor capacidad de absorción en comparación con

⁴ Cfr., http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/01/carbon_seq/p9.pdf

las alcanolaminas individuales (White y Street, 1990). En lo que respecta a la corrosión del acero en soluciones absorbedoras con dióxido de carbono, Veawab y colaboradores (1999, pp. 3979-3921) reportan que a 80°C la MEA provoca mayor velocidad de corrosión que la DEA, mientras que la MDEA genera la menor velocidad de corrosión. Así mismo, en dicho estudio se determinó que en una mezcla de aminas DEA/MDEA con relación 1:1 en peso, la velocidad de corrosión registrada es ligeramente superior a la que provoca de forma individual la MDEA (figura 1.4).

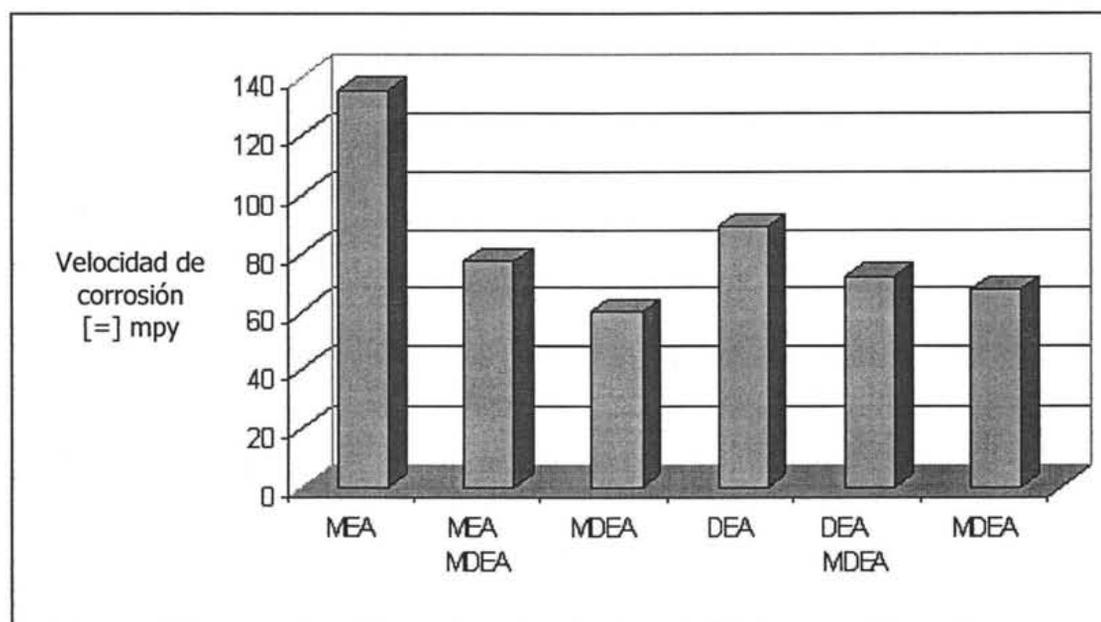


Figura 1.4. Comparación de las velocidades de corrosión en medios con dióxido de carbono a saturación para diferentes alcanolaminas individuales y para mezclas 1:1 en peso, a una temperatura de 80°C (Veawab, 1999, pp. 3919).

1.3) REACCIONES DEL DIÓXIDO DE CARBONO EN SOLUCIÓN ACUOSA

Con el propósito de entender las reacciones entre las alcanolaminas y el dióxido de carbono, a continuación se señalan las diferentes reacciones que se pueden presentar en un medio acuoso que contiene CO₂.

Inicialmente el dióxido de carbono se disuelve en solución acuosa, de acuerdo a la siguiente reacción de equilibrio:



Cuya constante de solubilidad está dada por la siguiente relación:

$$K_1 = \frac{[CO_2]}{\bar{P}_{CO_2}} \dots\dots\dots(1.2)$$

Es decir, la solubilidad del CO₂ es directamente proporcional a la presión parcial del dióxido de carbono gaseoso: $[CO_2] = \bar{P}_{CO_2} K_1$.

En el diagrama potencial-pH (figura 1.5) se puede observar que la zona de estabilidad del CO₂ acuoso se encuentra en el rango de pH de 0 a 7, por lo tanto, es la especie estable cuando el pH es ácido y neutro.

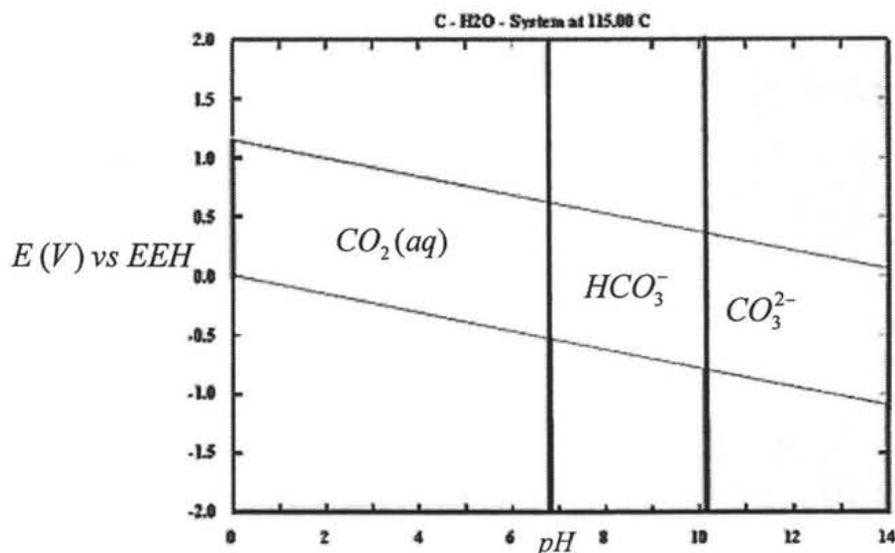


Figura 1.5. Diagrama de Pourbaix para las especies dióxido de carbono acuoso, iones bicarbonato y carbonato a 115°C y 30 psi. (Diagrama realizado en el programa HSC Chemistry® versión 4 de Outokumpu.)

Posteriormente, el dióxido de carbono acuoso reacciona para producir ácido carbónico (ácido débil), de acuerdo a la siguiente reacción:



cuya constante de formación está dada por:

$$K_2 = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_2]} \dots\dots\dots(1.4)$$

La figura 1.6 presenta la zona de predominio para el ácido carbónico, la cual es prácticamente la misma que para el dióxido de carbono acuoso.

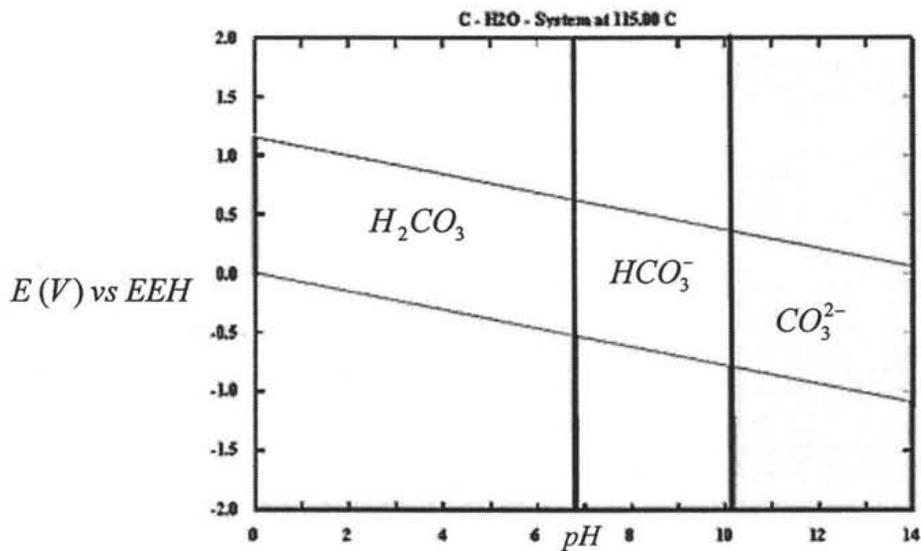


Figura 1.6. Diagrama de Pourbaix para las especies ácido carbónico, iones bicarbonato y carbonato a 115°C y 30 psi. (Diagrama realizado en el programa HSC Chemistry® versión 4 de Outokumpu.)

El ácido carbónico puede disociarse a iones bicarbonato de acuerdo a la siguiente reacción:



La constante de equilibrio para esta reacción está dada por:

$$K_3 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \dots\dots\dots(1.6)$$

Según Nordsveen y colaboradores (2003, pp. 445), Gray y colaboradores (1989) y Eriksrud (1984), las reacciones catódicas cuando el pH es menor de 5 son:

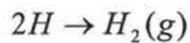
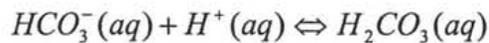
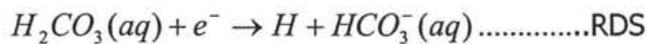
La reducción de los protones a hidrógeno gaseoso:



y la reducción directa del ácido carbónico a hidrógeno gaseoso:



La etapa determinante (RDS) para esta reacción es la siguiente (Kermani y Schmit, 2003, pp. 661):



Como se puede observar, la formación de átomos de hidrógeno y de iones bicarbonato controla la cinética de la reacción de reducción. El acero puede sufrir daño por hidrógeno debido a la formación de dichos átomos sobre su superficie.

Se sabe que la reducción de protones está controlada por difusión, de tal manera que al efectuarse la reacción: $H_2CO_3(aq) \Leftrightarrow H^+(aq) + HCO_3^-(aq)$, se producen protones que aumentan la acidez del medio y, por lo tanto, la corriente límite se incrementa (Nordsveen y colaboradores, 2003, pp. 449).

Tomando sólo la parte difusiva o molecular de la ecuación de Fick, la densidad de corriente límite está dada por la siguiente ecuación:

$$i_L = zFk_L[H^+] \dots\dots\dots(1.9)$$

Donde: i_L es la densidad de corriente límite; z es el número de electrones intercambiados; F es el número de Faraday; k_L es el coeficiente local de transferencia de masa y; $[H^+]$ es la concentración de protones. En la expresión 1.9 se puede observar cómo la corriente límite aumenta a medida que el pH disminuye.

De acuerdo con la figura 1.6, la zona de estabilidad para los iones bicarbonato se encuentra en un rango de valores de pH entre 7 y 10. Los iones HCO_3^- presentan un equilibrio con los iones carbonato, de acuerdo a la siguiente reacción:



cuya fórmula para la constante de equilibrio está dada por:

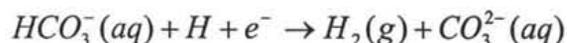
$$K_4 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \dots\dots\dots(1.11)$$

Cuando el pH es mayor de 5, las reacciones catódicas propuestas son tanto la reducción del agua como la reducción del bicarbonato a hidrógeno gaseoso (Gray y colaboradores, 1989; Nordsveen y colaboradores, 2003, pp. 445):



Por otro lado, Ogundele y White (1987)⁵ concluyeron que el paso que controla la velocidad de reducción de los iones bicarbonato (RDS) es la formación de átomos de hidrógeno y iones carbonato:

⁵ Citados por Kermani y Monshed, 2003, pp. 661.



Como la reacción de reducción de protones $2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$ está controlada por difusión (Nordsveen y colaboradores, 2003, pp. 449), se esperaría que también la reacción de reducción de iones bicarbonato ($2HCO_3^-(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2CO_3^{2-}(aq)$) presente control por transferencia de masa, debido a que el valor del coeficiente de difusión para los protones es prácticamente nueve veces mayor que la difusividad de los iones bicarbonato en solución acuosa.

En la tabla 1.3 se presentan algunos valores del coeficiente de difusión para diferentes especies en solución acuosa a 25°C, incluyendo los del ion bicarbonato y protones.

Tabla 1.3. Coeficientes de difusión a 25°C en solución acuosa.

Especie	Coeficiente de difusión [=] $\frac{m^2}{s}$	Referencia
H_2CO_3	2.000E-9	Kvarekvál, 1997
HCO_3^-	1.015E-9	Newman, 1991, pp. 254
H^+	9.300 E-9	Newman, 1991, pp. 254

Con la ecuación de Nernst-Einstein se puede predecir el coeficiente de difusión a diferentes temperaturas (Newman, 1991, pp. 254):

$$D_{A,H_2O} = \frac{RT\lambda_A}{|z_A|F^2} \dots\dots\dots(1.14)$$

Donde: D_{A,H_2O} es el coeficiente de difusión en solución acuosa; R es la constante de los gases; λ_A es la conductividad equivalente del ion; T es la temperatura absoluta; $|z_A|$ es el valor absoluto de la carga del ion y; F es el número de Faraday.

Se puede aproximar el valor del coeficiente de difusión para los iones bicarbonato en solución acuosa a 115°C (388 K) haciendo la corrección por temperatura:

$$D_{HCO_3^-,H_2O} \approx 1.015 \times 10^{-5} \frac{cm^2}{s} \left(\frac{388}{298} \right) = 1.32 \times 10^{-5} \frac{cm^2}{s} \dots\dots\dots(1.15)$$

Mientras que para los protones, el valor del coeficiente de difusión a 115°C es:

$$D_{H^+,H_2O} \approx 9.015 \times 10^{-5} \frac{cm^2}{s} \left(\frac{388}{298} \right) = 11.73 \times 10^{-5} \frac{cm^2}{s} \dots\dots\dots(1.16)$$

Con lo cual se conserva la relación de difusividad de los protones a los iones bicarbonato de aproximadamente 9 veces mayor.

Por otro lado, Adams y colaboradores (1998, pp. 609) reportan que el coeficiente de difusión para los iones bicarbonato a 45°C en una solución acuosa de $\frac{DEA}{MDEA}$ con una relación de 0.3 en peso es de $0.15 \times 10^{-5} \frac{cm^2}{s}$. Consecuentemente, con este valor de difusividad se refuerza la teoría de que la reacción de reducción de iones bicarbonato está controlada por difusión.

En lo que respecta a las reacciones de oxidación en la superficie del acero en medio acuoso con dióxido de carbono disuelto, se reporta que la reacción característica es la formación de iones Fe^{2+} , inclusive cuando el pH es mayor de 5, siempre y cuando la temperatura sea superior de 60°C (Nordsveen y colaboradores, 2003, pp. 445), de acuerdo a la siguiente reacción:



Si se toman sólo las especies estables del hierro en solución acuosa, el diagrama de Pourbaix para este elemento (figura 1.7) presenta que la reacción la reacción 1.17 es espontánea sólo en un rango de pH de 0 a 6. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, la reacción de corrosión de hierro se efectúa también cuando el pH es mayor de 6.

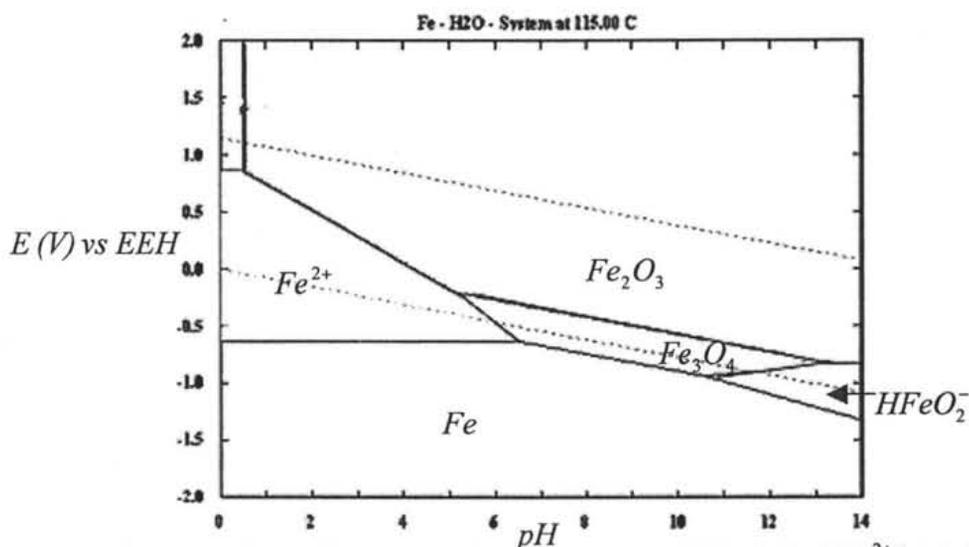


Figura 1.7. Diagrama de Pourbaix para el hierro. T: 115°C; $[HFeO_2^-] = [Fe^{2+}] = 1 \times 10^{-4} M$ y; 30 psi. (Diagrama realizado en el programa HSC Chemistry® versión 4 de Outokumpu.)

Cuando la concentración de Fe^{2+} y CO_2 excede el límite de solubilidad, la corrosión del acero al carbón produce carbonato de hierro, de acuerdo a la siguiente reacción:



En el diagrama de Pourbaix para el hierro y el carbono (figura 1.8) se puede observar que el carbonato de hierro es la especie estable en el rango aproximado de pH de 3-9.

La capa de carbonato de hierro es muy difícil de obtener a temperatura ambiente. Se ha reportado que para que se forme una capa de $FeCO_3$ sobre la superficie del acero al carbón, es necesario exceder los 60°C y tener condiciones de supersaturación (Nesic y colaboradores, 2003, pp. 490).

La supersaturación (S) se define como el producto de la concentración de los iones en solución entre la constante de solubilidad (K_{ps}):

$$S = \frac{[Fe^{2+}][CO_3^{2-}]}{K_{ps}} \dots\dots\dots(1.19)$$

Para que exista precipitación de carbonato de hierro es necesario que el producto de la concentración de los iones Fe^{2+} y carbonato sea mayor que la constante del producto de solubilidad ($[Fe^{2+}][CO_3^{2-}] > K_{ps}$).

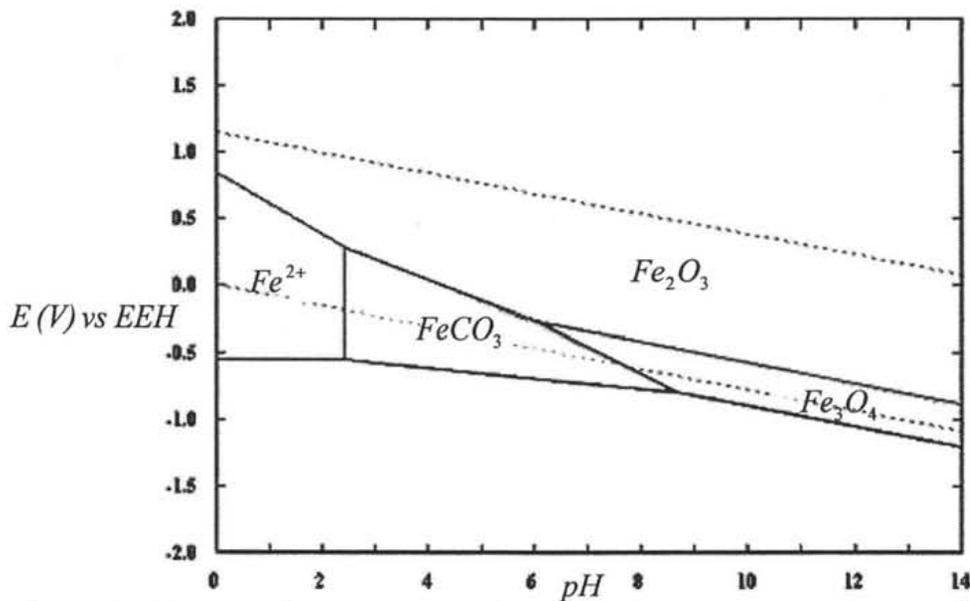


Figura 1.8. Diagrama de Pourbaix para el hierro y carbono a 115°C, 30 psi y $[Fe^{2+}]$ de $1E-4$ M. (Diagrama realizado en el programa HSC Chemistry versión 4[®] de Outokumpu.)

Un modelo muy aceptado para predecir la rapidez de crecimiento del carbonato de hierro (R_{gr}) en función de la supersaturación (S), se presenta a continuación (Nesic y colaboradores, 2003, pp. 490; Mullin, 1993, pp. 102):

$$R_{gr} = k_{gr} (S - 1)^2 \dots\dots\dots(1.20)$$

Donde k_{gr} es la constante de velocidad de crecimiento. Como se puede observar en esta ecuación, la velocidad de crecimiento del $FeCO_3$ está en función de la supersaturación.

De acuerdo con el modelo anterior, la supersaturación (S) debe ser mucho mayor que la unidad para que se forme carbonato de hierro. También es necesario que la $[Fe^{2+}]$ y la presión parcial de dióxido de carbono mantengan un valor adecuado para generar supersaturación. De la misma manera, cuando se incrementa la temperatura aumenta la constante de velocidad de reacción (k_{gr}), por lo cual esta variable ayuda a la formación de la capa de $FeCO_3$.

Existe un parámetro adimensional que permite predecir la tendencia a la *incrustación* del carbonato de hierro sobre la superficie del acero (ST), el cual describe la relación entre la rapidez de precipitación del $FeCO_3$ y la velocidad de corrosión del acero (Nesic y Lee, 2003, pp. 618):

$$ST = \frac{R_{gr}}{v_{corr}} = R_{gr} = \frac{k_{gr}(S-1)^2}{v_{corr}} \dots\dots\dots(1.21)$$

Donde v_{corr} es la velocidad de corrosión. Cuando $ST \ll 1$, la alta velocidad de corrosión provoca que la *incrustación* de carbonato de hierro sea muy porosa y que el metal pueda sufrir corrosión localizada. Por el contrario, cuando $ST > 1$, se tienen condiciones favorables para la formación de una capa de carbonato de hierro densa y protectora.

Para que se forme el carbonato de hierro, el pH debe exceder un valor crítico, el cual depende de la temperatura y; arriba de este pH crítico se presenta la saturación y empieza la precipitación (figura 1.9). La reducción de la velocidad de corrosión en el rango de pH de 4 a 6 se debe a la baja concentración de protones o de ácido carbónico.

A pH de 6, la concentración de iones Fe^{2+} y CO_3^{2-} excede el límite de solubilidad y se inicia la precipitación de carbonato de hierro. Cuando el pH es superior de 6.8, el valor de $ST > 1$; entonces se vuelve probable que se forme una capa sobre la superficie del acero que haga cambiar tanto la velocidad de corrosión como de precipitación.

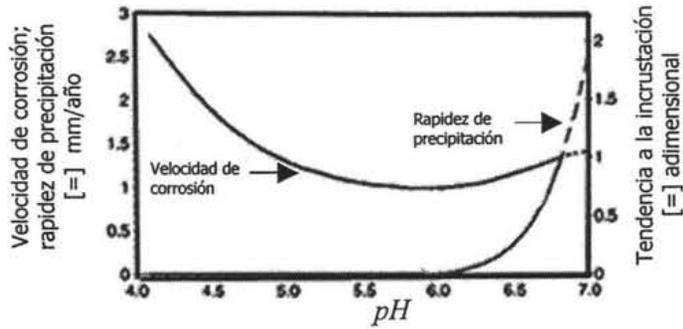


Figura 1.9. Efecto del pH en la velocidad de corrosión y precipitación. (T: 20°C; P: 1 bar; $[Fe^{2+}]$: 1 ppm y; velocidad de flujo de 1 m/s.) [Nesic y colaboradores, 2003, pp. 490.]

Así mismo, la supersaturación es función de la distancia entre el metal y el seno de la solución, es decir, existe un perfil de supersaturación, como se puede observar en la figura 1.10. Dicho perfil de supersaturación se debe a que también existe un cambio de la concentración de los iones Fe^{2+} y los iones de carbonato con respecto a la distancia (Nesic y colaboradores, 2003).

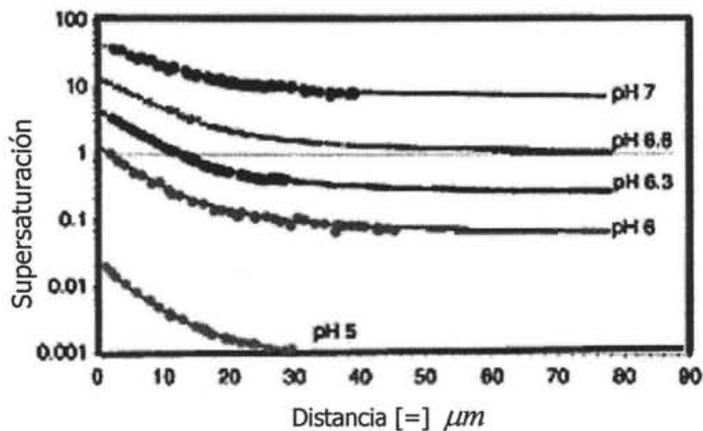


Figura 1.10. Perfil de supersaturación. (T: 20°C; P: 1 bar; $[Fe^{2+}]$: 1 ppm y; velocidad de flujo de 1 m/s.) [Nesic y colaboradores, 2003 pp. 491.]

La temperatura juega un papel importante en la precipitación de los productos de corrosión. Para obtener una capa protectora de carbonato de hierro, la temperatura debe ser mayor a 60°C, siempre y cuando el pH sea superior a 6 (figura 1.11). Si la temperatura supera los 55°C, el valor de ST sugiere la posibilidad de formar una capa protectora de carbonato de hierro.

Otros factores a tomar en cuenta para la formación de la capa de carbonato de hierro son la concentración de iones ferrosos en la solución y la presión parcial del dióxido de carbono en la fase gaseosa.

Cuando la temperatura es de 60°C, el pH es de 6, la presión parcial de dióxido de carbono gaseoso es de 1 bar y la velocidad de flujo es de 1 m/s; para que se forme una capa *protectora* de carbonato de hierro es necesario que $[Fe^{2+}] > 100 \text{ ppm}$ (figura 1.12).

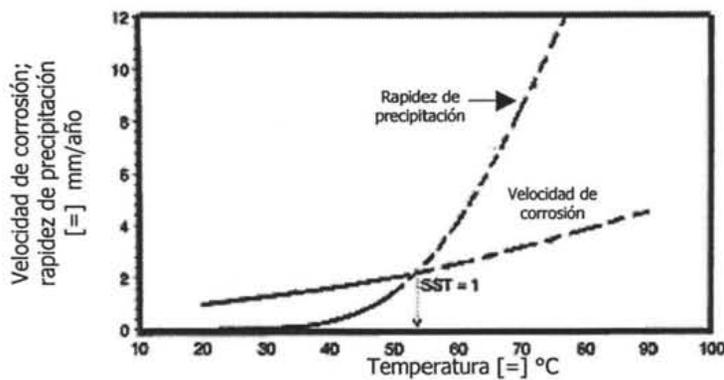


Figura 1.11. Efecto de la temperatura en la velocidad de precipitación y corrosión con las siguientes condiciones: P: 1 bar; pH: 6; $[Fe^{2+}]$: 1 ppm y; v_{flujo} : 1 m/s. (Nesic y colaboradores, 2003, pp. 491.)

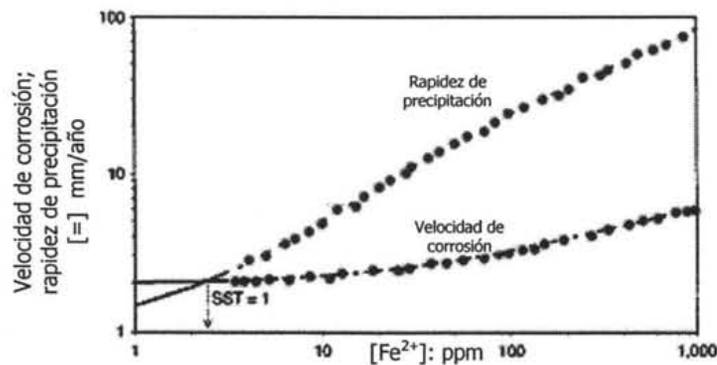


Figura 1.12. Efecto de la concentración de iones Fe^{2+} en la velocidad de precipitación y corrosión. (Nesic y colaboradores, 2003, pp. 492.)

En lo que respecta a la presión parcial del dióxido de carbono en fase gaseosa, Nesic y colaboradores (2003, pp. 493) concluyen que para que exista precipitación y la posible formación de la capa de carbonato de hierro, es necesario que la presión parcial de dióxido de carbono sea mayor de 2 bares (figura 1.13).

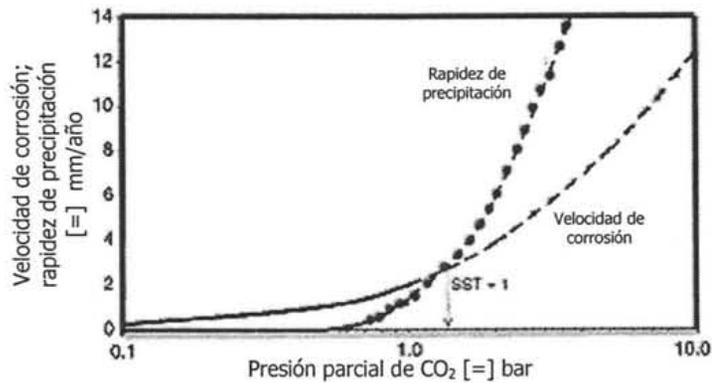


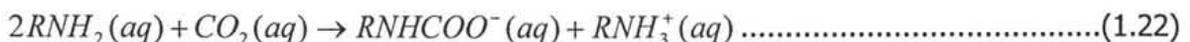
Figura 1.13. Efecto de la presión parcial del dióxido de carbono en la velocidad de corrosión del acero y rapidez de precipitación de carbonato de hierro. (pH: 6; T: 60°C; [Fe²⁺]: 1 ppm y; v_{flujos} : 1 m/s.)

Es importante destacar que las figuras 1.9-1.13 son el resultado de un modelo matemático realizado por Nestic y colaboradores (2003), con base en los resultados experimentales de Van Hunnik y colaboradores (1996), de tal manera que los parámetros deben manejarse con reserva.

1.4) REACCIONES ENTRE LA METILDIETANOLAMINA Y LA DIETANOLAMINA CON EL DIÓXIDO DE CARBONO

Nielsen y colaboradores (1995) indican que las alcanolaminas absorbedoras provocan corrosión del acero al carbón debido a la alta temperatura y presión de operación del proceso de endulzamiento del gas natural. Pero si se agrega dióxido de carbono a las soluciones acuosas de alcanolaminas, la velocidad de corrosión del acero al carbón aumenta considerablemente.

Algunos mecanismos han sido propuestos para entender la corrosión provocada por las soluciones de alcanolaminas absorbedoras de gases ácidos. Según Danckwerts y McNeil (1967), inicialmente se forma carbamato de la alcanolamina de acuerdo a la siguiente reacción:



Como se puede observar en esta reacción, las alcanolaminas primarias reaccionan con el dióxido de carbono acuoso para formar el carbamato de la alcanolamina ($RNHC\bar{O}O^-$) y la amina protonada correspondiente (RNH_3^+).

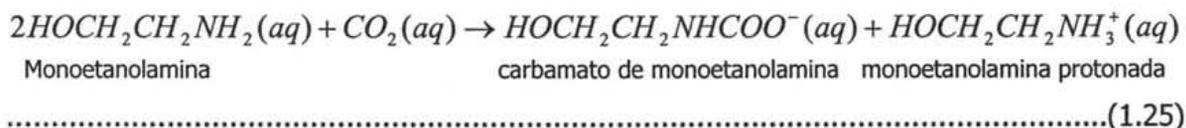
Posteriormente, el carbamato de la alcanolamina se hidroliza regenerando a la alcanolamina y formando iones bicarbonato (Chakraborty y colaboradores, 1989):



Finalmente, los iones HCO_3^- se reducen a hidrógeno gaseoso:



A continuación se presentan las reacciones entre la monoetanolamina y el dióxido de carbono usando el mecanismo propuesto por Chakraborty y colaboradores (1989):

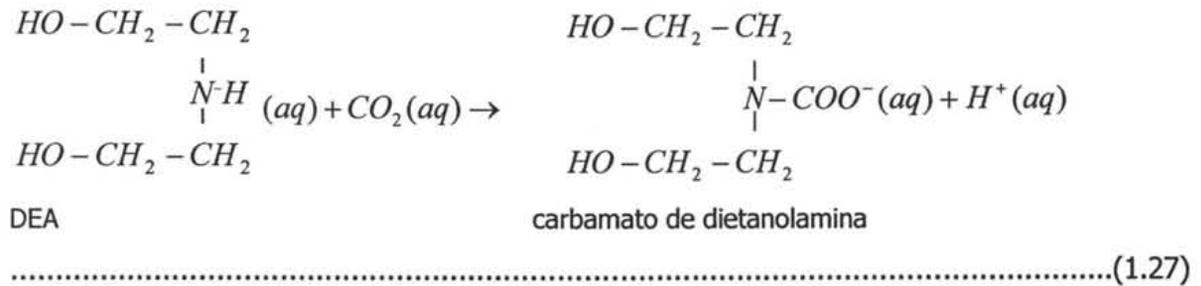


El carbamato de monoetanolamina se hidroliza para proporcionar como productos la MEA y el bicarbonato:



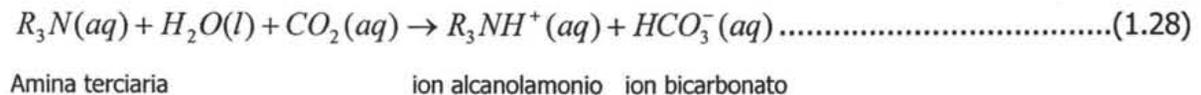
Para las reacciones entre la MDEA y la DEA con el dióxido de carbono, el carbamato es prácticamente el único producto de reacción, ya que se ha comprobado que cinéticamente la hidrólisis de este compuesto es muy lenta.

Por otro lado, Kim y Sartori (1984) proponen la siguiente reacción entre la dietanolamina y el dióxido de carbono acuoso:

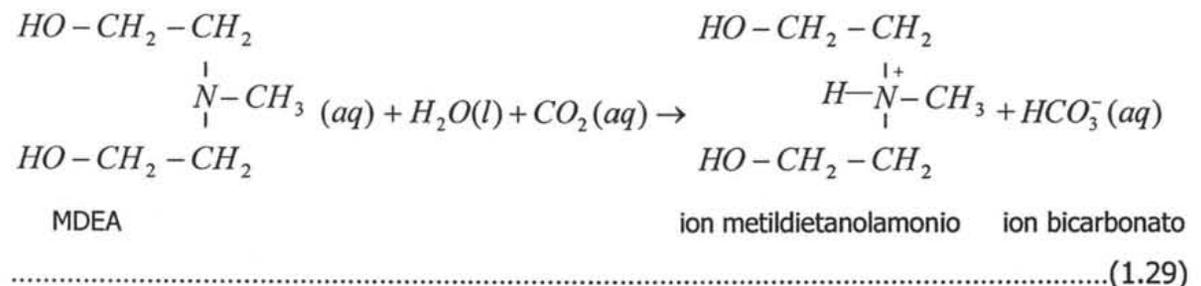


Como se puede observar, en la reacción anterior también se forma el carbamato de dietanolamina pero, a diferencia del modelo de Chakraborty y colaboradores (1989), en lugar de obtener como producto adicional iones bicarbonato se forman protones, mismos que disminuyen el pH de la solución con respecto al tiempo.

Existe otro mecanismo propuesto por Kosseim y colaboradores (1984) para las reacciones entre alcanolaminas secundarias y terciarias con el dióxido de carbono:



De tal forma que la reacción entre la metildietanolamina y el dióxido de carbono acuoso es la siguiente:

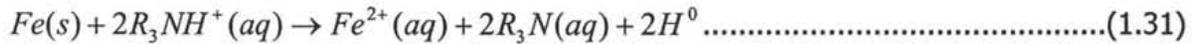


La reacción entre las alcanolaminas secundarias y el dióxido de carbono, propuesta por Kosseim y colaboradores (1984) es la que se presenta a continuación:



Amina secundaria ion alcanolamonio carbamato de la alcanolamina

Los iones alcanolamonio ($R_2NH_2^+$ y R_3NH^+) son ácidos que suministran protones para la reacción de corrosión del hierro:



Esta última reacción indica que el incremento de la velocidad de corrosión es directamente proporcional a la concentración de los iones alcanolamonio; así mismo, se producen átomos de hidrógeno que pueden generar fragilización y/o formación de ampollas en el acero.

Otros compuestos formados en las reacciones de MEA y el CO_2 (Polderman, 1955) son el carbamato de monoetanolamina, la 2-oxazolidona, 1-(2-hidroxietil)imidazolidona y la 2-hidroxietiletilendiamina (HEED). Así también, Kim y Sartori (1984) proponen que en la reacción entre la DEA y el CO_2 se produce el carbamato de dietanolamina, el cual se condensa para generar a la 3-(2-hidroxietil)oxazolidona (HEO).

1.5) CINÉTICA DE LAS REACCIONES ELECTROQUÍMICAS

La corrosión es un proceso en el cual se efectúan reacciones heterogéneas entre una solución electrolítica y un metal. La transferencia de carga se realiza en la superficie del metal, por lo tanto, para el estudio de la cinética de reacción es muy importante determinar las características de la interfase electrodo-electrolito.

Para que el proceso de corrosión se efectúe, las especies químicas deben encontrarse en la superficie del electrodo (figura 1.14). La velocidad de reacción puede estar controlada por el transporte de masa (difusión, migración y convección) de las especies en solución, o bien, por la velocidad de transferencia de electrones en la interfase (activación o transferencia de carga).

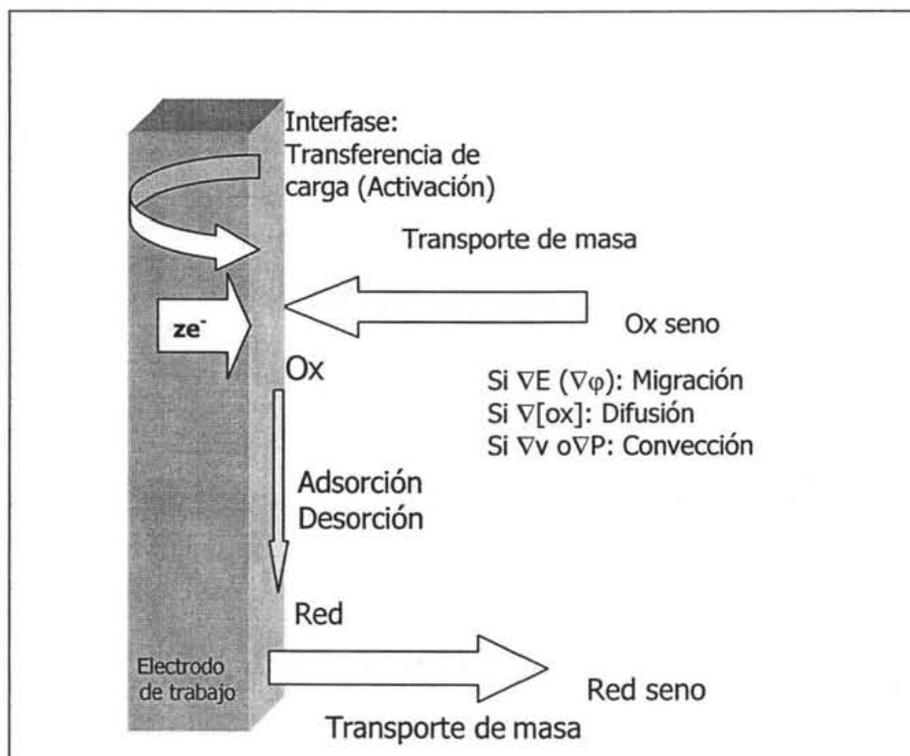


Figura 1.14. Esquema de la cinética de una reacción heterogénea donde Ox representa a la especie oxidada y red representa a la especie reducida.

Cuando se tiene una reacción de equilibrio: $Ox + ze^- \leftrightarrow Red$, donde Ox representa a la especie oxidada y Red a la especie reducida, la velocidad de reacción catódica y anódica son de la misma magnitud.

Si la reacción está controlada por transferencia de carga y ésta se efectúa en un sólo paso, la corriente está dada por la ecuación de Butler-Volmer (Newman, 1991, pp. 17; Oldham, 1994, pp. 175; Gileadi, 1993, pp. 114):

$$I = I_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_a z F}{RT} \eta_s \right] - \exp \left[\frac{-\alpha_c z F}{RT} \eta_s \right] \right\} \dots\dots\dots(1.32)$$

Donde: I es la corriente; I_0 es la corriente de intercambio; α_a, α_c son los coeficientes de transferencia aparentes de la reacción anódica y catódica respectivamente; $\eta_s = (E_{aplicado} - E_0)$ es el sobrepotencial aplicado; R es la constante de los gases y; F es el número de Faraday.

El primer término de la ecuación de Butler Volmer, $I_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_a z F}{RT} \eta_s \right] \right\}$, representa la contribución anódica de la reacción de equilibrio; mientras que el segundo término, $I_0 \left\{ \exp \left[\frac{-\alpha_c z F}{RT} \eta_s \right] \right\}$, representa la parte catódica de la reacción.

Cuando el área anódica y el área catódica son iguales, la ecuación de Butler-Volmer se puede escribir en términos de la densidad de corriente (i), de la siguiente manera:

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_a z F}{RT} \eta_s \right] - \exp \left[\frac{-\alpha_c z F}{RT} \eta_s \right] \right\} \dots\dots\dots(1.33)$$

Donde i_0 es conocida como la densidad de corriente de intercambio.

Analizando la ecuación de Butler-Volmer se puede apreciar que, en el equilibrio, la densidad de corriente es igual a cero ($i=0$), debido a que no se aplica ningún sobrepotencial al sistema.

La magnitud de la corriente catódica y anódica son iguales cuando se tiene un sistema a circuito abierto. De tal manera que, cuando la reacción está en equilibrio, la corriente de intercambio se define como el valor de la corriente anódica o catódica ($I_{an} = I_{cat} = I_0$).

Cuando se aplica un sobrepotencial a la reacción de electrodo en el equilibrio, la reacción electroquímica se desplazará ya sea a la parte anódica o a la catódica. Si al electrodo se le aplica un sobrepotencial mayor de cero, la reacción que inicialmente se encontraba en el equilibrio, tenderá hacia la reacción anódica; por otro lado, cuando al metal se le aplica un sobrepotencial menor de cero, entonces la reacción se desplazará hacia el sentido de la reducción.

Al graficar la ecuación de Butler Volmer se obtiene una función hiperbólica como se muestra en la figura 1.15 (Gileadi, 1993, pp. 116).

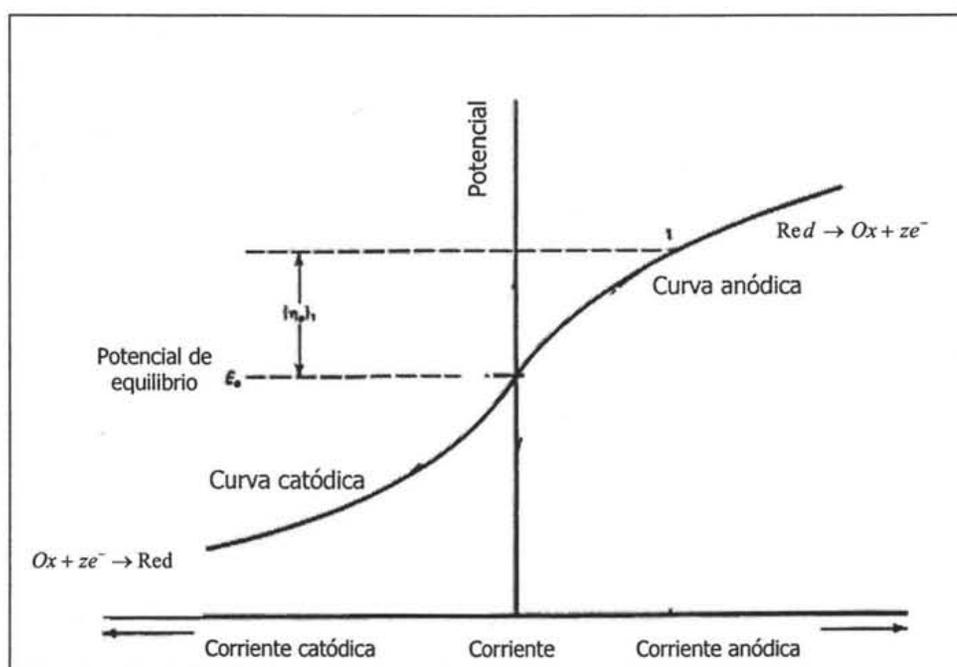


Figura 1.15. Gráfica de la ecuación de Butler-Volmer la cual muestra ser una función hiperbólica.

Como se puede apreciar en la figura anterior, cuando los valores del potencial aplicado al electrodo son mayores que el potencial de equilibrio se obtiene la curva de polarización anódica. Por otro lado, si los valores del potencial aplicado son menores que el potencial de equilibrio se obtiene la curva cinética de la reacción catódica.

La densidad de corriente se puede relacionar con la velocidad de reacción con la siguiente igualdad:

$$i = v z F \dots\dots\dots(1.34)$$

Donde v es la velocidad de reacción heterogénea expresada en $\frac{mol}{sm^2}$.

1.5.1) EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL

Cuando la reacción está controlada por transferencia de carga y se le aplica al electrodo de trabajo un sobrepotencial mayor de 120 mV la corriente anódica es mucho mayor que la corriente catódica, de tal manera que la parte exponencial de la ecuación de Butler-Volmer se puede aproximar como:

$$\left\{ \exp\left[\frac{\alpha_a z F}{RT} \eta_s\right] - \exp\left[\frac{-\alpha_c z F}{RT} \eta_s\right] \right\} \approx \exp\left[\frac{\alpha_a z F}{RT} \eta_s\right]$$

Por lo tanto, la corriente de la reacción se puede expresar de la siguiente manera:

$$I \approx I_0 \exp\left(\frac{\alpha_a z F}{RT} \eta_s\right) \dots\dots\dots(1.35)$$

Despejando el sobrepotencial de la expresión anterior se obtiene la ecuación de Tafel:

$$\eta_s = \left(\frac{RT}{\alpha_a z F}\right) \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = \beta_a \log\left(\frac{I}{I_0}\right) \dots\dots\dots(1.36)$$

Donde:

$$\beta_a \equiv \left(\frac{2.3RT}{\alpha_a z F}\right) \dots\dots\dots(1.37)$$

Así mismo, la ecuación de Tafel se puede expresar en términos de la variación de la corriente como función del sobrepotencial aplicado:

$$\log I = \log I_0 + \left(\frac{1}{\beta_a} \right) \eta_s \dots\dots\dots(1.38)$$

Como se indica en la expresión anterior, la función que define la relación entre el sobrepotencial y la corriente es una línea recta, cuya ordenada al origen es el logaritmo de la corriente de intercambio, $\log I_0$, y la pendiente es el inverso de β_a , es decir $\left(\frac{1}{\beta_a} \right)$.

Si el logaritmo de la corriente se grafica en el eje de las abscisas, entonces la pendiente de la ecuación de la línea recta es directamente β_a , conocida como la pendiente de Tafel anódica. Realizando una extrapolación desde la zona donde la ecuación de Tafel es válida, se puede estimar el valor de la corriente de intercambio y las pendientes de Tafel, tanto anódica como catódica (figura 1.16).

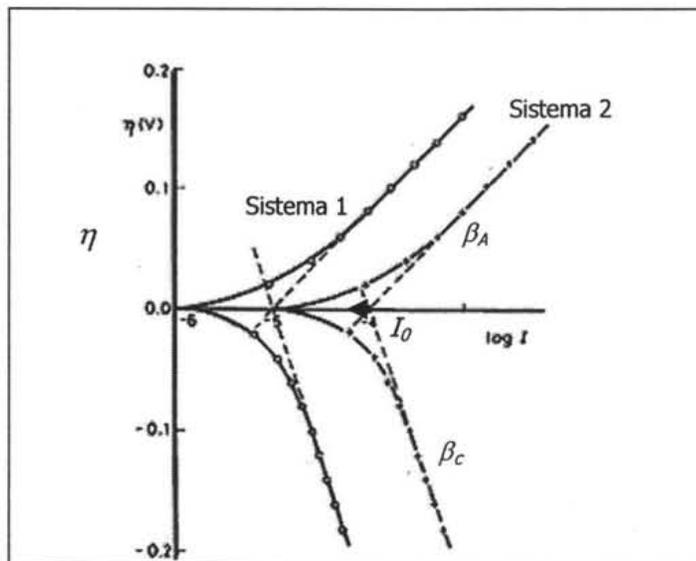
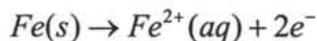


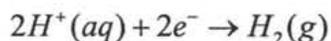
Figura 1.16. Curvas de polarización para dos diferentes sistemas. Con el método de extrapolación de Tafel se puede determinar tanto la corriente de intercambio, I_0 , como la pendiente anódica y catódica (β_A y β_C).

Ahora bien, cuando se tiene una reacción fuera del equilibrio, por ejemplo, si se sumerge una pieza de acero al carbón en medio ácido se presentan las siguientes reacciones:

Reacción anódica:



Reacción catódica:



Reacción global:



El valor del potencial al cual se efectúan estas reacciones sobre la superficie del metal se le denomina potencial de corrosión (también conocido como potencial a circuito abierto, potencial mixto o potencial natural).

Durante el proceso de corrosión, las reacciones de oxidación y reducción se realizan en la superficie del metal, debido a que en ésta existen tanto zonas anódicas como catódicas (figuras 1.17, 1.18).

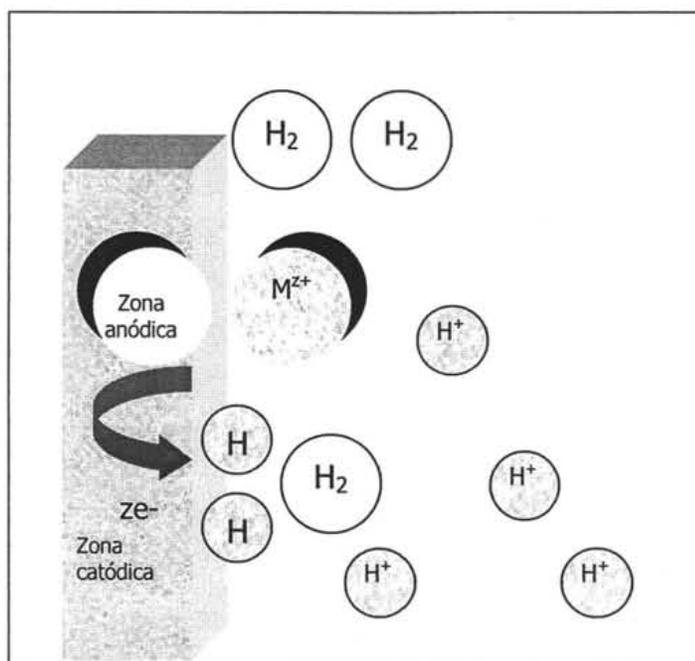


Figura 1.17. Representación del fenómeno de corrosión en medio ácido.

Cuando el potencial del electrodo es el de corrosión, la corriente de oxidación es igual a la corriente de reducción. El valor de la corriente anódica o catódica que se presenta cuando el metal se encuentra a circuito abierto es denominada corriente de corrosión.

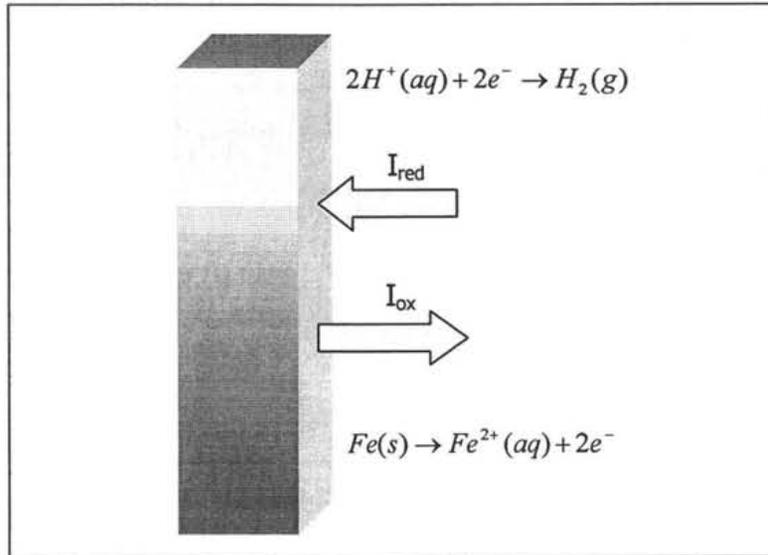


Figura 1.18. En medio ácido, la reacción global es la disolución del hierro y el desprendimiento de hidrógeno.

De acuerdo con el principio de superposición de Wagner y Traud y el análisis de Stern y Geary (Stern y Geary, 1957), se puede calcular la corriente partiendo del potencial de corrosión con la siguiente expresión:

$$I = I_{corr} \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_a z F}{RT} \eta_s \right] - \exp \left[-\frac{\alpha_c z F}{RT} \eta_s \right] \right\} \dots \dots \dots (1.39)$$

Donde I_{corr} es la corriente de corrosión y α_a, α_c son los coeficientes de transferencia aparentes anódico y catódico respectivamente; pero a diferencia de la ecuación, partiendo del equilibrio, α_a es el coeficiente de transferencia aparente anódico del equilibrio $Fe^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Fe$ y; α_c es el coeficiente de transferencia aparente de la reacción catódica de la reacción de equilibrio $2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow H_2$.

Cuando se parte del potencial de corrosión, el sobrepotencial se define como:

$$(\eta_s = E_{\text{aplicado}} - E_{\text{corrosión}}).$$

Si se aplica al electrodo un sobrepotencial mayor de 120 mV, la expresión 1.39 se puede aproximar adecuadamente como:

$$\eta_s = \beta_a \log\left(\frac{I}{I_{\text{corr}}}\right); \text{ donde: } \beta_a = \left(\frac{2.3RT}{\alpha_a zF}\right)$$

De tal manera que la relación entre la corriente y el sobrepotencial sigue la ecuación de una línea recta:

$$\log I = \log I_{\text{corr}} + \left(\frac{1}{\beta_a}\right) \eta_s \dots\dots\dots(1.40)$$

Lo anterior implica que se puede usar el método de Extrapolación de Tafel para estimar el valor de la intensidad o de la densidad de corriente de corrosión (figura 1.19):

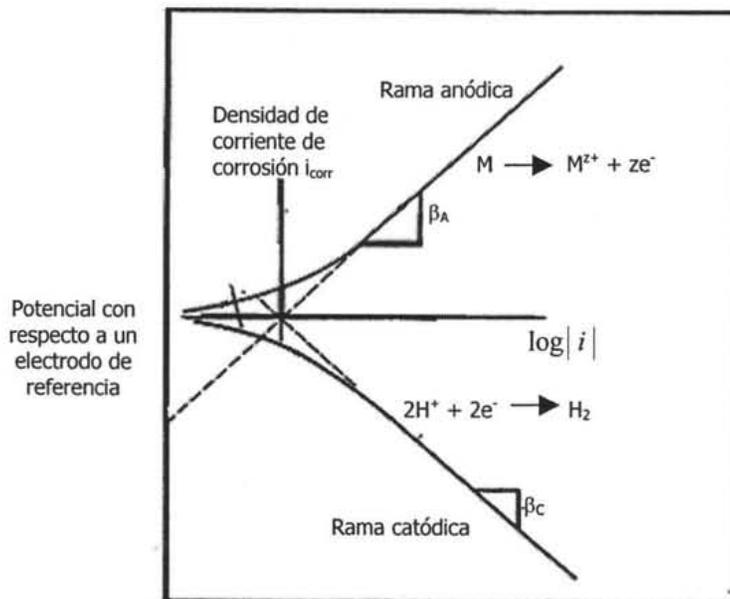


Figura 1.19. Método de Extrapolación de Tafel para estimar la densidad de corriente de corrosión en medio ácido. La reacción anódica es la corrosión del metal y la catódica es la reacción de desprendimiento de hidrógeno.

1.5.2) RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN

Se puede hacer una aproximación denominada de *bajo campo* cuando se aplican ligeros cambios al valor del potencial natural del electrodo de trabajo ($\eta \leq 10 \text{ mV}$). Con esta aproximación es posible obtener la resistencia a la polarización de un metal en un determinado medio electrolítico.

Partiendo de la ecuación original de Butler-Volmer y aplicando el principio de superposición de Wagner y Traud y el análisis de Stern-Geary, se tiene la siguiente expresión:

$$I = I_{corr} \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_a z F}{RT} \eta_s \right] - \exp \left[-\frac{\alpha_c z F}{RT} \eta_s \right] \right\}$$

Si el sobrepotencial tiende a cero, $\eta_s \rightarrow 0$, y definiendo $\frac{1}{\beta_a'} \equiv \frac{\alpha_a z F}{RT}$ y $\frac{1}{\beta_c'} \equiv \frac{\alpha_c z F}{RT}$ se puede escribir la expresión como:

$$I = I_{corr} \left\{ \exp \left[\frac{1}{\beta_a'} \eta_s \right] - \exp \left[-\frac{1}{\beta_c'} \eta_s \right] \right\}$$

Para calcular la función exponencial (e^x) se puede utilizar la serie infinita de Taylor, de tal manera que:

$$e^x \approx 1 + x + \frac{1}{2!} x^2 + \frac{1}{3!} x^3 + \dots + \frac{1}{n!} x^n$$

Si la función $x \rightarrow 0$, entonces la función exponencial se puede aproximar con mucha certeza utilizando los dos primeros términos de la serie:

$$e^x \approx 1 + x$$

Si se define $x \equiv \frac{1}{\beta'} \eta_s$, entonces la corriente cuando $\eta_s \rightarrow 0$ se puede escribir de la siguiente forma:

$$I = I_{corr} \left\{ 1 + \left[\frac{1}{\beta'_a} \eta_s \right] - \left(1 + \left[-\frac{1}{\beta'_c} \eta_s \right] \right) \right\}$$

Lo cual conduce a:

$$I = I_{corr} \left\{ \left[\frac{1}{\beta'_a} \right] + \left[\frac{1}{\beta'_c} \right] \right\} \eta_s$$

De tal manera que la corriente se puede expresar como:

$$I = I_{corr} \left\{ \left[\frac{1}{\frac{\beta_a}{2.3}} \right] + \left[\frac{1}{\frac{\beta_c}{2.3}} \right] \right\} \eta_s = 2.3 I_{corr} \left(\frac{1}{\beta_a} + \frac{1}{\beta_c} \right) \eta_s \dots\dots\dots(1.41)$$

o bien:

$$\frac{\eta_s}{I} = R_p \equiv \left(\frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right) \frac{1}{2.3 I_{corr}} = \frac{B}{I_{corr}} \dots\dots\dots(1.42)$$

Donde R_p se define como la resistencia a la polarización o polarización lineal; mientras que B es la relación de las pendientes de Tafel:

$$B = \frac{1}{2.3} \left(\frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right) \dots\dots\dots(1.43)$$

Entonces la resistencia a la polarización se puede expresar por medio de la siguiente fórmula:

$$R_p = \frac{\eta_s}{I} = \left(\frac{\Delta E}{\Delta I} \right)_{\eta \rightarrow 0} = \frac{B}{I_{corr}} \dots\dots\dots(1.44)$$

o bien, se puede escribir en términos del potencial de corrosión:

$$R_p = \frac{\eta_s}{I} = \left(\frac{\Delta E}{\Delta I} \right)_{E_{Aplicado} \rightarrow E_{corr}} = \frac{B}{I_{corr}} \dots\dots\dots(1.45)$$

Al realizar una gráfica entre el potencial y la corriente (figura 1.20), la pendiente de la línea recta es la resistencia a la polarización: $R_p = \frac{\eta_s}{I} = \left(\frac{\Delta E}{\Delta I} \right)$.

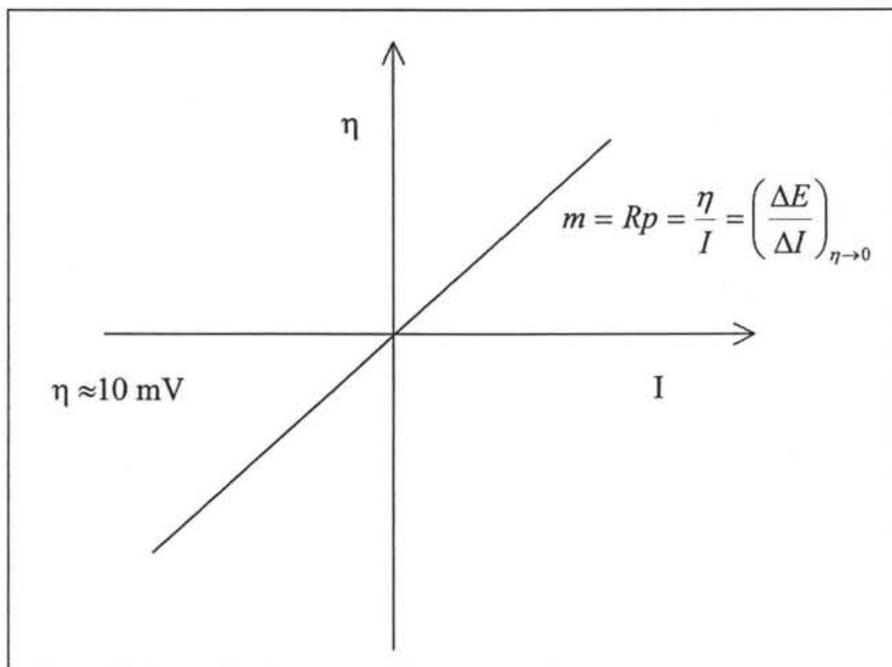


Figura 1.20. La pendiente de la gráfica (I, η) o (I, $E_{aplicado}$) representa la resistencia a la polarización.

Cuando un metal presenta valores altos de R_p entonces es un material que sufre baja corrosión y viceversa.

1.5.3) CONTROL POR TRANSPORTE DE MASA

Si la velocidad de transporte de las especies desde el seno de la solución hasta la superficie del metal es el paso lento de la reacción, entonces la velocidad de reacción está controlada por el transporte de masa. El flux de masa molar, N_i , está dado por la siguiente expresión (Newman, 1991, pp. 241):

$$N_i = -z_i F k \nabla \Phi - D_i \nabla c_i + c_i v \dots\dots\dots(1.46)$$

Como se puede apreciar en la ecuación anterior, la densidad de flujo o flux de las especies, N_i [=] $\frac{\text{moles}}{\text{m}^2 \text{s}}$, tiene tres términos:

- ☞ Migración ($z_i F k \nabla \Phi$)
- ☞ Difusión ($D_i \nabla c_i$)
- ☞ Convección ($c_i v$)

Donde: z_i es la carga del ión; k es la conductividad eléctrica [=] $\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$; F es el número de Faraday [=] $\frac{96,485}{\text{mole}^-}$; c_i es la concentración del ión [=] $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$; Φ es el potencial [=] V; $\nabla \Phi$ es gradiente de potencial [=] $\frac{\text{V}}{\text{m}}$; D_i es el coeficiente de difusión o difusividad del ión [=] $\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$; ∇c_i es el gradiente de concentración del ión [=] $\frac{\text{mol}}{\text{m}^4}$ y; v_i es la velocidad de flujo del medio electrolítico [=] $\frac{\text{m}}{\text{s}}$.

Si el electrolito tiene alta conductividad eléctrica, entonces el flux de masa molar de los reactivos está en función del término de difusión (también denominado transporte molecular), más el término convectivo:

$$N_i = -D_i \nabla c_i + c_i v \dots\dots\dots(1.47)$$

Si la concentración de las especies en solución es baja o el sistema se encuentra estancado, entonces la densidad de flujo se puede aproximar al término de transporte molecular o difusivo (ecuación conocida como la Ley de Fick), de la siguiente forma:

$$N_i = j_i = D_i \nabla c_i \dots\dots\dots(1.48)$$

Cuando un sistema de reacción se encuentra controlado completamente por difusión, la concentración de los reactivos en la superficie del metal es prácticamente igual a cero, debido a que la rapidez de la reacción en la superficie es mucho mayor que el transporte de las especies. Por lo tanto, el flux de masa molar, en coordenadas rectangulares y en una sola dirección, se expresa como:

$$j_{ox,sol} = D_{ox,sol} \frac{[ox]_{sno}}{\delta} \dots\dots\dots(1.49)$$

Donde j_{ox} es el flux de masa molar de la especie oxidante; $D_{ox,sol}$ es el coeficiente de difusión de la especie oxidada en el medio acuoso y; δ es la longitud de la capa límite de difusión.

Como el control de la velocidad de reacción es la difusión de las especies, entonces la velocidad de reacción de la especie oxidada es igual al término de flux difusivo:

$$-v_R = j_{ox,sol} = D_{ox,sol} \frac{[ox]_{sno}}{\delta} \dots\dots\dots(1.50)$$

Se sabe que el coeficiente de difusión es función de la temperatura y la longitud de la capa límite de difusión es función de la velocidad de flujo. Entonces, si el sistema se encuentra a temperatura y velocidad de flujo constante, el valor de la densidad de corriente se transforma en una constante; es decir, se vuelve independiente del

sobrepotencial aplicado en la superficie del metal. A esta densidad de corriente se le denomina densidad de corriente límite, cuya expresión es la que se presenta a continuación:

$$i_{lim} = zFD_{ox,sol} \frac{[ox]_{seno}}{\delta} \dots\dots\dots(1.51)$$

Cuando una reacción de corrosión está controlada totalmente por difusión, entonces es posible determinar la corriente de corrosión ya que ésta es exactamente igual al valor de la corriente límite.

1.6) RUIDO ELECTROQUÍMICO

Las oscilaciones estocásticas del potencial y/o la corriente de corrosión generadas espontáneamente por las reacciones de corrosión se conocen como Ruido Electroquímico.

Los procesos estocásticos son aleatorios y se caracterizan por ser señales cuyos valores pueden ser descritos probabilísticamente. Ejemplos de este tipo de procesos incluyen señales cuyo tiempo de evolución es afectado por factores aleatorios o desconocidos; como es el caso de electrocardiogramas, sismogramas y estadísticas de población. En los procesos estocásticos la señal de entrada es aleatoria, mientras que en los procesos determinísticos la señal de entrada es una unidad simple. Las ecuaciones de Yule-Walker juegan un importante papel en el desarrollo de los algoritmos de modelos estocásticos (Hayes, 1996, pp. 188).

El ruido en potencial puede ser medido entre un electrodo de trabajo y un electrodo de referencia o un tercer electrodo de trabajo. En otros casos, también se puede registrar la fluctuación de la diferencia de potencial entre dos electrodos idénticos.

En lo que se refiere al ruido en corriente, éste es medido generalmente entre dos electrodos idénticos usando un amperímetro de resistencia cero (Cottis, 2001, pp. 266). El ruido puede ser determinado bajo condiciones de potencial natural o bien polarizando el sistema de estudio. Si el propósito es efectuar el registro de la corrosión, sobre todo en

campo, es más adecuado medir las fluctuaciones en el potencial de corrosión, ya que se determina el comportamiento natural del metal en el medio de actuación, sin inducir otros efectos que alteren la señal de salida (Uruchurtu y Malo, 1997, pp. 49). Cuando el ruido en corriente es registrado entre dos electrodos nominalmente idénticos, el ruido en potencial puede ser medido con respecto a un electrodo de referencia convencional, o bien, con respecto a un tercer electrodo de trabajo (Cottis 2001, pp. 266).

Es conveniente medir el ruido del potencial y de la corriente en forma simultánea entre los electrodos de trabajo ya que se ha demostrado que, con esta metodología, se puede entender la cinética de las reacciones de corrosión. Por ejemplo, para la corrosión por picaduras se ha demostrado que existe correspondencia entre la señal de potencial y de corriente; mientras la señal de corriente aumenta la de potencial disminuye.

Todos los procesos de corrosión así como de formación de películas pasivas causan fluctuaciones en la corriente y en el potencial natural del metal (Uruchurtu y Malo, 1997, pp. 49).

El análisis de ruido electroquímico usa la estadística descriptiva e inferencia estadística para el estudio de las oscilaciones estocásticas. Así mismo, se puede hacer la transformación de la señal del dominio del tiempo al dominio de la frecuencia, con el fin de obtener información sobre el mecanismo de corrosión.

Con el propósito de efectuar la transformación de la señal del dominio del tiempo al dominio de la frecuencia, se usan frecuentemente dos métodos: La Transformada Rápida de Fourier (FFT) y el Método de Máxima Entropía (MEM), siendo el primero más adecuado para la investigación de los posibles fenómenos que controlan las reacciones, y el segundo, para propósitos de monitoreo (Uruchurtu y Malo, 1997, pp. 50). Los resultados del análisis espectral se presentan en decibeles, ya sea de la densidad de corriente media cuadrada o del potencial contra la frecuencia en escala logarítmica.

1.6.1) PARÁMETROS PARA EL ESTUDIO DE LA CORROSIÓN POR ANÁLISIS DE RUIDO ELECTROQUÍMICO

Por medio del análisis por ruido electroquímico se puede determinar la resistencia al ruido (Rn), la cual está definida como la relación de la desviación estándar del ruido en potencial $E(t)$ y del ruido en corriente $I(t)$:

$$Rn = \frac{\sigma_{E(t)}}{\sigma_{I(t)}} \dots\dots\dots(1.52)$$

En los primeros estudios se pensó que la Rn y la Resistencia a la Polarización (Rp) eran iguales, de tal manera que se podía evaluar la densidad de corriente de corrosión con la relación de Stern-Geary:

$$i_{corr} = B \left(\frac{1}{R_p} \right) \dots\dots\dots(1.53)$$

Donde $B = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)}$, es decir la constante de Stern-Geary.

Reichert (1996) determinó la velocidad de corrosión con Rp , pérdida de peso y Rn . Como conclusión de su trabajo encontró que para el acero inoxidable 316L, en diferentes soluciones, existe muy poca variación entre la Rp y la Rn cuando la velocidad de corrosión es inferior a 1.3 mm/año. De igual forma, se ha encontrado una excelente correlación entre Rn y Rp en estudios de evaluación de inhibidores de corrosión (Tan et al., 1996).

Sin embargo, se ha demostrado que Rn y Rp no siempre tienen los mismos valores, pero sí pueden ser relacionados.

Bertocci y colaboradores (1997, pp. 31) a través de un análisis teórico bajo la aproximación de una baja resistencia óhmica de la solución, encontraron las siguientes igualdades:

$$Rn = Rn(f \rightarrow 0) = Z(f = 0) = R_p \dots\dots\dots(1.54)$$

siendo $Z(f = 0)$ la impedancia electroquímica a frecuencia cero.

Estas relaciones han sido probadas experimentalmente con éxito por Mansfeld y colaboradores (1997, pp. 2068).

Se puede entonces subrayar que la diferencia entre la resistencia al ruido y la resistencia a la polarización, se debe fundamentalmente a que la R_p se mide cuando la frecuencia tiende a cero ($R_p = R(f \rightarrow 0) = Z(f = 0)$), mientras que la Rn es determinada en un rango de frecuencias hasta un valor de ~ 1 Hz (Cottis, 2001, pp. 274).

Cuando se ocupan 3 electrodos idénticos en el registro de la señales de ruido se debe normalizar el ruido en potencial, con el propósito de incluir las perturbaciones generadas en el electrodo de referencia (Reichert, 1996, pp. 80). La desviación estándar promedio del potencial para los electrodos de trabajo es:

$$\sigma V_{med} = \sigma V_1^2 + \sigma V_2^2 \dots\dots\dots(1.55)$$

Debido a que ambos electrodos son idénticos, además de que están sumergidos en el mismo ambiente, entonces la desviación estándar del ruido en potencial de cada electrodo debe ser el mismo:

$$\sigma V = \sigma V_1 = \sigma V_2 \dots\dots\dots(1.56)$$

Por lo cual, si se sustituye la expresión anterior en la ecuación 1.55 se obtiene:

$$\sigma V_{med} = \sigma V^2 + \sigma V^2 \dots\dots\dots(1.57)$$

Con esto se deriva que la desviación estándar para cada electrodo de trabajo tiene la siguiente relación:

$$\sigma V = \frac{\sigma V_{med}}{\sqrt{2}} \dots\dots\dots(1.58)$$

Por otro lado, es conocido que la señal de potencial presenta una componente de ruido y otra de corriente directa. Para poder separar ambas señales, con el propósito de efectuar el análisis de los resultados en la serie de tiempo correspondiente, se cuenta con el método de eliminación de tendencias (Tan y colaboradores, 1996, pp. 1684). En la figura 1.21 se presenta una señal hipotética antes y después de este proceso.

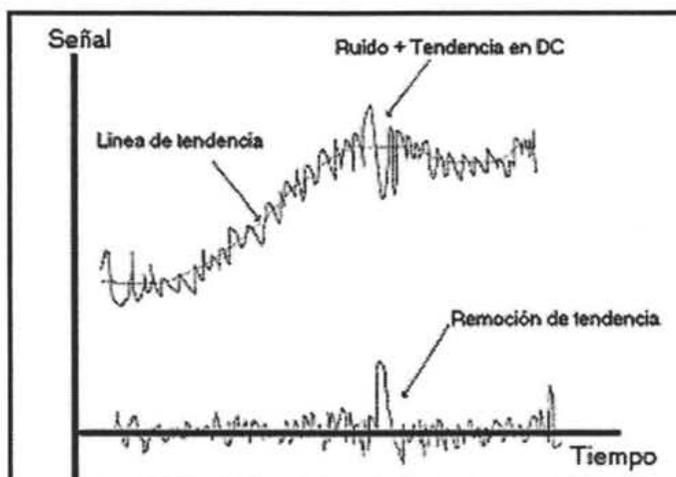


Figura 1.21. Proceso esquemático de eliminación de tendencia.

Con los valores promedio se forma una línea base sobre la que fluctúan los valores de la señal. Se puede calcular un nuevo valor de Rn como la relación de la desviación estándar del ruido de potencial entre el ruido en corriente:

$$Rn = \frac{\sigma [V(\Delta t)]}{\sigma [I(\Delta t)]} \dots\dots\dots(1.59)$$

Cuando existe la presencia de una película o una capa pasiva sobre la superficie del electrodo, se observan niveles de corriente muy bajos. En el momento que ocurre una ruptura de película se presentan transitorios de corriente, debidos al proceso de iniciación

del ataque localizado. Esta fluctuación de corriente denota la existencia de un punto en la superficie del electrodo cuya actividad es mayor que la del resto de la superficie.

Un parámetro importante para estudiar este tipo de comportamiento es el "Índice de Picado o Localización" (PI por sus siglas en inglés), el cual está definido como la relación entre la desviación estándar y la media cuadrada de las fluctuaciones de corriente:

$$PI = \frac{\sigma_I}{I_{mc}} = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (x_j)^2}} \dots\dots\dots(1.60)$$

donde σ_I es la desviación estándar del ruido en corriente calculada para un periodo de tiempo determinado (Kelly, 1996, pp. 101).

El índice de localización tiene valores comprendidos entre cero y uno: $0 \leq PI \leq 1$. Se ha sugerido que el PI puede ser usado para determinar el mecanismo del proceso de corrosión. Cuando los valores de PI sean cercanos a uno se asume que el mecanismo es típicamente de corrosión localizada, mientras que valores cercanos a cero son característicos de los procesos de corrosión uniforme (tabla 1.4).

Tabla 1.4 Correlación entre el PI y el tipo de corrosión esperada (Eden, 1998).

Rango del PI	Tipo de corrosión
0.001 < PI < 0.01	Corrosión uniforme
0.01 < PI < 0.1	Corrosión mixta
0.1 < PI < 1.0	Corrosión localizada

Mansfeld (1999, pp. 915) recomienda que este parámetro sea usado con cuidado para evitar interpretaciones equivocadas.

Transformada Rápida de Fourier

Para transformar la señal del dominio del tiempo al de frecuencia, se debe efectuar un cambio mediante la Transformada Rápida de Fourier (FFT) para datos discretos. El

algoritmo de conversión se presenta para una serie de N puntos registrados en intervalos constantes de separación Δt :

$$\Phi_k = \sum_{j=0}^{N-1} I_j e^{2\pi jk} \dots\dots\dots(1.61)$$

donde Φ_k es la variable transformada; I_j representa un dato de la serie de la variable a transformar y; k se calcula desde 0 hasta N-1 donde N representa el tamaño de la muestra. El cambio del tiempo a frecuencia, se hace como sigue:

$$f_k = \frac{k}{N\Delta t} \dots\dots\dots(1.62)$$

Uruchurtu y Dawson (1987, pp. 20), especifican el dominio de frecuencias que se podrán medir en función del tiempo y número de muestreos, siendo la frecuencia máxima:

$$f_{max} = \frac{1}{2\Delta t} \dots\dots\dots(1.63)$$

donde Δt es el intervalo de tiempo de muestreo. De tal manera que si se toma un punto cada segundo la f_{max} será de 0.5Hz.

La frecuencia mínima tiene la siguiente expresión:

$$f_{min} = \frac{1}{Nt} \dots\dots\dots(1.64)$$

donde N_t es el número de lecturas. Por ejemplo si $N_t = 1024$:

$$f_{min} = \frac{1}{1024(1)} = 9.8E - 4 \approx 1E - 3 = 0.001 \text{ Hz} = 1 \text{ mHz} \dots\dots\dots(1.65)$$

Una vez conocida la variable transformada y su respectiva frecuencia, se construye el espectro de potencia calculando un nuevo parámetro Ψ para 3 intervalos:

a) Para Φ_k cuando k vale 0.

$$\Psi(0) = \Psi(f_0) = \frac{1}{N^2} [\Phi_0]^2 \dots\dots\dots(1.66)$$

b) Para Φ_k cuando $k = 1, 2, \dots, (N/2-1)$.

$$\Psi(f_k) = \frac{1}{N^2} [\Phi_k^2 + \Phi_{N-k}^2] \dots\dots\dots(1.67)$$

c) Para Φ_k cuando $k = N/2$.

$$\Psi(f_{N/2}) = \frac{1}{N^2} [\Phi_{N/2}]^2 \dots\dots\dots(1.68)$$

La gráfica de $\Psi(f_k)$ contra f_k es el espectro de potencia de la señal transformada. Una restricción para validar el espectro de frecuencia es que se debe generar con al menos 1024 lecturas. Así, se puede estimar que el experimento es representativo de todos los eventos que suceden en el tiempo. Esto tiene como ventaja que un sistema se puede monitorear tomando lecturas en periodos muy cortos sin perder significado a largo plazo.

Por otro lado, Beaunier y colaboradores (1996, pp. 115), proponen una transformación simplificada, basada en el método de Cooley Tuckey, para estudios electroquímicos:

$$\Psi(f) = \frac{2}{T} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N [\Phi(f_j)]^2 \dots\dots\dots(1.69)$$

donde T es el tiempo de adquisición de datos. Se argumenta que este método tiene la ventaja de ser simple, fácil de implementar en una computadora y sobre todo, aplicable a muchos tipos de señales aleatorias.

El análisis de FFT se ocupa en muchos estudios de corrosión debido a que relaciona parámetros del proceso de corrosión. Como ejemplos se pueden citar los fenómenos de baja frecuencia, como la repasivación de una picadura o la formación de una película de inhibidor. Por otro lado, se puede detectar la presencia de eventos de alta frecuencia como el inicio de picaduras. Así mismo, cuando se presentan picos bien definidos a ciertas frecuencias (frecuencias características) se puede calcular la capacitancia de la doble capa (dl por sus siglas en inglés) (C_{dl}) de estos procesos mediante la constante de tiempo (Uruchurtu y Malo, 1997, pp. 50):

$$\tau = R_n \cdot C_{dl} \dots\dots\dots(1.70)$$

donde τ es la constante de tiempo y R_n es la resistencia al ruido.

Ahora bien, se ha analizado el valor de la pendiente del espectro $1/f^\alpha$. Hashimoto y colaboradores (1992, pp. 925), asociaron un valor de $\alpha = 2$ en un espectro de potencial, con la iniciación de picaduras, la cual sigue un proceso de Poisson.

1.6.2) REGISTRO DE LA PASIVACIÓN Y LA CORROSIÓN POR PICADURAS CON RUIDO ELECTROQUÍMICO

El ruido electroquímico es particularmente adecuado para el estudio de la corrosión localizada debido a que es un proceso aleatorio. En las series de tiempo características del picado, como es el caso del acero inoxidable en soluciones de cloruro férrico, se presentan inicialmente eventos transitorios de corta duración, lo cual indica que existen picaduras inestables o metaestables; éstas son repasivadas en pocos segundos. Las picaduras estables que continúan creciendo, suspenden su progresión después de unos minutos.

Como parte de los resultados de Uruchurtu y Dawson (1987), se sabe que la pendiente y la frecuencia de corte en los espectros de ruido guardan una relación con el ataque por corrosión.

La forma de una señal transitoria de ruido asociada a la corrosión por picaduras de algunos metales, presenta una caída de potencial y/o un aumento de corriente acompañado de una recuperación del voltaje y/o un decaimiento de la corriente, de manera similar a una señal transitoria de un circuito *RC*. Estas señales controlan el mecanismo de iniciación del picado y se asocian con la ruptura de la película y la repasivación/carga de la doble capa para el aluminio en medio de cloruros.

Los transitorios de iniciación parecen ser desencadenados por mecanismos mecánicos. La adsorción de los iones cloruro incrementa la concentración de las islas de sal formadas en sitios localizados, de tal manera que, el potencial de corrosión crece hacia el potencial de picado. Este proceso afecta la tensión superficial con cambios en la presión dentro de la película produciendo un proceso de ruptura. Dicha iniciación tiene mayor probabilidad de generar picaduras metaestables o estables un área de alta adsorción de cloruros. (Uruchurtu y Malo, 1997, pp. 49).

1.6.3) INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE FLUJO EN LAS MEDIDAS DE RUIDO ELECTROQUÍMICO

Se ha encontrado que la agitación puede representar una fuente adicional en las fluctuaciones de corriente y potencial. La velocidad de flujo incide directamente en la intensidad del ataque, debido a que los procesos de corrosión incluyen etapas de transporte de masa.

En general, se ha observado que las características del ruido electroquímico cambian significativamente con el flujo del electrolito. En estudios donde se utilizó acero al carbón en una solución de sulfato de sodio, se determinó que cuando no existe movimiento del electrolito, la amplitud es función de la frecuencia; mientras que en sistemas sujetos a convección forzada, la amplitud es independiente de la frecuencia (Malo, Velasco, 1996 pp. 393).

2) EXPERIMENTACIÓN A 80°C Y PRESIÓN ATMOSFÉRICA

2.1) DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para simular el fenómeno de corrosión —usando técnicas de corriente directa— que se presenta en los equipos del proceso de regeneración de alcanolaminas, se seleccionaron las condiciones de operación más cercanas a la realidad para efectuar la experimentación.

Los experimentos se realizaron a presión atmosférica y a una temperatura de 80°C, es decir, 12°C abajo del punto de ebullición con el propósito de evitar una evaporación excesiva. Se utilizaron electrodos de acero al carbón 1010 y soluciones acuosas de alcanolaminas absorbedoras con una composición 35% en peso de metildietanolamina y 10% en peso de dietanolamina.

La selección del acero al carbón 1010 se debió fundamentalmente a que éste es el metal usado en la construcción de las columnas de desorción (stripping), en las cuales se realiza la recuperación de las aminas absorbedoras durante el proceso de endulzamiento del gas natural (Chakravarti y colaboradores, 2001, pp. 4-6; Meyers, 1996, pp. 11.5-11.14).

Por otro lado, las mezclas de dietanolamina y metildietanolamina se están empleando en las plantas de endulzamiento de gas natural debido a que presentan una gran capacidad de absorción de dióxido de carbono, además de que generan un mínimo de productos de reacción al interactuar con el CO₂ (Chakravarti y colaboradores, pp. 1-4, 2001; Veawab y colaboradores, 1999, pp. 3919-3920; Nielsen y Lewis, 1995).

Se realizó la selección de la composición de la solución acuosa de alcanolaminas absorbedoras (35% en peso de metildietanolamina y 10% en peso de dietanolamina) debido a que esta mezcla se utiliza en algunas plantas de endulzamiento de la industria petrolera nacional y pretende emplearse en la mayoría de éstas.

El electrodo de trabajo fue un cilindro de acero al carbón 1010 con un diámetro de 0.7499 cm (figura 2.1) el cual se cubrió con una capa de resina epóxica a fin de mantener un área de contacto constante.

Antes de cada experimento se removieron con lija 600 los productos de corrosión o ensuciamiento de la superficie del electrodo.

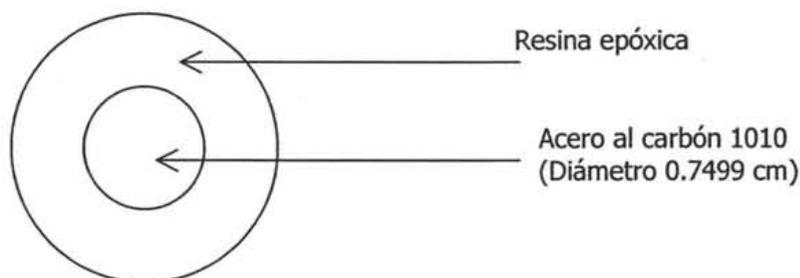


Figura 2.1. Vista frontal del electrodo de trabajo.

Para la realización de las pruebas se utilizó una celda de corrosión de 3 electrodos (figura 2.2); el electrodo auxiliar fue de platino, y como electrodo de referencia se usó el de calomel saturado.

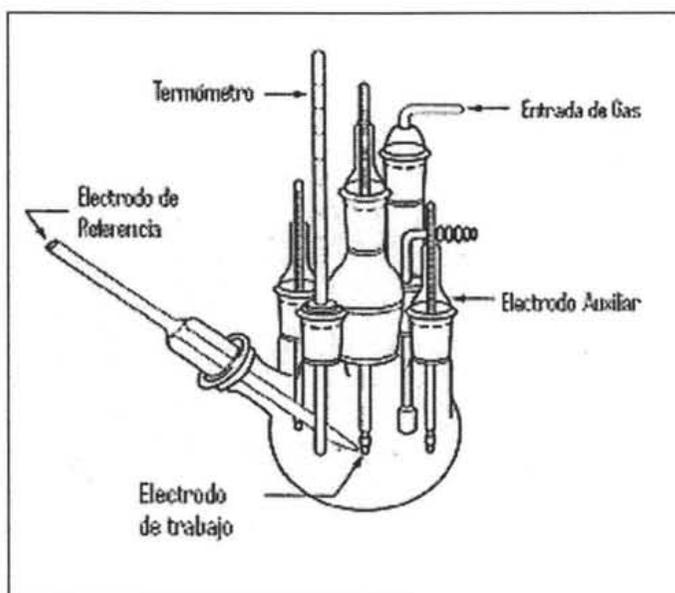


Figura 2.2. Celda de corrosión empleada para la experimentación en donde el electrodo de trabajo fue la probeta de acero 1010, el platino se usó como electrodo auxiliar y el electrodo de calomel saturado se empleó como electrodo de referencia.

En cada experimento, a la celda de corrosión se le agregaron 250 mL de la solución acuosa de alcanolaminas y se le burbujeó nitrógeno durante 30 minutos para desplazar el oxígeno disuelto en la solución, con el propósito de evitar que la reacción de reducción de oxígeno interfiriera en las medidas de la cinética. Posteriormente, se burbujeaba el dióxido de carbono por 60 minutos para asegurar la saturación de la solución acuosa de alcanolaminas con este gas ácido.

Antes de efectuar las curvas de polarización correspondientes, la solución acuosa de alcanolaminas absorbedoras se calentaba hasta 80°C. Se usó una mantilla de calentamiento con un controlador digital de temperatura marca PCG[®], modelo 42-5056-02 con el propósito de asegurar que la temperatura del sistema fuera constante a través de toda la experimentación. Durante las pruebas, la temperatura permaneció prácticamente constante ($80 \pm 0.1^\circ\text{C}$). Así mismo, para evitar que la evaporación del agua influyera en la concentración de las alcanolaminas en solución, se colocó una columna de enfriamiento en la parte superior de la celda de corrosión, con el propósito de que el sistema se mantuviera a reflujo y se conservara el equilibrio líquido-vapor (figura 2.3).

Posteriormente, la celda de tres electrodos se conectaba a un potencióstato marca ACM Instruments[®] versión 4. En la figura 2.4 se muestra el sistema experimental, en donde se puede observar la conexión de la celda de corrosión (3 electrodos) al equipo de medición.

Para el registro de los datos experimentales se usó una computadora marca DELL, modelo Q-273. Los resultados obtenidos de los diferentes sistemas de estudio fueron almacenados en Excel y, posteriormente, graficados y analizados.

Para mantener la solución absorbidora en condiciones de saturación con CO_2 , se usó un tanque de dióxido de carbono superseco (99.8% de pureza) marca Infra.

Para preparar las soluciones acuosas se usaron tanto la dietanolamina como la metildietanolamina marca Sigma-Aldrich de alta pureza y agua bidestilada.

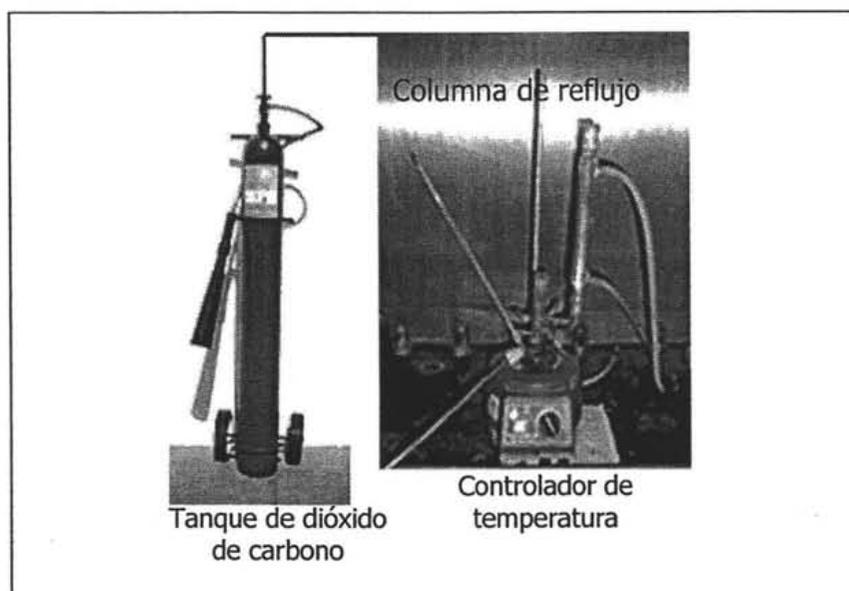


Figura 2.3. Montaje Experimental en donde se puede observar el tanque de alimentación de dióxido de carbono y la columna de enfriamiento para realizar el reflujo del condensado.

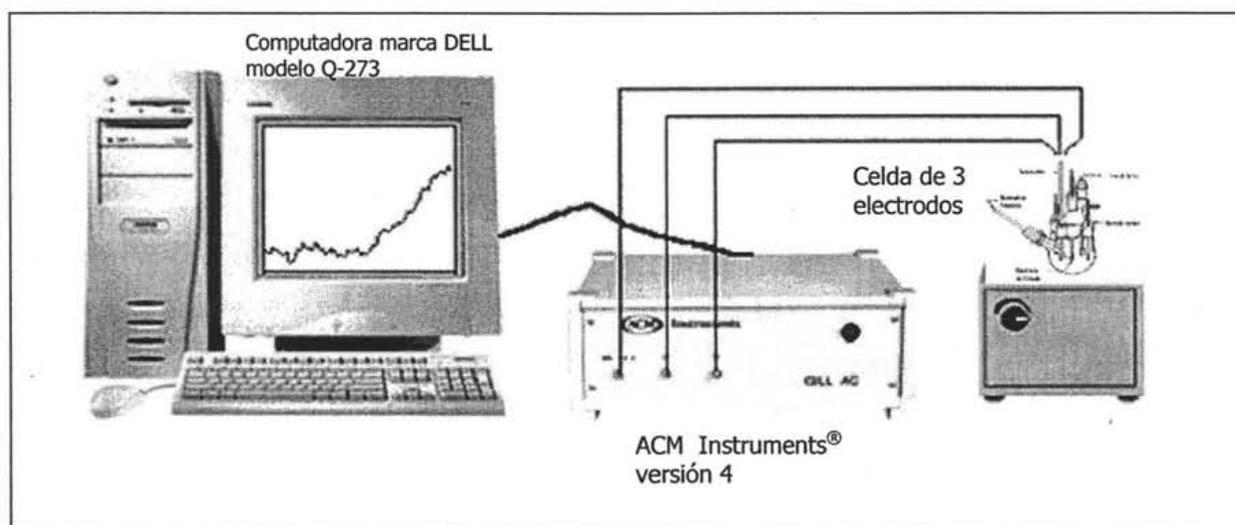


Figura 2.4. Dispositivo experimental que muestra la conexión de la celda de tres electrodos al potencióstato ACM Instruments® versión 4.

Una vez que el sistema experimental se encontraba con las variables controladas, se efectuaba la curva de polarización catódica y, posteriormente, lijando nuevamente la superficie del acero al carbón 1010, se realizaba la curva de polarización anódica.

Inicialmente se efectuaron curvas de polarización aplicando un sobrepotencial de 1 volt, tanto catódico como anódico, a diferentes velocidades de barrido $\left(20, 50, 100 \text{ y } 200 \frac{mV}{min}\right)$.

El propósito de estas curvas fue obtener una amplia información sobre las reacciones que ocurrían en la superficie del metal, así como para determinar la velocidad de barrido más adecuada para tener reproducibilidad de las pruebas.

De igual manera, se realizaron curvas de polarización anódicas en forma cíclica con el objetivo de determinar si se presentaba corrosión por picaduras. La velocidad de barrido seleccionada para efectuar estas curvas fue de $50 \frac{mV}{min}$. Posteriormente, y también con el propósito de determinar la posible presencia de corrosión localizada sobre la superficie del acero, se efectuaron pruebas con análisis de ruido electroquímico. Para efectuar estas pruebas, inicialmente se aplicaba un sobrepotencial anódico de 400 mV, ya que alrededor de este valor se formaba la capa de productos de corrosión. Finalmente se realizaba el registro del ruido del potencial y el ruido de la densidad de corriente. Para efectuar estas medidas se usó la misma celda de tres electrodos (figura 2.2) y un equipo ACM Instruments® versión 4.

Al concluir cada prueba se analizó la concentración de iones de hierro en las soluciones absorbedoras mediante absorción atómica, con la finalidad de determinar la posibilidad de formar carbonato de hierro sobre la superficie del electrodo de trabajo. El equipo que se usó fue un espectrofotómetro de absorción atómica modelo Spectra 250 Plus Varian®, con carrusel para 4 lámparas de cátodo hueco.

Los análisis de la superficie del acero se llevaron a cabo con un microscopio de barrido con electrones bimodal (alto y bajo vacío), acoplado a un espectrómetro discriminativo de energía de rayos X (SEM-EDAX), marca JOEL®, modelo JSM 35-CF SEM/DSG1 System.

2.2) RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A fin de determinar el tiempo necesario para que la solución de alcanolaminas estuviera saturada con dióxido de carbono, se midió el pH del electrolito mismo que no presentaba cambio después de 40 minutos. El pH inicial fue de 11.3 mientras que el final se conservó en 8.6 (figura 2.5).

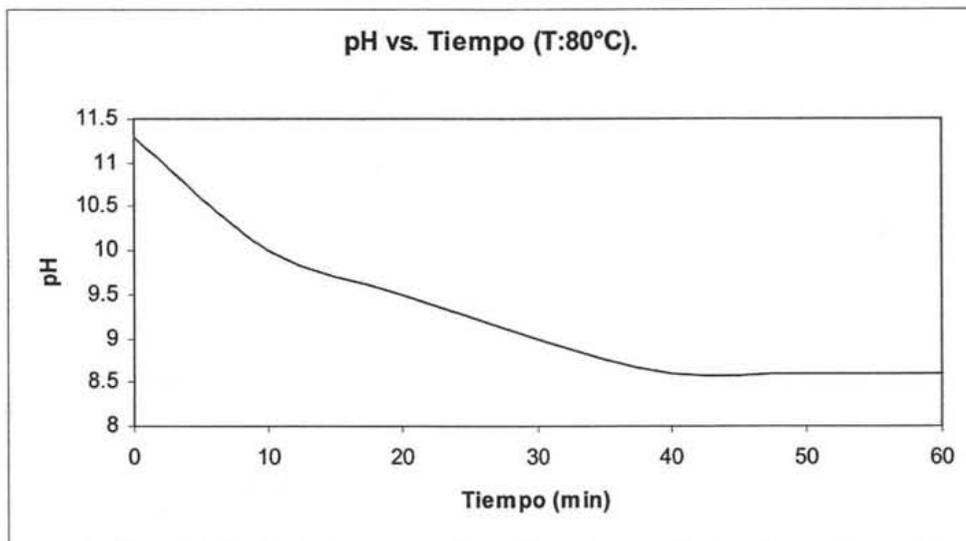


Figura 2.5. Cambio del pH de la solución de alcanolaminas con dióxido de carbono con respecto al tiempo.

Con el propósito de determinar cuáles fueron las reacciones que se efectuaron, a continuación se presentan los valores de pH y concentración de iones de hierro en solución:

Tabla 2.1. Valores de pH y concentración de iones de hierro para los sistemas de estudio.

Sistema	pH		Concentración de iones de hierro [=] ppm	
	Inicio de la prueba	Final de la prueba	Inicio de la prueba	Final de la prueba
Sin CO ₂	11.3	11.0	Trazas	10
Con CO ₂	8.6	8.4	Trazas	18

2.2.1) RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LA CINÉTICA CATÓDICA

Las curvas de polarización catódicas obtenidas en la experimentación, tanto en presencia como en ausencia de CO₂, se muestran en la figura 2.6. En dicha figura puede observarse que las curvas de polarización presentaron, inicialmente, una zona controlada por transferencia de carga y, posteriormente, un control mixto (activación-difusión).

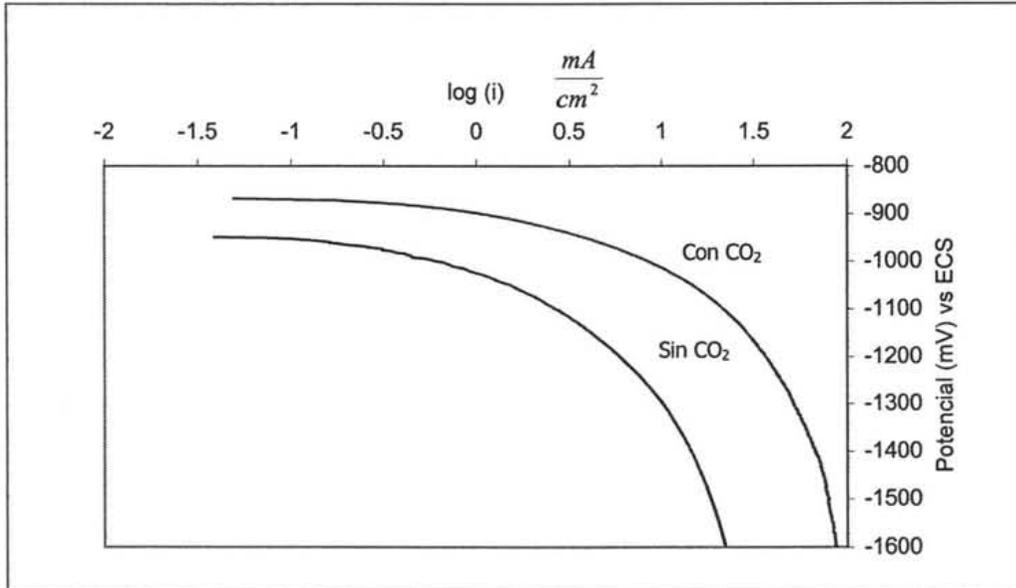


Figura 2.6. Curvas de polarización catódicas obtenidas para el sistema acero al carbón 1010 a 80°C en soluciones acuosas de alcanolaminas sin y con dióxido de carbono a saturación. (Velocidad de barrido: 50 mV/min.)

Tomando como base el diagrama E-pH para el agua a 80°C y 0.77 atmósferas de presión (figura 2.7), se puede determinar que la posible reacción catódica, tanto en ausencia como en presencia de CO₂, sea la reducción del agua a hidrógeno gaseoso:



Para el sistema sin dióxido de carbono (pH de 11), se puede observar en el diagrama de Pourbaix que el potencial de equilibrio para la reacción de reducción del agua a gas hidrógeno es aproximadamente -650 mV con respecto al electrodo estándar de hidrógeno (EEH); este potencial equivale a -890 mV con respecto al electrodo de calomel saturado (ECS). Debido a que la zona de Tafel para este sistema se presentó a -1080 mV vs. ECS, la especie estable es el hidrógeno gaseoso.

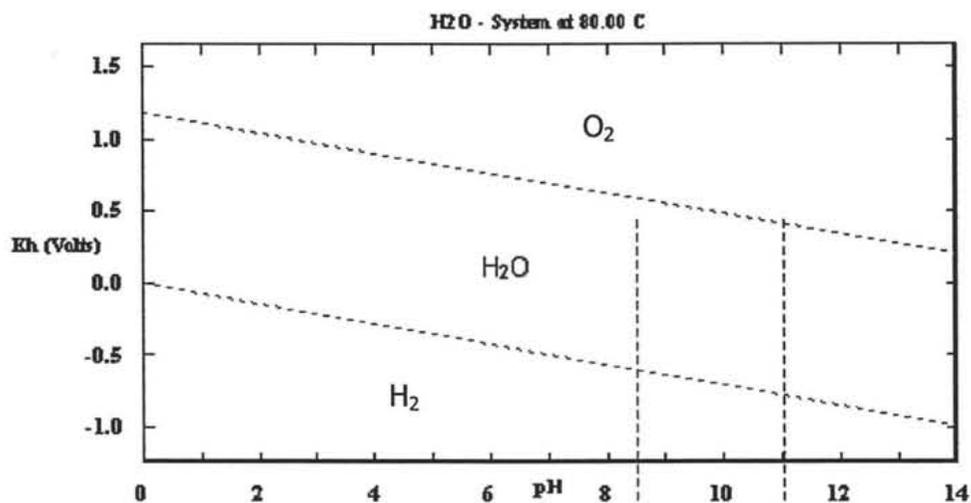


Figura 2.7. Diagrama de Pourbaix para el agua a 80°C y 0.77 atmósferas de presión. Las líneas punteadas indican el pH medido para los dos sistemas. (Diagrama realizado en el programa HSC Chemistry[®] versión 4 de Outokumpu.)

Al hacer este mismo análisis, pero ahora con el sistema en presencia de dióxido de carbono (pH: 8.5) el potencial de equilibrio para la reducción de agua es de aproximadamente -502 mV con respecto al electrodo estándar de hidrógeno (-740 mV vs. ECS); por lo tanto se puede determinar que la reacción catódica, en la zona controlada por activación, también es la reducción del agua ($2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$).

En la literatura especializada existen estudios que confirman que la reducción del agua a gas hidrógeno se presenta en sistemas similares. Nordsveen y colaboradores (2003, pp. 445), Gray y colaboradores (1989), así como Videm y Dugstad (1989, pp. 65) consideran que esta reacción se presenta cuando la presión parcial de dióxido de carbono es menor de 1 bar (0.987 atmósferas) y el pH es mayor de 5.

Con base tanto en el análisis termodinámico usando los diagramas de Pourbaix, como en la información de la literatura, se puede determinar que la reacción catódica en la zona controlada por transferencia de carga es la reducción del agua a gas hidrógeno.

La razón por la cual la reacción $H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$ está controlada por activación, se debe a que la mezcla de alcanolaminas está en solución acuosa, por lo tanto

la concentración del agua tiene un valor aproximado de 55.5 M. Bajo estas condiciones, es imposible que existan gradientes de concentración que conduzcan a que la cinética de esta reacción presente control mixto (activación-difusión) o control difusional (Newman, 1991, pp. 335-337; Oldham, 1994, pp. 197-213; Bird, 2002, pp. 543-568).

Sin embargo, ya que la corriente catódica para el sistema con CO₂ resultó ser mayor que en el sistema en ausencia de este gas, implica que debe haber una reacción de reducción adicional.

Además de la reducción del agua a hidrógeno gaseoso, según Gray y colaboradores (1989) y Nordsveen y colaboradores (2003, pp. 445), puede efectuarse también la reducción de los iones bicarbonato a hidrógeno gaseoso, de acuerdo a la siguiente reacción:



Debido a que el pH medido en la experimentación del sistema de alcanolaminas absorbedoras y dióxido de carbono es de 8.5, el diagrama de Pourbaix presenta que el ion bicarbonato es la especie estable (figuras 2.8 y 2.9), además de que dicha especie es producto de diferentes reacciones homogéneas que suceden en la solución acuosa de DEA y MDEA.

En solución acuosa, el ion bicarbonato puede formarse por diferentes reacciones químicas. Inicialmente, el dióxido de carbono gaseoso se disuelve en solución acuosa, de acuerdo a la siguiente reacción:



Posteriormente, el dióxido de carbono acuoso reacciona para producir el ácido carbónico:



Finalmente, el ácido carbónico puede disociarse a iones bicarbonato, de acuerdo a la siguiente reacción de equilibrio:

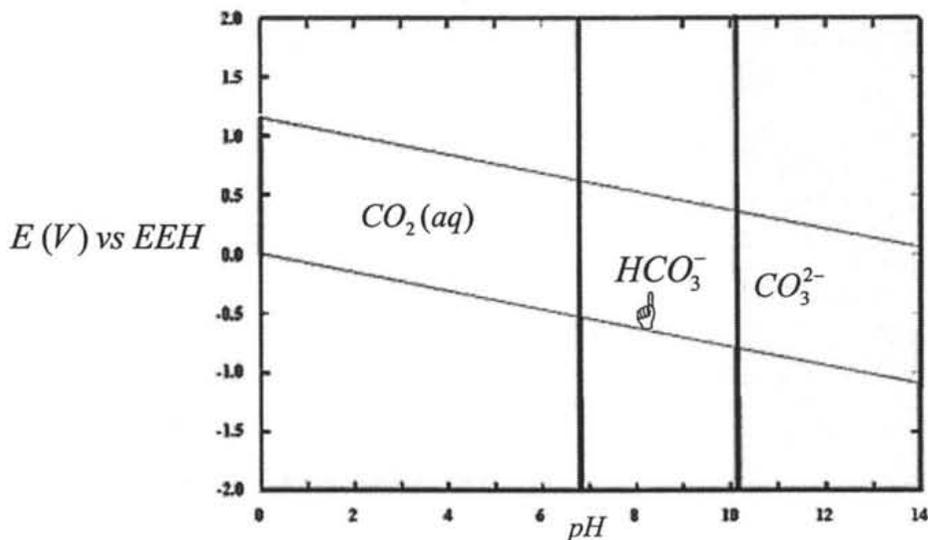


Figura 2.8. Diagrama de Pourbaix para las especies dióxido de carbono acuoso, iones bicarbonato y carbonato a 80°C y 0.77 atmósferas de presión. (Diagrama realizado en el programa HSC Chemistry® versión 4 de Outokumpu.)

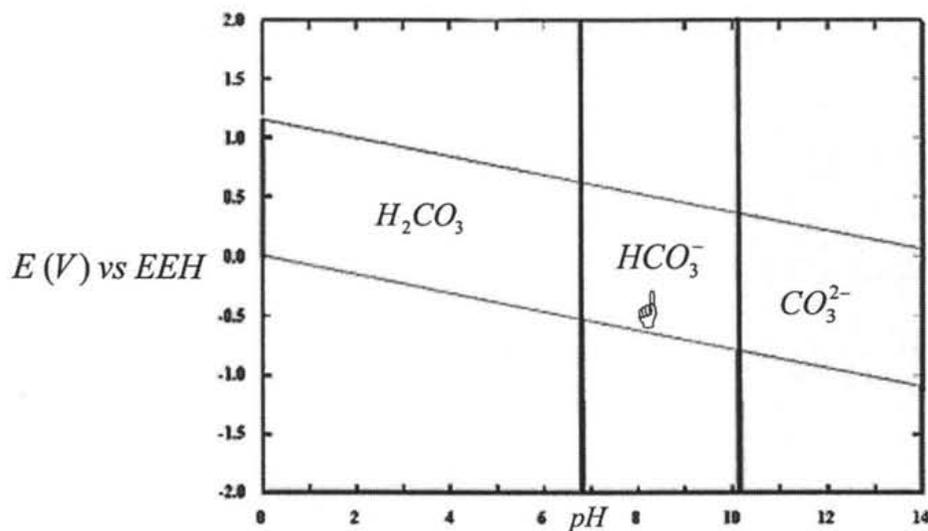


Figura 2.9. Diagrama de Pourbaix para las especies ácido carbónico, iones bicarbonato y carbonato a 80°C y 0.77 atmósferas de presión. (Diagrama realizado en el programa HSC Chemistry® versión 4 de Outokumpu.)

Para determinar la influencia de los iones bicarbonato en la corrosión del acero, usando las curvas de la cinética de la reacción de reducción, se registraron las densidades de corriente de corrosión para ambos sistemas mediante el método de extrapolación de Tafel.

La extrapolación de Tafel se efectuó aplicando sobrepotenciales catódicos mayores a 120 mV; en los dos sistemas se presentó una linealidad de al menos una década de corriente.

La figura 2.10 presenta la extrapolación de Tafel para el sistema con dióxido de carbono en donde la densidad de corriente de corrosión resultó ser de $0.88 \frac{mA}{cm^2}$; mientras que para el sistema sin CO_2 fue de $0.26 \frac{mA}{cm^2}$.

En la Tabla 2.2 se presentan los resultados obtenidos tanto para los potenciales como para las densidades de corriente de corrosión. En dicha tabla se puede apreciar que la densidad de corriente de corrosión para el sistema en presencia de dióxido de carbono fue de aproximadamente 3 veces mayor que para el sistema en ausencia de este gas en la solución acuosa de DEA-MDEA.

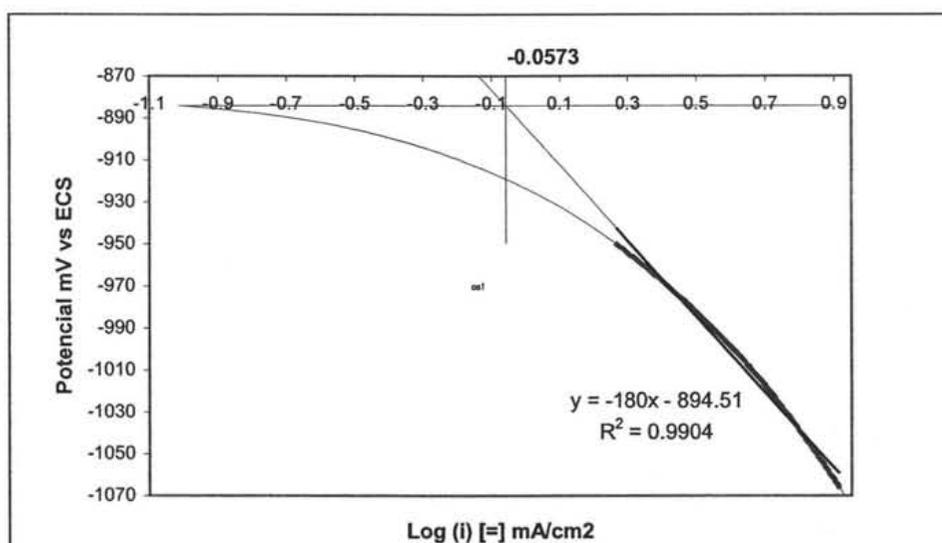


Figura 2.10. Extrapolación de Tafel para el sistema en presencia de dióxido de carbono a 80°C y 0.77 atmósferas de presión. En esta figura se puede observar que se cumple con una zona de Tafel de al menos una década de corriente. (Velocidad de barrido: 50 mV/min.)

Tabla 2.2. Resultados para el potencial y la densidad de corriente de corrosión para los dos sistemas de estudio.

PARÁMETRO	UNIDADES	SIN CO ₂	CON CO ₂
Potencial de corrosión	mV vs. ECS	-950	-880
Densidad de corriente de corrosión	mA/cm ²	0.26	0.88

Por lo tanto, se puede deducir que el incremento en la corriente de corrosión para el sistema con dióxido de carbono se debe a la existencia de las dos reacciones catódicas:

- 1) La reducción de los iones bicarbonato: $2HCO_3^-(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2CO_3^{2-}(aq)$
- 2) La reducción del agua: $2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$

En la curva de polarización catódica (figura 2.6) se observa que existe un control mixto (activación-difusión) en el rango de potencial de -1200 a -1500 mV vs. ECS. Este control puede ser debido a la reacción de reducción de los iones bicarbonato. La razón por la cual dicha reacción puede presentar control difusional se debe a la baja concentración de iones bicarbonato en la solución de alcanolaminas absorbedoras.

Desafortunadamente, en la literatura especializada no se cuenta con los datos de los equilibrios involucrados para determinar la concentración de iones HCO_3^- en la solución acuosa de metildietanolamina y dietanolamina. Sin embargo, cuando se tiene control mixto, la función que relaciona el sobrepotencial (η) con la densidad de corriente es la que se presenta a continuación (Pickett, 1979, pp. 68):

$$\eta = \frac{RT}{zF} \ln \frac{i_L - i}{i_L} \dots\dots\dots(2.9)$$

Despejando la densidad de corriente de la expresión anterior se obtiene:

$$i = i_L \left(1 - \exp \left[\frac{\eta z F}{RT} \right] \right) \dots\dots\dots(2.10)$$

Donde: i_L es la densidad de corriente límite; R es la constante de los gases; T es la temperatura absoluta; z es el número de electrones intercambiados en la reacción y; F es el número de Faraday.

A su vez la expresión para la densidad de corriente límite es:

$$i_L = zF \frac{D_{ion,H_2O}}{\delta} [ion]_{seno} = zFk_L [ion]_{seno} \dots\dots\dots(2.11)$$

Donde: D_{ion,H_2O} es el coeficiente de difusión para el ion en solución acuosa; δ es la capa límite de difusión y; $[ion]_{seno}$ es la concentración de la especie en solución.

Sustituyendo la densidad de corriente límite en la expresión 2.10 se obtiene que el valor de la densidad de corriente, cuando se presenta control mixto, está en función del coeficiente de difusión de la especie que se transporta desde el seno de la solución hasta la superficie del electrodo:

$$i = zF \frac{D_{ion,H_2O}}{\delta} [ion]_{seno} \left(1 - \exp \left[\frac{\eta z F}{RT} \right] \right) \dots\dots\dots(2.12)$$

Por lo tanto, si el coeficiente de difusión presenta un valor pequeño es muy factible que la reacción presente control mixto y/o difusional.

Nordsveen y colaboradores (2003) señalan que la reacción de reducción de protones a hidrógeno gaseoso en medios que contienen dióxido de carbono, presenta control por difusión. El valor del coeficiente de difusión en solución acuosa para los protones es mayor que el valor de la difusividad para los iones bicarbonato (Newman, 1991, pp. 255):

Tabla 2.3. Valores de la difusividad para los iones bicarbonato y para los protones (Newman, 1991, pp. 255).

Especie	Coeficiente de difusión en solución acuosa a 25°C $\left[\frac{m^2}{s} \right]$
HCO_3^-	1.015×10^{-9}
H^+	9.3×10^{-9}

Para poder determinar los valores del coeficiente de difusión a diferentes temperaturas se debe hacer uso de la ecuación de Nernst-Einstein (Newman, 1991, pp. 254; McCabe, 1993, pp. 657):

$$D_{A,H_2O} = \frac{RT\lambda_A}{|z_A|F^2} \dots\dots\dots(2.13)$$

Donde: D_{A,H_2O} es el coeficiente de difusión de la especie en solución acuosa; R es la constante de los gases; λ_A es la conductividad equivalente del ion; T es la temperatura absoluta; $|z_A|$ es el valor absoluto de la carga del ion y; F es el número de Faraday.

A continuación se muestra el cálculo de la difusividad para los iones bicarbonato a 80°C:

$$D_{HCO_3^-,H_2O} \approx 1.015 \times 10^{-5} \frac{cm^2}{s} \left(\frac{353}{298} \right) = 1.20 \times 10^{-5} \frac{cm^2}{s} \dots\dots\dots(2.14)$$

Mientras que para los protones, el valor del coeficiente de difusión a 80°C es:

$$D_{H^+,H_2O} \approx 9.015 \times 10^{-5} \frac{cm^2}{s} \left(\frac{353}{298} \right) = 10.67 \times 10^{-5} \frac{cm^2}{s} \dots\dots\dots(2.15)$$

Como se puede observar, la difusividad de los protones es nueve veces mayor que la difusividad de los iones bicarbonato en solución acuosa.

Por otro lado, Adams y colaboradores (1998, pp. 609) reportan que la difusividad del HCO_3^- en una solución acuosa al 50% en peso de DEA/MDEA $\left(\frac{DEA}{MDEA} = 30\% \text{ en peso}\right)$ a 318 K, es de $1.5 \times 10^{-10} \frac{m^2}{s} \left(0.15 \times 10^{-5} \frac{cm^2}{s}\right)$.

De tal manera que el valor del coeficiente de difusión a 80°C es:

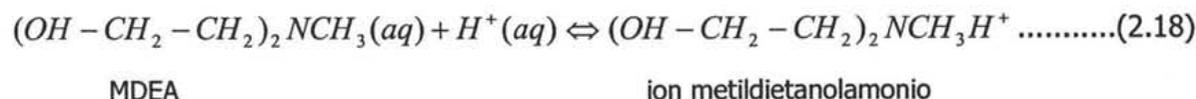
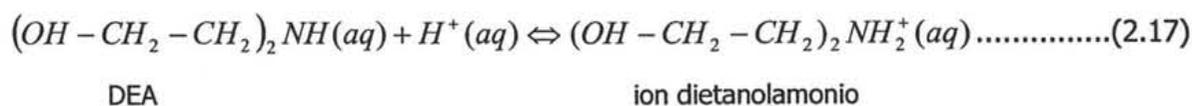
$$D_{HCO_3^-, H_2O, \text{mezcla de alcanolaminas}} \approx 0.15 \times 10^{-5} \frac{cm^2}{s} \left(\frac{353}{318}\right) = 0.166 \times 10^{-5} \frac{cm^2}{s} \dots\dots\dots(2.16)$$

La expresión anterior indica que el valor del coeficiente de difusión del bicarbonato en la solución acuosa de alcanolaminas es aún menor que en agua pura. Por lo tanto, se concluye que la zona de la curva de polarización catódica que presenta control mixto se debe a la reducción de iones bicarbonato a hidrógeno gaseoso.

Si bien es cierto que la curva de polarización catódica para el sistema en ausencia de dióxido de carbono también presentó una zona con control mixto, es difícil deducir qué sucede debido a que en la literatura no se reporta otra reacción de reducción que involucre a la dietanolamina o a la metildietanolamina.

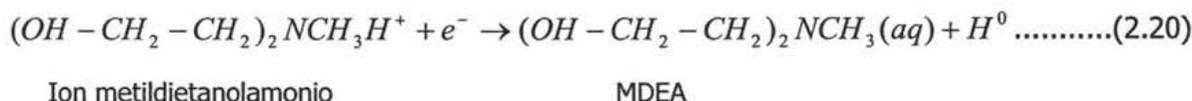
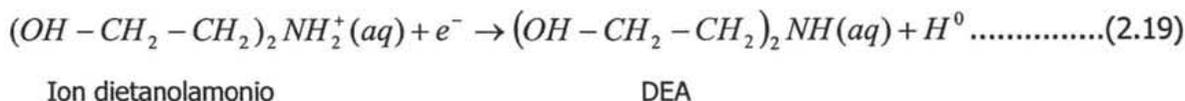
Sin embargo, como una hipótesis se puede considerar que en la zona controlada por difusión, los iones dietanolamonio se reducen a dietanolamina; mientras que los iones metildietanolamonio se reducen a metildietanolamina.

La anterior hipótesis se basa en la investigación de Adams y colaboradores (1998, pp. 606) que indican que tanto la DEA como la MDEA reaccionan, en forma reversible, con los protones de la solución produciendo las alcanolaminas protonadas correspondientes, de la siguiente manera:



Por otro lado, Kosseim y colaboradores (1984, pp. 67) indican que las alcanolaminas protonadas al interactuar con el hierro producen iones ferrosos.

Entonces, tomando en consideración el trabajo de Adams y colaboradores, así como el de Kosseim y colaboradores, las siguientes reacciones catódicas se pueden efectuar:



Debido a que la concentración de protones en la solución absorbidora fue de sólo 1×10^{-11} moles/litro (pH:11, tabla 2.1, pp. 52), parecería ser que las reacciones homogéneas 2.17 y 2.18 difícilmente podrían llevarse a cabo debido a las limitaciones por transporte de masa. Sin embargo, la curva de polarización catódica para el sistema sin dióxido de carbono (figura 2.6, pp. 53) presenta una densidad de corriente límite de baja magnitud (10 mA/cm^2), que únicamente puede ser asociada con las reacciones heterogéneas 2.19 y 2.20.

Debido a que la corriente límite se presentó cuando el potencial fue menor de 1,300 mV vs ECS, se puede suponer que el hidrógeno atómico produce gas hidrógeno, ya que este gas es la especie termodinámicamente estable. De tal manera que la reacción podría ser la siguiente:



2.2.2) RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LA CINÉTICA ANÓDICA

En las curvas de polarización para el estudio de la cinética de reacción anódica, inicialmente se presentó, para ambos sistemas, una zona controlada por activación.

Como se observa en la figura 2.11, la densidad de corriente a bajos sobrepotenciales sufrió un incremento considerable. De acuerdo con los estudios de Videm y colaboradores (1993), para el sistema con dióxido de carbono, la reacción que se pudo haber efectuado en la zona activa es la corrosión del hierro:

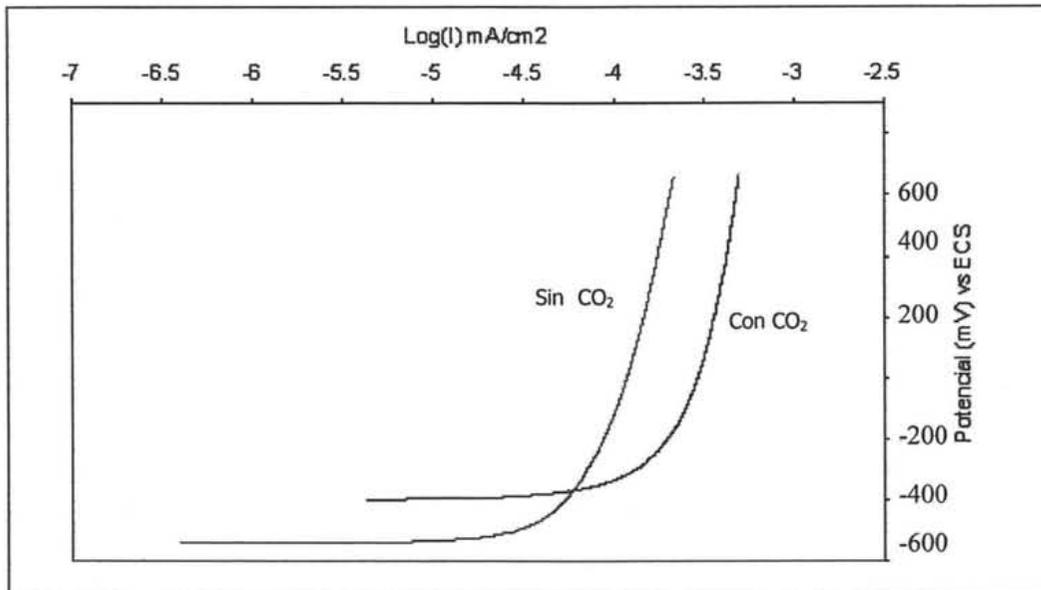
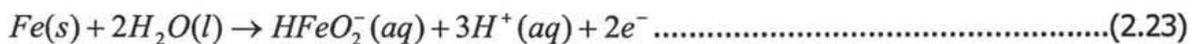


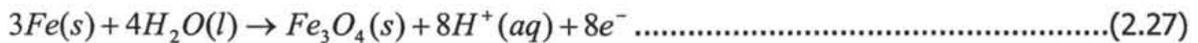
Fig. 2.11. Curvas de polarización anódica para los dos sistemas de estudio a 80°C y 0.77 atmósferas de presión (velocidad de barrido 50 mV/min).

Mientras que para el sistema sin dióxido de carbono, con base en la figura 2.12 (pp. 66), la posible reacción es la formación de iones dihipoferrito ($HFeO_2^-$), de acuerdo a alguna de las siguientes rutas:

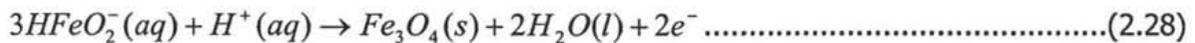


Para el sistema en ausencia de dióxido de carbono, la resistencia en la superficie del acero se puede deber a la formación de Fe_3O_4 (magnetita) y Fe_2O_3 (hematita). En la figura 2.12 se presenta el diagrama de Pourbaix en donde se observa que los óxidos son las especies estables bajo las condiciones de pH (11) y del intervalo de potencial (de -650 a 600 mV vs. ECS) del sistema en estudio. Entonces, las reacciones anódicas termodinámicamente factibles son:

a) La formación de magnetita a partir del hierro:



b) La formación de magnetita a partir de los iones dihipoferrito:



c) La formación de hematita partiendo de magnetita:

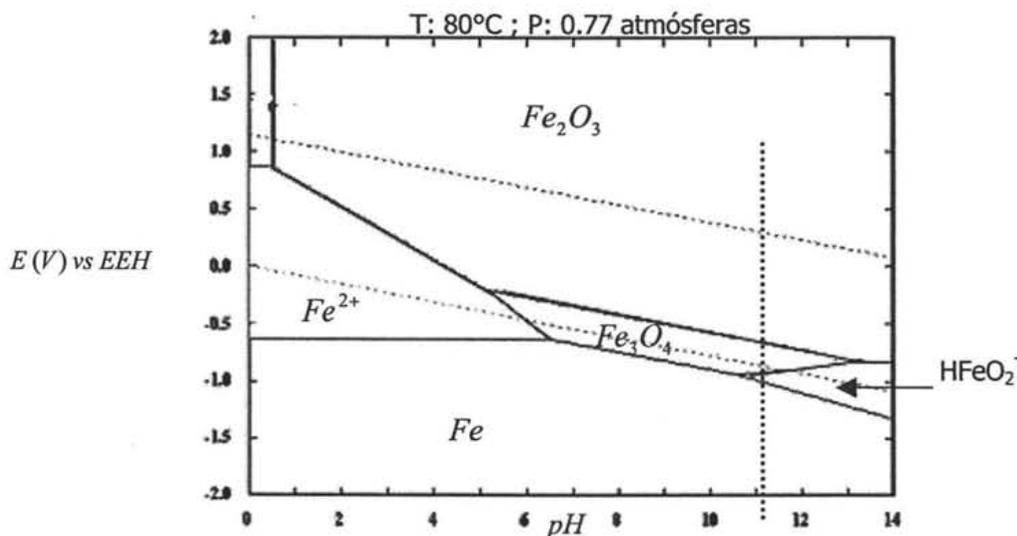
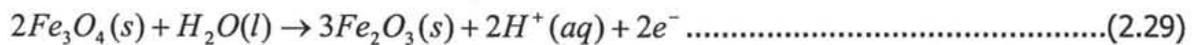
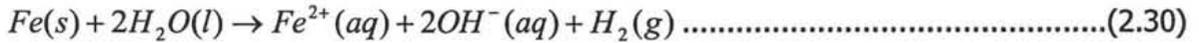


Figura 2.12. Diagrama de Pourbaix para el hierro: $[HFeO_2^-] = [Fe^{2+}] = 1 \times 10^{-4} M$; (Diagrama realizado en el programa HSC Chemistry® versión 4 de Outokumpu.)

El hidróxido ferroso es otro producto de corrosión que muy probablemente se forma sobre la superficie del metal, ya que al combinar la reacción de reducción del agua (expresión 2.1, pp. 53) con las reacciones 2.25 y 2.26 (pp. 65) se obtiene:



O bien:



Como se puede observar en la figura 2.13 el hidróxido ferroso es la especie estable cuando el pH es de 11.

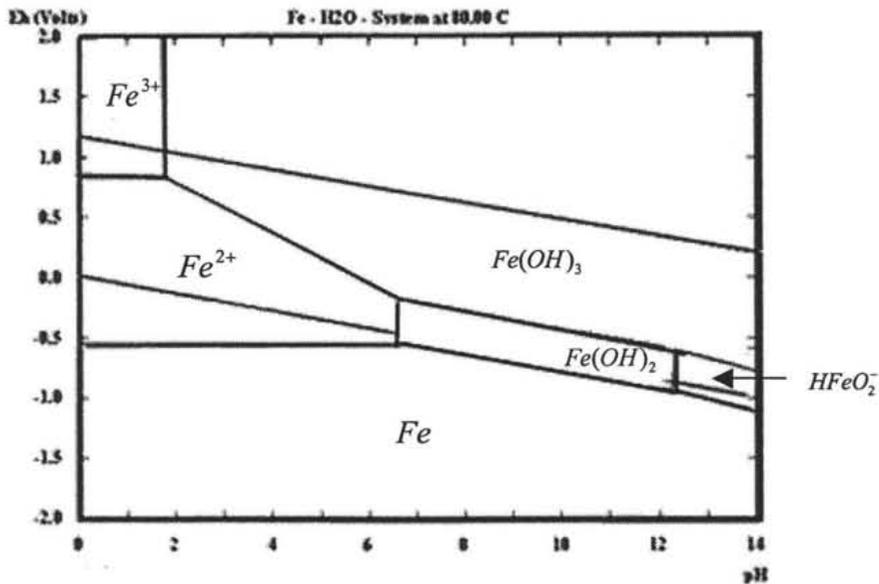


Figura 2.12. Diagrama de Pourbaix para el hierro: $[HFeO_2^-] = [Fe^{2+}] = 1 \times 10^{-4} M$;
 (Diagrama realizado en el programa HSC Chemistry® versión 4 de Outokumpu.)

Con el propósito de determinar las características de la superficie del metal, la figura 2.14 muestra que en gran parte de la superficie del acero no se registró corrosión. Sin embargo, en la zona cercana a la resina se encontró ataque, posiblemente, porque los óxidos se precipitaron en forma de *incrustación* provocando corrosión localizada; o bien,

debido a que durante la experimentación se generaron canales entre el acero y la resina y, como consecuencia, el metal registró corrosión por hendiduras.

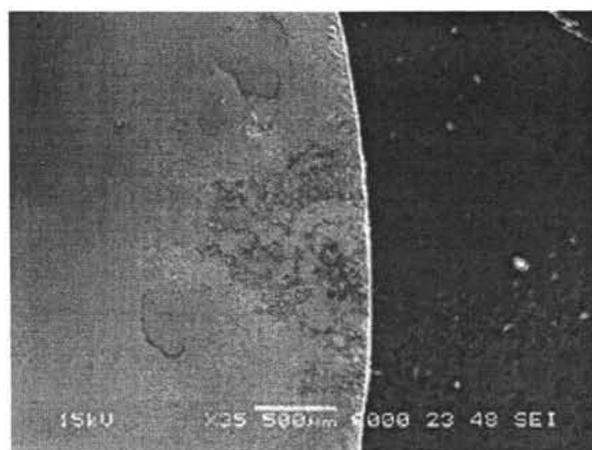


Figura 2.14. Micrografía de la superficie del metal para el sistema DEA/MDEA sin dióxido de carbono.

Con base en la figura 2.14 se puede concluir que la mezcla de alcanolaminas no provocó corrosión en la mayor parte del metal, debido, muy probablemente, a que el tiempo de contacto entre el electrolito y el acero no fue suficiente como para generar ataque. Sin embargo, en algunas zonas el acero presentó corrosión debido a las reacciones de formación del ion hipoferrito (reacción 2.23, pp. 64; y 2.24, pp. 65) y del ion Fe^{2+} (reacción 2.22, pp. 64) y, posteriormente, éstos reaccionaron para producir magnetita. Otra hipótesis, es que éste es el tipo de corrosión que provocan en el acero tanto los iones dietanolamonio como los iones metildietanolamonio (reacciones 2.25 y 2.26, pp. 65), ya que en las pruebas con flujo (capítulo 4)⁶ se encontraron también estas *costras* o *incrustaciones* fuertemente adheridas sobre la superficie del metal.

Por otro lado, para el sistema en presencia de dióxido de carbono, las especies estables termodinámicamente pueden ser tanto el carbonato de hierro como la magnetita (figura 2.15). Tomando sólo la información del diagrama de Pourbaix es difícil saber si la resistencia se debe a la formación del carbonato de hierro, a la magnetita o a la mezcla de ambos componentes. En este trabajo fue imposible hacer un análisis de difracción por rayos X debido a que la cantidad de productos de corrosión formados en la superficie fue

⁶ Cfr., figura 4.15, pp. 92.

de bajo espesor, es decir, una cantidad insuficiente para caracterizarlos por medio de la técnica mencionada.

Sin embargo, en la literatura se reporta que cuando la temperatura es mayor de 60°C y el pH es mayor de 6 se forma $FeCO_3$ (Nesic, 2003, pp. 490-491) de acuerdo a la siguiente reacción de precipitación:



Para comprobar si la formación del carbonato de hierro es posible bajo las condiciones de operación de esta experimentación (pH: 8.5 y T: 80°C), en la figura 2.16 se puede observar que cuando el pH es mayor de 6.0 hay una tendencia a la precipitación del carbonato de hierro, aunque la $[Fe^{2+}]$ sea de sólo una parte por millón.

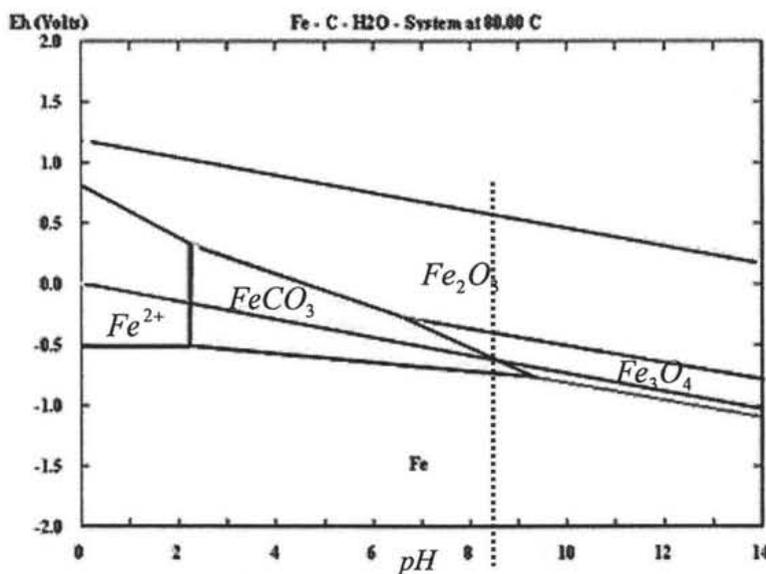


Figura 2.15. Diagrama de Pourbaix para el hierro/carbono a 80°C, $[Fe^{2+}]$ de $1E-4$ M y 0.77 atmósferas. (Diagrama realizado en el programa HSC Chemistry® versión 4 de Outokumpu.)

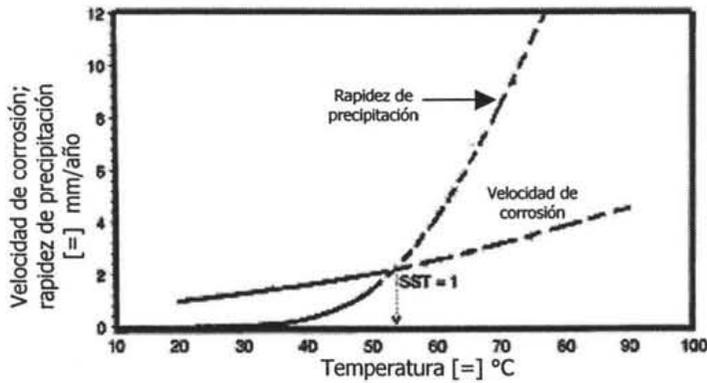


Figura 2.16. Efecto de la temperatura en la velocidad de precipitación del carbonato de hierro y la velocidad corrosión del acero bajo las siguientes condiciones: P: 1 bar; pH: 6; $[Fe^{2+}]$: 1 ppm y; velocidad de flujo: 1 m/s. (Nesic y colaboradores, 2003 pp. 491.)

Al final de la prueba se registró que la concentración Fe^{2+} en solución fue de 18 ppm (tabla 2.1, pp. 52). De tal forma que, tomando como base los trabajos de Nesic y Nordsveen (2003), se puede considerar que la formación del $FeCO_3$ se debió a la reacción de precipitación $Fe^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \rightarrow FeCO_3(s)$ ya que la rapidez de precipitación es superior a la velocidad de corrosión (figura 2.17).

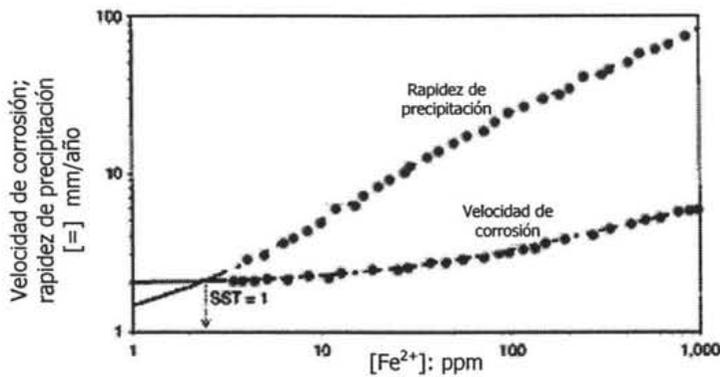


Figura 2.17. Efecto de la concentración de iones Fe^{2+} en la velocidad de precipitación y corrosión. (pH: 6; T: 60°C; presión: 1 bar ; velocidad de flujo: 1 m/s.) [Nesic y colaboradores, 2003, pp. 492.]

Si bien es cierto que la figura 2.17 es válida cuando existe una velocidad de flujo de 1 m/s en el medio de reacción, y en esta parte de la investigación se trabajó bajo condiciones estancadas, se puede hacer una adecuada aproximación, ya que cuando el pH es superior de 6.5 y la temperatura es mayor de 60°C se tienen condiciones propicias para la precipitación del carbonato de hierro (Kermani, 2003, pp. 663-665; Crolet, 1994; Nesic,

2003, pp. 489-494). Así mismo, Crolet y colaboradores (1994) indican que la presencia de magnetita en estos medios no ha sido detectada.

Con el propósito de comprobar la formación del carbonato de hierro sobre el metal, se realizó el análisis de la superficie. En las figuras 2.18 y 2.19 se observa la formación de una capa de productos de corrosión poco homogénea; mientras que el metal, exhibió, en algunas zonas, corrosión por picaduras. Por lo tanto, la película de carbonato de hierro no actuó como una adecuada capa pasiva.

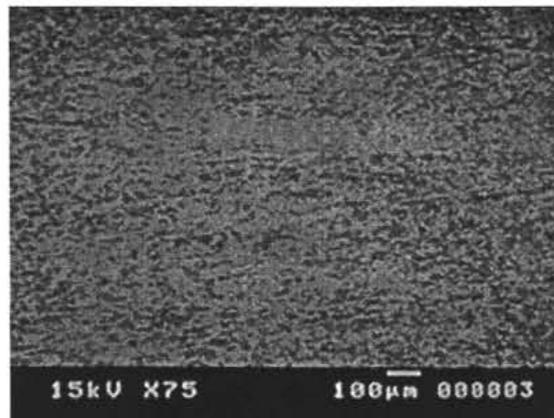


Figura 2.18. Micrografía de la superficie del acero que muestra la precipitación del carbonato de hierro en forma de *incrustación* y la presencia de corrosión por picaduras.

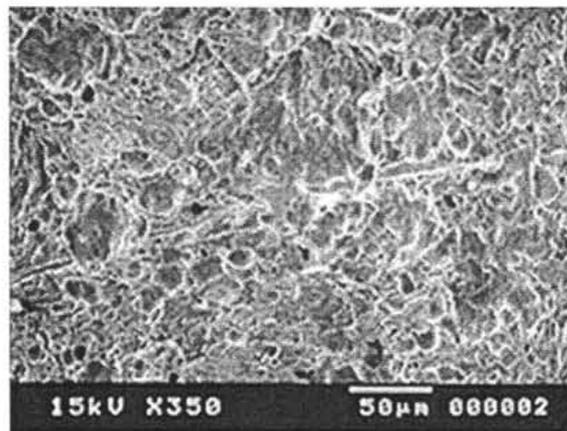


Figura 2.19. Micrografía de la superficie del acero que muestra algunas zonas que presentaron ligero ataque por picaduras, debido a que la capa de carbonato de hierro no se precipitó de manera homogénea.

Para analizar específicamente la zona donde se observó la resistencia debida a los productos de corrosión en ambos sistemas de estudio, se efectuaron las curvas anódicas

en forma cíclica aplicando un sobrepotencial de 400 mV (figura 2.20). En dicha figura se puede observar claramente que no se detectó la presencia de la histéresis característica de la corrosión por picaduras.

Algunas de las razones por la cual no se registró la corrosión por picaduras, por medio de las curvas de polarización cíclicas, se pueden haber debido a que: 1) sólo algunas zonas presentaron este tipo de ataque localizado; 2) las picaduras no crecieron lo suficiente para ser detectadas y; 3) la película de productos de corrosión no es propiamente una capa pasiva, debido a que en las curvas no se observaron las zonas de: densidad de corriente crítica, potencial primario de pasivación y densidad de corriente de pasivación.

Adicionalmente a las curvas de polarización, se realizaron pruebas con análisis de ruido electroquímico con el propósito de comprobar si con esta técnica se podían obtener series de tiempo con las señales características de la corrosión por picaduras.

Las series de tiempo para la densidad de corriente se obtuvieron aplicando un sobrepotencial de 400 mV al electrodo de trabajo. Para eliminar la tendencia de la señal se realizó una interpolación y ajuste con *spline cúbico* (Gerald, 1999, pp. 220-308).

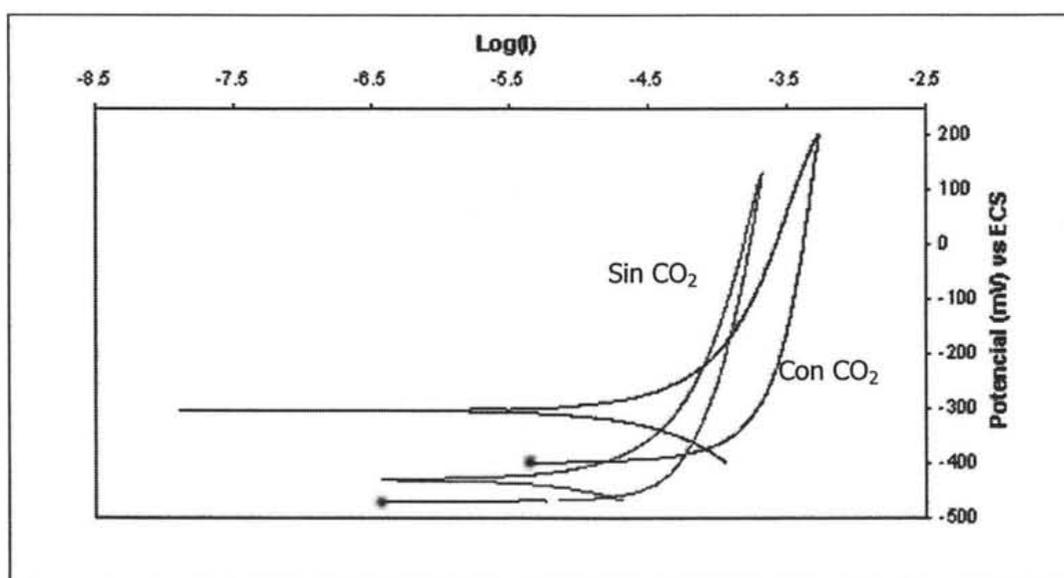


Figura 2.20. Curvas de polarización anódicas cíclicas para ambos sistemas. La corrosión por picaduras en la superficie del acero no pudo ser detectada con esta técnica. (Velocidad de barrido: 50 mV/min.)

En la figura 2.21 se presentan los resultados obtenidos usando el análisis de ruido electroquímico para ambos sistemas de estudio. Las series de tiempo para la densidad de corriente para el sistema sin dióxido de carbono, presentaron formas características de la corrosión uniforme (Dawson, 1993, pp. 20). Por otro lado, las series de tiempo para el sistema con dióxido de carbono presentaron algunos picos de corriente de corta duración, similares a los transitorios de picaduras metaestables. De acuerdo con Uruchurtu y Malo (1997, pp. 51), este tipo de señales indica que las picaduras son metaestables y se repasan después de pocos segundos, y sólo algunas picaduras continúan creciendo para formar picaduras estables.

Shadley y colaboradores (1998, pp. 978), así como Nesic y colaboradores (2003, pp. 494-495) mencionan que la corrosión localizada en el acero es más factible en sistemas donde existe convección forzada (flujo de fluidos). Además, destacan que la capa de carbonato de hierro es más susceptible a picarse cuando la magnitud de la velocidad de flujo es cercana a la velocidad umbral. Sin embargo, los resultados obtenidos en esta investigación demuestran que las soluciones acuosas de alcanolaminas con dióxido de carbono provocan, aunque no en forma dramática, corrosión localizada del acero también en medios estancados.

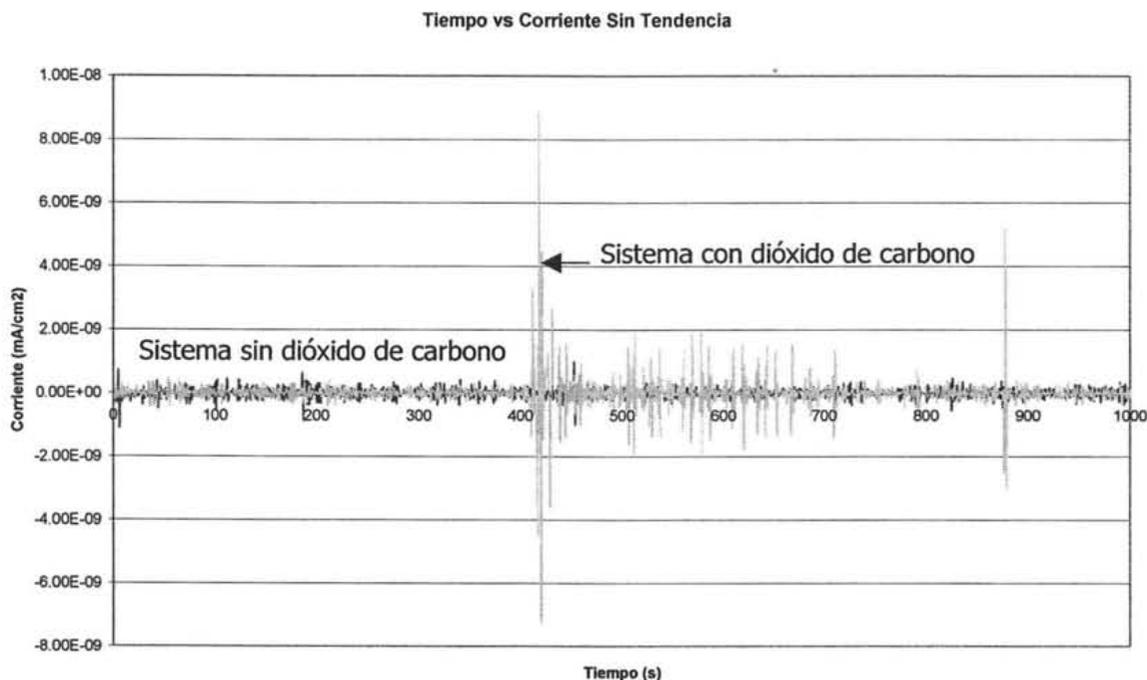
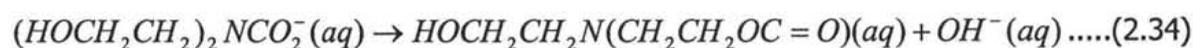


Figura 2.21. Series de tiempo para la densidad de corriente eliminando tendencias para los dos sistemas de estudio. En la serie de tiempo para el sistema con dióxido de carbono se observan señales características de la corrosión localizada.

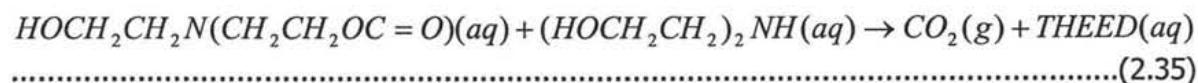
El ataque localizado se pudo haber debido a la presencia de los productos de degradación de las alcanolaminas. Según Kim y Sartori (1984) la DEA reacciona con el dióxido de carbono generando como producto al carbamato de dietanolamina:



Posteriormente, el carbamato de dietanolamina se condensa para formar 3-(2-hidroetil) oxazolidona (HEO):



La reacción entre la DEA y el HEO libera dióxido de carbono gaseoso y produce la tris hidroxietilendiamina (THEED):



Por cierto, la separación del dióxido de carbono en las columnas del proceso de stripping o desorción se efectúa por medio de la reacción 2.35. Haws (2001, pp. 11)⁷ indica que la THEED es un compuesto que genera corrosión en las columnas de regeneración de alcanolaminas; así mismo, la hidroxietilendiamina, otro producto de reacción entre la DEA y el CO₂, es un compuesto sólido que produce corrosión del acero al carbón⁸. Empero, no existen en la literatura trabajos que indiquen qué tipo de corrosión provocan estos compuestos orgánicos. Por esta razón, puede suponerse que tanto la THEED como la hidroxietilendiamina generan corrosión localizada del acero al carbón.

Cabe mencionar que no se pudieron calcular los parámetros de resistencia al ruido ni el índice de picado debido a que no se utilizaron dos electrodos de trabajo idénticos.

⁷ Cfr., <http://www.reclaim.com/>

⁸ Cfr., <http://www.chemexper.com/chemicals/supplier/cas/4439-20-7.html>

Finalmente, se puede concluir que las reacciones involucradas en el proceso de corrosión para el sistema con dióxido de carbono, bajo las condiciones de experimentación, son las siguientes:

Reducción de los iones bicarbonato y agua líquida para producir hidrógeno gaseoso:



La oxidación del hierro a iones Fe²⁺:

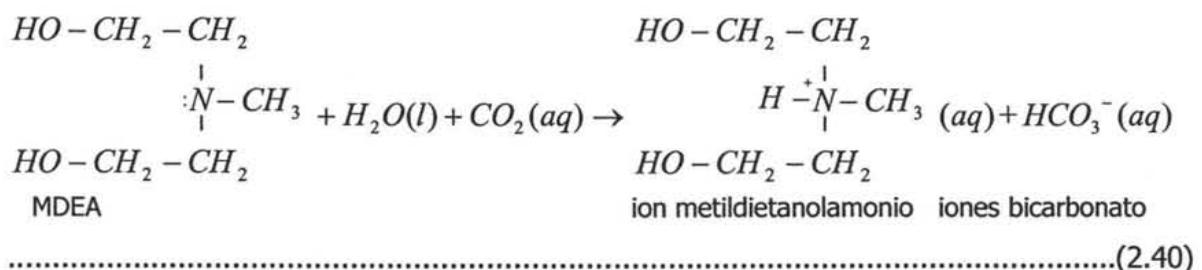


Como en la reacción anterior se forman tanto iones Fe²⁺ como iones bicarbonato, se presenta la reacción de precipitación para la formación de carbonato de hierro:

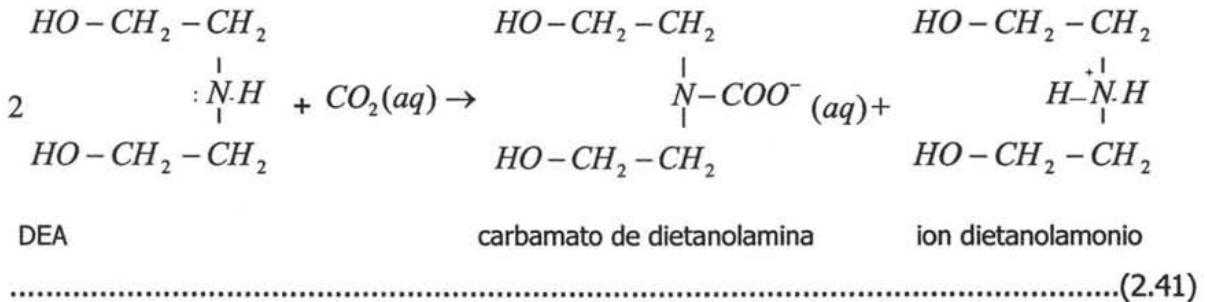


Es importante hacer énfasis en la importancia que tienen las reacciones entre la MDEA y la DEA tanto con el dióxido de carbono como con el hierro metálico, ya que dentro de los productos de reacción están el bicarbonato y el Fe²⁺.

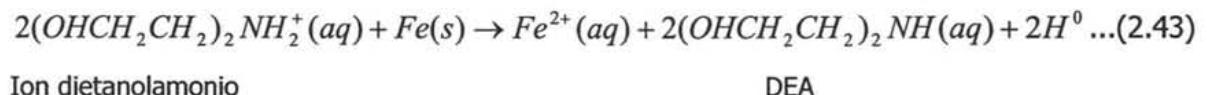
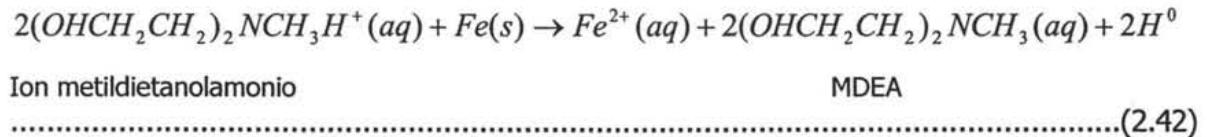
Inicialmente se tiene la reacción entre la metildietanolamina y el dióxido de carbono acuoso para producir los iones de metildietanolamonio y iones bicarbonato:



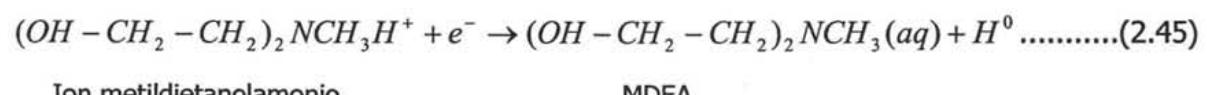
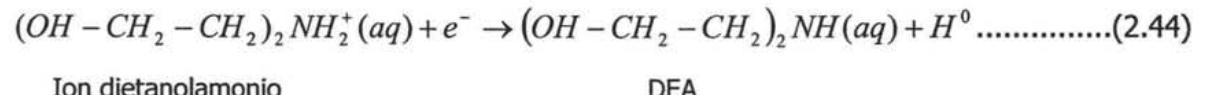
Simultáneamente, se efectúa la reacción entre la dietanolamina y el dióxido de carbono, la cual produce el carbamato de dietanolamina y el ion dietanolamonio solubles en la solución acuosa:



Posteriormente la formación de iones Fe²⁺ a partir de las reacciones entre los iones monoetanolamonio y dietanolamonio con el hierro metálico:



Con base en las reacciones 2.41 y 2.42 se pudieron haber presentado las siguientes reacciones de reducción —ambas controladas por difusión—:

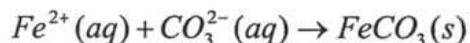


Se puede entonces deducir que el incremento en la concentración de iones de hierro en solución (tabla 2.1, pp. 52) se debió a que se realizaron las reacciones 2.38, 2.42 y 2.43.

Así mismo, hay que destacar la formación del ion bicarbonato debido a la siguiente reacción de equilibrio:



Finalmente, debido a que en las reacciones 2.38, 2.42 y 2.43 se producen iones Fe^{2+} y que en las reacciones 2.36 y 2.46 se generan iones carbonato, el carbonato de hierro se formó por la siguiente reacción de precipitación:



3) TÉCNICA EXPERIMENTAL PARA LAS PRUEBAS A 115°C Y 30 PSIG

Se construyó un sistema cerrado de flujo (SCF) que permitió simular la hidrodinámica y las condiciones de operación de los diferentes tipos de intercambiadores de calor y corrientes del proceso de regeneración de aminas (figura 3.1).

En este equipo se estudió la corrosión del acero en solución acuosa de DEA (10% en peso) y de MDEA (35% en peso). También se efectuó la experimentación tendiente a medir la corrosión del acero al carbón, producida por la mezcla de aminas dietanolamina-metildietanolamina en combinación con el dióxido de carbono.

La presión del sistema fue de $30 \frac{lb}{in^2}$ manométrica, la temperatura de 115°C y la velocidad de flujo de $1 \frac{m}{s}$. Los valores de la presión y la temperatura se eligieron debido a que son las condiciones de operación de las torres de regeneración (stripping) de las alcanolaminas usadas en muchas industrias de refinación de gas natural a nivel mundial; mientras que la velocidad de flujo es una de las más comunes en la industria en general.

El sistema cerrado de flujo (figura 3.1) fue construido con tubería de acero inoxidable 316 de 1/2" de diámetro nominal, con una resistencia mecánica de $2,000 \frac{lb}{in^2}$. En este sistema cerrado se colocó una celda de monitoreo con anillos de acero al carbón 1010 del mismo diámetro (1/2"), para evitar que el cambio de radio provocara modificaciones en el perfil de velocidad y de esfuerzo cortante. La celda de registro se presenta en las figuras 3.2 y 3.3.

Para impedir el contacto eléctrico entre los electrodos se colocaron anillos separadores de teflón, entre los anillos metálicos de la celda. El cuerpo de la celda de prueba se construyó de acero inoxidable 316, a fin de tener una adecuada resistencia mecánica durante las pruebas. La separación entre la cubierta y los anillos se hizo por medio de una resina Mailar® (resistente a las temperaturas altas) con lo cual se previno la formación de algún par galvánico que interfiriera en la experimentación.

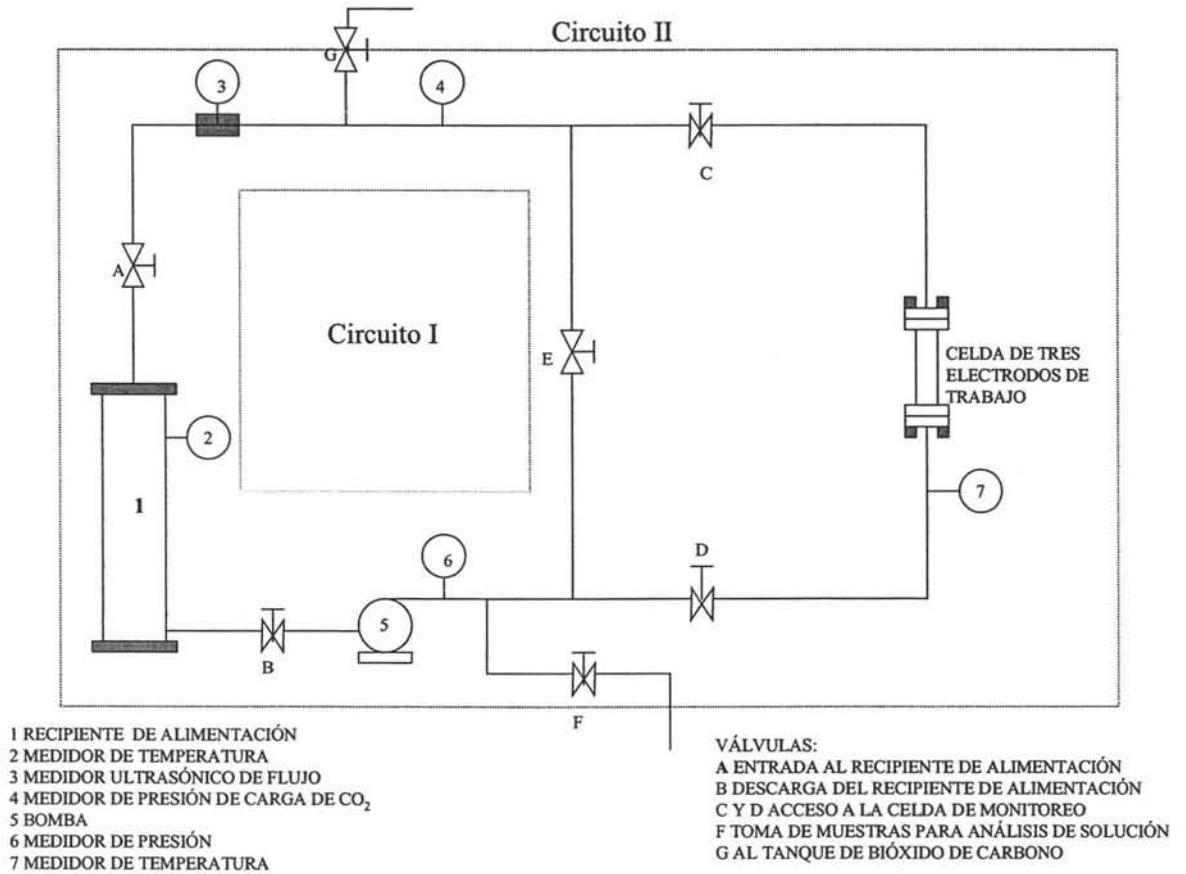


Figura 3.1. Sistema cerrado de flujo (SCF) que sirvió para efectuar el estudio de la corrosión del acero 1010 en soluciones de alcanolaminas absorbedoras.

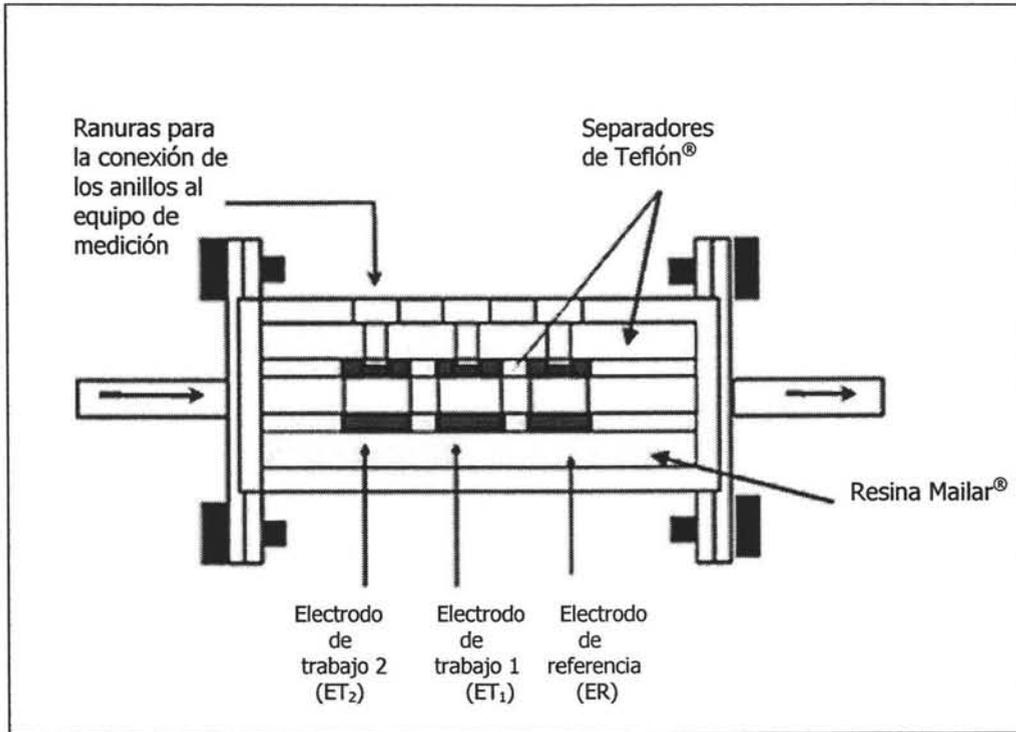


Figura 3.2. Celda de medida de tres electrodos. Los dos electrodos de trabajo y el de referencia son anillos de acero al carbón 1010.

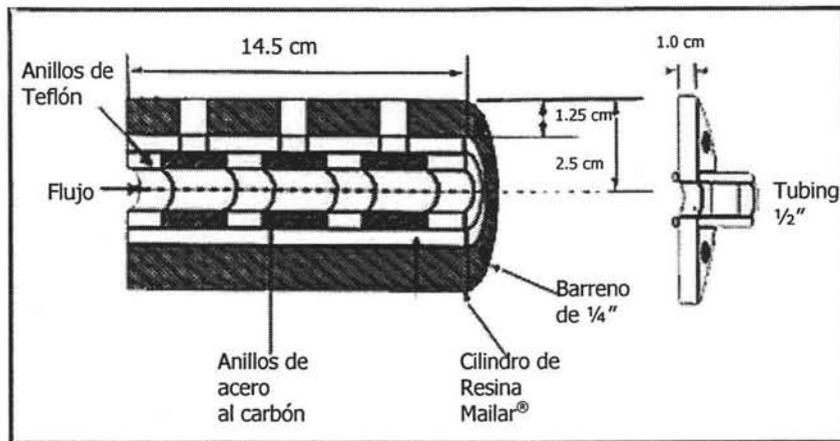


Figura 3.3. Cuerpo de la celda de registro. Se puede observar que los anillos de acero al carbón 1010 y de teflón están perfectamente alineados para evitar cambios en el régimen de flujo. (Diámetro real de la tubería de 1/2" nominal: 1.029 cm.)

3.1) OPERACIÓN DE LA CELDA DE PRUEBA

Antes de las pruebas, el interior de los anillos de acero al carbón 1010 se lijaba con un mototul marca Neumatic® de 22,000 rpm, procurando que siempre se tuviera el mismo acabado superficial; se realizaba este proceso en un tiempo constante de 10 minutos. Con los anillos de teflón se efectuaba un proceso similar, pero sólo para separar la rebaba producto de la manufactura. Con el propósito de registrar la pérdida de peso del acero, las probetas se pesaban en una balanza analítica marca Sartorius®, modelo 2006 MP.

Posteriormente, los anillos de acero y de teflón se introducían al cuerpo de la celda, en el orden que se marca en las figuras 3.2 y 3.3. Una vez que los electrodos de acero al carbón 1010 y los separadores de teflón se encontraban perfectamente alineados, la celda se cerraba por medio de 12 tornillos de ¼" (6 de cada lado), los cuales se sujetaban fuertemente a los barrenos roscados.

Antes de cada prueba, para asegurar que la celda operara sin problemas de fuga del electrolito, se realizaban pruebas mecánicas con flujo de agua a alta presión, en donde se obtuvo que la celda podía soportar hasta una presión de 5,000 psia.

3.2) OPERACIÓN EN EL SISTEMA CERRADO DE FLUJO

La tubería de acero inoxidable se limpiaba con agua a presión, posteriormente se secaba con acetona. Enseguida, la celda de prueba se colocaba en el SCF.

En un recipiente construido de acero inoxidable 316 con un diámetro de 10 cm y 50 cm de altura, conectado en el sistema cerrado de flujo, se preparaba la solución acuosa de 10% en peso de DEA y 35% en peso de MDEA; tanto la dietanolamina como la metildietanolamina usadas fueron marca Sigma-Aldrich de alta pureza.

Una vez que la solución se encontraba en el recipiente, el electrolito se calentaba hasta una temperatura cercana a los 115°C, por medio de un sistema de cintas de calentamiento de 12 pies de longitud y ½" de ancho, marca Samox® de 936 watts de potencia eléctrica. El registro de la temperatura de la solución se efectuaba con un

termopar marca Digi-Sense[®], tipo T (para un rango de temperaturas de -418 a 400°C) con una resolución de 0.1°C. La probeta de medición fue de acero inoxidable 316 marca Digi-Sense[®].

Para las pruebas con dióxido de carbono, se utilizó gas superseco (99.8% de pureza) marca Infra. Este gas ácido se alimentaba al recipiente desde un tanque, controlando la velocidad de entrada con la válvula G⁸. Con el propósito de determinar la cantidad de dióxido de carbono alimentado, se medía la presión de carga por medio de un medidor digital marca Cole-Parmer[®] modelo 68023-03, con un rango hasta de 500 psig y con una resolución de 0.1 psi. Para registrar la presión del fluido, se usó un segundo medidor del mismo modelo.

A fin de evitar el enfriamiento del electrolito durante las pruebas, el sistema cerrado de flujo —tanto la tubería como el recipiente de alimentación— se recubrió con uretano.

Una vez que se tenía estable la temperatura de la solución acuosa de DEA-MDEA, se hacía fluir a través del circuito I, registrando la temperatura y velocidad de entrada al recipiente de alimentación. La temperatura se medía con un equipo marca Automatic Systems Laboratories[®] modelo F250; mientras que la velocidad se registraba con medidor de flujo ultrasónico marca Dynamic Fluid System[®] con una precisión del 99%. Tanto el medidor de temperatura (2)⁸, como el medidor de flujo (3)⁸, se encontraban en la línea del sistema cerrado de flujo. La finalidad del circuito I fue para tener el tiempo suficiente para poder alcanzar el estado estacionario, evitando que la solución fluyera por la celda de prueba.

El flujo de la solución en el sistema cerrado se realizó por medio de una bomba magnética de ½ H.P. (caballo de potencia), construida de acero inoxidable 316 con impulsores de grafito; estos materiales tienen una alta resistencia a la corrosión provocada por las alcanolaminas absorbedoras.

⁸ Cfr., figura 3.1, pp. 79.

Una vez alcanzado el régimen permanente, entonces se abrían las válvulas del circuito II (C y D)⁸ para iniciar el registro de los datos. La celda de tres electrodos se conectaba a un equipo Auto ZRA marca ACM Instruments[®] (para las pruebas de ruido electroquímico) o a un equipo Auto DC marca ACM Instruments[®] (para las pruebas de resistencia a la polarización); las mediciones se realizaban diariamente. El sobrepotencial aplicado para efectuar la resistencia a la polarización fue de ± 10 mV; para obtener las series de tiempo con eliminación de tendencias se usó una interpolación y ajuste con *spline cúbico* (Gerald, 1999, pp. 220-308).

Como se puede observar en la figura 3.4, el electrodo de trabajo 1 se colocó al lado del electrodo de referencia con el propósito de disminuir la caída óhmica en las medidas del potencial. La distancia desde el codo hasta la celda fue de 10 diámetros para evitar turbulencia de la solución.

Así mismo, se realizaban muestreos diarios para determinar la concentración de iones de hierro, así como el contenido de dióxido de carbono en la solución acuosa de DEA-MDEA. Las muestras de la solución electrolítica se recolectaban por medio de un puerto (F)⁸ que no cambiaba las características de flujo del sistema.

Para registrar la concentración de iones de hierro se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica marca Varian, con carrusel para 4 lámparas de cátodo hueco. Mientras que para medir el contenido de dióxido de carbono en la solución, se usó un cromatógrafo de gases con detector de conductividad térmica marca Buck[®], modelo 310, con una columna de 50 cm de longitud y 1/8" de diámetro interior.

La duración de cada experimento fue entre 8 y 16 días con la finalidad de tener un seguimiento de la corrosión con las técnicas electroquímicas seleccionadas, así como para contar con el tiempo suficiente para realizar una adecuada medición de la pérdida de peso. La determinación de la pérdida de peso se realizó bajo la norma NACE TM-01-69.

⁸ Cfr., figura 3.1, pp. 79.

Los anillos a los cuales se les efectuaron metalografías, se lavaron con agua bidestilada y se secaron con acetona, finalmente se guardaban en un desecador hermético. Los análisis de la superficie del acero se llevaron a cabo con un microscopio de barrido con electrones bimodal (alto y bajo vacío), acoplado a un espectrómetro discriminativo de energía de rayos X (SEM-EDAX), marca JOEL®, modelo JSM 35-CF SEM/DSG1 System.

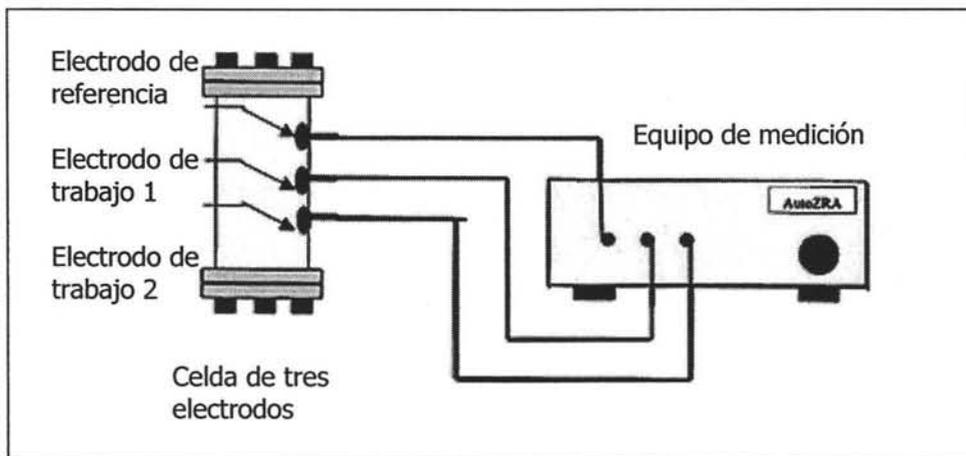


Figura 3.4. Arreglo de los anillos y conexión de la celda al equipo. Para evitar caída óhmica, el electrodo de trabajo 1 se colocó entre el electrodo de trabajo 2 y el de referencia.

4) RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA EL SISTEMA DE ALCANOLAMINAS
 SIN DIÓXIDO DE CARBONO A 115°C, 30 PSIG Y $1 \frac{m}{s}$

Los resultados generales obtenidos durante los siete días de experimentación se pueden observar en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Resultados experimentales para el sistema 35% en peso de metildietanolamina y 10% en peso de dietanolamina.

$$\left[P: 30 \frac{lb}{in^2} man. (2 atmósferas) \text{ y } T: 115^\circ C \right]$$

Día	Densidad de corriente promedio $\left[\frac{mA}{cm^2} \right]$	Densidad de corriente media cuadrada $\left[\frac{mA}{cm^2} \right]$	Resistencia al ruido Rn $\left[\Omega cm^2 \right]$	Índice de localización
1	4.14E-4	4.38E-4	2.09E4	0.17
2	1.70E-5	1.18E-5	2.90E6	0.20
6	3.29E-5	3.32E-5	4.20E5	0.27
8	1.79E-5	1.80E-5	3.69E5	0.11
12	1.55E-5	1.57E-5	3.76E6	0.08

La figura 4.1 presenta las gráficas de los resultados obtenidos para la densidad de corriente promedio. En dichas gráficas se puede apreciar que la densidad de corriente tuvo una disminución y posteriormente se mantuvo constante. La densidad de corriente media cuadrada (figura 4.2) exhibe la misma tendencia. En ambos casos se observa que en el día 6 se tuvo un ligero incremento de la corriente.

Pudo observarse que al inicio de la experimentación, cuando el acero se encontraba sin productos de reacción, la velocidad de corrosión fue alta; posteriormente, la corriente disminuyó hasta llegar a valores prácticamente constantes.

Los valores obtenidos para la resistencia al ruido Rn se presentan en la figura 4.3. En la gráfica se observa que la Rn sigue una función cíclica, es decir, inicialmente se ve un aumento, después una disminución y, finalmente, vuelve a incrementarse.

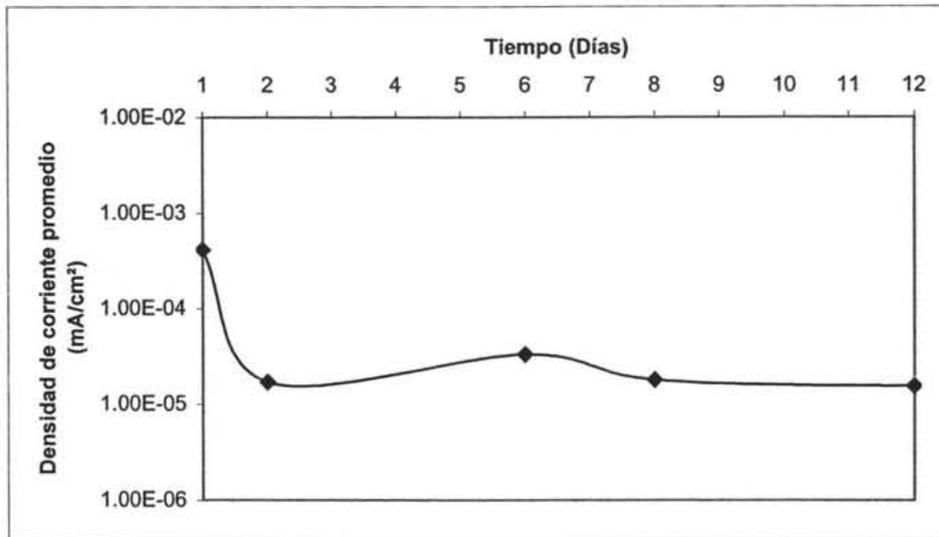


Figura 4.1. Resultados de la densidad de corriente promedio durante la experimentación.

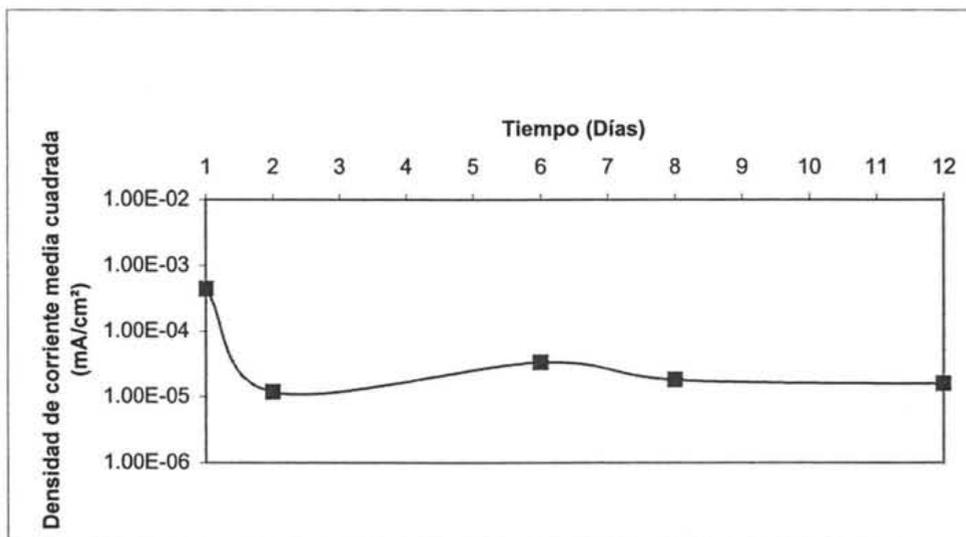


Figura 4.2. Resultados de la densidad de corriente media cuadrada durante la experimentación.

Los valores del índice de picado (figura 4.4) obtenidos durante la experimentación muestran que la corrosión presentada fue de mixta a localizada. La magnitud del índice de localización estuvo comprendida en el límite superior de la corrosión mixta e inferior de la corrosión localizada (Eden, 1998).

A pesar que al segundo día de experimentación la corrosión del metal disminuyó, el índice de picado aumentó ligeramente presentando valores en el intervalo de corrosión

localizada. En el día 6 la densidad de corriente fue ligeramente mayor pero con el valor más alto de índice de localización.

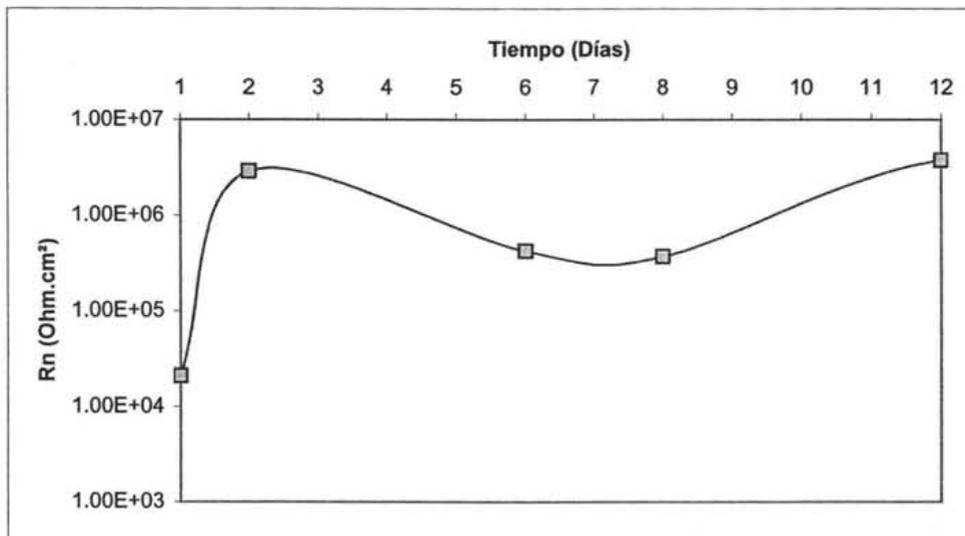


Figura 4.3. Resultados de la resistencia al ruido (Rn) para el sistema DEA/MDEA sin dióxido de carbono.

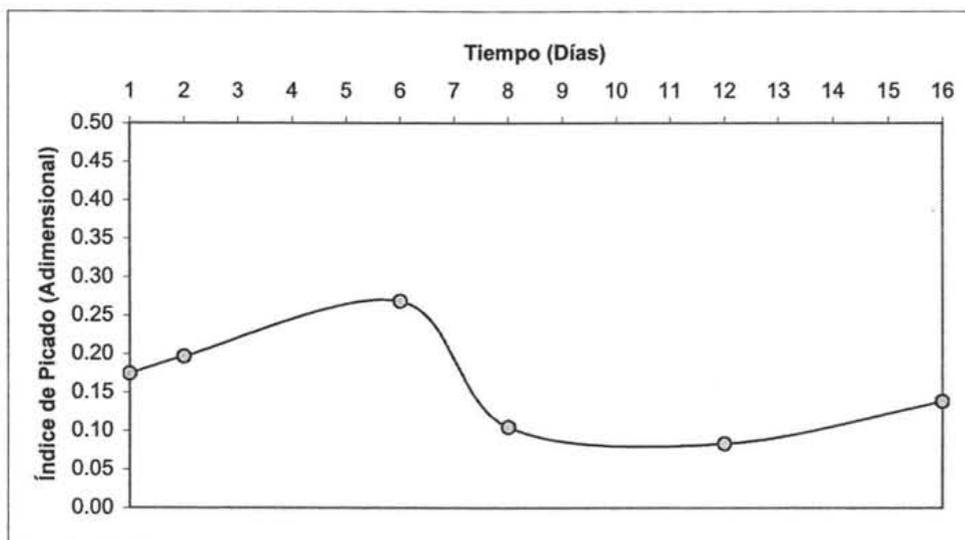
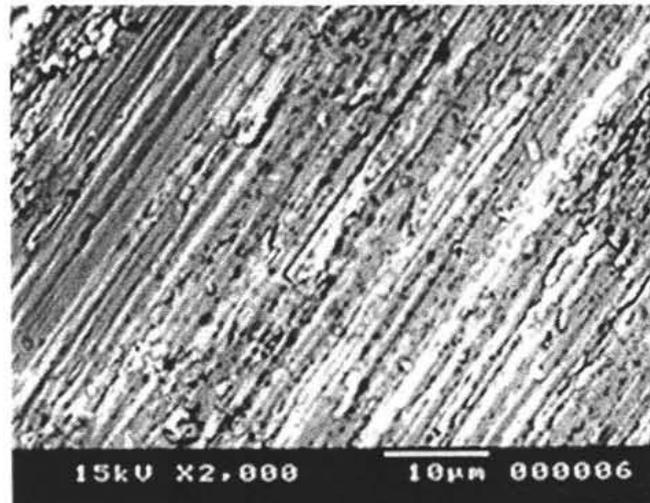
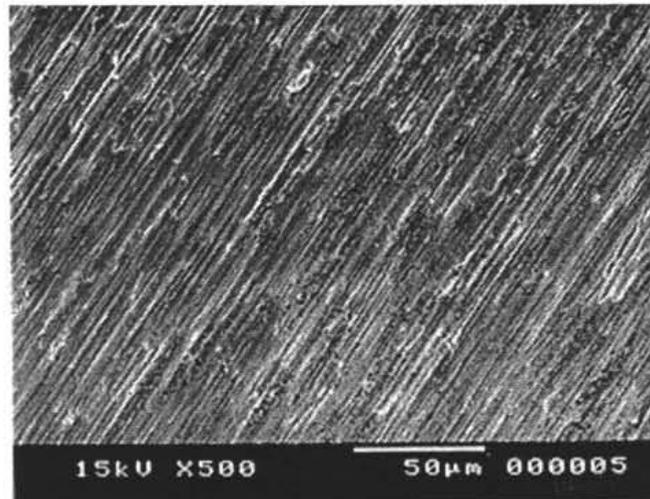


Figura 4.4. Resultados para el índice de localización para el sistema DEA/MDEA sin dióxido de carbono.

El análisis de las fotografías de la superficie demuestra que la solución acuosa de alcanolaminas absorbedoras generó corrosión mixta sobre la superficie del metal (figuras 4.5 y 4.6).



Figuras 4.5 y 4.6. Micrografías de la superficie del acero al finalizar los 12 días de experimentación. En estas fotografías se puede observar que el metal presenta corrosión por picaduras. (Fotografías tomadas con un microscopio de barrido con electrones bimodal, acoplado a un espectrómetro discriminativo de energía de rayos X.)

Los resultados obtenidos para el pH y la concentración de iones de hierro en la solución de alcanolaminas absorbedoras se presentan en la tabla 4.2. Al inicio de la prueba, la solución acuosa de alcanolaminas no contenía iones de hierro. Sin embargo, al finalizar el primer día de experimentación se encontró una concentración de 20 ppm y, posteriormente, ésta permaneció constante con un valor de 30 ppm. Por otro lado, el pH cambió cerca de una unidad del inicio de la prueba al día 2, pero después ya no registró variación.

Tabla 4.2. Valores del pH para el sistema de estudio.

Días	Iones de hierro [ppm]	pH
Inicio de la prueba	0	11.7
1-2	20	11
3-12	30	11

Los resultados encontrados para la densidad de corriente en el primer día de experimentación se presentan en la figura 4.7. Como se puede observar, dicha gráfica muestra picos de corriente característicos de la corrosión localizada, inclusive similares a los que aparecen en la generación de picaduras estables (Dawson, 1996, pp. 18).

Del mismo modo, en la serie de tiempo para la corriente con eliminación de tendencias (figura 4.8), se puede apreciar que dichos transitorios de corriente se presentan de manera repetitiva en el tiempo.

La densidad de corriente registró un valor de $4.1 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$, mientras que la corriente media cuadrada tuvo un valor de $4.38 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$, ambas magnitudes fueron las más altas durante la experimentación con sistema de alcanolaminas absorbedoras (tabla 4.1). Estos resultados demuestran que existió una alta actividad superficial del metal al inicio de la prueba.

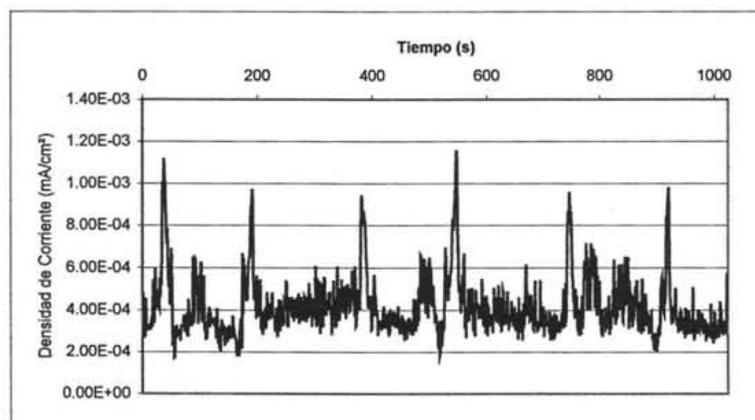


Figura 4.7. Serie de tiempo de la densidad de corriente para el primer día de prueba, en donde se aprecia una señal característica de la corrosión localizada.

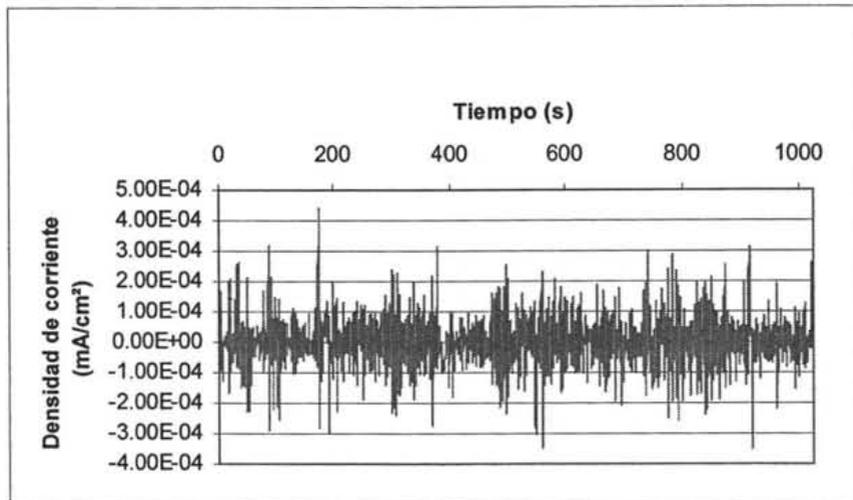


Figura 4.8. Serie de tiempo representativa para la densidad de corriente con eliminación de tendencias (día 1)

En lo que se refiere a la serie de tiempo para el potencial (figura 4.9), se puede observar que las señales obtenidas son más parecidas a la de la corrosión uniforme que a la corrosión por picaduras (Dawson, 1996, pp.4). De tal manera que, para determinar el tipo de ataque que sufre el metal, es necesario interpretar las series de tiempo tanto del potencial como de la densidad de corriente. En este caso se puede señalar que la serie de tiempo de la corriente indicó la presencia de corrosión por picaduras; mientras que la serie de tiempo del potencial reveló que además coexistió corrosión uniforme. El índice de picado, cuyo valor fue de 0.17, indica que el ataque fue básicamente en forma de corrosión mixta, por lo cual no existe contradicción en las señales de potencial y corriente.

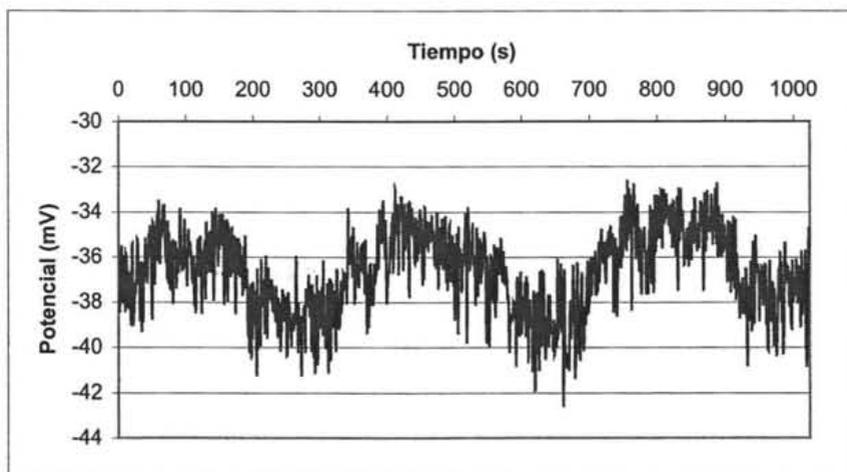


Figura 4.9. Serie de tiempo para el potencial durante el primer día de experimentación.

En lo que respecta a la variación de la resistencia al ruido con el tiempo (figura 4.10), se pueden observar fluctuaciones de forma análoga a lo sucedido con la corriente. El valor de la resistencia al ruido (R_n) fue de $2.09E4 \Omega cm^2$, la magnitud más baja durante la experimentación, con lo cual se comprueba que la actividad superficial al inicio de la prueba fue alta.

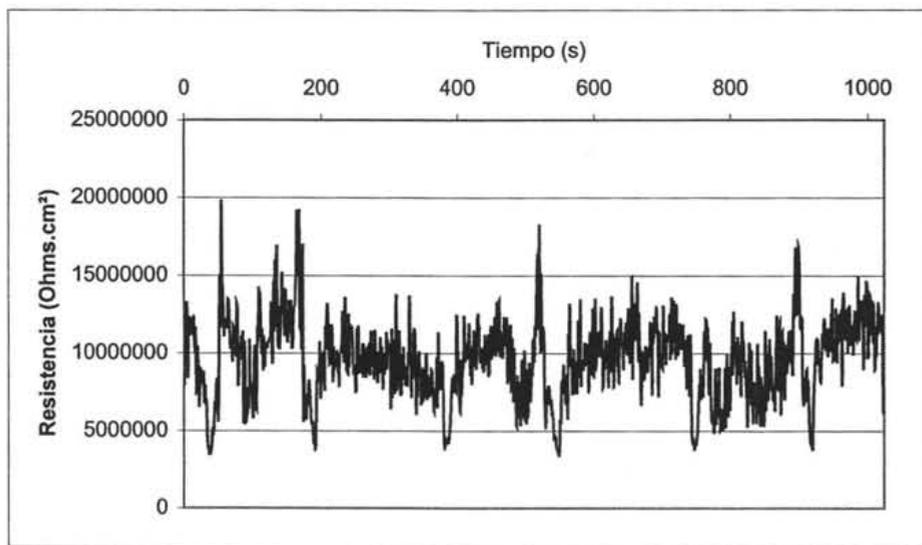
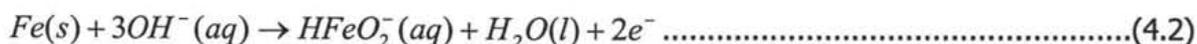
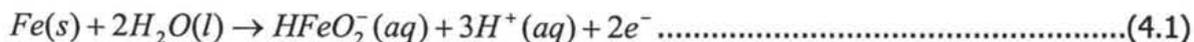


Figura 4.10. Serie de tiempo para la resistencia durante el primer día de experimentación.

La razón por la cual en el primer día de experimentación se presentó la actividad más alta, se pudo haber debido a que el hierro sufrió corrosión produciendo iones dihipoferrito ($HFeO_2^-$), especie estable bajo las condiciones de pH (figura 4.11):



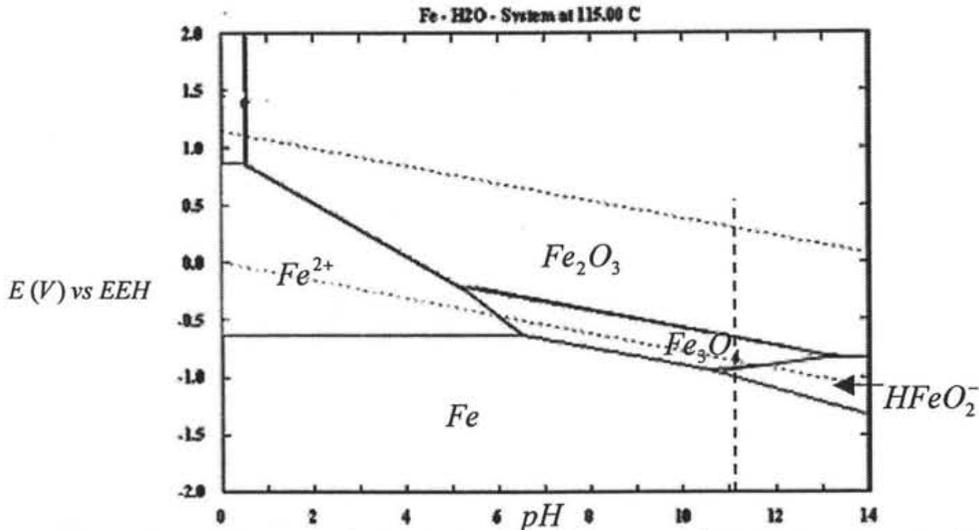
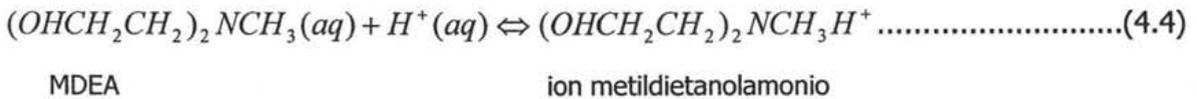
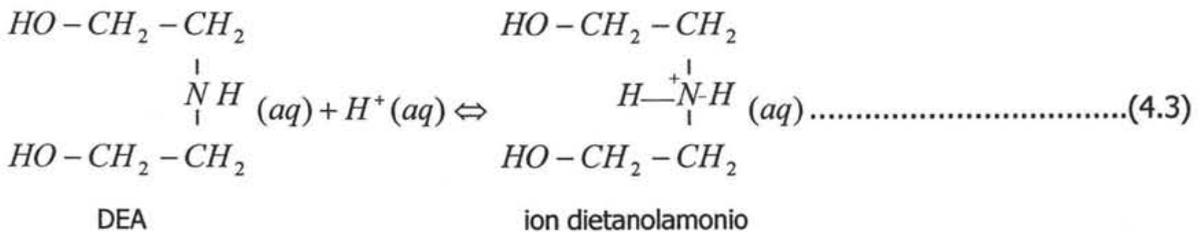
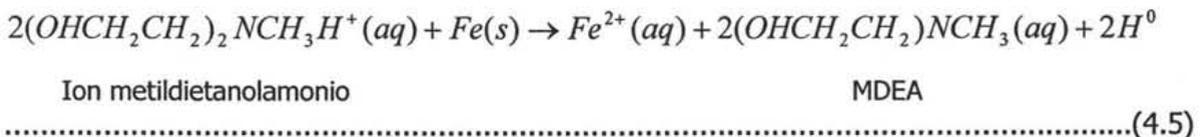


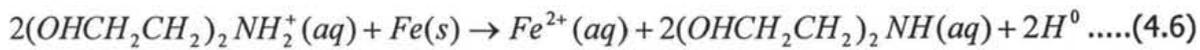
Figura 4.11. Diagrama de Pourbaix para el hierro: $[Fe^{2+}] = [HFeO_2^-] = 1 \times 10^{-4} M$; T: 115°C y; P: 30 psi. La línea punteada indica el pH de operación. (Diagrama realizado en el programa HSC Chemistry® versión 4 de Outokumpu.)

En caso de que el dihipoferrito se hubiera producido por medio de la reacción 1, entonces, de acuerdo con Adams y colaboradores (1998, pp. 606), la dietanolamina y la metildietanolamina reaccionaron con los protones para generar reacciones reversibles, en las que se producen los iones de dietanolamonio y metildietanolamonio:



A su vez, las aminas protonadas provocan la corrosión del hierro debido a las siguientes reacciones (Kosseim y colaboradores, 1984):





Ion dietanolamonio

DEA

Dupart y colaboradores (1993), así como Haws (2001, pp. 3) indican que la presencia de sales estables —por ejemplo, el ion dietanolamonio—, incrementan el ataque al acero producido por las alcanolaminas, debido a que aumentan la conductividad de la solución.

La causa por la cual el pH disminuyó (tabla 4.2, pp. 89) se explica con las reacciones 4.1 y 4.2. En la reacción 4.1 el decremento se debió a que se producen protones; mientras que en la reacción 4.2 a que se consumen iones hidroxilo.

El incremento de la concentración de iones de hierro en solución (tabla 4.2, pp. 89) se pudo deber a causa de las reacciones 4.1, 4.2, 4.5 y 4.6, en donde se tienen como producto los iones HFeO_2^- o Fe^{2+} .

Para los dos posteriores días de experimentación, la corriente en el sistema disminuyó en casi un orden de magnitud (de $4.38\text{E-}4$ para el primer día a $1.18\text{E-}5 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ para el segundo día). En la figura 4.12 se puede apreciar el cambio en la magnitud de la corriente. Con respecto a las series de tiempo de potencial (figura 4.13), los valores de éste aumentaron.

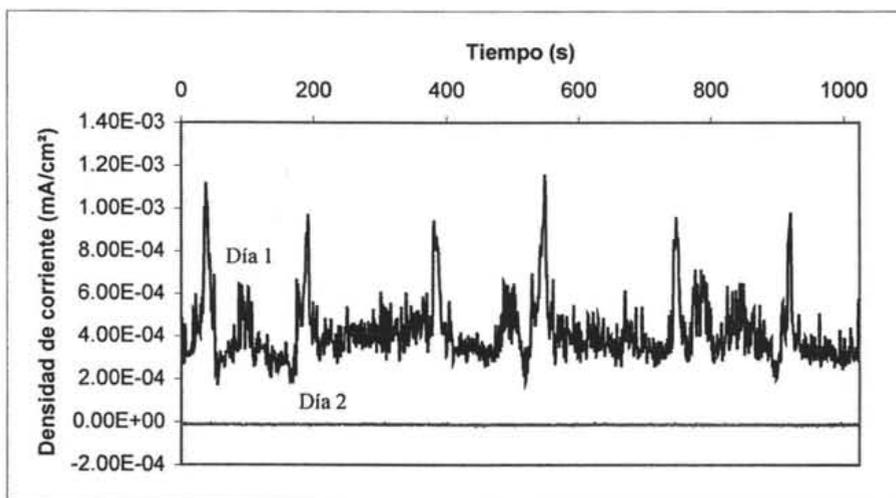


Figura 4.12. Comparación de la densidad de corriente para el primer y segundo día de experimentación.

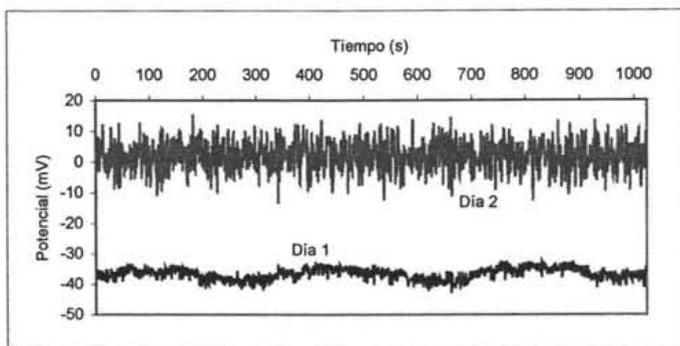


Figura 4.13. Series de tiempo para el potencial durante los dos primeros días de prueba.

La disminución en la corriente y el aumento del potencial del día 1 al 2 indican que se presentó una polarización de la reacción anódica, tal y como se observa en el diagrama de Evans (figura 4.14).

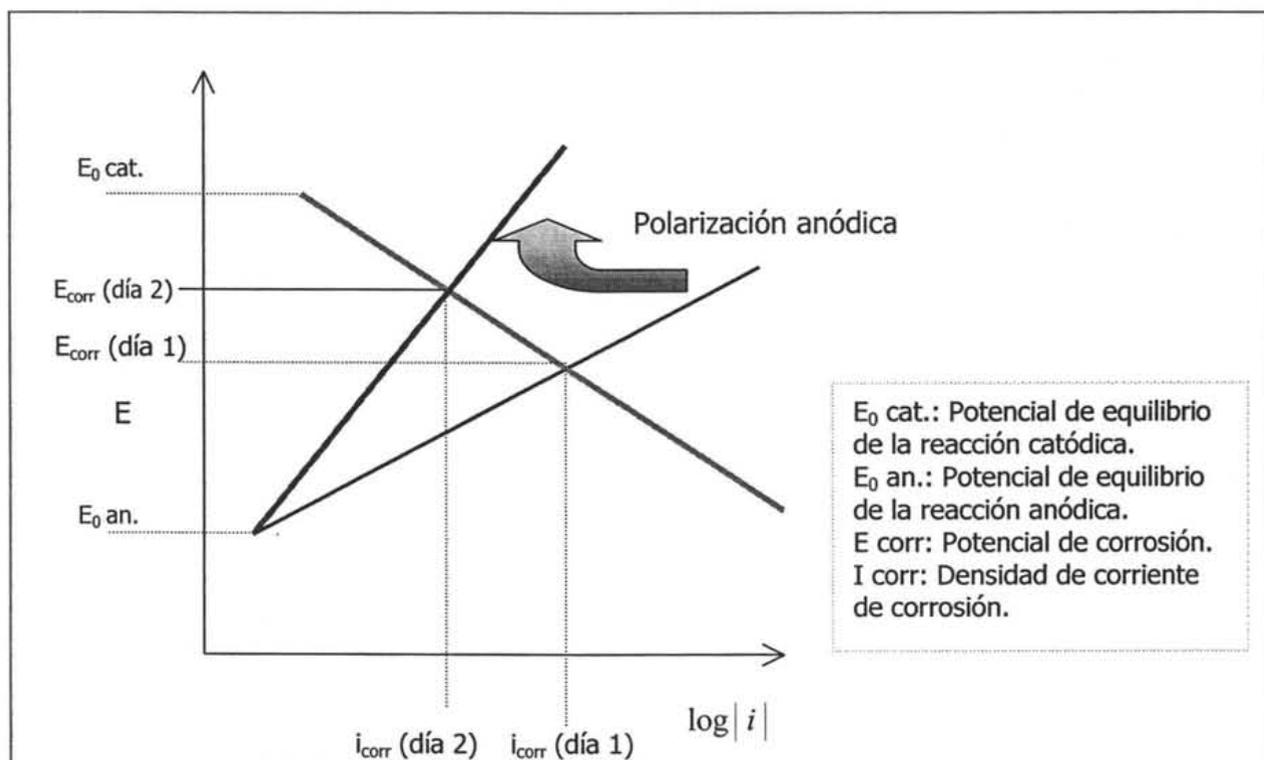


Figura 4.14. Diagrama de Evans que indica que el acero sufrió una polarización anódica.

En los 9 anillos que se analizaron con el microscopio electrónico, se observó que sólo en algunas partes de la superficie del acero se formaron productos de corrosión. Debido a la

escasa formación de productos de reacción, éstos no pudieron ser analizados por difracción de rayos X.

En la figura 4.15 se presenta una fotografía de la superficie del acero, en donde se puede apreciar que los productos de corrosión se precipitaron en forma de *costras* o *incrustaciones*. Como se puede apreciar, la formación de los óxidos sobre el metal distó mucho de poseer las características de una capa pasiva homogénea y adherente. Este tipo de precipitación ocasionó que el acero fuera muy susceptible a sufrir corrosión localizada.

Tomando como base el diagrama de Pourbaix (figura 4.11, pp. 92), los productos de corrosión pueden ser tanto la magnetita como la hematita:

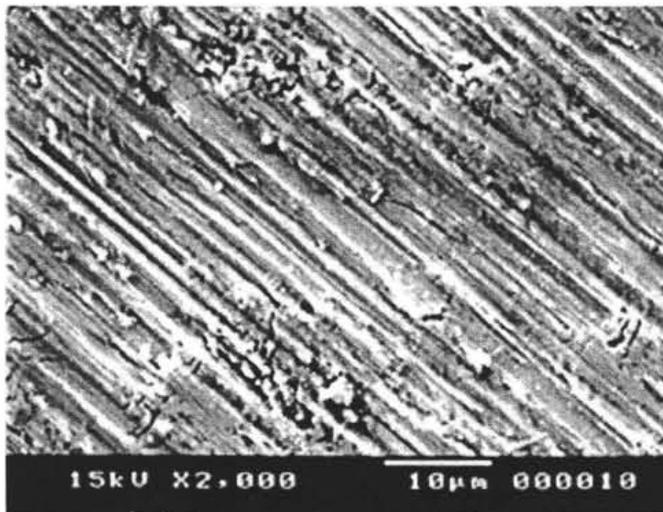
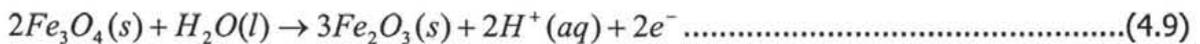
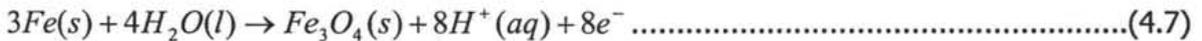
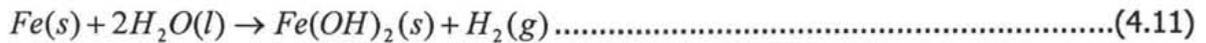
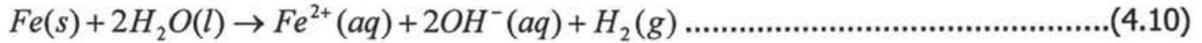


Figura 4.15. Micrografía de la superficie del acero al finalizar los 12 días de experimentación. En esta fotografía se puede observar que los productos de corrosión se precipitaron en forma de *costras* o *incrustaciones*.

El hidróxido ferroso es otro producto de corrosión que muy probablemente se formó sobre la superficie del metal, ya que al combinar la reacción de reducción del agua con las reacciones 4.5 y 4.6 se pueden obtener la siguientes reacciones:



Como se puede observar en la figura 4.16 el hidróxido ferroso es la especie estable cuando el pH es de 11.

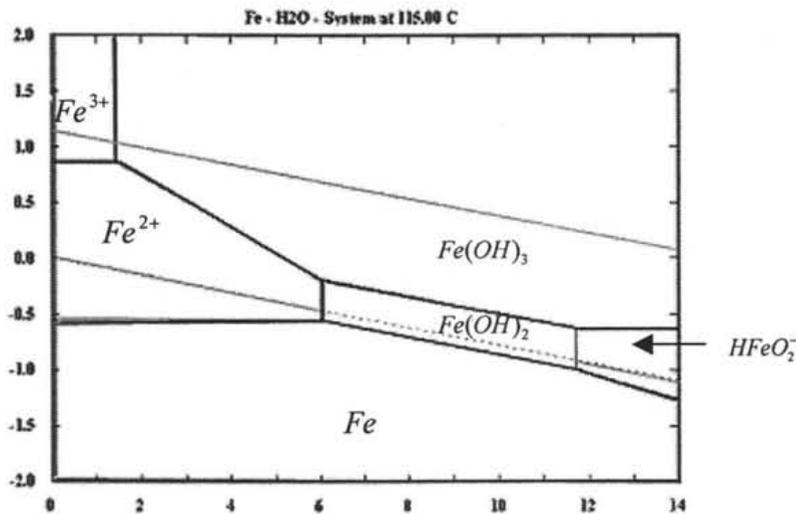


Figura 4.16. Diagrama de Pourbaix para el hierro: $[HFeO_2^-] = [Fe^{2+}] = 1 \times 10^{-4} M$;
 (Diagrama realizado en el programa HSC Chemistry® versión 4 de Outokumpu.)

Observando la serie de tiempo para el día 2 (figura 4.17), se puede determinar que se siguieron presentando transitorios de corriente. El índice de picado, cuyo valor resultó ser de 0.20, revela que la superficie del acero siguió presentando corrosión mixta, lo cual se comprueba con las fotografías que se presentan en las figuras 4.5, 4.6 y 4.15.

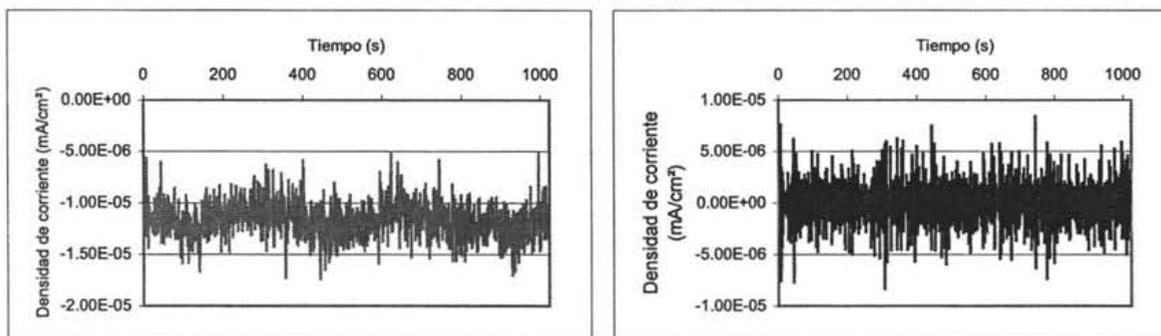


Figura 4.17. Serie de tiempo para la corriente el segundo día de experimentación sin y con eliminación de tendencias.

Los días 3, 4 y 5 arrojaron resultados muy similares en las series de tiempo del potencial y la densidad de corriente. Sin embargo, en el día 6 se presentó el índice de picado más alto (0.27). Un aumento en la densidad y ruido en corriente hace pensar que en este día las picaduras crecieron o se volvieron estables (figura 4.18).

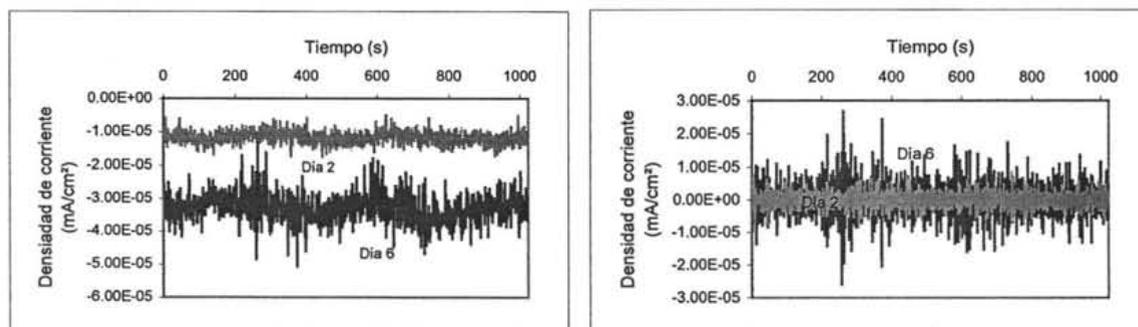


Figura 4.18. Series de tiempo para la densidad de corriente, sin y con eliminación de tendencias, para el día 2 y el día 6 de prueba.

Con respecto al potencial (figura 4.19), después del aumento del día 1 al 2, éste prácticamente ya no cambió del día 2 al 6. Este comportamiento refuerza la hipótesis que la solución acuosa de DEA y MDEA provoca corrosión localizada, debido a que la capa de productos de corrosión es muy heterogénea.

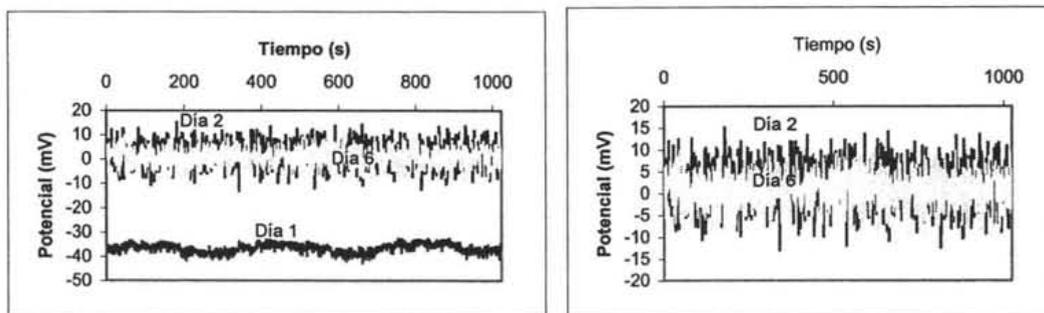


Figura 4.19. Series de tiempo para el potencial, sin y con eliminación de tendencias, para los primeros 6 días de prueba.

Durante los 6 primeros días de experimentación se registró la mayor variación en los parámetros de índice de picado, ruido en corriente y la densidad de corriente media cuadrada; mientras que el acero presentó su mayor velocidad de corrosión y picado.

En la figura 4.20 se presentan las series de tiempo de corriente para los 12 días de prueba, en donde se observan señales de baja frecuencia para los días 8 y 12. Sin embargo, el ruido en corriente fue similar para los días 2, 8 y 12 (figura 4.21), además de que el índice de picado siempre estuvo en el rango superior de la corrosión mixta e inferior de la corrosión localizada.

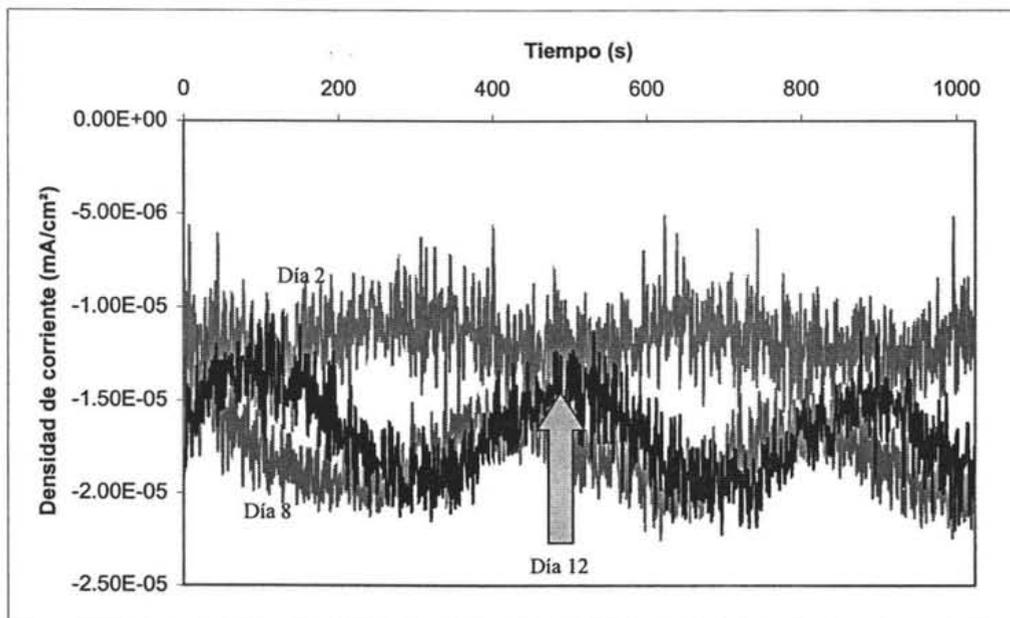


Figura 4.20. Series de tiempo para la densidad de corriente sin eliminación de tendencias durante 12 días de prueba.

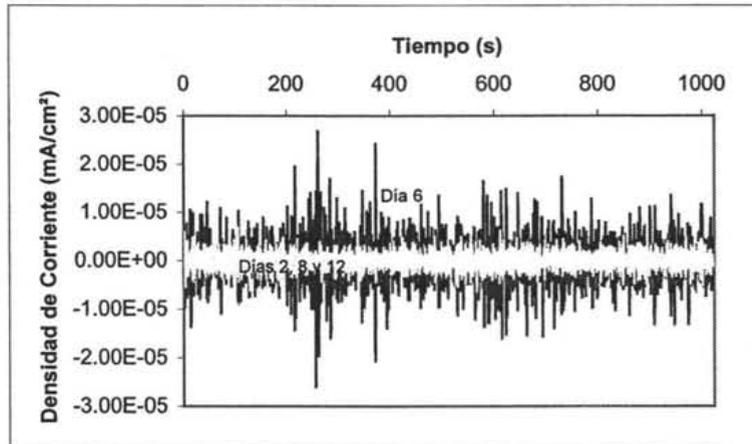


Figura 4.21. Series de tiempo con eliminación de tendencias para la corriente durante 12 días de prueba.

Con base en las reacciones 4.1-4.6 se explica la alta actividad superficial presentada en el primer día de experimentación; mientras que con las reacciones 4.7-4.11 se justifica la formación de las *incrustaciones* en la superficie del metal.

Si se observa con detenimiento la figura 4.15, se puede apreciar que el metal tiene zonas erosionadas provocadas por el esfuerzo cortante resultante de las fuerzas viscosas. Las mezclas de DEA con MDEA son fluidos newtonianos (Chih-Hao y Meng, 1997, pp. 715), por lo tanto, la viscosidad es sólo función de la temperatura y no de la velocidad de flujo.

La viscosidad absoluta medida para la mezcla 10% DEA-35% MDEA en solución acuosa a 80°C es de $0.83 \text{ mPa} \cdot \text{s} = 8.3 \times 10^{-3} \text{ poise}$ (Chih-Hao y Meng-Hui, 1997, pp. 715); mientras

que la densidad a 115 °C es de $1010 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$.

Para calcular la viscosidad (μ [=] poise) de la solución a 115°C se puede usar la siguiente ecuación que se basa en la teoría molecular para líquidos (Bird y colaboradores, 2002, pp. 29-31):

$$\mu = \frac{\bar{N}h}{\bar{V}} \exp\left(\frac{3.8T_b}{T}\right) \dots\dots\dots(4.12)$$

Donde: \bar{N} es el número de Avogadro; h es la constante de Plank; \bar{V} es el volumen molar; T_b es la temperatura de ebullición a una atmósfera de presión y; T es la temperatura de operación.

Entonces, realizando la corrección por temperatura se obtiene la viscosidad a 115°C:

$$\mu_{115^\circ\text{C}} \approx \frac{\exp\left(\frac{3.8(373)}{388}\right)}{\exp\left(\frac{3.8(373)}{353}\right)} (8.3 \times 10^{-3} \text{ poise}) = 5.78 \times 10^{-3} \text{ poise} = 0.578 \text{ mPa} \cdot \text{s} = 0.578 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s} \dots\dots\dots(4.13)$$

Con los datos anteriores se calcula el número de Reynolds (Re) de la siguiente manera:

$$Re = \frac{\left(1 \frac{\text{m}}{\text{s}}\right) \left(1010 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}\right) \left(1.029 \times 10^{-2} \text{ m}\right)}{0.578 \times 10^{-3} \frac{\text{Kgm}}{\text{sm}^2}} \approx 18,000 \dots\dots\dots(4.14)$$

Es decir, se trabajó bajo condiciones de régimen turbulento.

El cálculo del esfuerzo cortante cuando se tiene un flujo en régimen turbulento no es nada trivial. Sin embargo, cuando se presenta este tipo de régimen, se tienen diferentes zonas o subcapas (figura 4.22). De tal manera que, sobre la superficie del metal se tiene una región laminar.

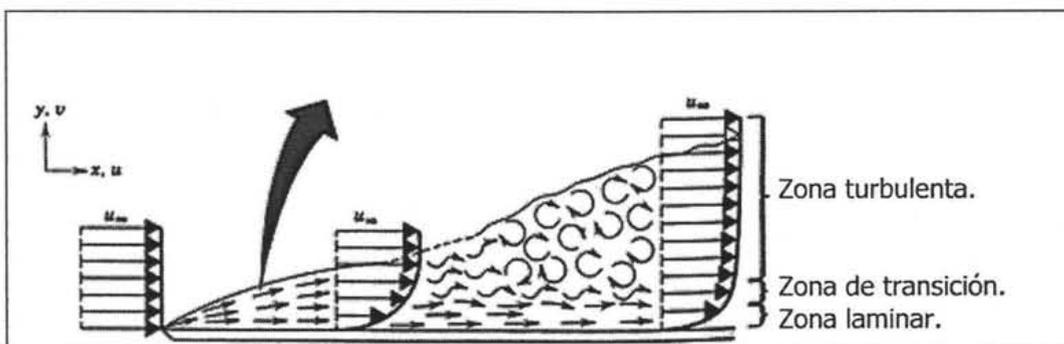


Figura 4.22. Distribución de velocidades en régimen laminar (Incropera 1996, pp. 249).

Para calcular el esfuerzo cortante sobre la pared (τ_{rz}) cuando se maneja régimen laminar no es tan complejo, ya que partiendo de las ecuaciones de Navier-Stokes, se obtiene la siguiente ecuación (Bird y colaboradores, 2002, pp. 50-51):

$$\tau_{rz} = \left(\frac{\Delta P}{2L}\right)R_i = \left(\frac{\bar{v}4\mu}{R_i}\right) \dots\dots\dots(4.15)$$

Donde: ΔP es la diferencia de presión; R_i es el radio interior de la tubería; L es la longitud de la tubería; μ es la viscosidad absoluta y; \bar{v} es la velocidad promedio.

En las pruebas desarrolladas en el sistema de flujo se puede calcular el esfuerzo cortante en la zona laminar:

$$\tau_{rz} = \left(\frac{\left(1\frac{m}{s}\right)4(0.578x10^{-3} Pa \cdot s)}{\frac{1.029x10^{-2}}{2}m}\right) = 0.50Pa \dots\dots\dots(4.16)$$

Es evidente que este valor de esfuerzo cortante es muy bajo, pero la erosión acelerada que sufren las tuberías que conducen fluidos en régimen turbulento se debe al impacto que producen los conglomerados de moléculas de líquido (corrientes de Eddy) al chocar con las paredes del metal. De tal manera que estas corrientes de Eddy provocaron corrosión-erosión sobre la pared del acero.

Para que se presente corrosión-erosión no es necesario que coexistan varias fases en el fluido, es suficiente con la fase líquida^{9,10,11}. No obstante, el problema de la corrosión-erosión se aceleró debido a que se generaron algunos productos sólidos por la descomposición térmica de las alcanolaminas. Haws (2001, pp. 4) indica que los productos

⁹ Cfr., http://www.bakerhughes.com/bakerpetrolite/oilgas/corrosion/types_erosion.htm
¹⁰ Cfr., <http://corrosion.ksc.nasa.gov/html/eroscor.htm>
¹¹ Cfr., <http://www.corrosion-doctors.org/Forms/erosion.htm>

de descomposición son, primordialmente, ácidos carboxílicos. La figura 4.23 presenta la superficie de un anillo que sufrió corrosión localizada debido a la erosión.

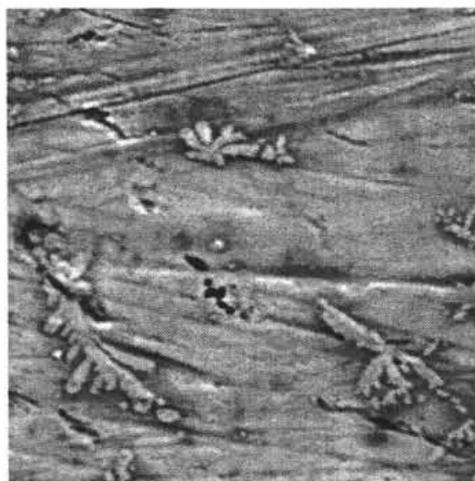
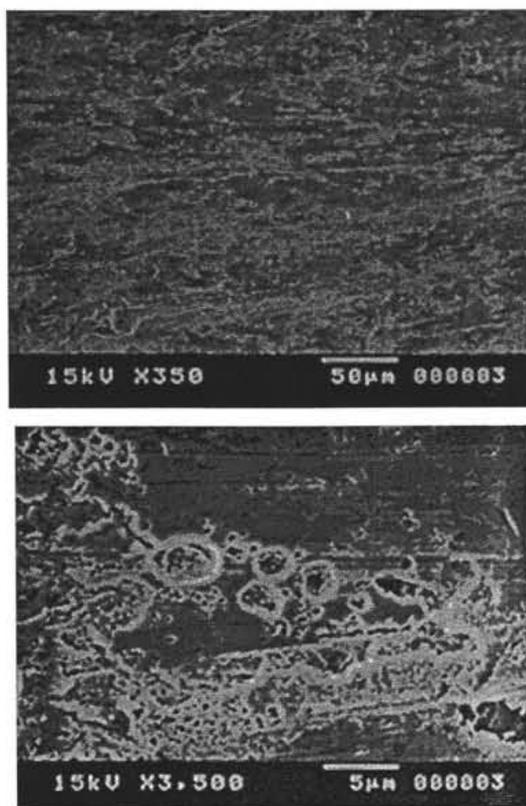


Figura 4.23. Micrografía de la superficie del acero al finalizar los 12 días de experimentación. En esta fotografía se puede observar zonas en el metal que presentan corrosión localizada debido a la corrosión-erosión.

En las figuras 4.24 y 4.25 se muestran micrografías de la superficie del acero en la que se puede observar la formación de los productos de corrosión en forma de *incrustación*. Además, se percibe que existen regiones del metal sin cubrir, lo cual pudo haber originado que el índice de picado registrara valores de corrosión mixta.

Cabe señalar que en los resultados obtenidos en el sistema en condiciones estancadas no se presentó este tipo de corrosión localizada. Por esta razón, se asume que la corrosión-erosión juega un papel muy importante en la corrosión del acero en soluciones acuosas de dietanolamina-metildietanolamina.

Es importante destacar que varios autores han señalado que la corrosión-erosión se presenta en diferentes equipos, debido a las altas velocidades de flujo de las soluciones acuosas de alcanolaminas absorbedoras. Lieberman (1980) indica que las tuberías que conducen alcanolaminas sin dióxido de carbono, tienen graves problemas de corrosión por la erosión de los óxidos que se forman sobre la superficie del acero al carbón. Dupart y colaboradores (1993) recomiendan que para evitar problemas de corrosión-erosión, la velocidad de flujo no debe exceder el valor de 0.9 m/s.



Figuras 4.24 y 4.25. Micrografía de la superficie del acero al finalizar los 12 días de experimentación. En estas fotografías se puede observar la presencia de los productos de corrosión en forma de *incrustación*, además de zonas en el metal que presenta corrosión localizada debido a la erosión.

Otra de las causas del ataque localizado se debe a que las aminas reaccionan con el oxígeno disuelto produciendo ácidos carboxílicos, mismos que pueden actuar como agentes quelantes y, a su vez, éstos disuelven la capa *protectora* que cubre al metal (Rooney y colaboradores, 1996, pp. 80). Como una hipótesis, se puede agregar que la corrosión por picaduras presentada en el acero, se debe a que las reacciones entre los iones dietanolamónio y metildietanolamónio con el hierro (expresiones 4.5 y 4.6) se realizan de manera localizada.

Por lo tanto, se puede concluir que cuando se manejan soluciones acuosas con una composición de 10% en peso de DEA y 35% de MDEA, a una velocidad de 1m/s, con una temperatura de 115°C y 2 atmósferas de presión, la hematita y la magnetita son los productos de corrosión, los cuales se forman como *incrustación* en la superficie del acero. Además, estos óxidos son parcialmente erosionados por la acción del flujo del electrolito produciendo corrosión mixta.

5) RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA EL SISTEMA DE ALCANOLAMINAS CON DIÓXIDO DE CARBONO A 115°C, 30 PSIG Y $1 \frac{m}{s}$

Los resultados generales obtenidos durante los siete días de experimentación se pueden observar en la tabla 5.1. El número de Reynolds es prácticamente el mismo que para el sistema sin CO₂ debido a que el bajo contenido de dióxido de carbono (tabla 5.2, pp. 108) no afecta de manera significativa los valores de la viscosidad y la densidad de la solución.

Tabla 5.1. Resultados experimentales para el sistema 35% en peso de metildietanolamina y 10% en peso de dietanolamina con dióxido de carbono.

$$\left[P : 30 \frac{lb}{in^2} \text{ man. (2 atmósferas)}; v_{\text{flujo}} : 1 \frac{m}{s}; Re : 18,000; T : 115^{\circ}C \right]$$

Día	Densidad de corriente promedio $\left[\frac{mA}{cm^2} \right]$	Densidad de corriente media cuadrada $\left[\frac{mA}{cm^2} \right]$	Resistencia al ruido (Rn) $\left[\Omega cm^2 \right]$	Resistencia a la polarización (Rp) $\left[\Omega cm^2 \right]$	Índice de localización o de picado
1	7.95E-4	8.13E-4	2.38E4	9.40E2	0.020
2	1.10E-4	1.10E-4	1.05E5	1.24E3	0.069
3	1.12E-6	1.45E-6	1.16E6	1.12E3	0.353
4	2.57E-5	2.56E-5	7.88E4	1.12E3	0.041
5	2.90E-5	2.91E-6	6.03E5	1.53E3	0.385
7	4.58E-5	4.60E-5	4.98E4	1.72E3	0.89

En la figura 5.1 se presentan los resultados en forma gráfica para la densidad de corriente promedio obtenidos para los siete días de prueba. Como se puede observar, ésta disminuye para el segundo y tercer día de la experimentación y vuelve a aumentar en el día 4 permaneciendo prácticamente constante en los días 5, 6 y 7.

Los resultados obtenidos para la densidad de corriente media cuadrada se observan en la figura 5.2; en donde se puede apreciar un comportamiento cíclico en la respuesta, es decir, disminución y posteriormente aumento de la densidad de corriente.

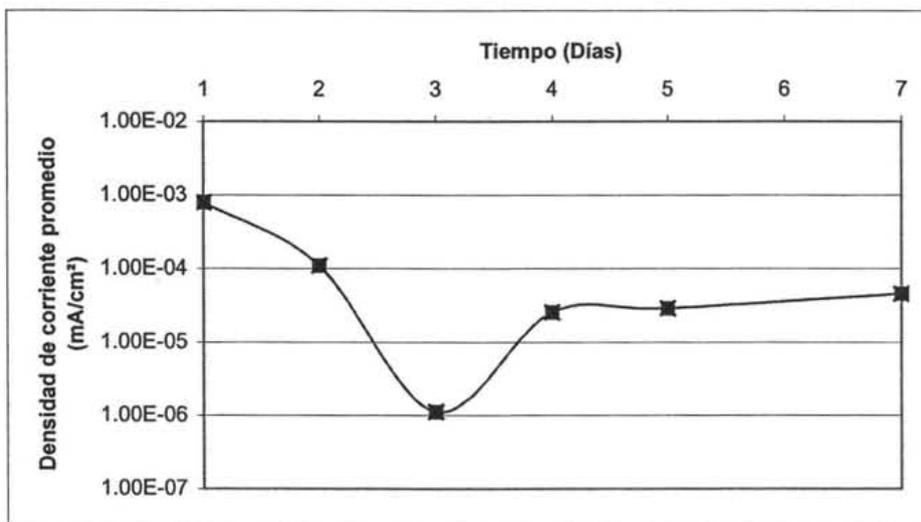


Figura 5.1. Resultados de la densidad de corriente promedio para los siete días de experimentación. En la gráfica se aprecia que la densidad de corriente presenta al inicio de la prueba una disminución súbita y, posteriormente, permanece constante.

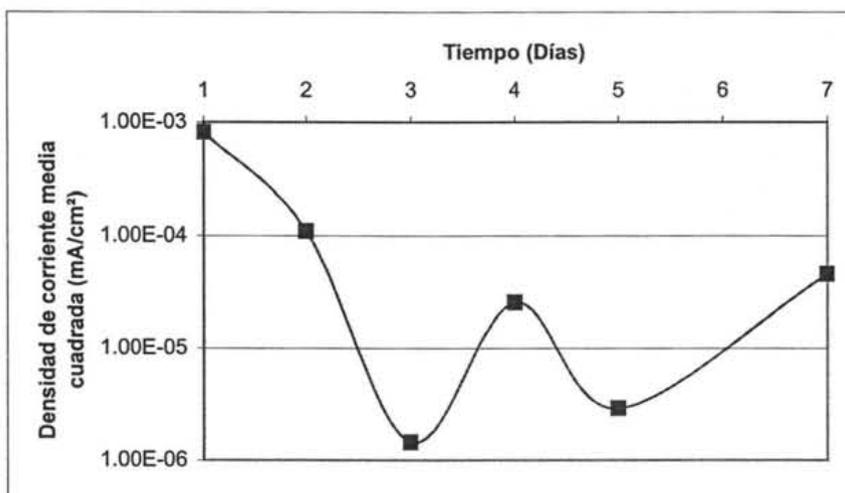


Figura 5.2. Resultados de la densidad de corriente media cuadrada para los siete días de experimentación. En la gráfica se observa un comportamiento cíclico.

En lo que respecta a la resistencia al ruido se puede observar, en la figura 5.3, que cambia en forma cíclica en concordancia con los cambios de corriente; es decir, cuando la densidad de corriente presenta un máximo, la resistencia al ruido presenta un mínimo.

Los resultados de la resistencia al ruido y a la polarización registraron un aumento en el tercer día y disminución en el cuarto día; sin embargo, la resistencia al ruido fue de dos a tres órdenes de magnitud superior a la resistencia a la polarización (figura 5.4). La razón por la cual existe una variación en la magnitud pero no en la tendencia se debe a que la

resistencia al ruido es medida cuando la frecuencia tiende a cero (Mansfeld y colaboradores, 1997, pp. 2068), mientras que la resistencia al ruido de midió en un rango de frecuencias de 1×10^{-3} Hz a 1×10^{-1} Hz.

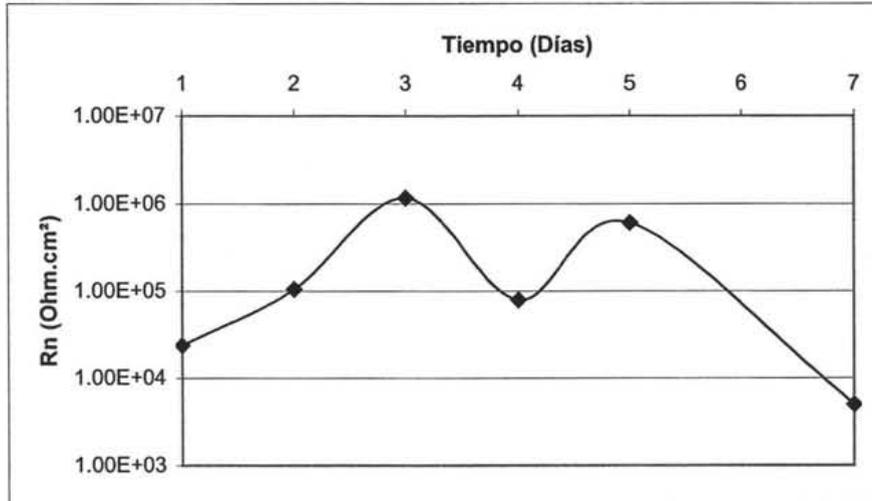


Figura 5.3. Resultados de la resistencia al ruido (Rn) para los 7 días de prueba.

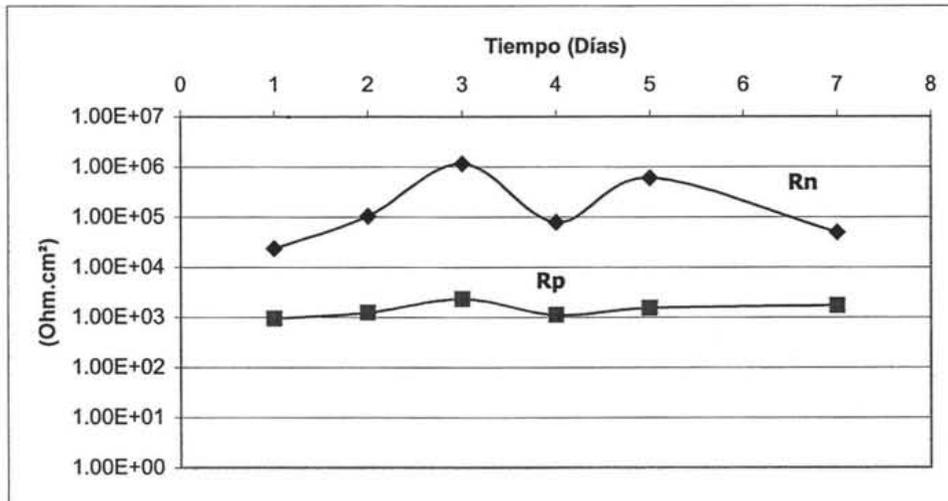


Figura 5.4. Resultados de la resistencia al ruido y a la polarización. En estas gráficas se puede observar la misma tendencia entre la Rn y la Rp, empero, los valores de la resistencia al ruido son mayores en más de 2 órdenes de magnitud.

Por otro lado, los valores del índice de picado (figura 5.5) revelaron que se presentó corrosión mixta y localizada durante el tiempo de experimentación. El índice de localización exhibió su mayor magnitud al séptimo día de prueba.

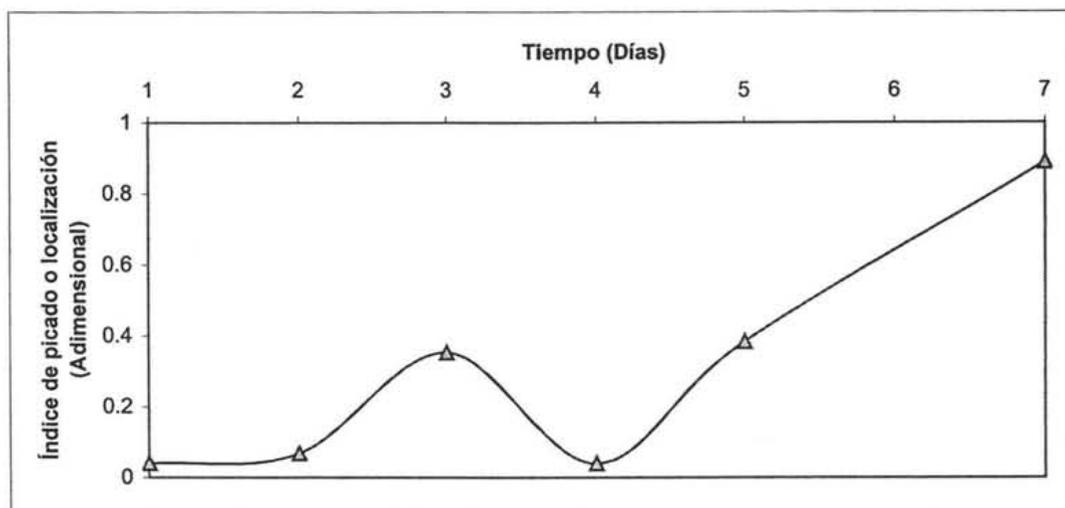


Figura 5.5. Índice de localización o picado durante los siete días de experimentación para el sistema acero al carbón 1010/DEA-MDEA-CO₂ a 1 m/s.

Con la finalidad de poder analizar adecuadamente los resultados, a continuación se efectuará la discusión basándose tanto en los valores obtenidos de la concentración de dióxido de carbono acuoso, la concentración de iones Fe²⁺ y el pH; así como en los parámetros de resistencia al ruido, resistencia a la polarización, índice de localización o picado, densidad de corriente media cuadrada y densidad de corriente promedio, durante los días de experimentación que se consideraron más importantes. Así mismo, se complementará la información con el análisis de la superficie del acero, el cual se realizó con un microscopio de barrido bimodal (alto y bajo vacío), acoplado a un espectrómetro discriminativo de energía de rayos X (SEM-EDAX).

Los resultados obtenidos para pH, la concentración de iones Fe²⁺ y concentración de dióxido de carbono en la solución de alcanolaminas absorbedoras, se presentan en la tabla 5.2. Se observa que la [Fe²⁺] en la solución aumentó desde inicio de la prueba hasta finalizar el día 1 y posteriormente permaneció prácticamente constante; el pH disminuyó del día 1 al día 3 y a partir de este día se mantuvo invariable hasta finalizar la prueba; mientras que la concentración de dióxido de carbono presentó un cambio súbito en el primer día de experimentación pero posteriormente ésta ya no cambió de manera significativa.

Tabla 5.2. Resultados obtenidos para la concentración de iones de hierro, concentración de dióxido de carbono y pH en la solución acuosa de alcanolaminas durante los siete de experimentación.

$$\left[P : 30 \frac{lb}{in^2} \text{ man. } (2 \text{ atmósferas}) \text{ y } T : 115^\circ C \right]$$

Día de experimentación	Concentración de iones de hierro en solución [=] ppm	pH	Concentración de dióxido de carbono acuoso [=] $\frac{\text{moles de } CO_2}{\text{mol de alcanolaminas}}$
Inicio de la prueba	0	10	0.06
1	50	9	0.142
2	50	8.9	0.140
3	60	8.5	0.140
4	60	8.5	0.142
5	50	8.6	0.140
6	60	8.6	0.150
7	70	8.6	0.145

Las series de tiempo de la densidad de corriente obtenidas para los dos primeros días de experimentación se presentan en la figura 5.6. En dicha gráfica se puede apreciar que la corriente mayor se encontró en el primer día de exposición del metal al medio electrolítico, y posteriormente disminuyó con el tiempo.

La reducción en la actividad persistió para estos dos días de prueba, en donde el promedio de la densidad de corriente para el primer día fue de $7.95E-4 \frac{mA}{cm^2}$, mientras que para el día 2 estuvo en el orden de $1.1E-4 \frac{mA}{cm^2}$. Es decir, la corriente promedio para el primer día fue prácticamente 8 veces mayor que la del segundo día de experimentación.

La razón por la cual durante el primer día de experimentación la densidad de corriente registró su valor más alto, se pudo haber debido al ataque del acero provocado por los iones de dietanolamónio y metildietanolamónio presentes en la solución acuosa. Tomando como base el parámetro de índice de localización, el cual presentó un valor de 0.04, la corrosión sobre el acero al carbón fue de tipo uniforme (Eden, 1998).

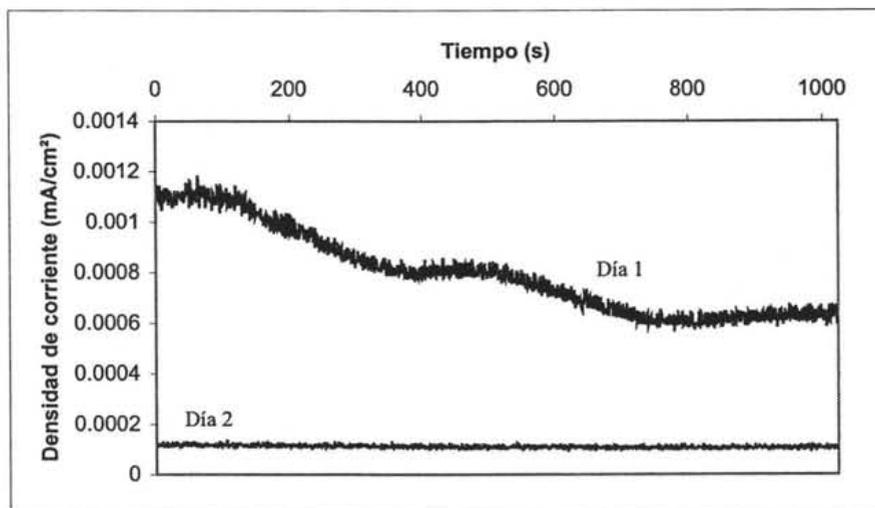
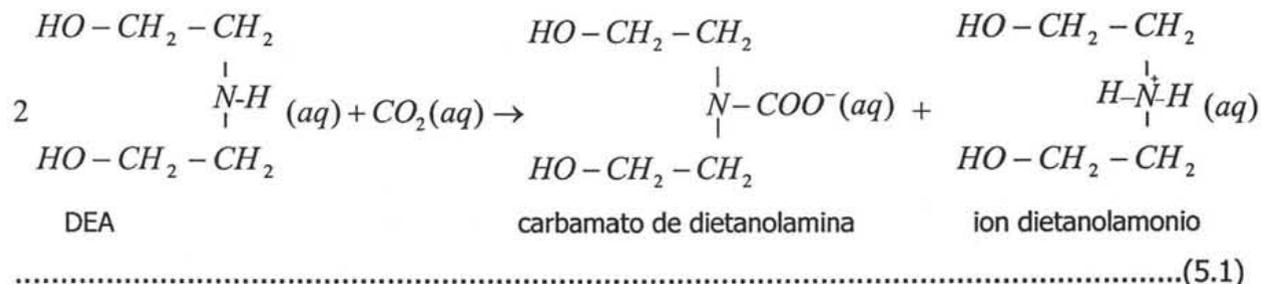


Figura 5.6. Serie de tiempo sin eliminación de tendencia para la densidad de corriente durante los dos primeros días de experimentación.

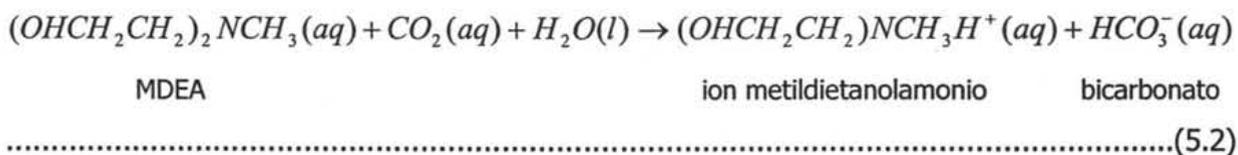
Si bien es cierto que al inicio de la prueba la concentración de dióxido de carbono fue baja

$\left(0.060 \frac{\text{moles de } CO_2}{\text{mol de alcanolaminas}}\right)$, ésta aumento hasta un valor $0.142 \frac{\text{moles de } CO_2}{\text{mol de alcanolaminas}}$ al

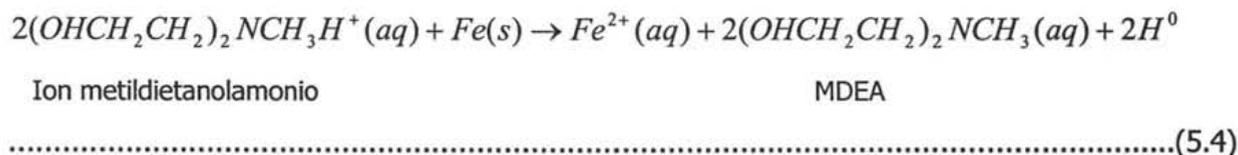
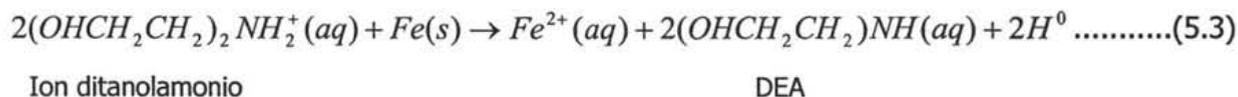
finalizar el día 1. Por lo tanto, se pudieron haber efectuado las reacciones entre la dietanolamina y la metildietanolamina con el dióxido de carbono acuoso generando como productos a las alcanolaminas protonadas, las que posteriormente reaccionaron con el hierro, de acuerdo al mecanismo propuesto por Kosseim y colaboradores (1984). Dicho mecanismo indica que la dietanolamina reacciona con el dióxido de carbono acuoso produciendo carbamato de dietanolamina y dietanolamonio (amina protonada):



Simultáneamente la metildietanolamina reacciona con el CO₂ y el agua para obtener como productos a los iones metildietanolamonio y bicarbonato:



Posteriormente, los iones dietanolamónio y metildietanolamónio reaccionan con el hierro para producir Fe²⁺. En estas reacciones las alcanolminas son regeneradas por lo cual el proceso se vuelve autocatalítico:

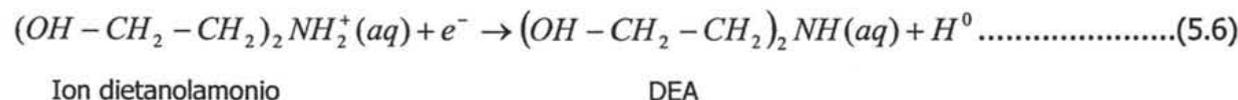


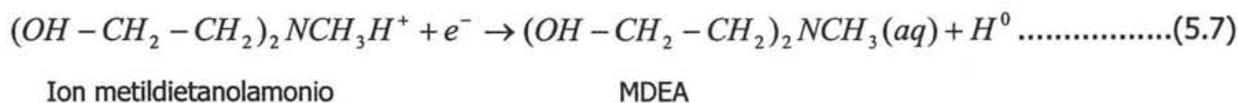
Así mismo, según Videm y Dugstad (1993) también la reacción de oxidación del hierro puede realizarse en medios acuosos que contienen dióxido de carbono cuando el pH es mayor de 4, de la siguiente manera:



Como comprobación de que estas reacciones se llevaron a efecto, en la tabla 5.2 (pp. 108) se observa que al iniciar la prueba no había iones Fe²⁺ en la solución, sin embargo, al finalizar el primer día de experimentación se registraron 50 ppm.

La reacción anódica 5.5 es, entre otras, el resultado de las reacciones 5.3 y 5.4 en donde se observa que el hierro se corroe a iones Fe²⁺. Por lo tanto, las posibles reacciones catódicas efectuadas son las siguientes:



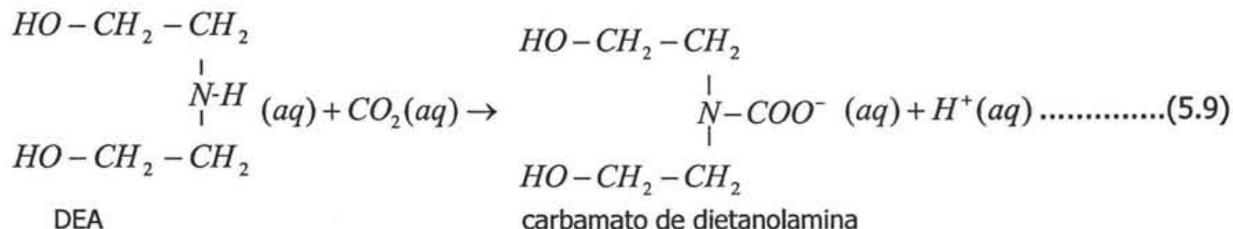


En lo que se refiere al cambio del pH de la solución desde 10 (inicio de la prueba) hasta 9 (primer día), éste se debió tanto al aumento de la concentración de dióxido de carbono en la fase líquida (tabla 5.2, pp. 108), así como a la reacción entre la dietanolamina y el dióxido de carbono, la cual produce protones (Kim y Sartori, 1984).

Aunque desde el inicio de la experimentación la presión del sistema registró un valor constante de 35 psig, el tiempo de residencia del dióxido de carbono gaseoso en la solución provocó un aumento en la concentración del CO₂ acuoso debido a la siguiente reacción:



Entonces, al incrementarse la [CO₂] esta especie reaccionó con la DEA de la siguiente forma:



De tal manera que los protones producidos en la reacción anterior originaron la disminución el pH de la solución.

Para poder determinar si la disminución de la densidad de corriente del primer día al segundo día de experimentación se debió a la formación y precipitación del carbonato de hierro, se tiene que precisar cuál fue la especie estable en la solución. Para el logro de este objetivo se usarán los diagramas de Pourbaix correspondientes.

La figura 5.7 muestra que bajo las condiciones experimentales del sistema en estudio la especie estable es el ion bicarbonato.

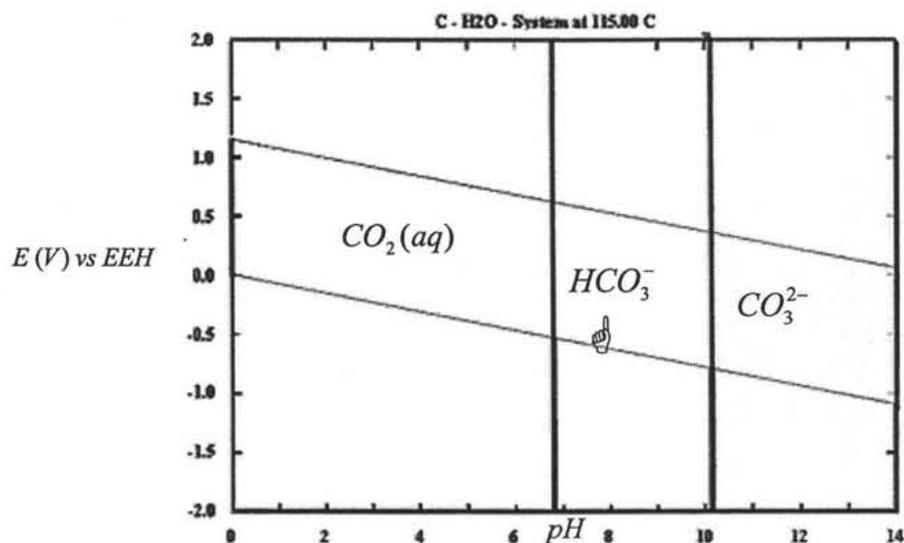


Figura 5.7. Diagrama de Pourbaix para las especies dióxido de carbono acuoso, iones bicarbonato y carbonato a 115°C y 30 psia. (Diagrama realizado con el programa HSC Chemistry® versión 4 de Outokumpu.)

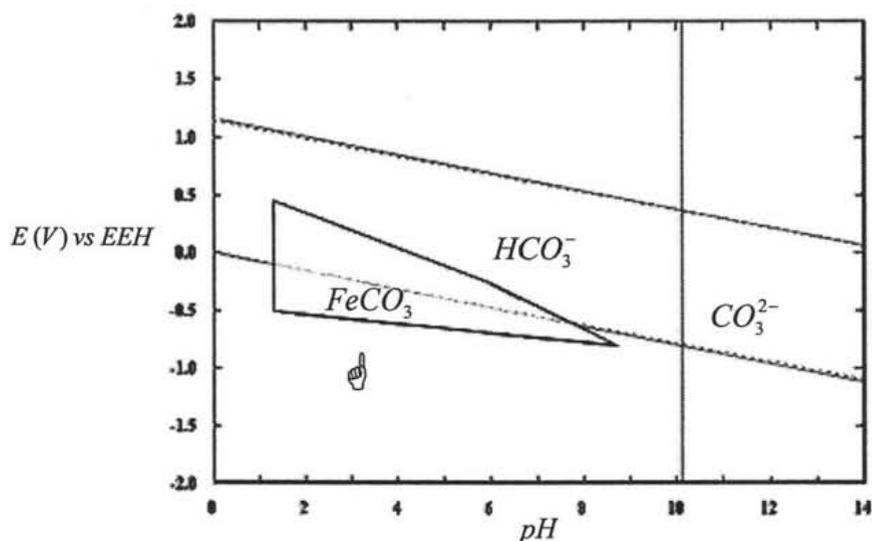
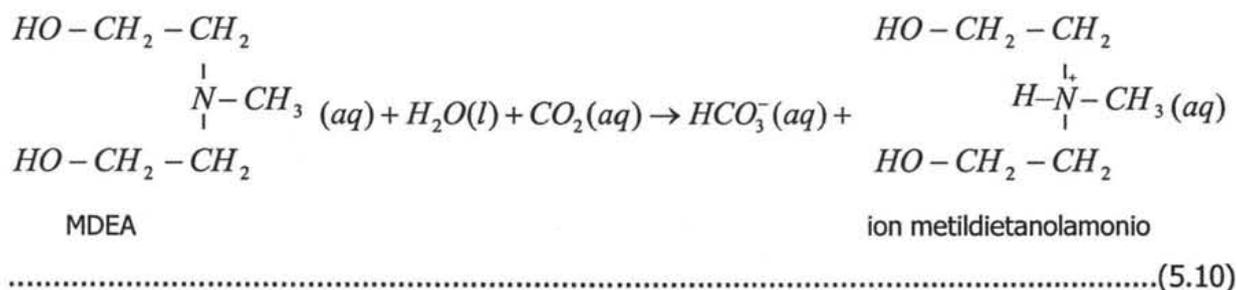


Figura 5.8. Diagrama E-pH para los iones bicarbonato, iones carbonato y carbonato de hierro a 115°C, 30 psi y $[Fe^{2+}]$: 1E-4M. (Diagrama elaborado con el programa HSC Chemistry® versión 4 de Outokumpu.)

Así mismo, en la figura 5.8 se observa que además del bicarbonato se forma carbonato de hierro, el cual puede precipitar en la solución o bien sobre la superficie del metal (Van Hunnik y colaboradores, 1996). De tal manera que, tomando sólo en consideración los diagramas de

estabilidad, las especies que se encuentran en la solución acuosa son tanto los iones bicarbonato como el carbonato de hierro.

Para complementar la información es necesario determinar cuáles son los productos de reacción entre la DEA y la MDEA con dióxido de carbono. De acuerdo con Kosseim y colaboradores (1984) el bicarbonato también se produce por la reacción entre la metildietanolamina y el dióxido de carbono:



Debido a que en las soluciones acuosas que contienen dióxido de carbono se presenta la reacción de corrosión del hierro (expresión 5.5), entonces la reacción catódica más probable es reducción de los iones bicarbonato a hidrógeno gaseoso, en donde además se producen iones carbonato (Gray y colaboradores, 1989; Nordsveen y colaboradores, 2003, pp. 445):



Los iones carbonato también se producen por la siguiente reacción homogénea:



Tomando en consideración que en las reacciones 5.3, 5.4 y 5.5 se producen iones Fe²⁺ y que en las reacciones 5.11 y 5.12 el producto de reacción es el ion carbonato, entonces la formación de carbonato de hierro es factible bajo las condiciones de la experimentación:



Nesic y colaboradores (2003) así como Nordsveen y colaboradores (2003), tomando como base la investigación de Van Hunnik (1996), demostraron por medio de modelos matemáticos que para formar un precipitado de carbonato de hierro es necesario que:

- a) El pH > 6.5;
- b) La temperatura > 60°C ; y
- c) La presión parcial del dióxido de carbono > 1 bar.

En esta investigación se cumplen las 3 condiciones para la formación de FeCO_3 . La figura 5.9 presenta que la rapidez de precipitación de FeCO_3 es mayor a la velocidad de corrosión del acero a medida que la temperatura del sistema se incrementa. Tomando como base la simulación de Nesic (2003) se puede apreciar que a 115°C la velocidad de precipitación del carbonato de hierro tiene un valor superior a los 12 milímetros por año.

Si bien es cierto que la figura 5.9 no revela si la precipitación del carbonato de hierro es sobre la superficie del acero o en la solución electrolítica, la reducción en la densidad de corriente indica, de forma indirecta, la formación del FeCO_3 sobre la superficie del electrodo de trabajo.

El incremento en la concentración de los iones Fe^{2+} del día 1 al 2, debido a las reacciones 5.3, 5.4 y 5.5, ayudó a generar condiciones más favorables para la formación de carbonato de hierro como se aprecia en la figura 5.10.

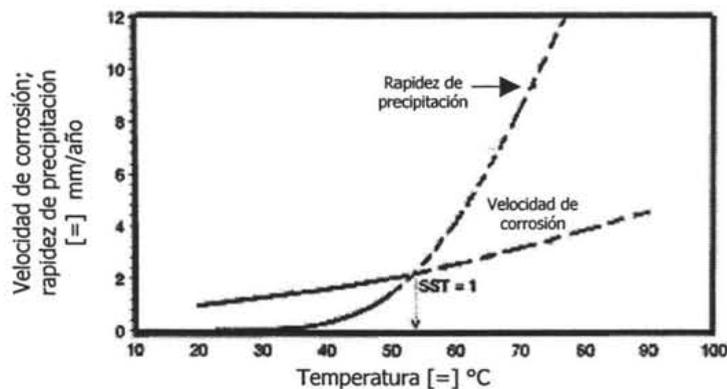


Figura 5.9. Efecto de la temperatura en la velocidad de precipitación y corrosión.
 (P: 1 bar; pH: 6; $[\text{Fe}^{2+}]$: 1 ppm y; velocidad de flujo de 1 m/s.)
 [Nesic y colaboradores, 2003, pp. 491.]

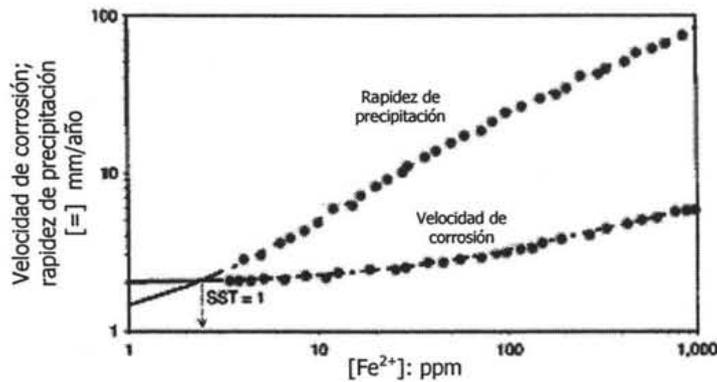


Figura 5.10. Efecto de la concentración de iones Fe^{2+} en la velocidad de precipitación y corrosión (pH: 6; T: 60°C; Presión parcial de dióxido de carbono: 1 bar y; v_{fluj} : 1 m/s.)
 [Nesic y colaboradores, 2003, pp. 492.]

La razón por la cual al inicio del experimento la densidad de corriente presentó su magnitud mayor, se pudo haber debido a que el tiempo de contacto entre el CO_2 gaseoso y la solución no fue suficiente para alcanzar las condiciones de saturación; por lo tanto en este periodo no fue posible que el carbonato de hierro se formara.

A fin de tener más elementos para determinar si la precipitación del carbonato de hierro se efectuó sobre la superficie del acero, se presentan los resultados del ruido en potencial. En la serie de tiempo sin eliminación de tendencias (figura 5.11), se puede apreciar que el potencial aumentó desde un valor inicial de -14 mV en el primer día hasta -2 mV para el segundo día; es decir, se manifestó una tendencia a la polarización anódica del electrodo de trabajo.

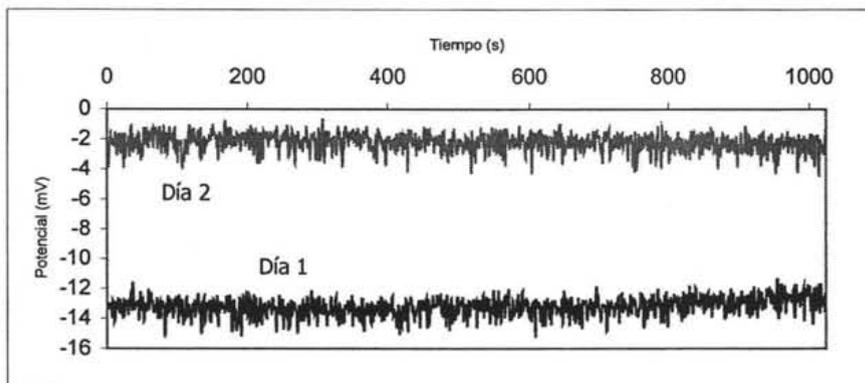


Figura 5.11. Serie de tiempo para el potencial sin eliminación de tendencias para los dos primeros días de prueba.

Desafortunadamente, en este tipo de pruebas en las cuales no se puede usar un electrodo de referencia convencional (por ejemplo el electrodo de calomel saturado o plata cloruro de plata), es muy difícil determinar si termodinámicamente la especie estable es el FeCO_3 . Sin embargo, sí es posible realizar un análisis por medio de un diagrama de Evans, tomando como base las series de tiempo de la densidad de corriente (figura 5.6) y la del potencial (figura 5.11). Como se puede observar en la figura 5.12 el aumento en el potencial y disminución de la densidad de corriente de corrosión se pueden deber a la polarización de la reacción anódica.

Para comprobar de forma visual si la polarización anódica se debió a la formación de carbonato de hierro sobre la superficie del metal, en la figura 5.13 se presenta una fotografía de la superficie del acero después de 7 días de experimentación. El análisis de superficie se realizó con un microscopio de barrido con electrones bimodal (alto y bajo vacío), acoplado a un espectrómetro discriminativo de energía de rayos X (SEM-EDAX).

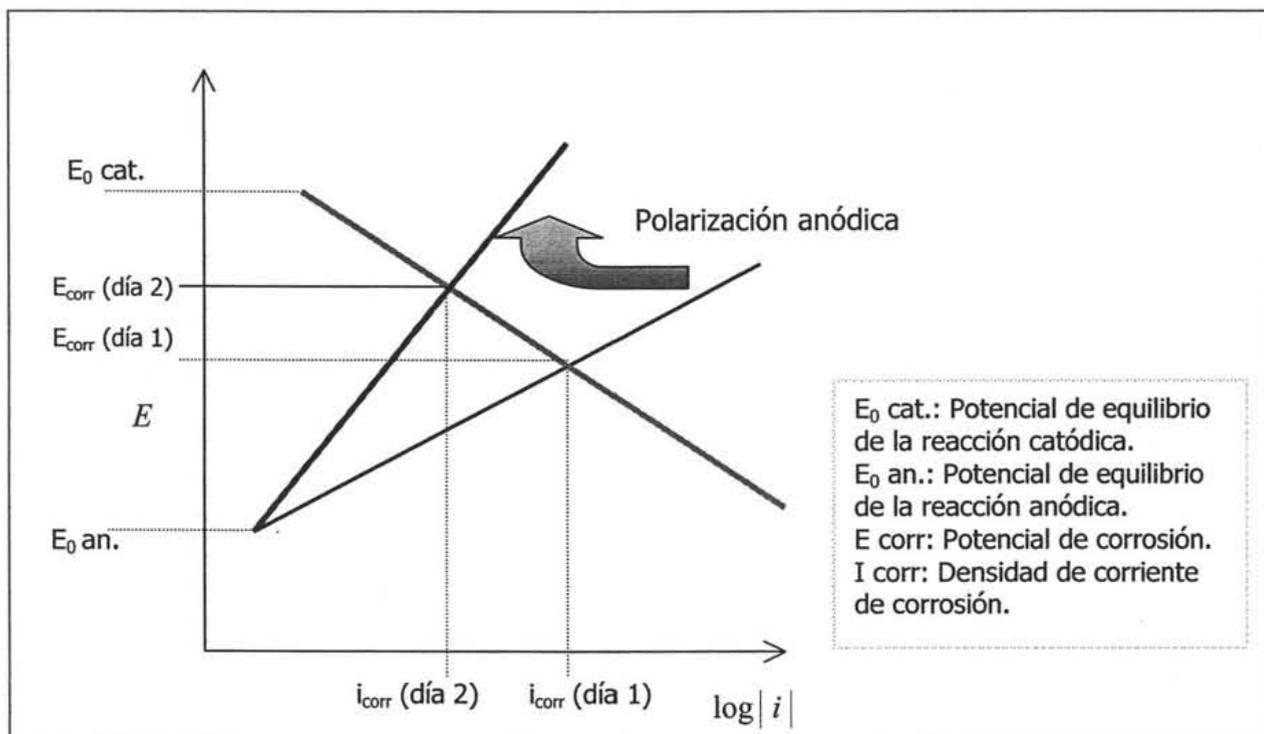


Figura 5.12. Diagrama de Evans que indica que el acero sufre una polarización anódica.

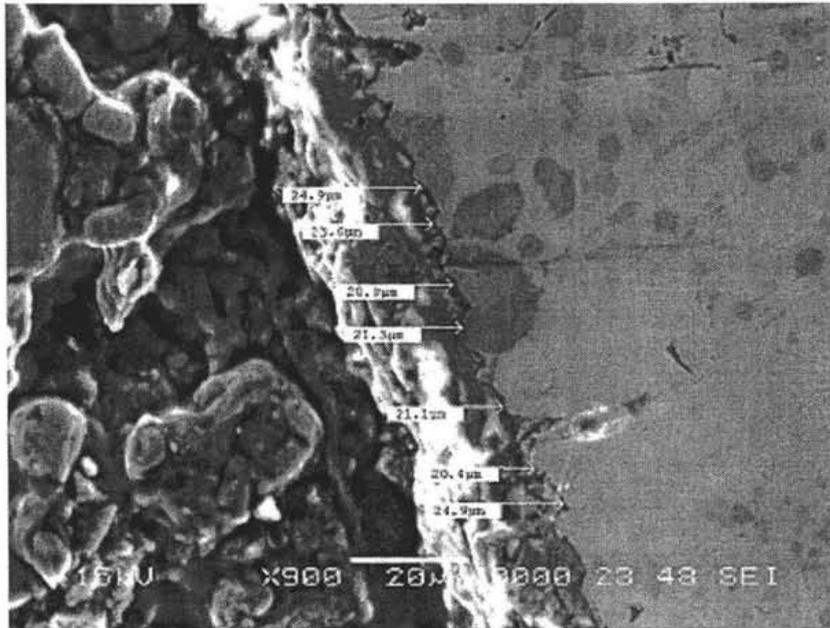
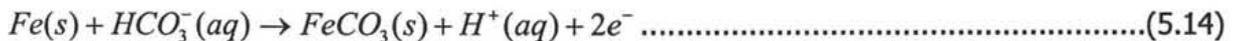


Figura 5.13. Micrografía que muestra la formación de una capa de productos de corrosión sobre la superficie del acero.

En las microfotografías de la superficie se puede observar la presencia de la capa de $FeCO_3$ con un espesor desde $20.4\mu m$ hasta $24.9\mu m$. Si bien es cierto que no se puede determinar cuál fue el espesor de la capa para el segundo día de la prueba, sí se puede afirmar, de manera categórica, que la disminución de la corriente se debió a la formación del carbonato de hierro.

Otra posibilidad para la formación carbonato de hierro es a partir de la reacción de oxidación del hierro, como se presenta en la siguiente expresión:



Sin embargo, se ha demostrado por diferentes autores que a pesar de la baja concentración tanto de iones Fe^{2+} como de los iones carbonato en el medio acuoso, la reacción de precipitación: $Fe^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \rightarrow FeCO_3(s)$ es más rápida que la reacción 5.14, sobre todo cuando la temperatura es alta (Nesic y colaboradores, 2003; De Waard, 1993; Nordsveen y colaboradores 2003; Van Hunnik y colaboradores, 1996).

La razón principal por la cual la rapidez de precipitación del carbonato de hierro es mayor que la velocidad de la reacción 5.14, se debe a que la constante de velocidad de precipitación aumenta con la temperatura (figura 5.14).

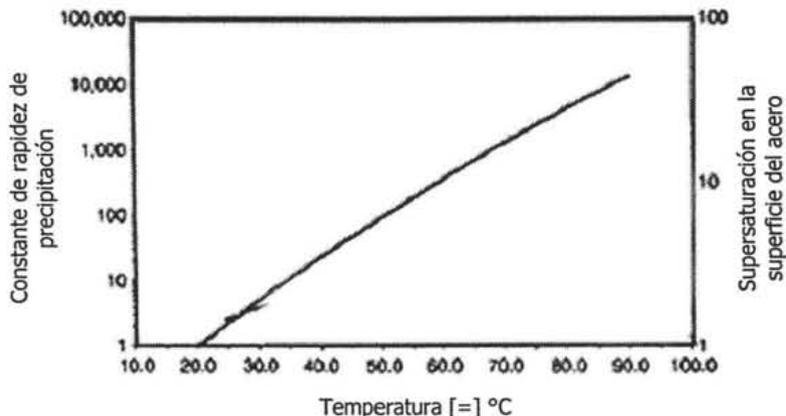


Figura 5.14. Efecto de la temperatura en la constante de precipitación en la supersaturación: pH de 6; presión parcial de dióxido de carbono de 1 bar; $[Fe^{2+}]$: 1 ppm y; velocidad de flujo de 1 m/s. (Nesic y colaboradores, 2003, pp. 492.)

Al tercer día de experimentación, la densidad de corriente alcanzó el valor mínimo para la experimentación con un promedio de $1.12 \times 10^{-6} \frac{mA}{cm^2}$. En la figura 5.15 se aprecia la disminución de corriente del día 2 al 3.

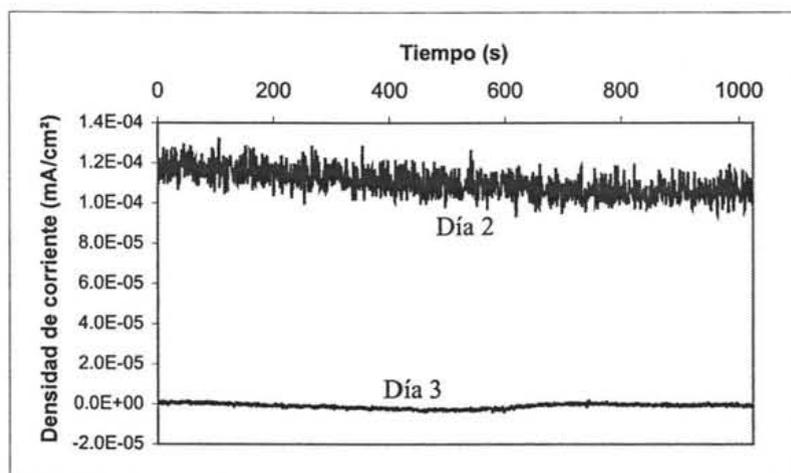


Figura 5.15. Comparativo de la serie de tiempo para la densidad de corriente promedio para los días 2 y 3 de experimentación.

La disminución de la corriente al tercer día de experimentación se pudo deber a que la concentración de iones Fe^{2+} en solución aumentó 10 ppm (de 50 a 60 ppm). Por lo tanto, la rapidez de precipitación de carbonato de hierro se incrementó ya que ésta es una función directa del producto $[CO_3^{2-}][Fe^{2+}]$ (Nesic y Lee, 2003, pp. 618; Kermani y colaboradores, 2003, pp. 663).

Analizando la serie de tiempo para el tercer día de prueba (figura 5.16) se puede apreciar que hay fluctuaciones de baja frecuencia, lo cual puede indicar que se presentó corrosión generalizada.

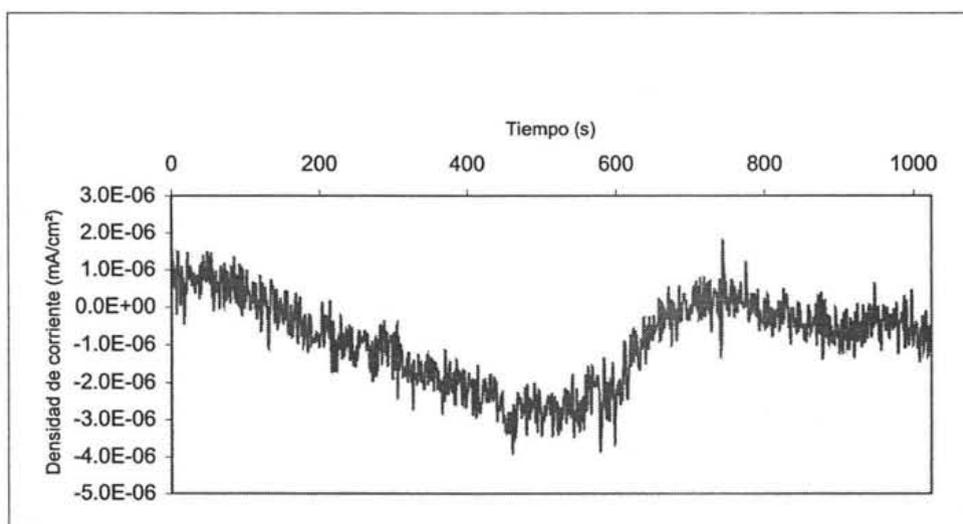


Figura 5.16. Serie de tiempo para la corriente durante el tercer día de experimentación.

Con el propósito de determinar si las fluctuaciones de baja frecuencia se debieron a la corrosión del acero o a la formación de productos de corrosión sobre la superficie del metal, en la figura 5.17 se presenta la gráfica (Nesic y colaboradores, 2003) que relaciona el efecto de la concentración de iones Fe^{2+} , tanto en la velocidad de corrosión como en la rapidez de precipitación del carbonato de hierro. Se observa que a 60 ppm de Fe^{2+} la rapidez de precipitación del carbonato de hierro es superior a la velocidad de corrosión del metal. No obstante, la serie de tiempo para la densidad de corriente (figura 5.16) indica que el acero sufrió corrosión.

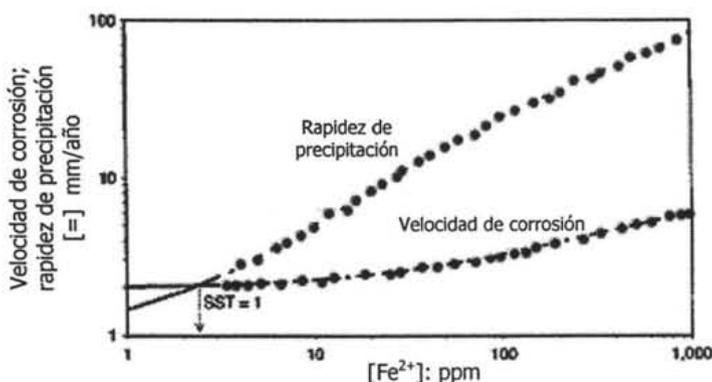


Figura 5.17. Efecto de la concentración de iones Fe^{2+} en la velocidad de precipitación y corrosión.

(pH: 6; T: 60°C; P_{CO_2} : 1 bar y_i ; v_{flujo} : 1 $\frac{m}{s}$.) [Nesic y colaboradores, 2003, pp. 492.]

Entonces parecería ser que cuando se presentan fluctuaciones de baja frecuencia en una serie de tiempo, no necesariamente corresponde a la señal de la corrosión uniforme. Sin embargo, el hecho de que haya precipitación de carbonato de hierro no implica que siga existiendo un proceso de corrosión.

Debido a que la solución acuosa de DEA y MDEA estuvo permanentemente saturada con dióxido de carbono, las reacciones de formación de carbamatos y iones alcanolamónio (reacciones 5.1 y 5.2) se siguieron efectuando. De tal manera que, la interacción entre los iones de ditanolamónio y metildietanolamónio con el hierro (reacciones 5.3 y 5.4) provocó que la corrosión del acero se realizara de manera permanente. Sin embargo, al precipitarse el carbonato de hierro sobre el metal, este compuesto actuó como una barrera semipermeable que ayudó a reducir la corriente de corrosión.

En el mismo orden de ideas, debido a que el pH disminuyó a 8.5 entonces la especie estable siguió siendo el ion bicarbonato (figuras 5.7 y 5.8). Por lo tanto, de acuerdo con Gray y colaboradores (1989), la reacción catódica fue la reducción de iones bicarbonato a hidrógeno gaseoso (reacción 5.11, pp. 113). Los iones bicarbonato actúan como una especie oxidante por lo que también se presentó la corrosión del hierro ($Fe(s) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + 2e^-$).

Entonces, se puede concluir que las reacciones de corrosión del acero y la de precipitación del carbonato de hierro ($Fe^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \rightarrow FeCO_3(s)$) se efectuaron de manera simultánea.

En lo que se refiere a las series de potencial durante los días dos y tres, la figura 5.18 indica que prácticamente no se registró un cambio significativo. Ahora bien, al analizar la respuesta de ruido en corriente se puede apreciar en la figura 5.19 que éste decreció del día 1 al 3. Sin embargo, el valor en el índice de localización aumentó desde 0.069 hasta 0.353 (tabla 5.1, pp. 104) lo cual indica que el tipo de corrosión cambió de mixto a localizado.

Para comprobar si efectivamente el aumento de este parámetro representaba la formación de corrosión localizada, se analizó la correspondencia entre la señal del potencial y la corriente (figura 5.20). Según Dawson (1996, pp. 5) este tipo de señales pueden ser características tanto de la iniciación de las picaduras o bien de la formación de picaduras metaestables; en estas series se observan señales de alta amplitud pero de corta duración.

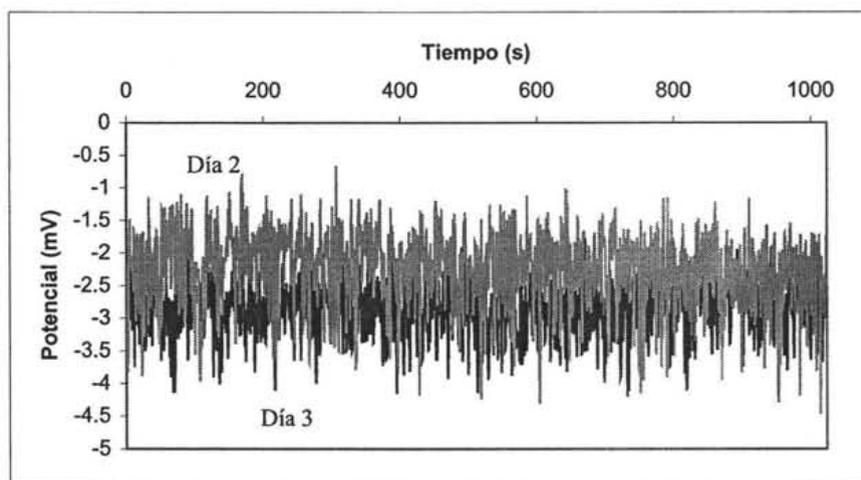


Figura 5.18. Series de tiempo del potencial sin eliminación de tendencias para los días dos y tres.

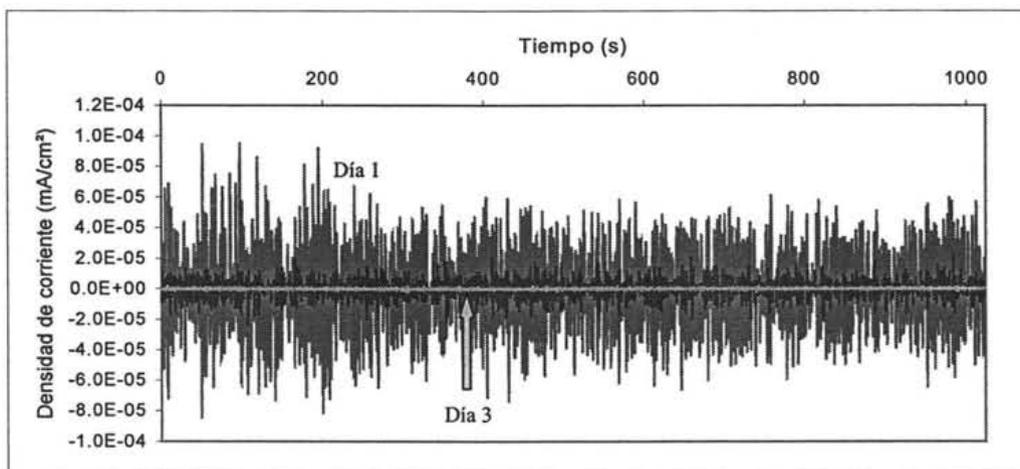


Figura 5.19. Ruido en corriente para los tres primeros días de experimentación.

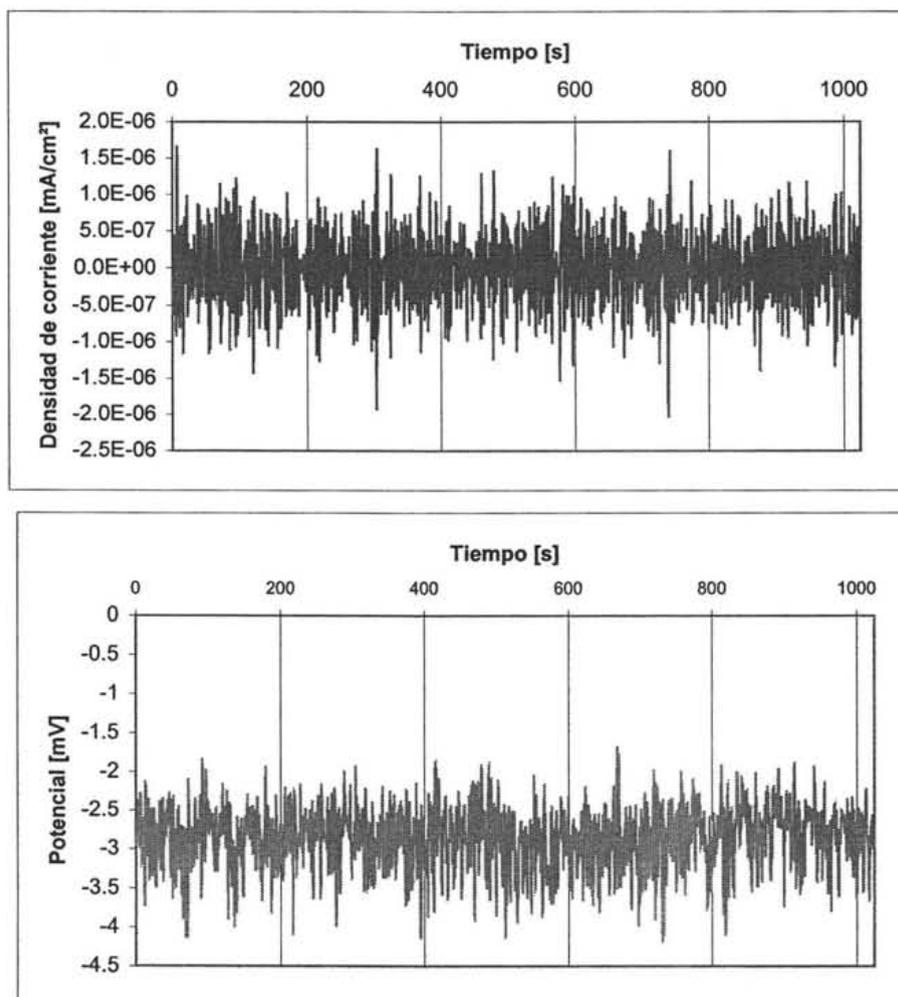


Figura 5.20. Correspondencia entre la densidad de corriente y el potencial para el tercer día de experimentación.

La señal de ruido en corriente del día 7 presentó transitorios de amplitud mayor a la del día 4 e inclusive del día 1, en el cual se había presentado la actividad más alta (figuras 5.21 y 5.22).

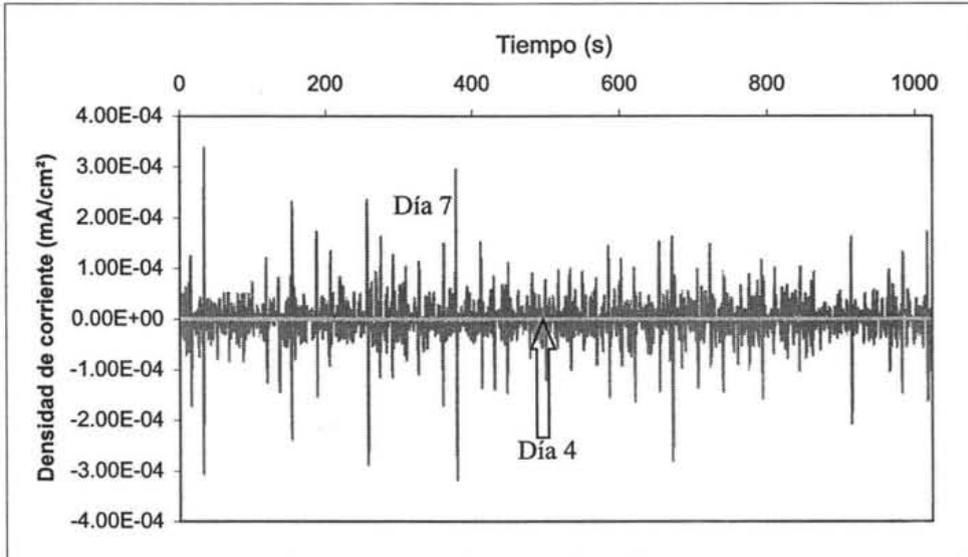


Figura 5.21. Series de tiempo para el ruido en corriente para el cuarto y séptimo día de prueba.

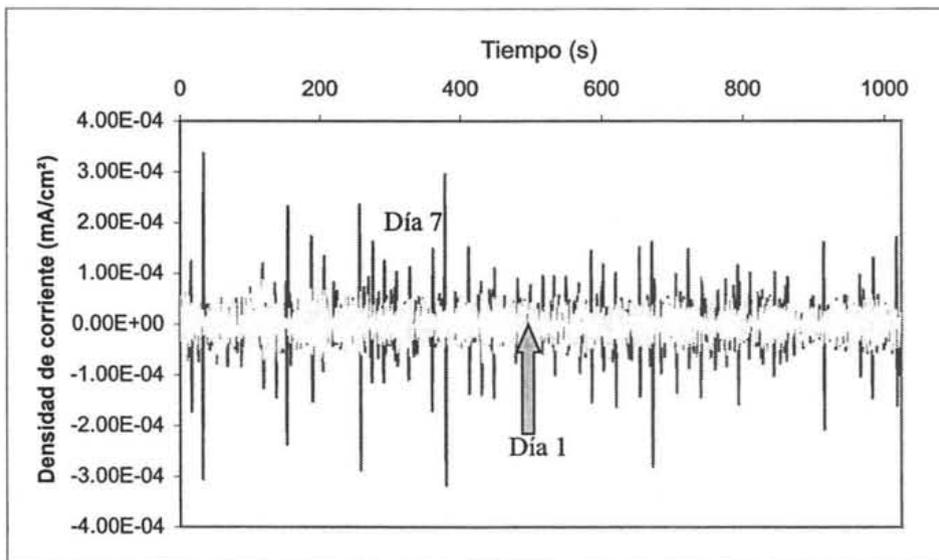


Figura 5.22. Series de tiempo para el ruido en corriente para el primer y séptimo día de prueba.

Se sabe que una de las formas de ataque más frecuente que se presenta en el acero al carbón, cuando se encuentra inmerso en soluciones acuosas con dióxido de carbono, es la

corrosión localizada. Este tipo de corrosión es favorecido por la velocidad de flujo, independientemente si el régimen es laminar o turbulento (Kermani y colaboradores, 2003, pp. 662).

La razón por la cual se presenta ataque localizado se debe a que la capa de productos de corrosión formada sobre la superficie del metal es parcialmente erosionada por la acción del esfuerzo cortante (Schmit, 1983). Para confirmar lo anterior, la micrografía de la superficie del acero (figuras 5.23 y 5.24) presentan que la capa de carbonato de hierro no es uniforme; es decir, existen zonas desnudas del metal en forma de canales las cuales actuaron como áreas anódicas. Así mismo, la figura 5.25 muestra que en ciertas zonas del acero, el carbonato de hierro se precipitó en forma de aglomerados y no como una capa homogénea.

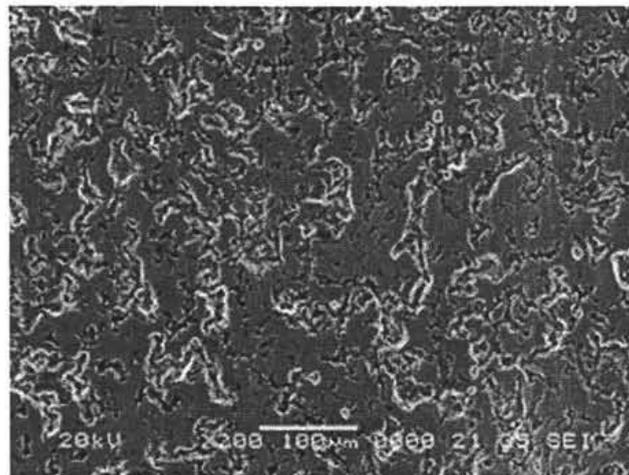


Figura 5.23. Micrografía de la superficie del acero en donde se observa el ataque localizado.

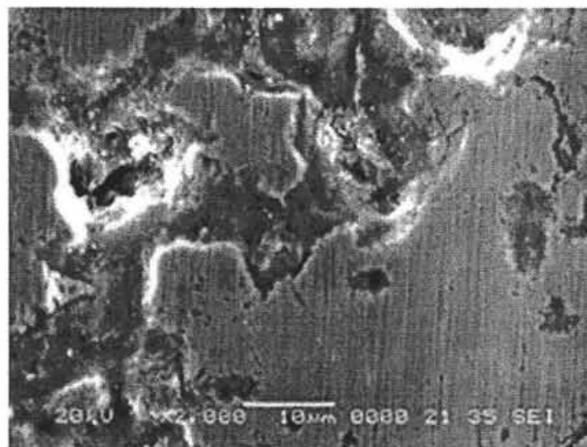


Figura 5.24. Micrografía de la superficie del acero en donde se puede apreciar que la capa de carbonato de hierro fue erosionada, dejando zonas desnudas que actuaron como áreas anódicas.

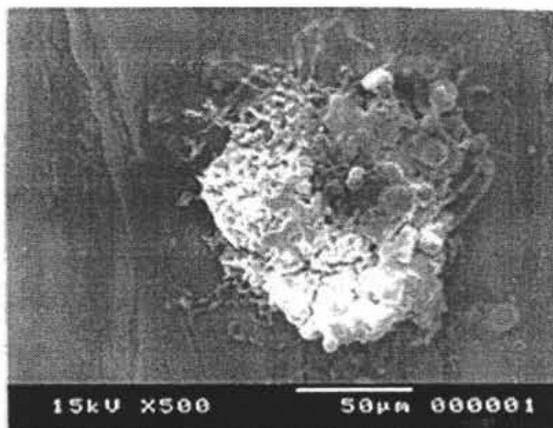


Figura 5.25. Micrografía de la superficie del acero que muestra la precipitación de conglomerados de carbonato de hierro en zonas específicas del metal.

Indudablemente, la corrosión-erosión generó las señales de alta amplitud en las series de tiempo de la densidad de corriente, así como índices de localización en el rango de corrosión localizada.

Diferentes autores (Dayalan y colaboradores, 1998; De Waard, 1993; Gray y colaboradores, 1989; Kvarekvál, 1997; Netic y colaboradores, 2003, pp. 494; Shadley y colaboradores, 1998, pp. 978) indican que la corrosión-erosión se presenta cuando se supera la velocidad de flujo denominada "umbral". También precisan que por debajo de la velocidad umbral, la capa de FeCO_3 permanece prácticamente intacta. Sin embargo, cuando se supera el valor de dicha velocidad la *incrustación* de carbonato de hierro se rompe.

Es importante indicar que los modelos matemáticos que predicen la velocidad umbral no son muy confiables, debido a que ésta es función de muchas variables. Dayalan y colaboradores (1998) concluyen que la velocidad umbral depende de la temperatura del medio, de la presión parcial del dióxido de carbono, de la concentración de las especies en el electrolito, de las propiedades de transporte del fluido (viscosidad, difusividad térmica y difusividad de masa) así como de la geometría del sistema.

No obstante las limitaciones del modelo, en el estudio de Netic y colaboradores (2003) se aprecia que cuando la velocidad de flujo es de 1 m/s, la rapidez de precipitación de FeCO_3 es

mayor que la velocidad de corrosión (figura 5.26); sin embargo, no especifica qué tipo de corrosión sufre el acero.

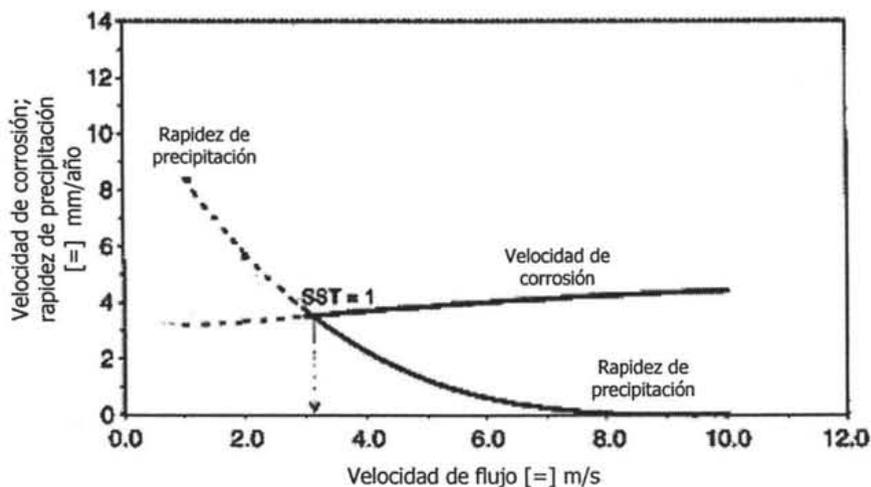


Figura 5.26. Influencia de la velocidad de flujo en la rapidez de precipitación del carbonato de hierro y la velocidad de corrosión del acero. (T: 70°C; P: 1 bar; pH: 6 y; $[Fe^{2+}]$: 1 ppm.) [Nesic, 2003 pp. 494.]

La información proporcionada por dichos autores no es del todo válida, ya que los resultados que se obtuvieron en condiciones estancadas indicaron que la capa de carbonato de hierro se precipita en forma de *incrustación*, y por lo tanto, provoca corrosión localizada del acero. Sin embargo, en las pruebas realizadas a una velocidad de flujo de 1 m/s, es más evidente el rompimiento de los productos de corrosión formados sobre la pared del metal.

Con el propósito de determinar si la capa de carbonato de hierro presentaba porosidad en algunas zonas, se efectuaron experimentos adicionales y se tomaron las micrografías correspondientes. En la figura 5.27 se observa que la capa de productos de corrosión presentó porosidad en algunas áreas específicas del acero. Después de remover dichos productos, la superficie del acero sufrió corrosión generalizada (figura 5.28). Estos resultados coinciden, en parte, con la información proporcionada por Shadley y colaboradores (1998), quienes señalan que cuando se alcanza o se supera la velocidad umbral, la erosión del carbonato de hierro provoca corrosión por picaduras.

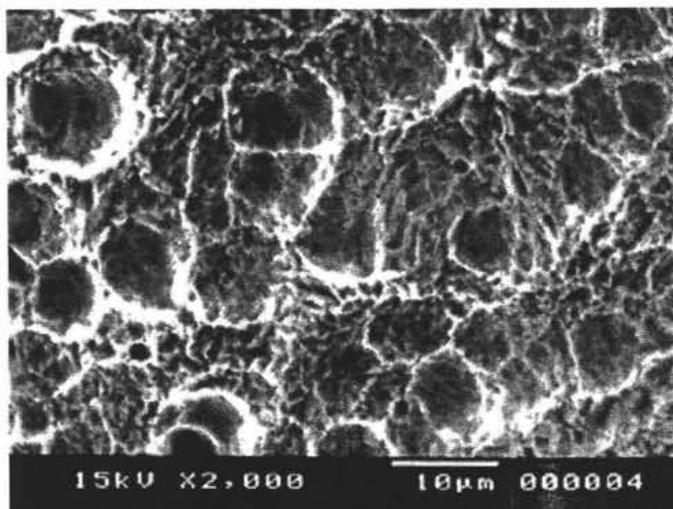


Figura 5.27. Micrografía de la superficie del acero con los productos de corrosión. En esta fotografía se puede observar que la capa formada presenta poros.

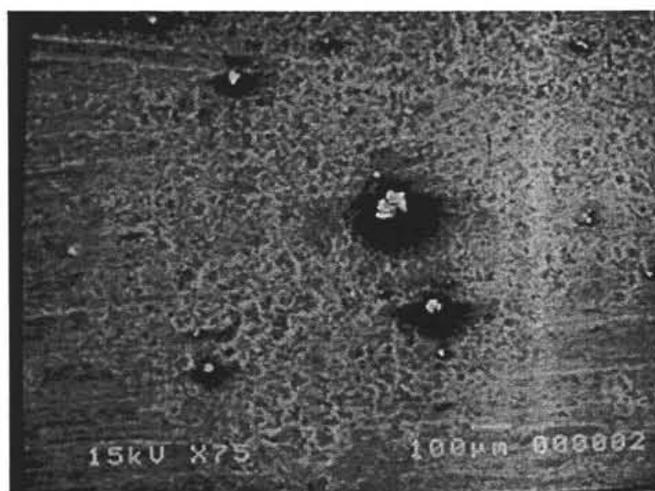
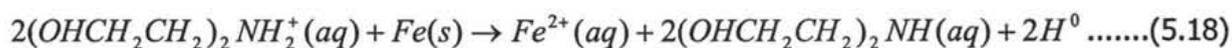


Figura 5.28. Micrografía de la superficie del acero después de remover los productos de reacción. En esta fotografía se puede observar que el metal sufrió corrosión generalizada debida tanto a la porosidad de la capa de carbonato de hierro como a la acción del flujo.

Entonces, con base en las figuras 5.23, 5.24, 5.27 y 5.28, así como en los altos índices de localización (tabla 5.1, pp. 104), se puede deducir que la velocidad de 1 m/s es superior a la velocidad umbral. En este mismo orden de ideas, los cambios en la densidad de corriente media cuadrada (figura 5.2, pp. 105) y resistencia al ruido (figura 5.3, pp. 106) se debieron a la formación y erosión de la capa de carbonato de hierro; mientras que las fluctuaciones del ruido de la densidad de corriente (figuras 5.21 y 5.22), así como los altos índices de

Jenkins y Haws (2001, pp. 5-10) indican que la THEED continua reaccionando con el dióxido de carbono acuoso formando etilendiaminas substituidas de cadena larga, las cuales pueden precipitarse como material polimérico.

Con base en la información anterior, puede considerarse que el material polimérico se precipitó formando las inclusiones; aunque también es posible que sean el resultado del daño por hidrógeno provocado por la siguiente reacción:



Ion dietanolamonio

DEA

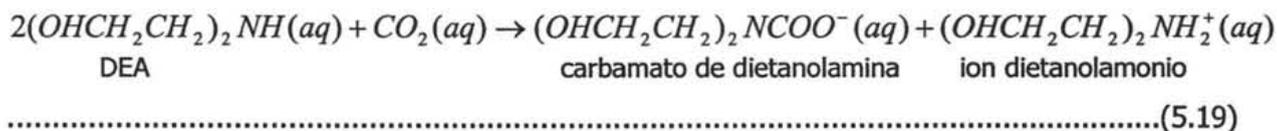
átomos de hidrógeno

Por otro lado, la formación de los productos de degradación es independiente de la velocidad de flujo. Sin embargo, en el sistema con dióxido de carbono en condiciones estancadas, el acero no sufrió corrosión generalizada. Consecuentemente, se puede deducir que la transferencia de *momentum* y masa juegan un papel muy importante en la velocidad y tipo de corrosión del acero en medios acuosos de DEA y MDEA con dióxido de carbono.

Generalmente, las reacciones heterogéneas, como es el caso de la corrosión, están controladas por transferencia de masa cuando la concentración de los reactivos es baja. Por lo tanto, para aumentar la velocidad de reacción es necesario incrementar la temperatura y/o la convección forzada.

En el presente sistema de estudio, prácticamente todos los reactivos se encuentran a baja concentración, incluyendo al dióxido de carbono que participa en múltiples reacciones.

La reacción entre la DEA y el dióxido de carbono provoca que el acero sufra ataque acelerado, debido a los diferentes compuestos corrosivos que se originan. Inicialmente, se forman tanto el carbamato de dietanolamina como el ion metildietanolamonio (Chakraborty y colaboradores, 1989):



El carbamato de dietanolamina es precursor para la formación de diferentes compuestos de degradación que producen corrosión (expresiones 5.16 y 5.17), mientras que el ion dietanolamonio genera corrosión del hierro (expresión 5.19).

A fin de determinar cuál es el reactivo limitante en la reacción 5.19, se presentan los siguientes cálculos:

Debido a que la [CO₂] está expresada en $\frac{mol\ CO_2}{mol\ de\ alcanolaminas}$ (tabla 5.2, pp. 108), las relaciones de DEA y MDEA por mol de mezcla de alcanolaminas son¹²:

$$\frac{moles\ DEA}{mol(DEA + MDEA)} = \frac{10\ g\ DEA\ \left(\frac{gmol}{105g}\right)}{10\ g\ DEA\ \left(\frac{gmol}{105g}\right) + 35\ g\ MDEA\ \left(\frac{gmol}{119g}\right)} = 0.245 \dots\dots\dots(5.20)$$

$$\therefore \Rightarrow 0.755 \left(\frac{moles\ MDEA}{mol(DEA + MDEA)} \right) \dots\dots\dots(5.21)$$

De tal manera que la concentración máxima de dióxido de carbono en solución (día 6) se puede expresar como:

$$\frac{0.150\ mol\ CO_2}{0.245\ mol\ DEA + 0.755\ mol\ MDEA} \dots\dots\dots(5.22)$$

¹² P.M. DEA: 105 g/gmol; P.M. MDEA: 119 g/gmol.

La concentración de dietanolamina usada en la experimentación fue de 10% en peso, que equivale a 2.72% en mol:

$$\frac{10g\ DEA\left(\frac{gmol}{105g}\right)}{10g\ DEA\left(\frac{gmol}{105g}\right) + 35g\ MDEA\left(\frac{gmol}{119g}\right) + 55g\ H_2O\left(\frac{gmol}{18g}\right) + 0.058\ mol\ CO_2} (100) = 2.72\ \% \ mol\ DEA \dots\dots\dots(5.23)$$

O bien, 0.96 molar¹³:

$$\frac{\frac{10}{105}\ (mol\ DEA)}{(100g)\left(\frac{1kg}{1000g}\right)} = 0.95\left(\frac{mol\ DEA}{kg}\right)\left(\frac{1.010kg}{L}\right) \approx 0.96\ M \dots\dots\dots(5.24)$$

Por otro lado, la fracción mol de dióxido de carbono acuoso (x_{CO_2}) es de 0.0166 (1.66% en mol):

$$x_{CO_2} \frac{0.058\ mol\ CO_2}{10g\ DEA\left(\frac{gmol}{105g}\right) + 35g\ MDEA\left(\frac{gmol}{119g}\right) + 55g\ H_2O\left(\frac{gmol}{18g}\right) + 0.058\ mol\ CO_2} = 0.0166 \dots\dots\dots(5.25)$$

Entonces, la molaridad del dióxido de carbono acuoso es de 0.59 molar:

$$\frac{5.8 \times 10^{-2}\ mol\ CO_2}{(100g)\left(\frac{1kg}{1000g}\right)} = 0.58\left(\frac{mol\ CO_2}{kg}\right)\left(\frac{1.010kg}{L}\right) \approx 0.59\ M \dots\dots\dots(5.26)$$

¹³ ρ solución: 1010 kg/m³

Con base en la reacción 5.19, se podría suponer que la DEA es el reactivo limitante, sin embargo, no es así, debido a que el dióxido de carbono participa en diferentes reacciones homogéneas (expresiones 5.1, 5.2, 5.8 y 5.9).

De cualquier manera, aún asumiendo que la DEA sea el reactivo limitante, si la conversión fuera del 100%, la máxima concentración de carbamato de dietanolamina y ion dietanolamonio sería de 0.48 M.

Como es lógico suponer, la concentración de carbamato de dietanolamina y del ion dietanolamonio en la solución acuosa de alcanolaminas es menor a 0.48 molar. Para confirmar esta hipótesis, en la tabla 5.3 se presentan los valores de la concentración de algunos productos de degradación en las soluciones provenientes del proceso de regeneración de aminas.

Tabla 5.3 Concentración de productos de degradación en soluciones de alcanolaminas. (Jenkins y Haws (2001, pp. 5))

Especie	Concentración [% en peso]
THEED	1.5
HEED	0.5
Bicina	1.0

Jenkins y Haws no reportan la concentración en fracción mol, sin embargo, se puede calcular. Por ejemplo, la concentración de la THEED es de 0.23% en mol¹⁴:

$$\frac{1.5g \text{ THEED} \left(\frac{gmol}{192g} \right)}{10g \text{ DEA} \left(\frac{gmol}{105g} \right) + 35g \text{ MDEA} \left(\frac{gmol}{119g} \right) + 53.5g \text{ H}_2\text{O} \left(\frac{gmol}{18g} \right) + 1.5g \text{ THEED} \left(\frac{gmol}{192g} \right)} = 2.3 \times 10^{-3} \frac{\text{moles THEED}}{\text{moles totales}} = 0.23 \% \text{ mol} \dots\dots\dots (5.27)$$

¹⁴ P.M. de la THEED: 192 g/gmol.

Debido a que la concentración de los productos de degradación en las soluciones de alcanolaminas es muy baja (menores al 1% en mol)¹⁵, se puede concluir que el dióxido de carbono es el reactivo limitante.

De tal manera que las reacciones 5.15-5.19 están controladas por transferencia de masa, lo que origina que al incrementar la velocidad de flujo y/o la temperatura, la velocidad de corrosión aumenta.

No solamente las reacciones entre los iones dietanolamonio y las sales estables al calor con el hierro están controladas por difusión. En el capítulo 2, pp. 61, se determinó que la reacción de reducción del ion bicarbonato a hidrógeno, $2HCO_3^-(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2CO_3^{2-}(aq)$, también presenta control por transporte de masa. Por lo tanto, la reacción que se presenta en la superficie del acero $-Fe(s) + 2HCO_3^- \rightarrow Fe^{2+}(aq) + 2CO_3^{2-}(aq) + H_2(g)-$ exhibe control catódico.

Es preciso indicar que cuando se habla de control por transferencia de masa no necesariamente la concentración de las especies que reaccionan en la superficie es de cero, sencillamente se refiere a que la existencia de un gradiente¹⁶ de concentración provoca que la velocidad reacción se vea afectada por el tiempo de transferencia de las especies de una fase a otra (Bird y colaboradores, 2002, pp. 545-560).

Ya que a partir del segundo día prácticamente no existió cambio de los valores de pH y de la concentración de iones Fe^{2+} , se puede asumir que el sistema se encontró en estado estacionario.

A fin de determinar la influencia del cambio de temperatura y velocidad en el transporte de masa, y consecuentemente en la velocidad de corrosión, es preciso analizar las expresiones del vector de flujo de transferencia (también denominado flux de masa molar).

¹⁵ Cfr., tabla 5.3 y expresión 5.16 pp. 128.

¹⁶ El gradiente y la diferencia de una variable dependiente (temperatura, presión, velocidad, concentración o potencial) no son sinónimos; el gradiente se refiere al cambio de la variable independiente con relación a una variable independiente (distancia o tiempo). En este caso, el gradiente se refiere al cambio de la concentración con respecto a la distancia.

El flux de masa molar de las especies en solución cuando el sistema se encuentra estancado, se expresa de la siguiente forma:

$$N_{especies,medio} = -D_{especies,medio} \nabla C_{especies} \dots\dots\dots(5.28)$$

Donde $N_{especies,medio}$ es el flux molar de las especies en la solución acuosa; $D_{especies,medio}$ es el coeficiente de difusión de las especies y; $\nabla C_{especies}$ es el gradiente de concentración.

La expresión 5.28 indica que flujo molar de las especies por unidad de área, cuando el electrolito se encuentra estancado, equivale a la ley de Fick. Se observa que la fuerza motriz para el transporte es solamente el gradiente de concentración, es decir, la transferencia de masa se efectúa debido al término molecular o difusivo.

Sin embargo, cuando existe una velocidad de flujo de la solución electrolítica el flux de masa molar es igual al termino molecular más el término convectivo ($\bar{v}C_{especies}$), siendo \bar{v} la velocidad promedio:

$$N_{especies,medio} = -D_{especies,medio} \nabla C_{especies} + \bar{v}C_{especies} \dots\dots\dots(5.29)$$

Por lo tanto, al incrementar la velocidad de flujo el flux de masa molar también aumenta.

Para el sistema en condiciones estancadas, la difusión se efectúa en coordenadas rectangulares, siendo el área del electrodo la superficie de transferencia de masa. Asumiendo transporte unidimensional —axial con respecto al área del metal— la expresión 5.28 se convierte en:

$$N_{especies} = -D_{especies,medio} \frac{dC_{especies}}{dx} \dots\dots\dots(5.30)$$

Tomando como condiciones frontera el seno del líquido y la superficie del electrodo, la solución de la ecuación diferencial (expresión 5.30) conlleva a la siguiente expresión:

$$N_{\text{especies}} = D_{\text{especies,medio}} \frac{(C_{A \text{ seno}} - C_{A \text{ superficie}})}{\delta} \dots\dots\dots(5.31)$$

Cuando la reacción heterogénea está controlada totalmente por difusión, es decir, si la concentración de los reactivos en la superficie tiende a cero, la expresión 5.31 se puede escribir como:

$$N_{\text{especies}} = \frac{D_{\text{especies,medio}}}{\delta} [\text{especies}]_{\text{seno}} = k_L [\text{especies}]_{\text{seno}} \dots\dots\dots(5.32)$$

Donde k_L es el coeficiente local de transferencia de masa en fase líquida.

Si se considera que la transferencia de masa es el paso que controla la velocidad de reacción heterogénea, implica que la expresión de dicha velocidad es la siguiente:

$$v_{\text{reacción}} = D_{\text{especies,medio}} \frac{(C_{A \text{ seno}} - C_{A \text{ superficie}})}{\delta} \dots\dots\dots(5.33)$$

O bien:

$$v_{\text{reacción}} = \frac{D_{\text{especies,medio}}}{\delta} [\text{especies}]_{\text{seno}} = k_L [\text{especies}]_{\text{seno}} \dots\dots\dots(5.34)$$

Las reacciones heterogéneas, en condiciones estancadas, cuya velocidad de reacción es similar a la expresión 5.33 o a la 5.34 son: la corrosión del acero provocada por el ion dietanolamonio y por el ion ditanolamonio (expresiones 5.3 y 5.4, pp. 110) y; la reducción del ion bicarbonato a hidrógeno gaseoso (expresión 5.11, pp. 113).

De tal manera que, con base en la ecuación de Nernst-Einstein¹⁷, al aumentar la temperatura de 80°C a 115°C, el flux de masa molar se incrementa un 10%. Por lo tanto, considerando de manera aislada el aumento de temperatura es congruente que el acero sufriera mayor velocidad de corrosión.

En lo que respecta al sistema a una velocidad de 1 m/s, se tiene que tomar en consideración que el transporte se efectuó en coordenadas cilíndricas. Para este tipo de coordenadas — tubería del sistema cerrado de flujo y anillos de la celda de prueba— el flux de masa es función del área de transferencia (S), por esta razón es más adecuado expresar el transporte como flujo molar (W) en lugar del flux de masa molar (N):

$$W_{\text{especies,medio}} = (S)(-D_{\text{especies,medio}} \nabla C_{\text{especies}}) \dots\dots\dots(5.35)$$

Se puede hacer la suposición, por cierto muy válida, de que el transporte se realiza de forma unidireccional —radial—, de tal manera que, sin tomar en consideración el término convectivo, la ecuación 5.35 se convierte en:

$$W_{\text{especies}} = -D_{\text{especies,medio}} 2\pi r L \frac{dC_{\text{especies}}}{dr} \dots\dots\dots(5.36)$$

Donde L es la longitud del anillo que actúa como electrodo de trabajo 1.

Al resolver la ecuación diferencial (5.36), tomando como límites la capa de difusión (δ) y el radio de la pared del metal, se obtiene:

$$W_{\text{especies}} = D_{\text{especies,medio}} 2\pi L \frac{(C_{\text{especies}})_{\text{seno}} - (C_{\text{especies}})_{\text{superficie}}}{\ln \frac{(R_i + \delta)}{R_i}} \dots\dots\dots(5.37)$$

¹⁷ Cfr., expresión 1.14, pp. 13, cap., 1.

La expresión 5.37 indica que el flujo molar y , consecuentemente, la velocidad de reacción es función del radio, de la capa límite de difusión y de del coeficiente de difusión. De tal manera que si se aumenta la velocidad de flujo la longitud de la capa límite de difusión se reduce, lo cual conduce a que el transporte de masa se incremente.

En lo que se refiere a la velocidad de las reacciones homogéneas (expresiones 5.1, 5.2, 5.8, 5.9 y 5.10) si se asume que la transferencia de masa es parte del control debido a la baja concentración de dióxido de carbono acuoso, entonces es importante hacer énfasis en las ecuaciones de transporte de masa molar.

El flux de masa molar para una reacción homogénea de primer orden está dado por la siguiente expresión (Bird y colaboradores, 2002, pp. 569-570):

$$N_{especie} = v_{reacción} = \left(\frac{C_{0\text{ especie}} D_{especie,medio}}{L} \right) \left(\sqrt{\frac{k_r L^2}{D_{especies,medio}}} \right) \tanh \sqrt{\frac{k_r L^2}{D_{especies,medio}}} \dots\dots\dots(5.38)$$

Donde L es la longitud en donde se efectúa la reacción; K_r es la constante específica de velocidad de reacción y; $C_{0\text{ especie}}$ es la concentración inicial del reactivo en la solución.

Mientras que la conversión $C_{especie} \Big|_{\text{distancia} = z}$ con respecto a $C_{0\text{ especie}}$, está dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{C_{especie}}{C_{0\text{ especie}}} = \frac{\cosh \sqrt{\frac{k_r L^2}{D_{especie.medio}} \left(1 - \frac{z}{L} \right)}{\cosh \sqrt{\frac{k_r L^2}{D_{especie.medio}}}} \dots\dots\dots(5.39)$$

La expresión 5.38 indica que la velocidad de reacción homogénea es directamente proporcional a la concentración inicial de los reactivos, del valor del coeficiente de difusión y la constante específica de velocidad de reacción. Por lo tanto, al incrementar la temperatura

aumenta la velocidad de reacción. Al mismo tiempo, la expresión 5.39 señala que la velocidad de reacción disminuye cuando se efectúa cerca de la superficie del metal.

El coeficiente de difusión es directamente proporcional a la temperatura e inversamente proporcional al peso molecular de la especie que se difunde¹⁸. Por lo tanto, la velocidad de las reacciones homogéneas se incrementó al aumentar la temperatura, y la reacción de disociación de iones bicarbonato a carbonato (expresión 5.12, pp. 113) fue más rápida que la reacción de generación de carbamatos y aminas protonadas (expresión 5.1 pp. 109).

El aumento de la velocidad de la reacción 5.1 provocó el incremento en la velocidad de corrosión del acero y en la localización del ataque; mientras que la reacción 5.13 coadyuvó a formación del carbonato de hierro. De tal manera que, debido a la porosidad del precipitado de carbonato de hierro (figura 5.27 pp. 127), se produjo la corrosión generalizada (figura 5.28 pp. 127).

Tratar de aproximar numéricamente el cambio de magnitud en la velocidad de corrosión ocasionado por el efecto del flujo resulta difícil e impráctico, debido a que un sistema permaneció en condiciones estancadas y el transporte se realizó en coordenadas rectangulares; mientras que el otro sistema estuvo sujeto a convección forzada y la transferencia de masa se llevó a cabo en coordenadas cilíndricas. Así mismo, como en el sistema en condiciones estancadas no fue posible registrar la pérdida de peso porque la película de productos de corrosión fue de muy bajo espesor y, además, las series de tiempo para la densidad de corriente se hicieron con electrodos diferentes, no se cuenta con un marco de comparación preciso. Sin embargo, con base en las fotografías de la superficie del metal (figuras 2.18, pp. 71; 5.28, pp. 127), el flujo de la solución provocó un considerable incremento de la velocidad de corrosión, muy superior al 10% que se calculó debido al cambio de temperatura¹⁹.

En lo que respecta a la corrosión-erosión causante, en parte, del ataque generalizado, la transferencia de *momentum* juega un papel fundamental. Como se comentó anteriormente, las etilendiaminas substituidas de cadena larga son productos de degradación entre la DEA y

¹⁸ Con base en la ecuación de Wilkie-Chang (McCabe y colaboradores, 1993, pp. 656).

¹⁹ Cfr., página 136, párrafo 1.

el CO₂. Además del esfuerzo cortante provocado por el flujo de la solución, la erosión se incrementó debido al choque y *entrapamiento*²⁰ de los polímeros, tanto en la pared del acero como en la capa de carbonato de hierro.

Por otro lado, la velocidad de corrosión del acero, calculada por medio de la técnica de pérdida de peso, para el sistema de alcanolaminas en presencia de dióxido de carbono fue 217 veces mayor que el sistema sin dióxido de carbono (tabla 5.4), ambos bajo las mismas condiciones de flujo (1 m/s). Lo cual indica que, independientemente de las limitaciones de la técnica, las soluciones absorbedoras con alto contenido de CO₂ que son alimentadas a la torre de regeneración son mucho más corrosivas en comparación a las soluciones con baja concentración de este gas ácido que se recirculan a la columna de absorción²¹.

Tabla 5.4. Velocidad de corrosión obtenida con la técnica de pérdida de peso.

Sistema (v _{flujo} : 1 m/s)	Velocidad de corrosión [=] mpy
Sin dióxido de carbono	0.45
Con dióxido de carbono	28.5

La razón fundamental para comprender este substancial aumento se debe a las reacciones homogéneas que se efectúan entre el dióxido de carbono y las alcanolaminas (DEA y MDEA). De tal manera que, por un lado la formación del carbamato de dietanolamina, y por otro lado, la formación de los iones de dietanolamonio y metildietanolamonio impactan intensamente en la velocidad y tipo de corrosión.

Parece ser que los productos de degradación —HEO y THEED, principalmente— provocan corrosión localizada en la superficie del metal, mientras que la cinética de la reacción electroquímica entre los iones dietanolamonio y metildietanolamonio con el hierro es muy rápida.

La aseveración de la presencia de corrosión localizada se confirma con los valores del índice de localización obtenidos para ambos sistemas. Mientras que en el sistema sin dióxido de carbono los valores del índice de localización estuvieron en el rango de corrosión uniforme o

²⁰ El término *entrapamiento* significa que la incrustación de un sólido sobre la superficie del metal se debe al esfuerzo radial del flujo.

²¹ Cfr., fig. 1.2, pp. 4.

mixta, para el sistema con dióxido de carbono prácticamente siempre revelaron corrosión localizada, llegando, inclusive, hasta un valor de 0.89.

La afirmación de que la cinética de las reacciones químicas heterogéneas es muy rápida se comprueba con los valores de pérdida de peso y de la resistencia a la polarización. En las tablas 4.1 (pp. 85) y 5.1 (pp. 104) se observa que la R_p para el sistema sin dióxido de carbono es superior en uno o dos órdenes de magnitud con respecto al sistema con dióxido de carbono.

Entonces, se puede concluir que los equipos de proceso que alimentan a las torres de regeneración, los cuales manejan corrientes acuosas de alcanolaminas con una alta concentración de dióxido de carbono, sufren ataque generalizado debido a las múltiples reacciones homogéneas y heterogéneas que se efectúan. Así mismo, la capa de dióxido de hierro que se forma sobre la superficie tiene limitadas características de protección al metal, debido a que se erosiona parcialmente por la acción del flujo de la solución acuosa en conjunto con los productos sólidos de degradación, lo cual origina zonas anódicas en el acero. Por otro lado, la alta velocidad de corrosión se debe a que la mayor parte de las reacciones heterogéneas, en donde participa el dióxido de carbono, están controladas por difusión, entonces, al aumentar la temperatura y la velocidad de flujo la transferencia de masa se facilitó.

Mientras que en los equipos que sirven para retroalimentar las soluciones de alcanolaminas a la torre de absorción²², se precipita una capa de productos de corrosión (Fe_3O_4 y Fe_2O_3) en forma de *incrustación* la cual genera corrosión por picaduras en el acero, pero en comparación con las soluciones *ricas* en CO_2 , la velocidad de corrosión no es tan alta, y el tipo de corrosión no es generalizado.

²² Cfr., figura 1.3 pp. 5.

6) RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA EL SISTEMA DE ALCANOLAMINAS

CON DIÓXIDO DE CARBONO A 115°C, 30 PSIG Y $0.5 \frac{m}{s}$

Con el propósito de determinar la influencia de la velocidad de flujo en la formación de la capa de carbonato de hierro y en la corrosión del acero, se efectuaron pruebas con la solución acuosa de dietanolamina y metildietanolamina a una velocidad de 0.5 m/s; para lograr este objetivo se utilizó el mismo sistema cerrado de flujo descrito en el capítulo 3. Debido a que la temperatura fue la misma para ambos sistema de flujo, tanto la densidad como la viscosidad de la solución no sufrieron cambio. De tal manera que el número de Reynolds para este sistema fue del 50% con respecto a la velocidad de flujo de 1 m/s. Los resultados obtenidos durante los siete días de experimentación se pueden observar en la tabla 6.1.

Tabla 6.1. Resultados experimentales para el sistema 35% en peso de metildietanolamina y 10% en peso de dietanolamina con dióxido de carbono.

$$\left[P : 30 \frac{lb}{in^2} man. (2 atmósferas); v_{flujo} : 0.5 \frac{m}{s} (Re : 9,000); T : 115^{\circ}C \right]$$

Día	Densidad de corriente media cuadrada $\left[\frac{mA}{cm^2} \right]$	Resistencia al ruido (Rn) $[\Omega cm^2]$	Resistencia a la polarización (Rp) $[\Omega cm^2]$	Índice de localización o índice de picado
1	2.20E-6	2.00E6	5.00E3	0.20
2	3.10E-6	5.00E6	8.50E3	0.30
3	1.30E-6	7.16E6	9.00E3	0.02
4	3.00E-6	5.88E6	6.00E3	0.04
5	2.00E-6	9.10E6	7.10E3	0.12
7	3.60E-6	2.30E6	6.00E3	0.10

Los resultados obtenidos para la densidad de corriente media cuadrada para las dos velocidades de flujo se observan en la figura 6.1. Para el sistema a 1 m/s se aprecia disminución y posteriormente aumento de la densidad de corriente media cuadrada; mientras que para el sistema a 0.5 m/s ésta permaneció prácticamente constante.

De la misma manera, se observa que la resistencia al ruido (figura 6.2) para el sistema a 0.5 m/s permaneció constante, a diferencia del sistema a 1 m/s en el cual se distingue un aumento y disminución.

La resistencia a la polarización para el sistema a 0.5 m/s (figura. 6.3) resultó ser mayor que para el sistema a 1 m/s, en concordancia con los resultados de resistencia al ruido. Así mismo, la densidad de corrosión, usando la técnica de pérdida de peso, registró un valor de 23 mpy, es decir, se redujo en un 20% con respecto al sistema a 1 m/s (28.5 mpy).

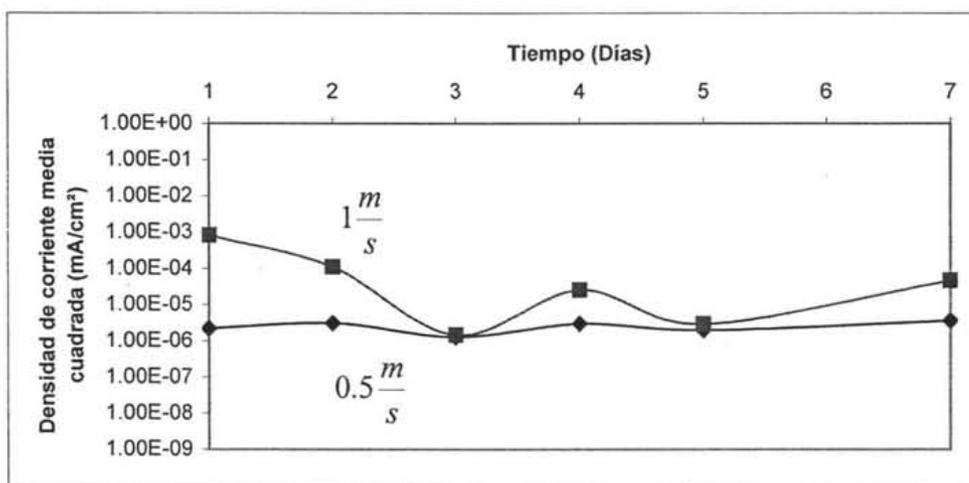


Figura 6.1. Resultados de la densidad de corriente media cuadrada para los dos sistemas.

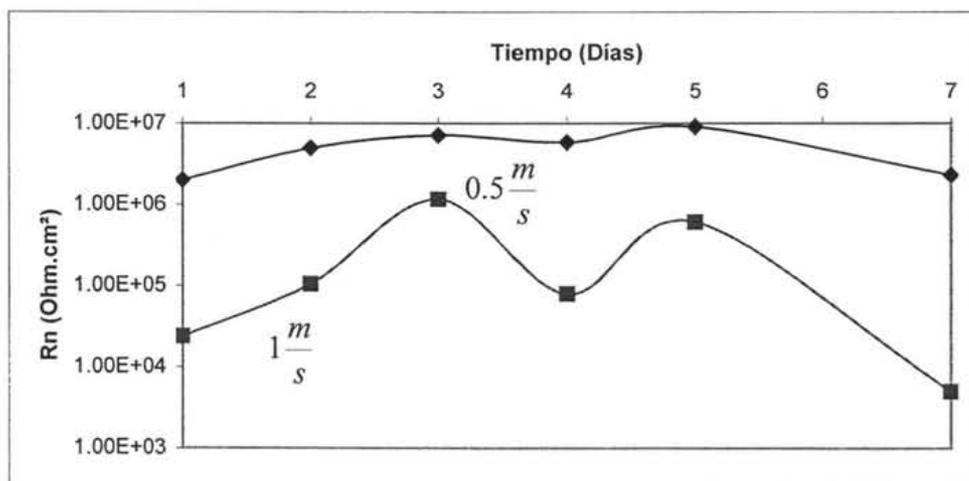


Figura 6.2. Resultados de la resistencia al ruido (Rn) para los 7 días de prueba. En las curvas se observa que la Rn para el sistema a 0.5 m/s resultó ser mayor durante toda la experimentación.

Con base en la pérdida de peso, la densidad de corriente media cuadrada, la resistencia al ruido y la resistencia a la polarización, la velocidad de corrosión para el sistema a 0.5 m/s resultó ser menor que para el sistema a 1 m/s.

Además, en el sistema a menor velocidad de flujo, la capa de carbonato de hierro es menos susceptible a sufrir corrosión-erosión, debido a que no existieron cambios en forma cíclica en la densidad de corriente media cuadrada, ni en la resistencia al ruido ni en la resistencia a la polarización.

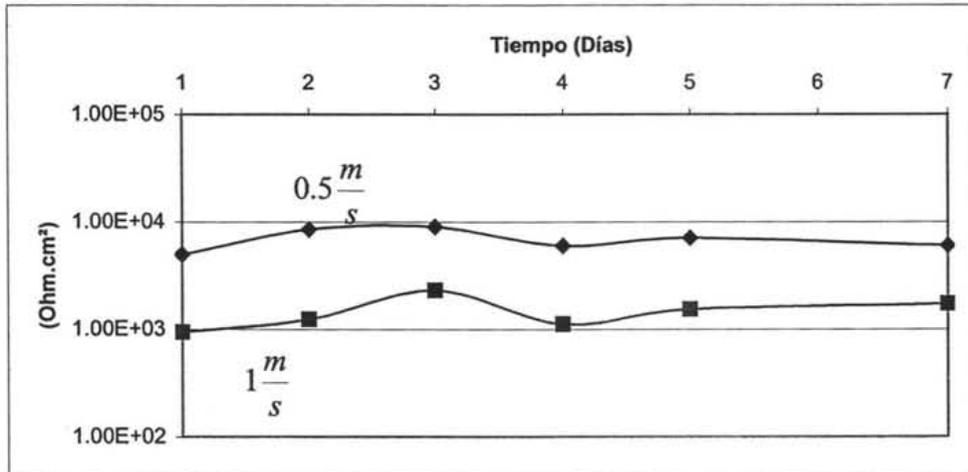


Figura 6.3. Resultados de la resistencia a la polarización para ambos sistemas.

Así mismo, existen diferencias en el índice de localización para las dos velocidades de flujo (figura 6.4). Cuando la velocidad fue de 0.5 m/s, en los dos primeros días de prueba se registró corrosión localizada; sin embargo, para los días posteriores la corrosión fue uniforme y/o mixta. No así para el sistema a 1 m/s, en donde el índice de picado indicó que el acero sufrió, básicamente, corrosión mixta y localizada —además de forma generalizada—. Por lo tanto, se puede afirmar que el cambio de velocidad de flujo afecta de manera significativa tanto a la resistencia como al tipo de corrosión que sufren los equipos usados en el proceso de regeneración de aminas.

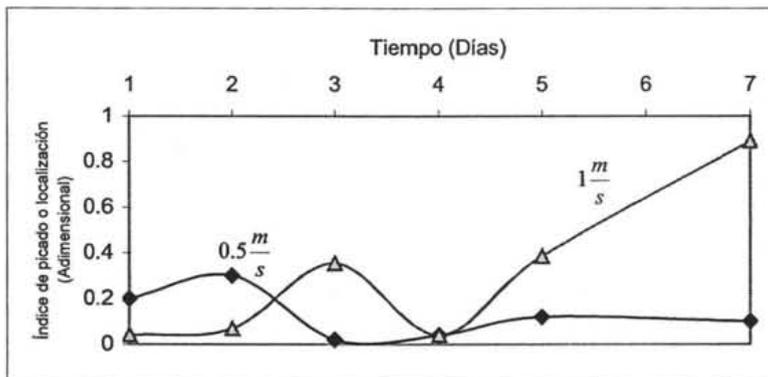


Figura 6.4. Índice de localización o picado durante los siete días de experimentación.

Los resultados obtenidos para pH, la concentración de iones Fe^{2+} y la concentración de dióxido de carbono en la solución de alcanolaminas absorbedoras, se presentan en la tabla 6.2. Se observa que la $[Fe^{2+}]$ en la solución aumentó súbitamente del día 1 al día 2 y posteriormente permaneció prácticamente constante; el pH disminuyó de forma significativa del inicio de la prueba al día 3, pero a partir de este día se mantuvo prácticamente invariable hasta finalizar la prueba; mientras que la concentración de dióxido de carbono presentó un cambio considerable en el primer día de experimentación pero posteriormente ésta ya no varió de manera significativa.

Comparando los valores del pH y la concentración de dióxido de carbono acuoso para las dos velocidades de flujo estudiadas, se observa que a partir del tercer día éstos fueron prácticamente iguales; mientras que para el sistema a 0.5 m/s la $[Fe^{2+}]$ disminuyó 20 ppm.

Tabla 6.2. Resultados obtenidos para la concentración de iones de hierro, concentración de dióxido de carbono y pH en la solución acuosa de alcanolaminas durante los siete de experimentación.

$$\left[P : 30 \frac{lb}{in^2} \text{ man. } (2 \text{ atmósferas}); v_{\text{flujo}} : 0.5 \frac{m}{s} \text{ (Re : 9.000)}; T : 115^{\circ}C \right]$$

Día de experimentación	Concentración de iones de hierro en solución [=] ppm	pH	Concentración de dióxido de carbono acuoso [=] $\frac{\text{moles de } CO_2}{\text{mol de alcanolaminas}}$
(Inicio de la prueba)	0	10.2	0.04
1	10	9.7	0.100
2	50	9.0	0.120
3	40	8.5	0.140
4	40	8.5	0.142
5	40	8.5	0.140
6	30	8.5	0.140
7	40	8.5	0.140

Entonces, con base en los resultados de la corriente media cuadrada, el índice de localización, la resistencia al ruido y a la polarización, así como al pH y la concentración de las especies en solución, se puede determinar que la reducción en la velocidad de flujo

resultó ser una variable determinante en el comportamiento de la corrosión del acero en este medio.

En la serie de tiempo de la densidad de corriente sin eliminación de tendencias (figura 6.5) para el primer día de prueba se observan las señales de la corrosión localizada, es decir, este parámetro mostró cambios significativos en la amplitud. De la misma manera, la serie de tiempo con eliminación de tendencias para el potencial presentó un patrón característico de este tipo de corrosión (figura 6.6).

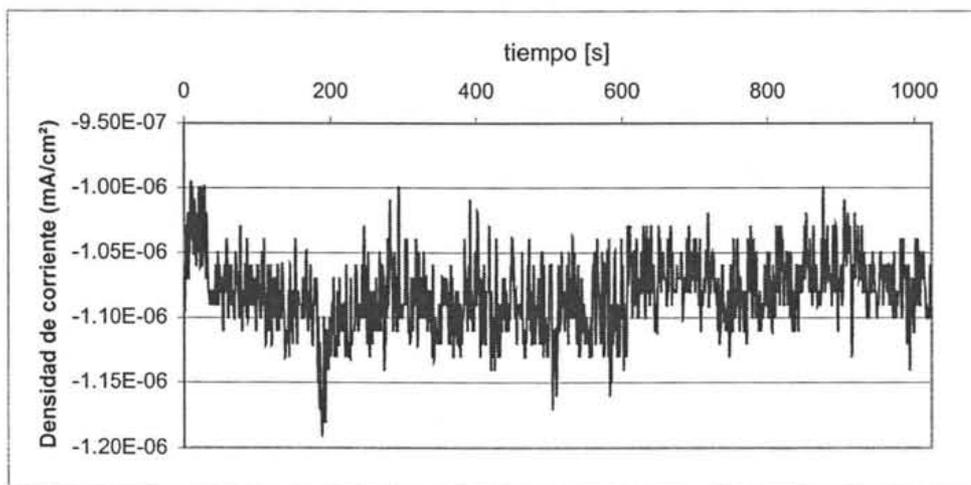


Figura 6.5. Serie de tiempo sin eliminación de tendencias para la densidad de corriente durante el primer día de prueba (velocidad de flujo: 0.5 m/s).

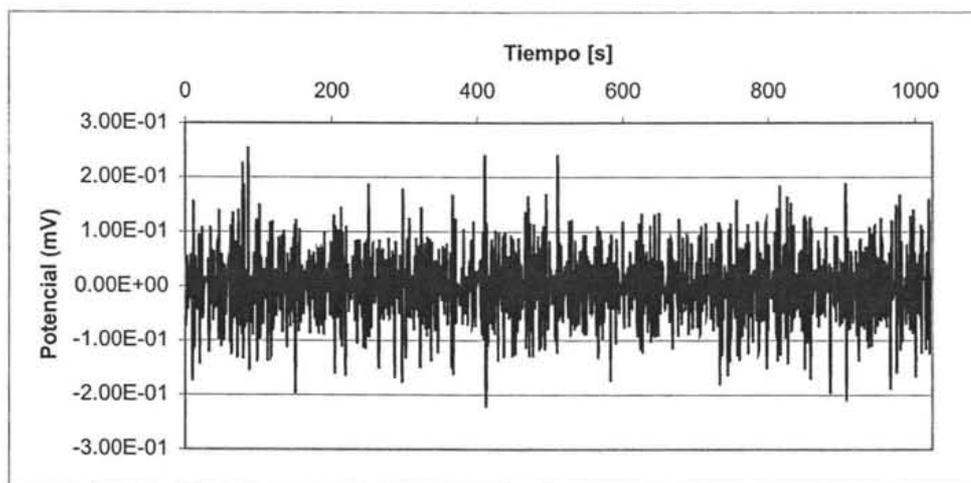


Figura 6.6. Serie de tiempo con eliminación de tendencias para el potencial durante el primer día de prueba (velocidad de flujo: 0.5 m/s).

Para el segundo día de experimentación se obtuvieron señales similares tanto en la serie de tiempo con eliminación de tendencias del potencial, así como en la densidad de corriente media cuadrada.

A fin de comprobar la presencia de corrosión localizada en el acero, se realizó el análisis de la superficie, removiendo los productos de reacción, al finalizar la experimentación (figura 6.7). Dicho análisis se efectuó con un microscopio de barrido con electrones bimodal (alto y bajo vacío), acoplado a un espectrómetro discriminativo de energía de rayos X (SEM-EDAX).

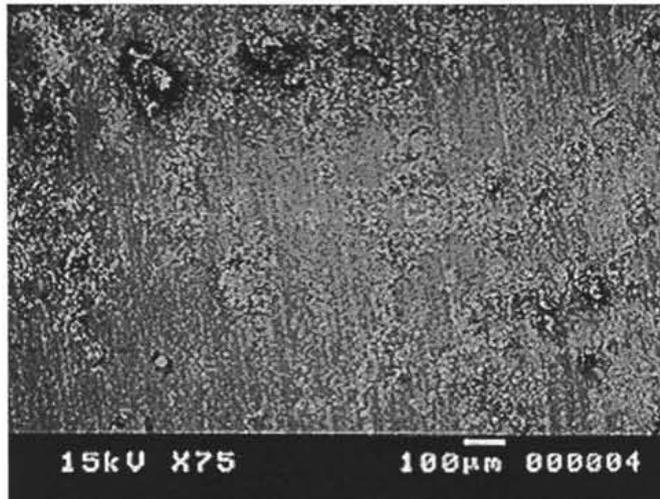


Figura 6.7. Micrografía tomada al finalizar los siete días de prueba que muestra la corrosión localizada (tipo corrosión-erosión) en la superficie del acero.

La micrografía anterior muestra que el acero sufrió corrosión localizada debido, muy probablemente, al esfuerzo cortante sobre la pared provocada por el flujo de la solución de alcanolaminas. Es necesario indicar que los tubos de intercambiadores de calor, así como los impulsores de bombas centrífugas, los cuales sufren corrosión-erosión, presentan superficies muy similares²³ (Jones, 1996, pp. 344-345). De tal manera que las señales de alta amplitud que se registraron en la figura 6.5 se debieron a la erosión.

Los valores del índice de localización para los dos primeros días son más parecidos al sistema de alcanolaminas sin dióxido de carbono (tabla 4.1, pp. 85) que al sistema con

²³ También, cfr., <http://www.corrosion-doctors.org/Forms/erosion-failure.htm>

dióxido de carbono a 1 m/s. Así mismo, en las fotografías de la superficie del acero para el sistema con dióxido de carbono a 0.5 m/s (figura 6.7) y la del sistema sin dióxido de carbono a 1 m/s (figura 4.15, pp. 95) presentan una precipitación de productos de corrosión en forma de *incrustación* fuertemente adherida a la superficie.

Entonces, parece ser que para el sistema con dióxido de carbono a 0.5 m/s, inicialmente se realizaron las reacciones de formación de los óxidos de hierro (Fe_3O_4 y Fe_2O_3), acorde con el diagrama de Pourbaix (figura 6.8), de la siguiente manera:

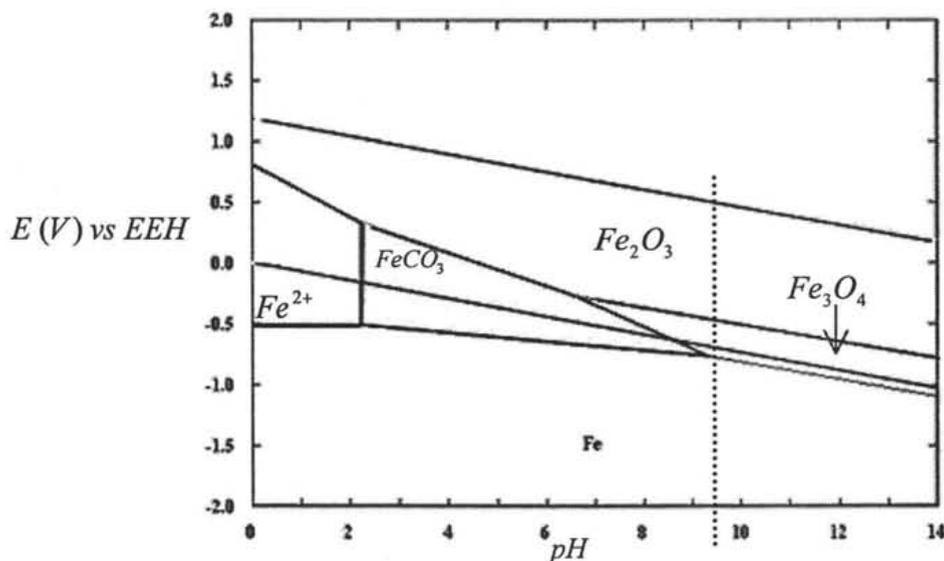
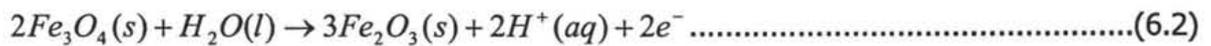
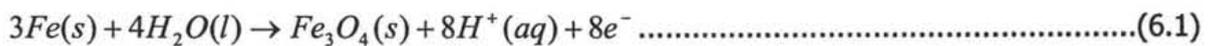


Figura 6.8. Diagrama de Pourbaix para el hierro/carbono a 115°C, 2 atmósferas de presión y $[Fe^{2+}]$ de $1E-4$ M. La línea punteada indica el valor del pH para el primer día de experimentación (9.7).
[Diagrama realizado en el programa HSC Chemistry® versión 4 de Outokumpu.]

Con base a los valores del índice de localización para los dos primeros días (0.20 para el primer día y 0.30 para el segundo), el acero sufrió corrosión localizada. Parecería ser que existe una contradicción al inferir que las reacciones que se presentaron fueron de formación de óxidos y no de disolución del hierro, pero no es así. En la figura 6.7 se observa que los productos de corrosión se precipitan en forma de *costras* de manera

irregular sobre la superficie, lo cual provoca la existencia de zonas anódicas —no cubiertas por los óxidos de hierro— y zonas catódicas —protegidas por la hematita y/o magnetita—. De tal manera que la sensibilidad de la técnica de ruido electroquímico es capaz de registrar la heterogeneidad de la superficie, la cual no necesariamente se debe a la corrosión por picaduras.

El ligero cambio de la concentración de iones Fe^{2+} en solución al finalizar el día 1 (10 ppm) indica, de manera indirecta, que las reacciones de corrosión del acero tanto, químicas como electroquímicas, se efectuaron a muy baja velocidad. Por lo cual se refuerza la hipótesis de que las reacciones 6.1 y 6.2 se llevaron a cabo.

Durante el segundo día, la serie de tiempo del potencial registró un aumento desde 6.6 hasta 7.2 mV (figura 6.9). Por lo tanto, con base en la disminución de la densidad de corriente media cuadrada (de $3.10 \times 10^{-6} \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ para el día 1 a $1.3 \times 10^{-6} \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ para el segundo día) y el incremento del potencial, se deduce que se presentó polarización anódica debido a la formación del carbonato de hierro, de forma similar al sistema a 1 m/s.

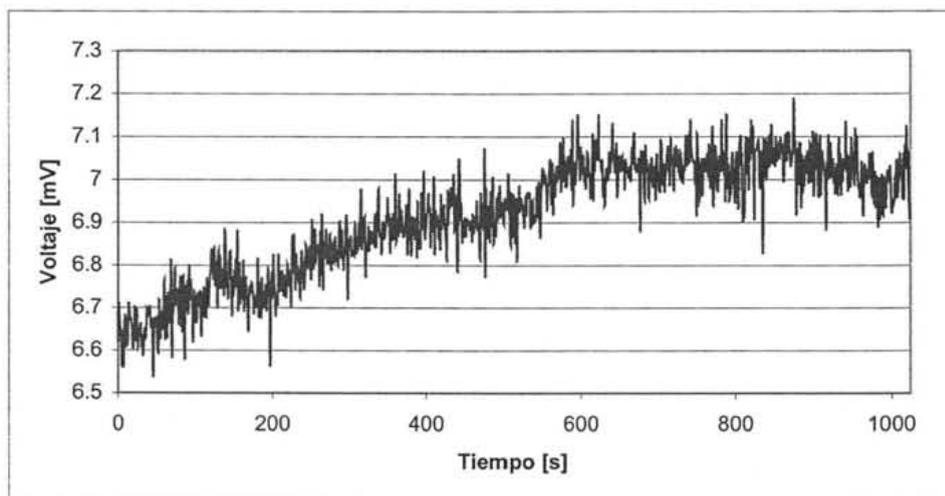
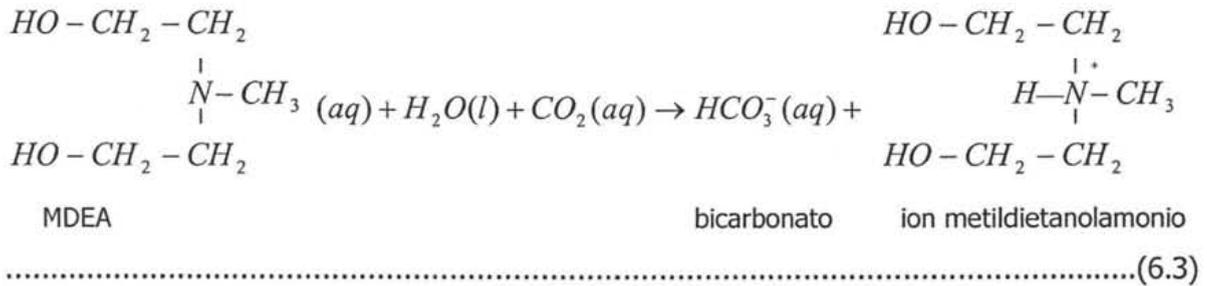


Figura 6.9. Serie de tiempo para el potencial durante el segundo día de prueba. (Velocidad de flujo: 0.5 m/s.)

Entonces, se puede pensar que la reacción homogénea entre la metildietanolamina y el dióxido de carbono acuoso (expresión 6.3) presenta control por difusión²⁴; de tal manera que el tiempo de residencia es esencial para que se produzcan iones bicarbonato, mismos que, posteriormente, forman iones carbonato, ya sea por medio de una reacción química (expresión 6.4), o bien, por medio de una reacción electroquímica heterogénea (expresión 6.5).



Con base en los resultados obtenidos bajo condiciones estancadas, la reacción anterior presenta control por transporte de masa debido al bajo valor del coeficiente de difusión del ion bicarbonato en soluciones acuosas de alcanolaminas. Adams y colaboradores (1998) reportan que esta propiedad de transporte es de $0.15 \times 10^{-5} \frac{cm^2}{s}$ a 45°C. De tal manera que haciendo la corrección de temperatura con la ecuación de Nernst-Einstein (McCabe y colaboradores, 1993, pp. 657) el valor de la difusividad a 115°C es de:

$$D_{HCO_3^-, H_2O, \text{mezcla de alcanolaminas}} \approx 0.15 \times 10^{-5} \frac{cm^2}{s} \left(\frac{388}{318} \right) = 0.183 \times 10^{-5} \frac{cm^2}{s} .$$

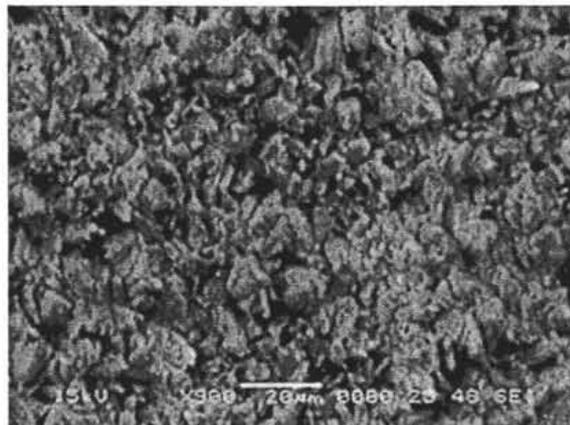
²⁴ En las reacciones homogéneas, cuando uno o más reactivos se encuentran a baja concentración (en este caso el dióxido de carbono) la reacción presenta control por transferencia de masa. Cfr., Bird y colaboradores, 2002, pp. 568-570.

El coeficiente de difusión de los protones a 115°C es de $11.73 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (expresión 1.16, pp. 14), es decir, 64 veces mayor que la difusividad del bicarbonato. Como la reacción de reducción de protones está controlada por difusión (Nordsveen y colaboradores, 2003), entonces, sin duda, la reacción de reducción de iones bicarbonato presenta también control difusional.

Con base a la discusión anterior y al cambio en el índice de localización (0.20 para el primer día y 0.30 para el segundo día), se puede considerar que desde el inicio de la prueba hasta finalizar el día 1, las reacciones heterogéneas se encontraban en régimen de transición. Es decir, las características de la interfase sufrían un cambio apreciable debido a las reacciones químicas efectuadas en la superficie del metal. Sin embargo, tomando en consideración el cambio en el índice de localización, a partir del tercer día (PI: 0.02, tabla 6.1, pp. 141) se había formado ya una capa de carbonato de hierro protectora, de acuerdo a la siguiente reacción de precipitación:

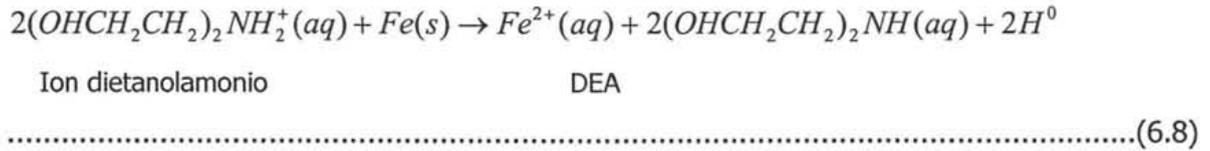
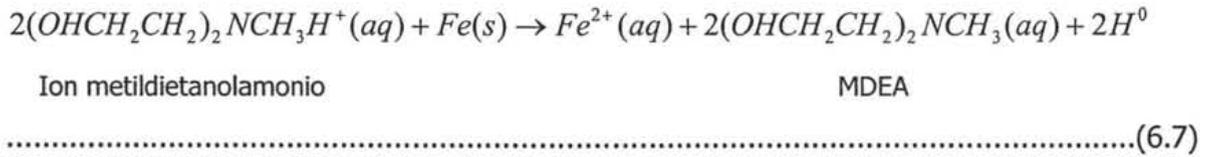


Con el propósito de comprobar la formación de dicha capa, al finalizar la experimentación se efectuó el análisis de la superficie sin remover los productos de corrosión (figura 6.10); en la micrografía se observa la formación de una capa densa de carbonato de hierro sobre la superficie del acero. Existe una diferencia muy grande entre las características de esta película y la que se generó en el sistema a 1 m/s, en donde la capa de carbonato de hierro se erosionó localizadamente (figuras 5.23 y 5.24, pp. 124).



6.10. Micrografía que muestra la formación de una capa de carbonato de hierro densa y homogénea.

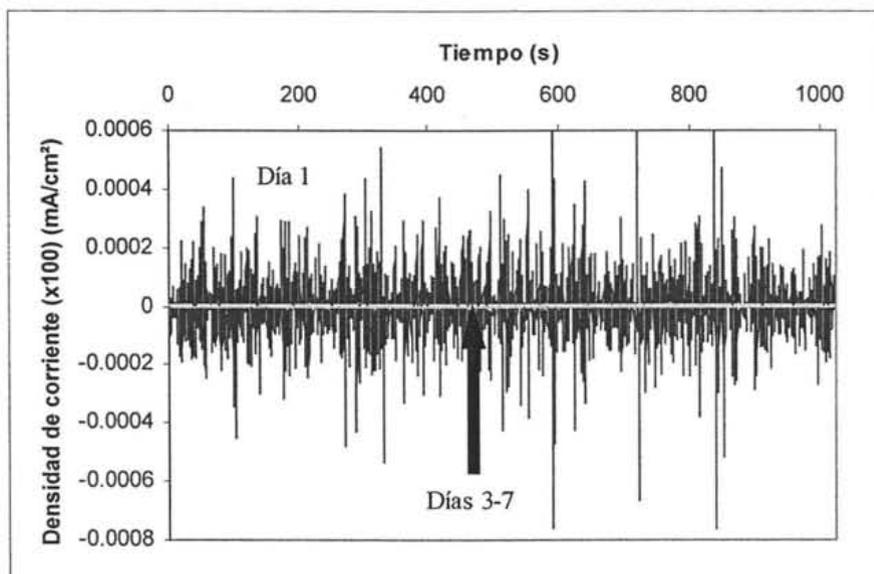
Por otro lado, el aumento en la concentración de iones de hierro en solución que se registró al finalizar el día 2, se debió a las siguientes reacciones:



Por lo tanto, simultáneamente el acero exhibe reacciones de corrosión (6.7-6.9) y de precipitación de carbonato de hierro (expresión 6.6).

La figura 6.11 presenta las series de tiempo con eliminación de tendencias para la densidad de corriente durante los siete días de prueba, en donde se observa que el ruido en corriente para el primer día fue mucho mayor que para los días restantes. La razón por la cual se observaron señales de alta amplitud en el primer día, se debió a que el acero presentó corrosión mixta, mientras que para los días posteriores, la amplitud de la densidad de corriente disminuyó por la formación de la capa de carbonato de hierro, en este caso con características protectoras.

Con base en el modelo de Nescic y colaboradores (figura 6.12) los resultados obtenidos son lógicos, debido a que al reducir la velocidad de flujo se incrementa la rapidez de precipitación del carbonato de hierro y disminuye la velocidad de corrosión del acero.



6.11. Series de tiempo con eliminación de tendencias para la densidad de corriente durante los 7 días de experimentación.

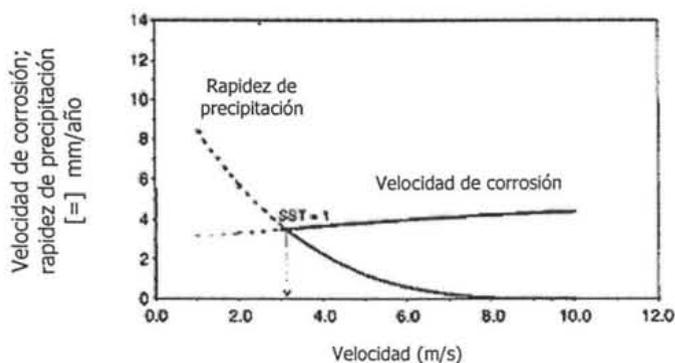


Figura 6.12. Influencia de la velocidad de flujo en la rapidez de precipitación de carbonato de hierro y la velocidad de corrosión del acero (T: 70°C; P: 1 bar; pH: 6 y; $[Fe^{2+}]$: 1 ppm). [Nesic, 2003, pp. 494.]

Tomando en consideración tanto al análisis de ruido electroquímico como a las características de la superficie del metal, se puede considerar que la velocidad umbral se encuentra entre 0.5 y 1 m/s, debido a que entre éstas se registraron cambios considerables en las características físicas y protectoras del carbonato de hierro.

Con base en la discusión de los resultados del sistema a 1 m/s (capítulo 5), las reacciones heterogéneas 6.3, 6.5, 6.7 y 6.8 presentan control por transporte de masa. Por lo tanto, estimando el cambio del coeficiente local de transferencia de masa (k_L), se puede inferir el cambio en la velocidad de reacción.

Para predecir el valor del coeficiente local de transferencia de masa en coordenadas cilíndricas se puede usar la siguiente ecuación empírica, válida cuando el número de Reynolds (Re) está comprendido entre 4,000 y 60,000 y el número de Schmidt (Sc) se encuentra entre 0.6-3,000 (Treybal, 1980, pp. 37):

$$Sh = 0.023 Re^{0.83} Sc^{\frac{1}{3}} \dots\dots\dots(6.10)$$

Donde Sh es el número de Sherwood.

Sustituyendo las variables de los números adimensionales correspondientes, la ecuación 6.10 se puede escribir como:

$$\frac{k_L \phi_i}{D_{especie,medio}} = 0.023 Re^{0.83} \left(\frac{\mu}{\rho_{solución} D_{especie,medio}} \right)^{\frac{1}{3}} \dots\dots\dots(6.11)$$

Donde ϕ_i es el diámetro interior del electrodo (anillo) de trabajo²⁵; μ es la viscosidad absoluta de la solución ($\mu = 0.578 \text{ mPa} \cdot \text{s}$) y; $\rho_{solución}$ es la densidad de la solución acuosa de alcanolaminas con dióxido de carbono (1010 kg/m^3).

Como en la reacción heterogénea 6.3 (pp. 149) el dióxido de carbono acuoso es el reactivo limitante, se empleó la difusividad de esta especie para el cálculo del número de Schmidt y del número de Sherwood. El coeficiente de difusión para el CO₂ (aq) a 25°C es de $2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (Geankoplis, 1993, pp. 401). Por lo tanto, con base en la ecuación de Wilkie–Chang (ídem) el coeficiente de difusión a 115°C es de:

$$D_{CO_2, solución acuosa} = 2 \times 10^{-9} \left(\frac{388}{293} \right) = 2.60 \times 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \dots\dots\dots(6.12)$$

²⁵ $\phi_i = 1.029 \text{ cm}$. Cfr., fig. 3.3, pp. 77, cap., 3.

Entonces el número de Sc es igual a:

$$Sc = \left(\frac{\mu}{\rho_{solución} D_{especies, medio}} \right) = \left(\frac{0.578 \times 10^{-3} \frac{kg \ m \ s}{s^2 \ m^2}}{1010 \frac{kg}{m^3} \left(2.60 \times 10^{-9} \frac{m^2}{s} \right)} \right) = 220 \dots\dots\dots(6.13)$$

Una vez comprobando que el número de Sc está dentro del rango de validez de la ecuación 6.10, la tabla 6.3 indica los valores de los números adimensionales de Re y Sc:

Tabla 6.3. Valores de los números adimensionales para las dos velocidades de flujo.

Velocidad de flujo	Re	Sc
1 m/s	18,000	220
0.5 m/s	9,000	220

Usando la ecuación 6.11 se obtienen los valores del coeficiente local de transferencia de masa en fase líquida (tabla 6.4).

Tabla 6.4. Valores del coeficiente local de transferencia de masa (K_L) para las dos velocidades de flujo.

Velocidad de flujo	K_L [=] m/s
1 m/s	12.0×10^{-5}
0.5 m/s	6.7×10^{-5}

Por lo cual la relación entre los coeficientes de transferencia de masa es de:

$$\frac{k_L \left(1 \frac{m}{s} \right)}{k_L \left(0.5 \frac{m}{s} \right)} = \frac{12}{6.7} = 1.79 \dots\dots\dots(6.14)$$

Entonces, si se realiza una aproximación, quizás muy general, pero al fin útil, de que la transferencia de masa es el factor que controla la velocidad de las reacciones homogéneas y heterogéneas, la velocidad de corrosión para el sistema a 1 m/s sería de 1.79 veces la velocidad de corrosión del sistema a 0.5 m/s; o bien, la resistencia a la polarización para el sistema a 1 m/s sería 0.56 veces la resistencia a la polarización del sistema a 0.5 m/s.

Basándose en las tablas 5.1 (pp. 104) y 6.1 (pp. 141), los valores promedio y los coeficientes de dispersión (V)²⁶ durante siete días de experimentación para la densidad corriente media cuadrada (D.C.M.C), la resistencia al ruido (Rn) y la resistencia a la polarización (Rp), se presentan en la tabla 6.5.

Tabla 6.5. Valores promedio de la densidad de corriente media cuadrada, Rn, Rp y velocidad de corrosión para las dos velocidades de flujo.

Sistema	D.C.M.C $\frac{mA}{cm^2}$		Rn Ωcm^2		Rp Ωcm^2		Velocidad de corrosión [mpy]
	Promedio	V [%]	Promedio	V [%]	Promedio	V [%]	
1 m/s	1.67×10^{-4}	191	3.36×10^5	136	1,278	22.8	28.5
0.5 m/s	2.53×10^{-6}	33.5	5.24×10^6	52.7	6,930	22.5	23.0

Por otro lado, la tabla 6.6 presenta las relaciones de la D.C.M.C., Rn y Rp para las dos velocidades de flujo.

Tabla 6.6. Relación entre los parámetros obtenidos para las dos velocidades de flujo

$$\left(\text{Relación: } \frac{1 \text{ ms}^{-1}}{0.5 \text{ ms}^{-1}} \right)$$

D.C.M.C	Rn	Rp	Velocidad de corrosión
66	0.06	0.19	1.24

En la tabla 6.6 se observa que la relación esperada $v_{\text{corrosión}(1m/s)} = 1.79 (v_{\text{corrosión}(0.5m/s)})$ se aproxima con los resultados de velocidad de corrosión obtenidos con la técnica de pérdida

²⁶ El coeficiente de dispersión se define como: la desviación estándar (σ)/el valor promedio. Cfr., Spiegel, 1991, pp. 96.

de peso. Así mismo, la relación $Rp_{(1m/s)} = 0.56 (Rp_{(0.5m/s)})$ estimada con la razón de cambio de los coeficientes de transferencia de masa se cumple, al menos, de manera aproximada. Empero, con base en los valores de la densidad de corriente media cuadrada, la relación encontrada experimentalmente está muy alejada de la estimada.

Tomando en consideración los resultados de la velocidad de corrosión y resistencia a la polarización —en donde se registraron coeficientes de dispersión bajos con respecto a la resistencia al ruido— se puede suponer que la cantidad formada de carbonato de hierro en la superficie del metal sí está en función de la velocidad de difusión de las especies, lo cual conduce a que las reacciones homogéneas que producen iones metildietanolamonio (expresión 6.3, pp. 149), y iones dietanolamonio y carbamato de dietanolamina (expresión 5.19, pp. 130) están controladas por transferencia de masa. Así mismo, parece ser que el transporte de masa es el paso controlante de las reacciones heterogéneas 6.7, 6.8 (corrosión el hierro) y 6.5 (reducción del ion bicarbonato). Esta hipótesis se sustenta en el hecho que las reacciones citadas producen, ya sea iones Fe^{2+} o bien iones carbonato, especies necesarias para que se lleve a cabo la precipitación del carbonato de hierro.

La razón por la cual la densidad de corriente media cuadrada se alejó mucho de la relación supuesta (expresión 6.14) se puede deber a que dicho parámetro presentó un coeficiente de dispersión bastante alto, sobre todo para el sistema a 1 m/s (191%).

Por otro lado, los altos valores del coeficientes de dispersión que se presentaron en la densidad de corriente media cuadrada y resistencia al ruido para el sistema a 1 m/s, revelan que la transferencia de *momentum* es parte fundamental del control de las reacciones de corrosión. Dicha dispersión se debe a la erosión de la capa de carbonato de hierro y a la presencia de incrustaciones de material polimérico (etilendiaminas sustituidas) que se entramparon en la superficie del metal, ambos fenómenos provocados por la acción del flujo del fluido. Por lo tanto, gracias a la sensibilidad del ruido electroquímico, fue posible detectar los cambios ocasionados no sólo por las reacciones electroquímicas sino también por las reacciones químicas heterogéneas, además de ser una técnica sensible a la presencia de eventos no esperados como el *entrampamiento* de sales

estables al calor, generadas por las reacciones entre las alcanolaminas y el dióxido de carbono.

Si bien es cierto que para el sistema a 0.5 m/s la capa de carbonato de hierro presentó características *protectoras*, el aumento en el índice de localización para los días 6 y 7, así como el cambio en los coeficientes de dispersión en la densidad de corriente media cuadrada y resistencia al ruido, revelan que la capa mostró cierta porosidad, lo cual pudo generar la corrosión localizada del acero.

CONCLUSIONES

1. Bajo condiciones estancadas a presión atmosférica y 80°C, se forma una capa de carbonato de hierro en forma de *incrustación*. Con las micrografías de la superficie y el análisis de ruido electroquímico, fue posible determinar que el acero al carbón presenta corrosión localizada generada por la heterogeneidad de la película de productos de corrosión.
2. En la mezcla de alcanolaminas sin dióxido de carbono, el acero al carbón sufre corrosión localizada debido a la acción del flujo, y a las reacciones entre los iones metildietanolamónio y dietanolamónio con el hierro metálico. Además, tanto en condiciones estancadas como sujetas a flujo, se forma la magnetita y la hematita en forma de *incrustación*, no como una capa pasiva, sobre la superficie del acero.
3. A pesar de que la capa de productos de corrosión en el sistema de alcanolaminas sin dióxido de carbono se precipita en forma de *incrustación*, la corriente de corrosión es menor en comparación al sistema con dióxido de carbono. Esto se debe a que las alcanolaminas reaccionan con el dióxido de carbono para producir aminas protonadas, mismas que reaccionan con el hierro para producir Fe^{2+} .
4. Para el sistema de acero-alcanolaminas con dióxido de carbono a una velocidad de 1 m/s, se forma una película de carbonato de hierro, la cual se erosiona parcialmente debido al flujo. Se identificaron áreas anódicas (no cubiertas por los productos de corrosión) sobre el acero al carbón, las cuales se originaron por las fuerzas viscosas y las corrientes de Eddy. Así mismo, se identificó la presencia de inclusiones de material polimérico —etilendiaminas substituidas de cadena larga— sobre la superficie del metal.
5. Las características de la capa de carbonato de hierro fueron muy diferentes para las dos velocidades de flujo estudiadas. Mientras que la película de productos de corrosión formada en el sistema a 0.5 m/s fue densa, con valores de índice de picado entre corrosión uniforme y mixta, y con adecuadas características de protección, la película formada a 1 m/s presentó erosión-corrosión, valores del índice de localización entre corrosión mixta y localizada y con limitada protección del acero al carbón.

6. Al remover los productos de corrosión, para ambas velocidades de flujo, se comprobó que el acero al carbón sufre corrosión localizada. Empero, a 1 m/s el acero al carbón sufrió corrosión generalizada.
7. El tiempo en el cual se precipita el carbonato de hierro sobre la superficie del acero al carbón es menor para el sistema a 1 m/s. No obstante, una vez que la película se forma es más resistente cuando la velocidad de flujo es de 0.5 m/s. Por lo tanto, se puede determinar que la velocidad umbral se encuentra entre 0.5 m/s y 1 m/s.

1. Adams, M.; Marshall, T.; Rowley, R. "Diffusion Coefficients Significant in Modelling the Absorption Rate of Carbon Dioxide into Aqueous Blends of *N*-Methyldiethanolamine and Diethanolamine and of Hydrogen Sulphide into Aqueous *N*-Methyldiethanolamine", *J. Chem. Eng. Data*, **43**, 605-610 (1998).
2. Altoe, P.; Pimienta, G.; Moullin, C.; Diaz, S.; Mattos, O. "Evaluation of Oilfield Corrosion Inhibitors in CO₂ Containing Media: A Kinetic Study", *Electrochim. Acta*, **41** (7/8) 1165-1172 (1996).
3. ASM Handbook, Vol. 13. "Corrosion", ASM International, USA (1998).
4. ASM. "Corrosion in the Petrochemical Industry", ASM International. USA, (1995).
5. Blanc C.; Grall, M. "The Part Played by Degradation Products in the Corrosion of Gas Sweetening Plants using DEA and MDEA", Laurance Reid Gas Conditioning Conference Proceedings, Norman Oklahoma (1982).
6. Beaunier, L.; Frydman, J.; Gabrielli, C.; Keddani, M. "Comparison of Spectral Analysis with Fast Fourier Transform and Maximum Entropy Method Application to the Role of Molybdenum Implantation on Localized Corrosion of Type 304 Stainless Steel", ASTM STP 1277 (Kearns, J., Scully, J., Roberge, P., Reichert, D., Dawson, J., Eds. 1996) Philadelphia, 114-128.
7. Bertocci, U.; Huet, F. "Noise Analysis Applied to Electrochemical Systems Corrosion", *Corrosion*, **51** (2) 131-144 (1995).
8. Bertocci, U.; Gabrielli C.; Huet, F. "Noise Resistance Applied to Corrosion Measurements I", *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1) 31-37 (1997).
9. Bertocci, U.; Gabrielli C.; Huet F. "Noise Resistance Applied to Corrosion Measurements II", *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1) 37-43 (1997).
10. Bird, R.; Stewart, W.; Lightfoot, E. "Transport Phenomena", Second Edition, Wiley, N.Y. (2002).
11. Bonies M.; Crolet J. "Basics Prediction of Risks of CO₂ Corrosion in Oil and Gas Wells" CORROSION/89 paper no. 446 (Houston TX; NACE 1989).
12. Braun, R.; Lopez, E.; Vollmer, D. "Low Molecular Weight Straight Amines as Corrosion Inhibitors", *Corros. Sci.*, **34** (8) 1251-1257(1993).
13. Bright, R.; Leister, D. "Gas Treaties Need Clean Amines", *Hydro. Process.*, December, 128-129 (1987).
14. Butwell, K.; Kubek, D. "Alkanolamine Treating", *Hydro. Process.*, March, 108-116 (1982).

15. Carlson, E.; Davis G. "Corrosion in CO₂-H₂S-Amine Systems", *Chem. Eng. Progr.*, **48** (7) 33-336 (1952).
16. Chakravarti, A.; Gupta, A.; Hunek, B. "Advanced Technology for the Capture of Carbon Dioxide from Flue Gases", Praxair, Inc. Process & Systems R&D, CO₂ Technology N.Y. First National Conference on Carbon Sequestration. Washington, DC, May 15-17 (2001).
17. Chackraborty, A.; Astarita, G.; Bischoff, K. "CO₂ Absorption in Aqueous Amine Solutions and the Effects of Catalysis", *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 997-1003 (1989).
18. Chen J.; Bogarts, W. "Electrochemical Emission Spectroscopy for Monitoring Uniform and Localized Corrosion", *Corrosion*, **52** (10) 753-759 (1996).
19. Chih-Hao, H.; Meng-Hui, L. "Viscosities of Aqueous Blended Amines", *J. Chem. Eng. Data.*, **42**, 714-720 (1997).
20. Christensen, P.; Hamnett A. "Techniques and Mechanisms in Electrochemistry", Blackie Academic & professional, Oxford (1994).
21. Combrade, P.; Corvee, G.; Trottier J. "Erosion Corrosion Resistance of Carbon Steels in Wet Steam", *Material Performance*, **23**, 39-45 (1984)
22. Cottis, R. "Interpretation of Electrochemical Noise Data", *Corrosion*, **57** (3) 265-285 (2001).
23. Crolet, J. "Which CO₂ Corrosion, Hence Which Prediction?", European Federation of Corrosion Publication, no. 13 (London, U.K.: Institute of Materials, 1994), pp. 1.
24. Crow D. "Principles and Applications of Electrochemistry", Third Edition, Chapman and Hall, Bristol (1991).
25. Danckwerts, A.; McNeil, K. "The Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Amine Solutions and the Effect of Catalysis", *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **45**, pp. 32 (1967).
26. Danielson, M.; "Modeling of Certain Electrode Parameters on Electrochemical Response", *Corrosion*, **53** (10) 770-777 (1997).
27. Dayalan, E.; Moraes de, F.; Shadley, S.; Rybicki, E. "CO₂ Corrosion Prediction in Pipe Flow under FeCO₃ Scale-Forming Conditions" Corrosion/98, paper no. 51 (Houston TX: NACE, 1998).
28. Dawson, J. "Electrochemical Noise Measurement: The Definitive In-Situ Technique for Corrosion Applications?" ASTM STP 1277 (Kearns, J., Scully, J., Roberge, P., Reichert, D., Dawson, J., Eds. 1996). Philadelphia, 3-35.
29. De Waard, C. "Prediction of CO₂ Corrosion of Carbon Steel", Corrosion'93, paper no. 69, NACE International, Houston, 1993.

30. Dougherty, J. "Corrosion Inhibition of Wet, Sour Gas Lines Carrying Elemental Sulfur", Corrosion'92, paper no.2, NACE International, Houston, 1992.
31. Drazic D. "Iron and its Electrochemistry in an Active State", Plenum Press, N.Y., pp. 79 (1989).
32. DuPart, M.; Bacon, T.; Edward D. "Understanding Corrosion in Alkalolamine Gas Treating Plants I", *Hydro. Process.*, April, 75-80 (1993).
33. DuPart, M.; Bacon, T.; Edward D. "Understanding Corrosion in Alkalolamine Gas Treating Plant part II", *Hydro. Process.*, May, 89-95 (1993).
34. Eden, D.; Rothwell, A., "Electrochemical Noise Data: Analysis, Interpretation and Presentation", (Nashville: NACE, 1992).
35. Eriksrud E. "Effect of Flow on CO₂ Corrosion Rates in Real and Synthetic Formation Waters", *Advances in CO₂ Corrosion*, vol. 1, Proc. CORROSION/83 Symp. in CO₂ Corrosion in the Oil and Gas Industry, eds. R.H. Hausler, H.P. Goddard (Houston, TX: NACE, 1984).
36. Gabrielli, C.; Keddam, M. "Review of Applications of Impedance and Noise Analysis to Uniform and Localized Corrosion", *Corrosion*, **48** (10) 794-811 (1992).
37. Geankoplis, C. "Transport Process and Unit Operations", Third edition, Prentice Hall, New Jersey (1993).
38. Gerald, C.; Wheatley, P. "Análisis Numérico con Aplicaciones", Sexta Edición Prentice Hall, Massachussets (1999).
39. Gileadi E. "Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers, and Materials Scientists", VCH, New York (1993).
40. Gray L.; Anderson B.; Danysh M. "Mechanisms of Carbon Steel Corrosion in Brines Containing Dissolved Carbon Dioxide" CORROSION/89, paper no. 464 (Houston, TX: NACE, 1989).
41. Groysman, A.; Hiram A.; "Corrosion Monitoring and Control in Refinery Process Units", Corrosion'97, paper no. 512, NACE International, Houston, 1997.
42. Gusmano, G.; Montesperelli, G.; Pacetti, S.; Petitti A.; D'Amico, A. "Electrochemical Noise Resistance as a Tool for Corrosion Rate Prediction", *Corrosion*, **53** (11) 860-868 (1997).
43. Hausler, R. "Laboratory Studies in Flow Induced Localized Corrosion in CO₂/H₂S Environments Assessment of Kinetics Corrosion Inhibition by Hydrogen Evolution Measurements", Corrosion'91, paper no. 474, NACE International, Houston, 1991.

44. Hayes, M. "Statistical Digital Signal Processing and Modeling", John Wiley & Sons, New York (1996).
45. Haws, R. "Contaminants in Amine Gas Treating", CCR Technologies Inc. Houston, Texas, GPA Houston Regional Meeting (2001).
46. Heitz, E. "Chemo-Mechanical Effects of Flow Corrosion", NACE Corrosion'90, paper no. 1, NACE International, Houston 1990.
47. Incropera, F.; De Witt, D. "Fundamentals of Heat and Mass Transfer", Fourth edition, Wiley, New York (1996).
48. Jenkins, J.; Haws, R. "Understanding Gas Treating Fundamentals", CCR Technologies Report (2001).
49. Kvarekvál, J. "A Kinetics Model for Calculating Concentration Profiles and Fluxes of CO₂-Related Species Across the Nernst Diffusion Layer". CORROSION/97, paper no.5 (Houston, TX: NACE, 1997).
50. Kelly, R.; Inman, M.; Hudson, L., "Analysis of Electrochemical Noise for Type 410 Stainless Steel in Chloride Solutions" ASTM STP 1277 (Kearns, J., Scully, J., Roberge, P., Reichert, D., Dawson, J., Eds. 1996) Philadelphia. 101-113.
51. Kennard, M.; Meisen A. "Mechanisms and Kinetics of Diethanolamine", *Corrosion Ind. Eng. Chem. Fundamen.*, **24**, 129-140 (1985).
52. Kennard. M.; Meisen A. "Control DEA Degradation", *Hydro. Process.*, April, 103-106 (1980).
53. Kermani, B.; Morshed, A. "Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production: A Compendium", *Corrosion*, **59** (8) 659-683 (2003).
54. Kermani, B.; Schmit, L. "Predicting CO₂ Corrosion in Oil and Gas Industry", European Federation of Corrosion Publication, no. 13 (London, U.K.: Institute of Materials, 1994).
55. Kim, C.; Sartori, G. "Kinetics and Mechanisms of Diethanolamine Degradation in Aqueous Solutions Containing Carbon Dioxide", *Int. J. of Chem. Kinetics*, **16**, 1257-1266 (1984).
56. Kosseim, A.; McCullough, J.; Butwell, K. "Treating Acid & Sour Gas: Corrosion Inhibited Amine Guard ST Process", *Chem. Eng. Prog.*, 64-71 (1984).
57. Kuuznetsov, Y. "Organic Inhibitors of Corrosion of Metals", Plenum Press, New York (1996).
58. Legat, A. "Corrosion Monitoring System Based on Measurement and Analysis of Electrochemical Noise", *Corrosion*, **51** (4) 295-300 (1995).

59. Lieberman, N. "Amine Appearance Signals Condition of System", *Oil and Gas J.*, May 12, pp. 115-120 (1980).
60. Litschewki, M. "More Experience with Corrosion and Fouling in Refinery Amine System", *Corrosion'96*, paper no. 391, NACE International, Houston (1996).
61. Malo, J.; Velazco, O. "Electrochemical Noise Response Under Hydrodynamic Conditions" *Electrochemical Noise Measurement for corrosion applications*", ASTM STP 1277 (Kearns, J., Scully, J., Roberge, P., Reichert, D., Dawson, J., Eds. 1996) Philadelphia, 387-397.
62. Mansfeld, F.; Lee, C. "The Frequency Dependence of the Noise Resistance for Polymer-coated Metals", *J. Electrochem. Soc.*, **144** 2068 (1997).
63. Mansfeld, F.; Sun, Z. "Localized Index Obtained from Electrochemical Noise Analysis", *Corrosion*, **55** (10) 915-918 (1999).
64. Mansfeld, F.; Hong, X. "Electrochemical Noise and Impedance Analysis of Iron in Chloride Media", ASTM STP 1277 (Kearns, J., Scully, J., Roberge, P., Reichert, D., Dawson, J., Eds. 1996) Philadelphia, 59.
65. Martin R. "Corrosion of Alloy Steels in Oil Field Fluids", *Corrosion*, **44** (12) 916-920 (1988).
66. McCabe, W.; Smith, J.; Harriot, P. "Unit Operation in Chemical Engineering", Fifth Edition, Mc Graw Hill, New York (1993).
67. Meszaros, L.; Meszaros, G.; Pimat, A. "An Experimental Study of Iron Corrosion in Sulfuric Acid Containing Inhibitors by Noise Measurement", *J. Electrochem. Soc.*, **143** (11) 3597-4651 (1996).
68. Mercer, A. "Test Methods for Corrosion Inhibitors", *British Corrosion Journal*, **20** (2) 61-70 (1985).
69. Meyers, R. "Handbook of Petroleum Refining Processes", Second edition, Mc. Graw Hill, Boston (1996).
70. Mullin, J. "Crystallization", 3rd ed., Oxford Press, Oxford, U.K. (1993).
71. Nestic, S.; Nordsveen, M.; Nyborg, R.; Stangeland, A. "A mechanistic Model for Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel in the Presence of Protective Carbonate Film-Part 2: A Numerical Experiment", *Corrosion*, **59** (6) 489-497 (2003).
72. Nestic, R.; Lee, K. "A mechanistic Model for Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel in the Presence of Protective Carbonate Film-Part 3: Film Growth Model", *Corrosion*, **59** (7) 616-628 (2003).
73. Newman, J. "Electrochemical Systems", Prentice Hall, New Jersey (1991).

74. Nielsen, R.; Lewis K. "Controlling Corrosion in Amine Treating Plants", Laurance Reid Gas Conditioning Conference, Oklahoma, 182-212 (1995).
75. Nordsveen. M.; Nestic, R.; Nyborg, R.; Stangeland, A. "A mechanistic Model for Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel in the Presence of Protective Carbonate Film-Part 1: Theory and Verification". *Corrosion*, **59** (5) 443-456 (2003).
76. Nowoz, I. "Studies of the Effect of Some Fatty Acids on the Inhibiting Properties of Nitrates Petroleum Products", *Corros. Sci.*, **23** (1) 75-90 (1983).
77. Ogundele, G.; White, W.; *Corrosion* 43, pp. 131 (1987).
78. Okada, T. "A Theoretical Analysis of Electrochemical Noise During the Indirect Period of Pitting Corrosion in Passive Metals", *J. Electrochem. Soc.*, **140** (5) 1261-1268 (1993).
79. Oldham K. "Fundamentals of Electrochemical Science", Academic Press, San Diego (1994).
80. Otero T. "Chronoamperometric Study of Mild Steel Pitting in Sodium Sulfide Aqueous Solution", *Corrosion*, **50** (8) 576-583 (1996).
81. Pickett, J. "Electrochemical Reactor Design", 2nd edition, Elsevier, Amsterdam (1979).
82. Polderman, L. "Degradation of Monoethanolamine in Natural Gas Treating Service", *Oil and Gas J.* 53, 180-183 (1955).
83. Reichert, D. "Electrochemical Noise Measurement for Determining Corrosion Rates", ASTM STP 1277 (Kearns, J., Scully, J., Roberge, P., Reichert, D., Dawson, J., Eds. 1996) Philadelphia, 79.
84. Roberge, P. "Analysis of Spontaneous Electrochemical Noise for Corrosion Studies", *J. Appl. Electrochem.*, **23** 1223-1231 (1993).
85. Roberge, P.; Sastri, V. "On Line Corrosion Monitoring with Electrochemical Impedance Spectroscopy", *Corrosion*, **50** (10) 744-754 (1994).
86. Roberge, P. "Handbook of Corrosion Engineering", Mc Graw Hill, NY, USA (2000).
87. Rooney, P.; Bacon, T.; DuPart, M. "Effect oh heat Stable Salts on MDEA Solution Corrosivity", *Hydro. Process.*, March, 95-102 (1996).
88. Rooney, P. "Effect oh heat Stable Salts on MDEA Solution Corrosivity", *Hydro. Process.*, March, 95-102 (1996).
89. Rousseau R. "Handbook of Separation Processes Technology". John Wiley & Sons, Inc. N.Y. (1987).

91. Shadley, J.; Shirazi, S.; Dayalan, E.; Rybicki, F. "Prediction of Erosion Corrosion Penetration Rate in a Carbon Dioxide Environment with Sand", *Corrosion*, **54** (12) 972-978 (1998).
93. Schillmoller, C. "Amine Stress Cracking: Causes and Cures", *Hydro. Process.*, June, 37-39 (1986).
94. Schmitt, G. "Fundamental Aspects of CO₂ Corrosion". Corrosion/83, paper no. 43 (Houston, TX: NACE, 1983).
95. Schweitzer, P. "Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers", Second Edition, Mc. Graw Hill, New York (1988).
96. Spiegel, M. "Estadística", Segunda Edición, Mc Graw Hill, México (1991).
97. Stern, M.; Geary, A. "Electrochemical Polarization: I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves", *J. Electrochem. Soc.*, **104** (1) 56-63 (1957).
98. Tan J.; Bailey S.; Kinsella, B. "The Monitoring of Formation and Destruction of Corrosion Inhibitor Films using Electrochemical Noise Analysis (ENA)", *Corros. Sci.*, **38** (10) 1681-1695 (1996).
99. Taylor, R and Krishna, R. "Multicomponent Mass Transfer", Wiley Interscience, N.Y. (1993).
100. Treybal, R. "Operaciones de Transferencia de Masa", Segunda edición, Mc Graw Hill, México (1980).
101. Uruchurtu, J.; Dawson, J. "Noise Analysis of Pure Aluminum under Different Pitting Conditions", *Corrosion*, **43** (1) 19-25 (1987).
102. Uruchurtu, J.; Malo, J. "Electrochemical Noise as a Powerful Electrochemical Technique for Corrosion Studies", *Research Trends in Corrosion 2*, 49-58 (1997).
103. Vaewab, A.; Tontiwachwuthikul, P.; Chakma, A. "Corrosion Behavior of Carbon Steel in the CO₂ Absorption Process Using Aqueous Amine Solutions", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 3917-3924 (1999).
104. Van Hunnik, P.; Hendriksen, E. "The Formation of Protective FeCO₃ Corrosion Product Layers in CO₂ Corrosion", CORROSION/96, paper no. 6 (Houston, TX: NACE, 1996).
105. Videm, K. "Fundamental Studies Aimed at Improving Models for Prediction of CO₂ Corrosion", 10th European Corrosion Congress, Vol. 1 (London, U.K.: Institute of Metals) pp. 513 (1993).
106. Videm, K.; Dugstad, A. "Effect of Flow Rate, pH, Fe²⁺ Concentration and Steel Quality on the Corrosion of Carbon Steels", *Mater. Perform.*, **3**, pp. 63-67 (1989).

107. Vosikovski, O.; Rivard A. "The Effect of Hydrogen Sulfide in Crude Oil on Fatigue Crack Growth in Pipe Line Steel", *Corrosion*, **38** (1) 19-22 (1982).
108. White, L.; Street D. "Toward and Better Understanding of Cracking Behavior of Carbon Steel in Alkanolamine Sour Gas Sweetening Units: Its Detection, Monitoring and How to Avoid It", Paper no. 384, Corrosion'90, NACE International, Houston (1990).
109. Zhou, X.; Lvov, S.; Wei, X.; Benning, L.; MacDonald D. "Quantitative Evaluation of General Corrosion of Type 304 Stainless Steel en Subcritical and Supercritical Aqueous Solutions via Electrochemical Noise Analysis", *Corros. Sci.*, **44**, pp. 841-860 (2002).

ANEXO: GLOSARIO DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

SÍMBOLOS

B : Constante de Stern-Geary [=] V

c_i : Concentración de la especie i [=] $\frac{gmol}{L}$

c_0 : Concentración inicial del reactivo en la solución [=] $\frac{gmol}{L}$

D_{A,H_2O} : Coeficiente de difusión de la especie A en solución acuosa [=] $\frac{cm^2}{s}$

$D_{i,m}$: Coeficiente de difusión de la especie i en el medio m [=] $\frac{cm^2}{s}$

ECS : Electrodo de calomel saturado

E_{corr} : Potencial de corrosión [=] mV

EEH : Electrodo estándar de hidrógeno

E_0 : Potencial de equilibrio [=] mV

F : Número de Faraday = $\frac{96,485 C}{gmol e^-}$

h : Constante de Plank = $6.63 \times 10^{-34} J \cdot s$

i : Densidad de corriente [=] $\frac{mA}{cm^2}$

i_{corr} : Densidad de corriente de corrosión [=] $\frac{mA}{cm^2}$

i_L : Densidad de corriente límite [=] $\frac{mA}{cm^2}$

i_0 : Densidad de corriente de intercambio [=] $\frac{mA}{cm^2}$

I : Corriente [=] mA

I_{mc} : Corriente media cuadrada [=] mA

I_{ox} : Corriente de oxidación [=] mA

I_{red} : Corriente de reducción [=] mA

I_0 : Corriente de intercambio [=] mA

J_i : Término molecular o difusivo del flux de masa molar de la especie i [=] $\frac{gmol}{cm^2 s}$

k : Conductividad eléctrica [=] $\Omega^{-1}m^{-1}$

k_{gr} : Constante de rapidez de crecimiento del carbonato de hierro [=] $\frac{mm}{año}$

k_L : Coeficiente de transferencia de masa local en fase líquida [=] $\frac{cm}{s}$

k_{ps} : Producto de solubilidad

k_r : Constante específica de velocidad de reacción para reacciones de primer orden:

Para reacciones homogéneas [=] $\frac{1}{s}$

Para reacciones heterogéneas [=] $\frac{cm}{s}$

L : Longitud de la tubería [=] m

\bar{N} : Número de Avogadro $6.023 \times 10^{23} gmol^{-1}$

N_i : Flux de la especie i [=] $\frac{gmol}{cm^2 s}$

ox : Especie oxidada

$[ox]_{seno}$: Concentración de la especie oxidada en el seno de la solución [=] $\frac{gmol}{L}$

P : Presión [=] pascales, atmósferas o psia

\bar{P}_{co_2} : Presión parcial del dióxido de carbono [=] pascales, atmósferas o psia

PI : Índice o localización o picado [=] adimensional

$psia$: $\frac{lb}{in^2}$ absolutas

$psig$: $\frac{lb}{in^2}$ manométricas

R : Constante de los gases = $8.314 \frac{J}{gmol K}$

RDS : Etapa determinante de la velocidad de reacción

Re : Número de adimensional de Reynolds

red : Especie reducida

$[red]_{seno}$: Concentración de la especie reducida en el seno de la solución [=] $\frac{gmol}{L}$

R_{gr} : Rapidez de crecimiento del carbonato de hierro [=] $\frac{mm}{año}$

R_i : Radio interior de la tubería = $5.145 \times 10^{-3} m$

R_n : Resistencia al ruido [=] Ωcm^2

R_p : Resistencia a la polarización [=] Ωcm^2

S: Supersaturación

Sc : Número adimensional de Schmidt

Sh : Número adimensional de Sherwood

ST : Tendencia a la *incrustación* del carbonato de hierro sobre la superficie del acero

[=] adimensional

T_b : Temperatura de ebullición [=] K

V : Coeficiente de dispersión

\bar{V} : Volumen molar [=] $\frac{cm^3}{gmol}$

v_{corr} : Velocidad de corrosión [=] $\frac{mm}{año}$; [=] *mpy* (milipulgadas por año)

v_i : Velocidad de flujo de la especie i en un medio electrolítico [=] $\frac{m}{s}$

$v_{reacción}$: Velocidad de reacción:

Para reacciones homogéneas [=] $\frac{gmol}{cm^3 s}$

Para reacciones heterogéneas [=] $\frac{gmol}{cm^2 s}$

z : Número de electrones intercambiados en la reacción $\frac{gmol e^-}{gmol}$

$|z_A|$: Carga del ion (valor absoluto)

LETRAS GRIEGAS

α_a : Coeficiente de transferencia aparente anódico [=] adimensional

α_c : Coeficiente de transferencia aparente catódico [=] adimensional

β_a : Pendiente de Tafel anódica [=] mV ; $\frac{mV}{década}$

β_c : Pendiente de Tafel catódica [=] mV ; $\frac{mV}{década}$

δ : Longitud de la capa límite de difusión [=] μm

∇c_i : Gradiente de concentración del ión [=] $\frac{mol}{dm^4}$

$\nabla \Phi, \nabla \varphi$: Gradiente de potencial [=] $\frac{mV}{cm}$

∇P : Gradiente de presión [=] $\frac{atm}{cm}, \frac{psia}{cm}, \frac{Pa}{cm}$

∇v : Gradiente de velocidad [=] $\frac{1}{s}$

η : Sobrepotencial [=] mV

λ_A : Conductividad equivalente del ion [=] $\frac{S cm^2}{equivalente}$; S : Siemens = $\frac{Amperes}{volt}$

μ : Viscosidad absoluta [=] $mPa \cdot s$

σ : Desviación estándar

Φ, φ : Potencial [=] mV

ϕ_i : Diámetro interior de los anillos de la celda de prueba = 1.029 cm

SUBÍNDICES

especie : Especie en solución

$E(t)$: Función del potencial con respecto al tiempo

$I(t)$: Función de la corriente con respecto al tiempo

seno : Seno de la solución electrolítica

superficie : Superficie del metal

ABREVIATURAS DE COMPUESTOS ORGÁNICOS

DEA: Dietanolamina

DIPA: Diisopropanolamina

HEOD: Hidroetilpiperazina

HEO: 3-(2-hidroetil)oxazolidona

MDEA: Metildietanolamina

MEA: Monoetanolamina

THEED: Tris hidroetiletilendi amina