



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

EFFECTO DEL ÁCIDO FÓRMICO EN LA CORROSIÓN
POR CO₂

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRA EN INGENIERÍA

CAMPO DE CONOCIMIENTO: INGENIERÍA QUÍMICA – CAMPO
DISCIPLINARIO: CORROSIÓN

P R E S E N T A :

I.Q.M. FAJARDO NIÑO DE RIVERA VANESSA



TUTOR:

Dr. JUAN GENESCÁ LLONGUERAS

2006



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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. Pedro Roquero Tejeda

Secretario: M. en C. Rubén Duran Romero

Vocal: Dr. Srdjan Nestic

1er. Suplente: Dr. Juan Mendoza Flores

2do. Suplente: Dr. Rodrigo Montoya López

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

- ❖ Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica.
- ❖ Ohio University—Institute for Corrosion and Multiphase Flow Technology

TUTOR DE TESIS

Dr. Juan Genescá Llongueras

FIRMA

“Por que alcanzar cien victorias en cien batallas no es la suma de las habilidades. La suma de las habilidades es dominar al enemigo sin luchar”

Sun-Tzu

“Crear y disfrutar.- Todo el que disfruta cree que lo que importa del árbol es el fruto cuando en realidad es la semilla. He aquí la diferencia que existe entre los que crean y los que disfrutan”

Federico Nietzsche

A ti papá

Indicios del alma libre.- No es el alma noble la que es capaz de los más altos vuelos, sino por el contrario, la que se eleva poco y desciende poco también, pero que habita siempre en el aire libre y en la luz transparente.

Federico Nietzsche

A Georgina por estar conmigo, tus triunfos sabes que se llaman Vanessa.

A mi abuela por ser quien eres.

A mi mamá y a Mauricio por creer y confiar en mi. Y a pesar de la distancia estar aquí.

A mis hermanos Sarai, Mauricio y Alejandra por seguir siendo la luz de mi vida.

A mis primos Marcos, José, Odile, Jonathan, Jorge, Ovanel y Montserrat y a mi tío Jorge por creer en mi y porque creo en ellos.

A Yucatán y a Muñeca por que su fidelidad y cuidado.

Trata bien a los prisioneros y preocúpate por ellos. Esto se llama: "ganar una batalla y hacerse uno más fuerte"

A ti Christian por ser la persona que más admiro.

A la máxima casa de estudios —Universidad Nacional Autónoma de México por su apoyo.

Al CONACyT por el apoyo económico otorgado para la realización de mis estudios de maestría.

Al Dr. Juan Genesca. Gracias por la motivación y la orientación para encontrar un nuevo camino.

Al Dr. Srdjan Nesic. Por creer en el trabajo y por el apoyo que nos diste durante nuestra estancia en OU. Gracias por ejemplificar el respeto y el amor al trabajo diario.

Al Dr. Pedro Roquero, al M en C. Rubén Duran, al Dr. Juan Mendoza y al Dr. Rodrigo Montoya por el tiempo dedicado a la revisión de mi proyecto de tesis.

Quiero agradecer a todos los compañeros alumnos y al staff del CORROSION CENTER, pero de manera muy especial a Yang Yang, Gheorghe, Josh, Alvaro, Wei Sun, Bruce, Dany, Edie, Al Schubert, Jhon, Garret y Marc, por hacer más placentera nuestra estancia en Athens.

Y a Río Grande por llevar un pedazo de México al otro lado.

Índice

I. Introducción

II. Marco teórico

Corrosión producida por CO₂

Técnicas Electroquímicas de Corriente Directa

Electrodo de cilindro rotatorio (ECR)

III. Objetivos

IV. Procedimiento experimental

Equipo

Material

Procedimiento

Mediciones Electroquímicas

V. Resultados y discusión de resultados

Química del ácido fórmico en agua

Efecto de la concentración de HF_r en presencia de CO₂

Efecto del pH en la corrosión por CO₂ con 100ppm de HF_r total

Efecto de la velocidad de rotación en la corrosión por CO₂ con 100ppm de HF_r total

Efecto de la temperatura en la corrosión por CO₂ con 100ppm de HF_r total

VI. Modelo electroquímico

Reducción del hidrógeno

Reducción del ácido carbónico

Reducción del agua

Reducción del oxígeno

Reducción del ácido fórmico

Disolución anódica del hierro

Implementación del modelo

VII. Comparación entre el modelo electroquímico y los datos experimentales

Conclusiones

Trabajos futuros

Bibliografía

Palabras clave. Corrosión por CO₂, ácido fórmico, electrodo de cilindro rotatorio, barridos potenciodinámicos, resistencia a la polarización, modelo electroquímico.

1.Introducción

La corrosión por dióxido de carbono (CO₂) representa una preocupación y un gran problema para la industria de petróleo y gas natural. Las tuberías expuestas a mezclas de hidrocarburos y salmueras acuosas que contienen altos niveles de CO₂ favorecen el incremento en la rapidez de corrosión, como resultado de un ambiente altamente ácido, creado cuando el CO₂ y el agua están presentes, además de un gran número de condiciones ambientales envueltas en el sistema como el pH, la temperatura, la presión, la química del agua, el flujo, la metalurgia del acero, etc.

Sin embargo, hay que aclarar que la corrosión no es un hecho trivial, sino que a nivel mundial, es uno de los fenómenos más trascendentales en la economía de toda sociedad humana. En términos generales de acuerdo con la Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos (Programa Regional Desarrollo Científico y Tecnológico) los perjuicios causados por la corrosión equivalen del 1.5 al 3.5% del Producto Nacional Bruto en numerosos países. El costo anual de corrosión y protección en contra de la corrosión en los Estados Unidos es estimado en 8 mil millones de dólares Error! Reference source not found..

Si bien los costos, las pérdidas económicas y de producción causados por este fenómeno son el principal motivo que impulsa las actividades en este campo, la disminución de la vida útil de los materiales por acción de contaminantes en el ambiente y, a su vez, la contaminación de productos y del medio circundante debido a la corrosión de los materiales en contacto con ellos, son también problemas alarmantes que no pueden ser dejados de lado.

Pese a que el acero del que se fabrican está pensado para soportar condiciones corrosivas, las tuberías que transportan el crudo y gas natural contienen elementos (como el sulfuro de hidrógeno) que degradan el metal. Particularmente, las tuberías marinas enfrentan un problema más, ya que el mar es el hábitat de cepas bacterianas que solas o en comunidad forman colonias altamente corrosivas.

Crolet y Bonis^{Error! Reference source not found.]} en 1983 señalaron que la acidificación inducida por CO₂ puede causar la parcial reasociación de aniones, como acetatos, formatos y propanatos -que se encuentran en los pozos,- para formar sus respectivos ácidos orgánicos débiles, los cuales incrementan asimismo la rapidez de corrosión debido a que no se disocian completamente.

ABSTRACT

Carbon dioxide (CO₂) corrosion of carbon steel in the presence of organic acids (acetic, formic, propionic) in oil field brines represents a significant problem for both oil refineries and natural gas industries. In 1983, Crolet and Bonis^{Error! Reference source not found.]} identified organic acids as being an important factor in the prediction of corrosion rate. Formic acid has the largest dissociation constant and consequently is the most corrosive of common organic acids.

The corrosion behaviour of X65 carbon steel in the presence of formic acid (HFr) and carbon dioxide has been investigated in this work using electrochemical techniques. The experiments were done in glass cells to investigate the electrochemical mechanism of HFr corrosion in CO₂ purged solutions with HFr at concentrations from 100ppm to 5000ppm, a temperature range from 25°C to 80°C, rotational velocities from 1000rpm to 4000 rpm and a solution pH range 4 to 6. X65 carbon steel rotating cylinder electrode specimens were used in the experiments. The corrosion rate was obtained using linear polarization resistance method (LPR). Potentiodynamic sweeps were used to investigate formic acid corrosion mechanisms.

The results show that formic acid was found to retard the anodic reaction (iron dissolution) and act as an additional source of hydrogen ions, which increased the measured limiting currents. The corrosion rate of carbon steel in the presence of HFr was found to be under charge transfer control and the mechanism for both the cathodic and anodic reactions remained the same.

RESUMEN

La corrosión por dióxido de carbono (CO_2) en presencia de ácidos orgánicos (acético, fórmico, propionico) representa un gran problema para la industria del petróleo y gas natural. En 1983, Crolet y Bonis^{Error! Reference source not found.} identificaron a los ácidos carboxílicos como un factor importante en la predicción de la rapidez de corrosión. El ácido fórmico presenta la constante de disociación más grande por lo tanto es el más corrosivo de estos tres ácidos orgánicos.

La corrosión del acero al carbón X65 en presencia de ácido fórmico (HFr) y dióxido de carbono ha sido investigado en este trabajo usando técnicas electroquímicas. Los experimentos se realizaron en una celda de vidrio de 2L con una solución acuosa saturada de CO_2 . El experimento base fue pH 4, 100ppm de HFr, $\omega=1000\text{rpm}$ y $T=25^\circ\text{C}$. La concentración de HFr se varió de 100ppm a 5000ppm, la temperatura de 25°C a 80°C , la velocidad de rotación de 1000rpm a 4000rpm y un pH de 4 a 6. La rapidez de corrosión se obtuvo usando la técnica de resistencia a la polarización lineal. Se llevaron a cabo barridos potenciodinámicos para investigar los mecanismos de corrosión debidos a la presencia de HFr.

Los resultados muestran que el HFr actúa como una fuente adicional de iones hidrógeno, incrementando la mediciones de corriente límite. Cuando el pH aumenta de 4 a 5 y 6 la reacción catódica dominante es la reducción del ácido carbónico. Mientras que al aumentar la velocidad de rotación, la temperatura y la concentración la reacción catódica dominante es la reducción del ácido fórmico.

2. Marco Teórico

2.1. Corrosión Producida por CO₂

En 1975, C. de Waard y colaboradores^{Error! Reference source not found.]Error! Reference source not found.]} propusieron el mecanismo de corrosión para el acero en soluciones acuosas que contiene CO₂ involucrando la reacción directa de reducción del ácido carbónico como el mecanismo catódico dominante.

En 1995, Nesic y colaboradores^{Error! Reference source not found.]} propusieron un modelo para la corrosión por CO₂ basado en las reacciones electroquímicas individuales de un sistema agua-CO₂. En el modelo se contabilizan las reacciones electroquímicas de la reducción de H⁺, H₂CO₃, H₂O, O₂ y además la disolución anódica del hierro, ocurriendo en una solución ácida disuelta con CO₂.

En el mismo año, Pots^{Error! Reference source not found.]} propuso un modelo mecanístico para la predicción de la rapidez de corrosión en CO₂ para velocidades de flujo de alrededor de 1m/s y pH controlado por la presión parcial de CO₂. En el que la rapidez de corrosión límite está determinada por el transporte y producción de protones y ácido carbónico, por la difusión y reacción en la capa límite.

Las principales reacciones que se han propuesto y estudiado para predecir la rapidez de corrosión por CO₂ son las siguientes^{Error! Reference source not found.]Error! Reference source not found.]}.

Cuando el CO₂ se disuelve en agua se hidrata para formar el ácido carbónico (H₂CO₃):

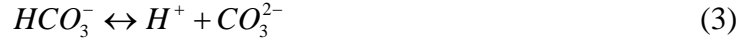


El cual se disocia en dos pasos:

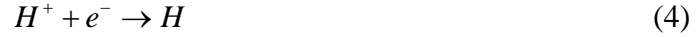
i) La disociación del ácido carbónico a ion bicarbonato



ii) La disociación del ion bicarbonato a ion carbonato



La reacción catódica más importante en una solución ácida es la reducción del ion hidrógeno (H⁺):



En sistemas con CO₂ a bajo pH (menor que 4) la reducción del H⁺ es la reacción catódica dominante ya que tiene una alta concentración de H⁺. A valores intermedios de pH (4 < pH < 6)^{Error! Reference source not found.}, en adición con la reducción del H⁺ una nueva reacción llega a ser importante: la reducción directa del H₂CO₃:



La reducción del ácido carbónico (5) en la interfase metal-electrolito es más corrosiva que la completa disociación del ácido al mismo pH. Cuando se presenta un valor alto de pH, la disponibilidad del H⁺ decrece y la reducción directa del H₂O será la reacción catódica dominante:



La reacción anódica dominante en la corrosión por CO₂ en un medio ácido es la disolución electroquímica del hierro:



Bockris, Drazic y Despic^{Error! Reference source not found.} propusieron el mecanismo para esta reacción:



Con este mecanismo la rapidez de disolución anódica a cualquier potencial constante es inversamente proporcional a la concentración de H⁺ el cual permite una menor dependencia de la rapidez de corrosión en el pH. La dependencia de pH adoptada por Bockris y colaboradores es^{Error! Reference source not found.}:

$$\frac{\partial \log i_{o(H^+)}}{\partial pH} = -0.5 \quad (11)$$

La rapidez de corrosión por CO₂ puede ser reducida significativamente hasta valores menores a 0.2mm/año cuando la concentración de Fe²⁺ y CO₃²⁻ excede el producto de

solubilidad límite, promoviendo que el carbonato de hierro (FeCO₃) se precipite en la superficie del metal.



Numerosos estudios Error! Reference source not found.]Error! Reference source not found.]Error! Reference source not found.]Error! Reference source not found.] han confirmado que al incrementarse el pH, la temperatura, la concentración de Fe²⁺ y reduciendo la velocidad de rotación se favorece la rápida precipitación de FeCO₃ formando una película protectora y como consecuencia bajas rapidez de corrosión.

2.1.1.Efecto de los Ácidos Orgánicos Débiles en la Corrosión por CO₂.

En 1973 Obuchova^{Error! Reference source not found.]} reportó que la presencia de ácido fórmico, propiónico, acético y butírico en una solución acuosa saturada con CO₂ eleva la rapidez de corrosión de 1.3 a 5.7mm/año en yacimientos de gas de los campos Caucásicos del mar del Norte.

En 1983, Crolet y Bonis^{Error! Reference source not found.]} señalaron la necesidad de hacer un análisis completo del agua, el cual pudiera especificar la concentración de bicarbonato, acetato, Ca⁺⁺ y otras especies presentes. Asimismo identificaron a los ácidos orgánicos como un factor existente e importante en la predicción de la rapidez de corrosión, propusieron que el agua condensada que tiene ácido acético en una concentración mayor a 0,1 meq/L (3mg/L) puede considerarse como causa de un medio severamente corrosivo. Además señalaron que la acidificación inducida por CO₂ puede causar la parcial reasociación de aniones, como acetatos, formatos y propanatos para formar su respectivo ácido orgánico. Años más tarde Bonis y Crolet^{Error! Reference source not found.]} señalaron que hay una correlación directa entre la rapidez de corrosión y la presencia de ácidos orgánicos.

Carthers y Kharaka^{Error! Reference source not found.]} estudiaron la presencia de ácidos orgánicos en los pozos y su origen geoquímico. Barth^{Error! Reference source not found.]} discute la presencia de ácidos orgánicos de bajo peso molecular en los yacimientos de petróleo del mar del norte (Noruega) y compara estos con los hallados en los yacimientos Americanos.

En 1994 Garber y colaboradores^{Error! Reference source not found.]} incluyen las mediciones de ácidos orgánicos, formatos y acetatos en 18 pozos de gas de la Costa del Golfo de México. Estos pozos tienen un promedio de 119mg/L de acetato, 15mg/L de formato en el agua condensada. La Tabla 1 muestra la concentración de iones formato y acetato en 10 pozos para muestras de agua en fase gas. Los datos revelan que 8 de cada 10 pozos contienen acetatos y solo 6 de cada 10 contienen ácido fórmico. La Tabla 2 muestra la concentración de aniones en función de la profundidad del pozo.

Tabla 1. Concentración de los iones acetato y formato en muestras de pozos de gas condensado, analizados por cromatografía de ion Error! Reference source not found.]

Pozo #	Ion Acetato, mg/L	Ion Formato, mg/L
1	10	0
2	160	15
3	43	16
4	370	20
5	208	10
6	195	0
7	98	5
8	0	0
9	0	0
10	202	3
Promedio	128.6	6.9

Tabla 2. Concentración de aniones (mg/L) en relación a la profundidad del pozo Error! Reference source not found.]

Profundidad	Cloruro	Bicarbonato	Carbonato	Sulfato	Acetato	Formato
Separador	887	330.0	0	113.0	130.0	15.0
0	844.3	314.1	0	107.6	142.7	13.8
500	847.4	308.3	0	108.0	139.2	13.9
1500	855.1	297.0	0	108.9	132.6	14.0
2500	865.3	286.3	0	110.2	126.2	14.2
3500	878.6	276.2	0	111.9	120.3	14.4
4500	895.2	266.7	0	114.0	114.9	14.6
5500	915.3	257.6	0	116.6	109.9	14.9
6500	938.7	248.7	0	119.6	105.4	15.2
7500	964.7	239.7	0	122.9	101.4	15.5
8500	92.1	230.1	0	126.4	97.8	15.8
9500	1018.7	219.5	0	129.8	94.8	16.1
10500	1042.0	207.3	0	132.7	92.1	16.3
11500	1058.7	193.2	0	134.9	89.9	16.4
12207	1064.9	182.0	0	135.7	88.6	16.5
12414	1065.8	178.5	0	135.8	88.3	16.5

2.1.1.1. Efecto del Ácido Fórmico (HFr) en la Corrosión por CO₂.

La corrosión del acero al carbón en tuberías, que transportan crudo, es acelerada cuando el anión de un ácido débil está presente en la salmuera saturada con dióxido de carbono que usualmente acompaña a la producción del crudo.

Los ácidos orgánicos están clasificados como ácidos débiles, porque no se disocian completamente y porque generan H⁺ en solución. Todos los ácidos orgánicos débiles tienen propiedades corrosivas similares, pero el HFr es el que presenta la constante de disociación más grande y por consiguiente es el más corrosivo. La Tabla 4 presenta las propiedades físicas y químicas del HFr.

Tabla 3. Valores de pKa

Especies	pKa
HFr	3.75
Hac	4.76
CO ₂	6.1
H ₂ O	15.74
HCO ₃ ⁻	6.37
H ₂ CO ₃ *	3.60
H ₂ CO ₃	10.25

El ion formato (COOH⁻) está en equilibrio de acuerdo con la ecuación (13)

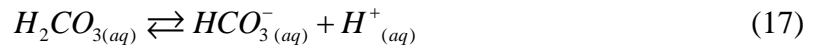


La constante de disociación para el HFr en función de la temperatura es ^{Error! Reference source not found.].}

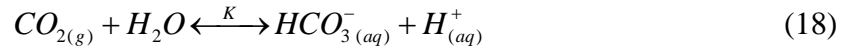
$$pKa = -57.528 + \frac{2773.9}{T} + 9.1232 \ln T \quad (14)$$

La salmuera que contiene iones formato es básicamente no corrosiva debido a su alto pH (mayor que 9) y a su falta de poder oxidante. De cualquier manera, en caso de que ingrese dióxido de carbono, el ácido carbónico acidificaría la salmuera y reaccionaría con el ion formato generando ácido fórmico originando una salmuera corrosiva. Las reacciones que se llevan a cabo con el ingreso de dióxido de carbono al sistema son:

* El ácido carbónico se disocia en dos pasos: de ácido carbónico a ion bicarbonato y de ion bicarbonato a ion carbonato; por lo tanto presenta dos constantes de disociación.



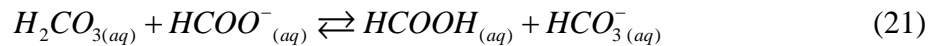
De acuerdo con el equilibrio dado en las ecuaciones (15) a (17), el pH en la salmuera sería determinado por la presión parcial de CO₂ en el gas en contacto con la solución, como se ilustra en la ecuación (18), (19) y (20).



$$K = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{P_{CO_2}} \quad (19)$$

$$pH = -\log K - \log P_{CO_2} + \log [HCO_3^-] \quad (20)$$

Si el ion carbonato es el reactante y el pH ha disminuido, el ácido carbónico reaccionaría con los iones formato para formar pequeñas cantidades de ácido fórmico (ecuación (21) y (22)).



$$K = \frac{[HCOOH][HCO_3^-]}{[H_2CO_3][HCOO^-]} \quad (22)$$

De las ecuaciones (21) y (22) es evidente que la concentración del ácido fórmico es directamente dependiente de la concentración del ion formato y bicarbonato si se asume que la concentración del ácido carbónico es constante. De las ecuaciones (15) a la (17) se puede observar que la concentración de ácido carbónico puede ser constante mientras la presión de CO₂ en contacto con la solución sea constante.

Tabla 4. Propiedades Físicas y Químicas del HFr Error! Reference source not found.]

Nombre	Ácido Fórmico
Formula	HCOOH
Peso molecular	46.03
Densidad, g/ml	1.220
Punto de fusión, °C	8.3
Punto de ebullición, °C	100.8
Acidez (pK _a)	3.751

2.2. Técnicas Electroquímicas de Corriente Directa

Una celda electroquímica puede ser vista como una “caja negra”, en la cual una cierta perturbación es aplicada (ejemplo potencial) y una cierta respuesta es generada (ejemplo corriente). La importancia de estos sistemas es obtener la información mediante la observación o medición de las funciones de perturbación y respuesta. En dichas celdas electroquímicas pueden ocurrir reacciones homogéneas que suceden en las fases líquido-líquido o gas líquido o reacciones heterogéneas, las cuales son conocidas como procesos de electrodo, donde la reacción sucede en la interfase metal-electrolito.

La información que se genera de las reacciones del electrodo proviene de determinar la corriente como función del potencial. Si una celda tiene un potencial de equilibrio definido este potencial es un punto de referencia importante en el sistema, un cambio en el potencial de electrodo o potencial de celda desde el valor de equilibrio debido al paso de una corriente faradaica es el término conocido como polarización, la polarización puede entonces ser medida con el valor de sobrepotencial $\eta = E - E_{rev}$

2.2.1. Resistencia a la Polarización (Rp)

La resistencia a la polarización (Rp) es una técnica de bajo campo, resultado de la aproximación de la serie de Taylor a la ecuación de Butler-Volmer (ecuación(23)) lo que implica que en la inmediación del potencial de corrosión se puede asumir que el comportamiento es lineal (ecuación (24) y (25)).

$$i(\eta) = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta\right) \right] \quad (23)$$

$$Rp = \left(\frac{\partial E}{\partial I} \right)_{I \rightarrow 0} \quad (24)$$

$$\frac{1}{Rp} = \left(\frac{\partial I}{\partial E} \right)_{E_{corr}} \quad (25)$$

Serie de Taylor:

$$f(x) = f(x_0) + f'(x_0)(x-x_0) + \frac{f''(x_0)}{2!}(x-x_0)^2 + \dots + \frac{f^{(n)}(x_0)}{n!}(x-x_0)^n + Rn \quad (26)$$

Donde $f(x)$ es $i(\eta)$ y dado que la resistencia a la polarización es una técnica de bajo campo se asume $\eta \rightarrow 0$

$$i(\eta) = i(0) + i'(0)(\eta - 0) + \frac{i''(0)}{2!}(\eta - 0)^2 + \dots + \frac{i^{(n)}(0)}{n!}(\eta - 0)^n + Rn \quad (27)$$

Resolviendo los términos lineales

$$i(\eta) = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta\right) \right] \quad (28)$$

$$i'(\eta) = i_0 \left[\frac{\alpha n F}{RT} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) + \frac{(1-\alpha) n F}{RT} \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta\right) \right] \quad (29)$$

Evaluando el η en cero

$$i'(0) = i_0 \left[\frac{\alpha n F}{RT} + \frac{(1-\alpha) n F}{RT} \right] \quad (30)$$

$$i'(0) = i_0 \left[\frac{\alpha n F}{RT} + \frac{n F}{RT} - \frac{\alpha n F}{RT} \right] \quad (31)$$

$$i(\eta) = 0 + \frac{i_0 n F}{RT} (\eta) \quad (32)$$

Despejando el η queda:

$$\frac{\eta}{i(\eta)} = \frac{RT}{i_0 n F} = Rp \quad (33)$$

Para grandes cambios en potencial por el paso de una corriente infinitesimal (Figura 1a)^{Error! Reference source not found.} se tiene un electrodo idealmente polarizable ($Rp \rightarrow \infty$). Cuando el potencial no cambia debido al paso de la corriente (Figura 1b)^{Error! Reference source not found.} se tiene un electrodo idealmente no polarizable ($Rp \rightarrow 0$).

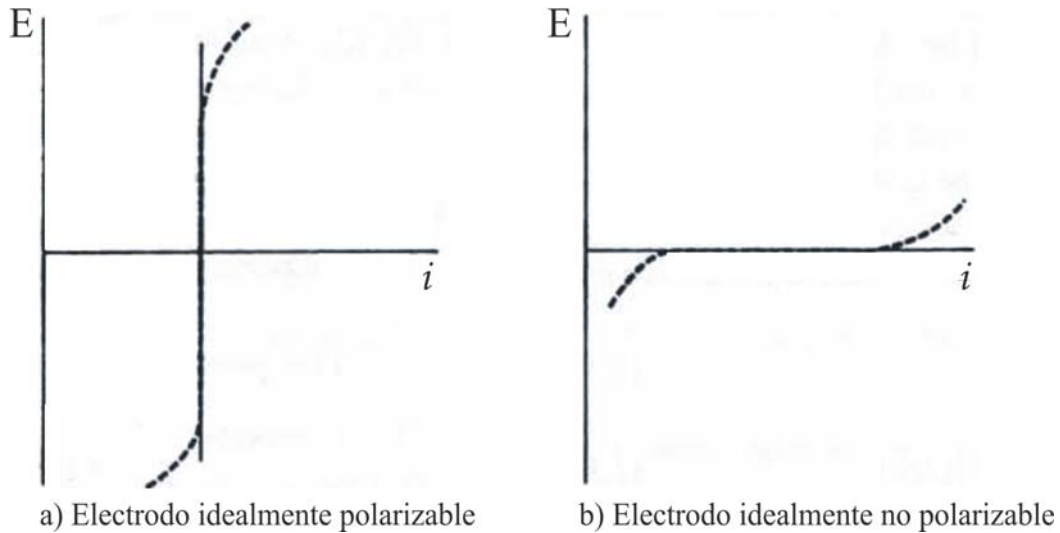


Figura 1. Curvas corriente-potencial para un electrodo a) idealmente polarizable e b) idealmente no polarizable

2.2.2. Curvas de Tafel

Una curva de Tafel o de sobrepotencial vs corriente, es utilizado para evaluar parámetros cinéticos, las curvas de Tafel contienen una rama anódica con pendiente de $\frac{\alpha F}{2.3RT}$ y una rama catódica con pendiente de $-\frac{(1-\alpha)F}{2.3RT}$. Como se muestra en la Figura 2, ambos segmentos lineales se extrapolan hasta interceptarse en $\log i_0$, para obtener la rapidez de corrosión.

A grandes sobrepotenciales la desviación de la linealidad es una limitación debida al transporte de masa. En la región de pequeños sobrepotenciales la transferencia de masa no es importante y tanto la reacción catódica como la reacción anódica contribuyen significativamente a las mediciones de corriente.

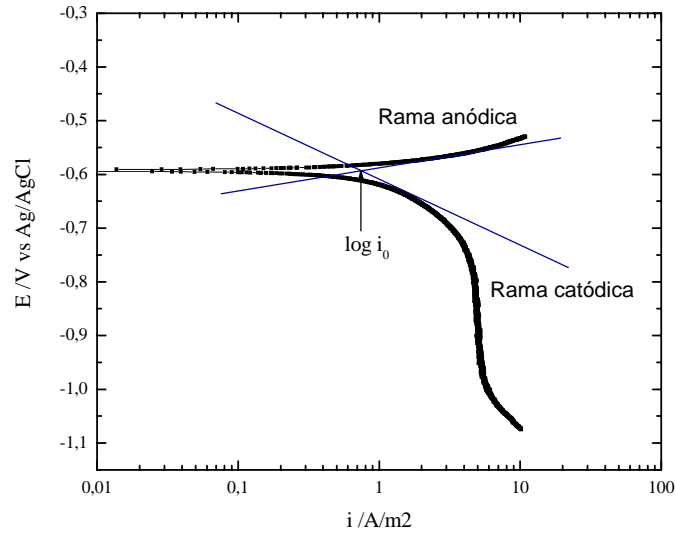


Figura 2. Rama anódica y catódica correspondiente a una curva de Tafel de la reacción $O + e \leftrightarrow R$ con $\alpha=0.5$, $T=295\text{ K}$ y $i_0=10^{-6}\text{ A/cm}^2$ Error! Reference source not found.

2.2.3. Reacción que Controla la Rapidez de Corrosión

Error! Reference source not found.

not found.]

La rapidez general de la reacción será controlada por la cinética de la etapa más lenta, esto es, la que presente la densidad de corriente de intercambio (electrones generados = electrones consumidos) más pequeña o el coeficiente de Tafel más grande. La importancia de esto es determinar cual es la reacción controlante del sistema. Cuando el valor de $\beta_a < \beta_c$ se traduce en una diferencia en los sobrepotenciales de activación con $\eta_a^A < \eta_c^A$ (Figura 3). Esto significa que la reacción catódica está más polarizada que la reacción anódica y deberá desplazarse más para aproximarse a la corriente de corrosión, mientras que la reacción anódica permanece cerca del equilibrio, requiriendo solo pequeños sobrepotenciales para alcanzar la corriente de corrosión. En conclusión, el proceso de corrosión estará controlado por la reacción catódica.

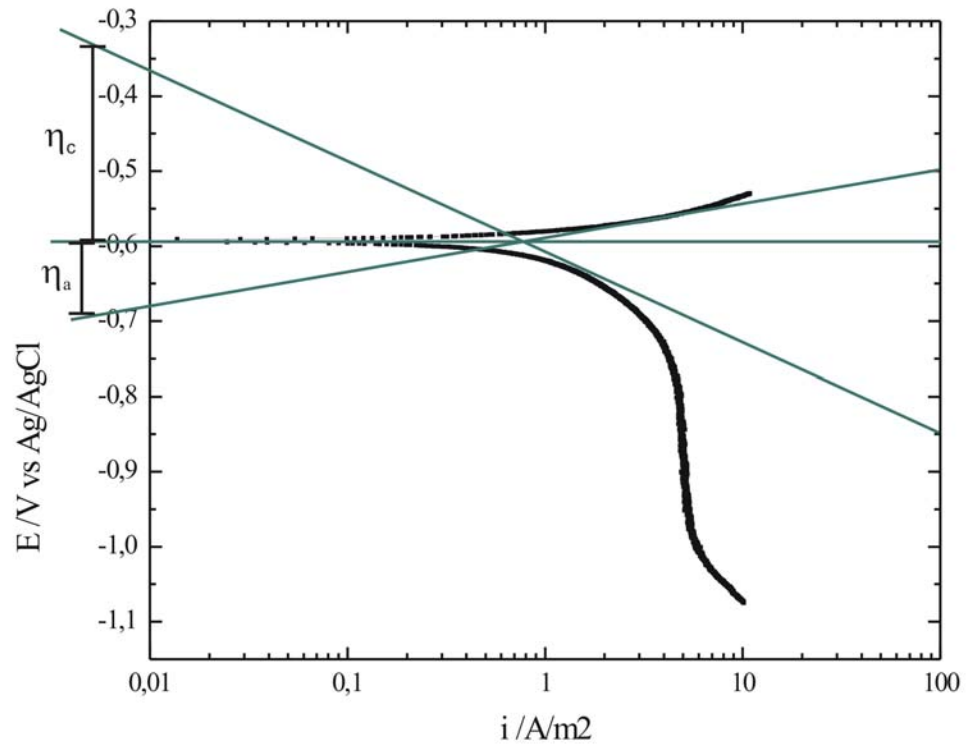


Figura 3. Barrido potenciodinámico para el experimento base a 100ppm de HFr, pH 4, 1000rpm y 25°C en una solución acuosa con 3% NaCl, saturada con CO₂.

2.3. Electrodo de Cilindro Rotatorio

El electrodo de cilindro rotatorio (ECR) es, probablemente el dispositivo de laboratorio más utilizado para evaluar la corrosión bajo condiciones hidrodinámicas en el régimen de flujo turbulento, ya que posee un gran número de características^{Error! Reference source not found.].}

- Define las condiciones hidrodinámicas en flujo turbulento aun a bajas velocidades de rotación. Para la geometría de cilindro rotatorio se considera flujo turbulento para valores de número de Reynolds mayor a 200^{Error! Reference source not found.].}
- Define las correlaciones empíricas que relacionan el coeficiente de transferencia de masa (número de Sherwood (Sh)), la velocidad de flujo de fluido (número de Reynolds (Re)) y las propiedades físicas del fluido (número de Schmidt (Sc)).
- Tiene una distribución uniforme de corriente y potencial para las mediciones electroquímicas.
- De fácil ensamblaje, desmontaje y uso.
- Se puede estimar la rapidez de corrosión por pérdida de peso o mediciones electroquímicas.
- La habilidad de usar los resultados del cilindro rotatorio para predecir el efecto de flujo en alguna otra geometría.

En 1954 Eisenberg, Tobias y Wilke^{Error! Reference source not found.].} publicaron lo que ahora es considerado como el estudio básico sobre las características de la transferencia de masa en un electrodo de cilindro rotatorio. Eisenberg y colaboradores se basaron en el estudio electroquímico de la reacción de óxido-reducción de los iones de $Fe(CN)_6^{-3} / Fe(CN)_6^{-4}$, determinando la relación entre la densidad de corriente medida de una especie electroactiva “i” en solución ($i_{lim,i}$) y la velocidad de rotación de un electrodo de cilindro (u_{ECR}). Esta relación está dada por la siguiente ecuación:

$$i_{lim,i} = 0.0791nFC_{b,i}d_{ECR}^{-0.3}v^{-0.344}D_i^{0.644}u_{ECR}^{0.7} \quad (34)$$

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

química, d_{ECR} es el diámetro del cilindro rotatorio, ν es la viscosidad cinemática del entorno y D_i es el coeficiente de difusión de la especie i .

La ecuación para el ECR propuesta por Eisenberg y col. predice, a una temperatura constante, una relación lineal entre la i_{lim} medida y la velocidad de rotación del electrodo u , elevada a la potencia 0.7:

$$i_{lim,i} = Au_{ECR}^{0.7} \quad (35)$$

donde la constante A es:

$$A = 0.0791nFC_{b,i}d_{ECR}^{-0.3}\nu^{-0.344}D_i^{0.644} \quad (36)$$

Los estudios del análisis de flujo en el ECR indican que la longitud característica l , usada en los cálculos del Re y Sh, es igual al diámetro del cilindro d_{ECR} . La ecuación (35) puede ser expresada también en términos de los números adimensionales como:

$$Sh = 0.0791Re^{0.7} Sc^{0.356} \quad (37)$$

donde la ecuación (37) derivada del estudio de Eisenberg y col. es válida para números de Re entre 10^3 y 10^5 [Error! Reference source not found.] [Error! Reference source not found.]

Para el cilindro rotatorio en el caso de régimen turbulento para una superficie lisa, el factor de fricción es [Error! Reference source not found.]:

$$f = 0.158Re^{-0.3} \quad (38)$$

para $Re > 300$, donde f es el factor de fricción Fanning y es definido por la relación del esfuerzo de corte en la pared y la velocidad del fluido $f = \frac{2\tau_w}{\rho v^2}$.

3.Objetivos

- Determinar el efecto que tiene la concentración de ácido fórmico en el proceso de corrosión por CO₂ en condiciones donde la película protectora de FeCO₃ no este presente (pH 4, 1000rpm, 25° C).
- Determinar cuál es el efecto del pH, temperatura y velocidad de rotación en la rapidez de corrosión del acero por CO₂ cuando 100ppm de ácido fórmico total están disueltos en el sistema.
- Determinar bajo que condiciones el ácido fórmico actúa como la principal fuente de iones H⁺.

4. Procedimiento Experimental

4.1. Equipo

Se utilizó un sistema de tres electrodos (Figura 1). Como electrodo de trabajo (ET) se utilizó un electrodo de cilindro rotatorio (ECR). Como contra electrodo (CE) un anillo concéntrico de platino, mientras que el electrodo de referencia (ER) fue siempre un electrodo saturado de plata-cloruro de plata (Ag/AgCl) conectado a la celda externamente por un capilar de Luggin. El pH fue seguido continuamente con un pH-metro utilizando un electrodo inmerso en el electrolito. La temperatura fue regulada con un termopar inmerso en el electrolito, el cual estaba conectado a la parrilla de calentamiento constituida a su vez por un agitador magnético con el que se conseguía mantener uniforme la solución. Las mediciones electroquímicas fueron hechas con un potenciostato marca Gamry Instruments conectado a una computadora personal con su software de análisis y procesamiento de datos.

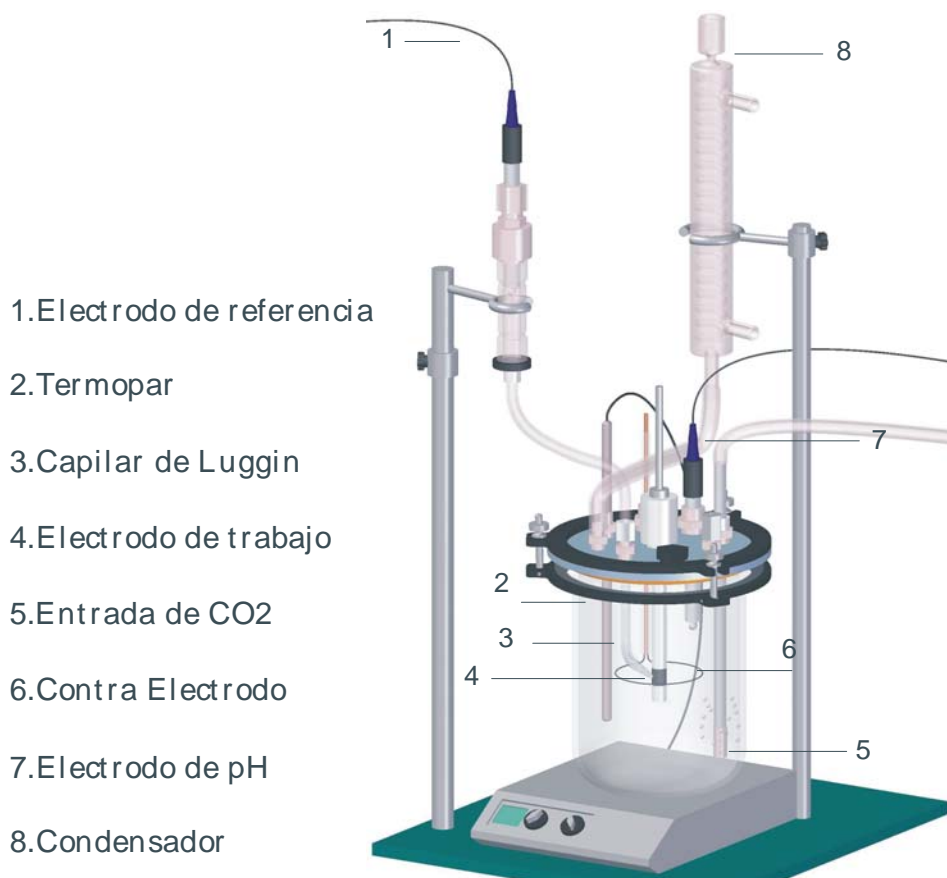


Figura 1. Esquema de la celda experimental (Imagen: Corrosion Center-Ohio University)

4.2. Material

Se utilizó un acero X-65 comúnmente usado para tuberías. La composición química del acero está dada en la Tabla 1. El electrodo de trabajo fue maquinado en un cilindro de 1,2cm (0,47in) de diámetro y 1,42cm (0,55in) de longitud. El área expuesta de la probeta fue de 5,4cm² (0,83in²).

Tabla 1. Composición química del acero X-65 usado como electrodo de trabajo (% en peso)

	C	Mn	Si	P	S	Cr	Cu	Ni	Mo	Al
X-65	0,065	1,54	0,25	0,013	0,001	0,05	0,04	0,04	0,007	0,041

4.3. Procedimiento

La celda de vidrio fue llenada con 2L de electrolito, el cual fue agua destilada más 3% en peso de cloruro de sodio (NaCl). En todos los experimentos el dióxido de carbono (CO₂) fue burbujeadado continuamente, a través del electrolito, por al menos 1 hora aproximadamente antes y durante todo el experimento, con el fin de asegurar que todo el oxígeno presente fuera removido y así obtener una solución saturada de CO₂. Una vez deoxigenado, al sistema se adicionó el ácido fórmico en la concentración deseada (100, 1000 ó 5000ppm) y se comparó el valor experimental de pH obtenido vs. el pH teórico para garantizar que el ácido se hubiera agregado correctamente. Cuando fue necesario se adicionó ácido clorhídrico (HCl) o bicarbonato de sodio (NaHCO₃) para ajustar el pH. La variación de temperatura experimental se mantuvo en $\pm 1^{\circ}\text{C}$ en todos los experimentos.

Antes de empezar los experimentos, la superficie del acero X-65 (ET) fue pulida usando papel de carburo de silicio (SiC) de número 240, 320, 400 y 600 respectivamente, bañadas con alcohol y montadas en el electrodo de cilindro rotatorio e inmersas en el electrolito.

El potencial de corrosión fue medido inmediatamente. Las mediciones de resistencia a la polarización (Rp) fueron hechas con una polarización de $\pm 5\text{mV}$ a partir del potencial de corrosión y con una rapidez de barrido de 0,1 mV/s. La resistencia de la solución fue

medida independientemente usando una corriente alterna (AC) como lo es la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) y la medición de R_p después fue corregida. Las mediciones de impedancia de corriente alterna fueron hechas aplicando una amplitud de señal de $\pm 5\text{mV}$ alrededor del potencial de corrosión y con un rango de frecuencia de 1mHz a 100kHz.

Al final de cada experimento los barridos potenciodinámicos catódico y anódico fueron conducidos separadamente, empezando del potencial de corrosión. Las condiciones experimentales están resumidas en la Tabla 2.

Tabla 2. Condiciones Experimentales

Electrolito	Agua destilada + 3 % en peso de NaCl
Material	X-65
Temperatura	25°C a 80°C
Presión Total	1 bar de CO ₂
[HFr] Total	0 a 5000ppm
pH	4 a 6
Velocidad de Rotación	1000 a 5000rpm
Rapidez de Barrido	0,1 mV/s a 0,2 mV/s
Polarización en R_p	de -5mV a 5mV (vs E_{corr})
Amplitud en EIS	$\pm 5\text{mV}$ vs. E_{corr} de 1mHz a 100KHz
Barridos Potenciodinámicos	de -600mV a 200mV (vs E_{corr})

Es de hacer notar que el pH y la temperatura se seleccionaron en este rango para no propiciar las condiciones donde la película de FeCO₃ se creara. Además de que el pH encontrado en los yacimiento de petróleo está en el rango de 4 <math>\langle \text{pH} < 6 </math> [Error! Reference source not found.]. El experimento base fue a pH 4, 1000rpm, 100ppm de HFr total y 25° C. Estos valores se justifican debido a que el pH de saturación del CO₂ es 3.91, la velocidad a la que viaja el crudo en el ducto es 1m/s (1000 rpm es aproximadamente igual a 0.7m/s) y 25° C es la temperatura ambiente. Las 100ppm de HFr adicionado, es debido a que se quiso hacer evidente el efecto del HFr en el fenómeno.

4.4. Mediciones Electroquímicas

Resistencia a la polarización— Los valores de rapidez de corrosión se obtuvieron a partir de la técnica resistencia a la polarización (R_p). La compensación por caída óhmica, se hizo manualmente con el valor obtenido de la resistencia a la solución mediante el diagrama de Nyquist¹, la resistencia a la solución que presentaron los diferentes sistemas de estudio fue menor a 1ohm por lo que puede considerarse despreciable. El valor inverso de la R_p proporciona la i_{corr} que se estima mediante la ecuación de Stearn-Geary (39). El valor de la constante B (ecuación (40)) implícita en la ecuación de Stearn-Geary fue obtenida tomando en cuenta las pendientes anódicas y catódicas del sistema.

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (1)$$

$$B = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \quad (2)$$

Curvas de Tafel— Los barridos potenciodinámicos se empezaron a medir una vez que los valores de R_p se estabilizaran durante al menos 45min. primero en sentido catódico aplicando un potencial máximo de -600mV vs E_{corr} y después en sentido anódico aplicando un potencial máximo de 200mV vs E_{corr} .

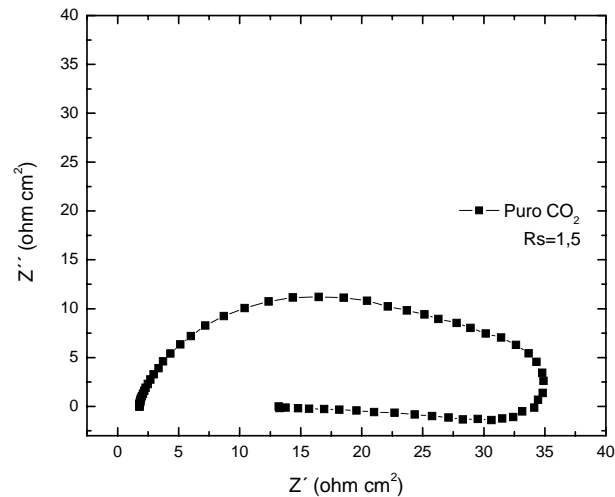


Figura 2. Espectro de EIS (diagrama de Nyquist) para un acero X65 en una solución acuosa conteniendo 3% en peso de NaCl saturada con CO_2 a $\text{pH}=4$, $P_{\text{CO}_2}=1\text{bar}$ (100kPa), $\omega =1000\text{rpm}$ y $T=25^\circ\text{C}$.

¹ El diagrama de Nyquist solo se hizo a altas frecuencias para conocer la resistencia de la solución.

5. Resultados y Discusión de Resultados

5.1. Química del Ácido Fórmico en Agua

La salmuera acidificada con dióxido de carbono tiene una influencia crítica en la rapidez de corrosión por la generación de H_2CO_3 y la adición de HFr. Dado que estos ácidos son ácidos débiles no se disocian completamente en solución y suministran una reserva extra de iones hidrógeno.

El HFr adicionado al sistema se disocia en iones formato, protones y una fracción de ácido que permanece no disociado (Tabla 3). Los iones formato reaccionan con el H_2CO_3 producto de la hidratación del CO_2 para formar HFr y HCO_3^- (ecuación **Error! Reference source not found.**) por lo que el HFr depende de la concentración del ion formato que a su vez depende del pH del sistema (Figura 3). Asimismo el porcentaje de ácido fórmico disociado en ion formato aumenta con el incremento del pH en la solución (Figura 4). Cuando el HFr está presente en la solución actúa como la principal fuente de acidez para valores de pH igual o menor a 4.

Tabla 3. Concentración de HFr no disociado a pH 4 y 25°C

Concentración total /ppm	PH	[HFr] no disociado /ppm	[Fr-] /ppm
100	4	36,31	63,69
1000	4	363,1	636,9
5000	4	1815,7	3184,3

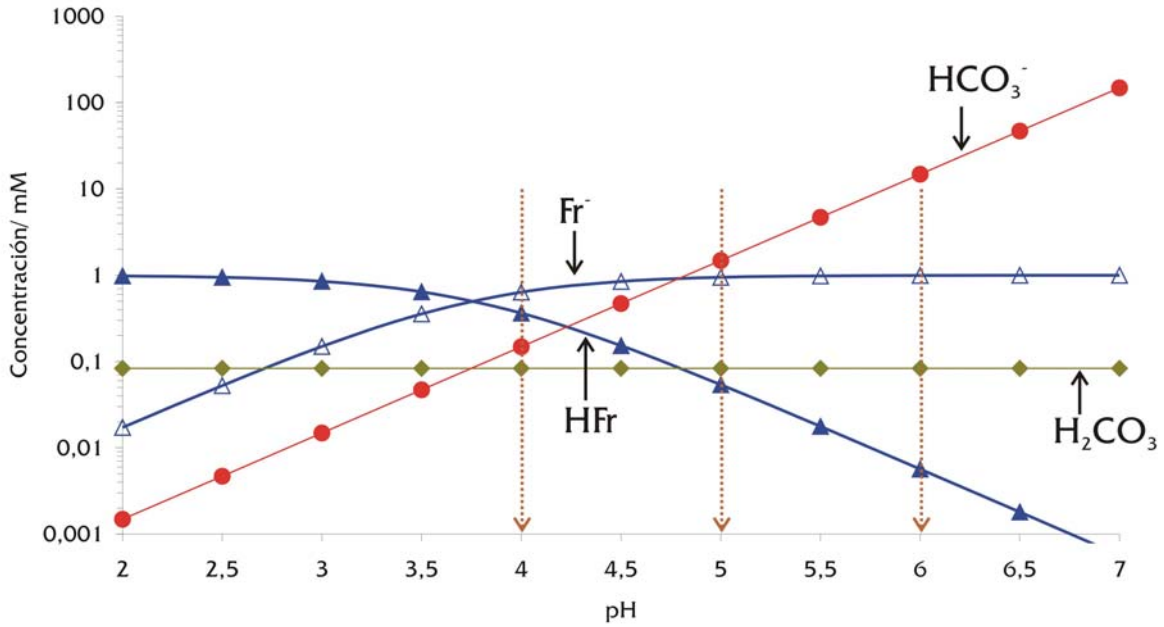


Figura 3. Efecto del pH en la concentración de especies a $P_{\text{CO}_2}=1\text{bar}$, $T=25^\circ\text{C}$ y 100ppm de HFr.

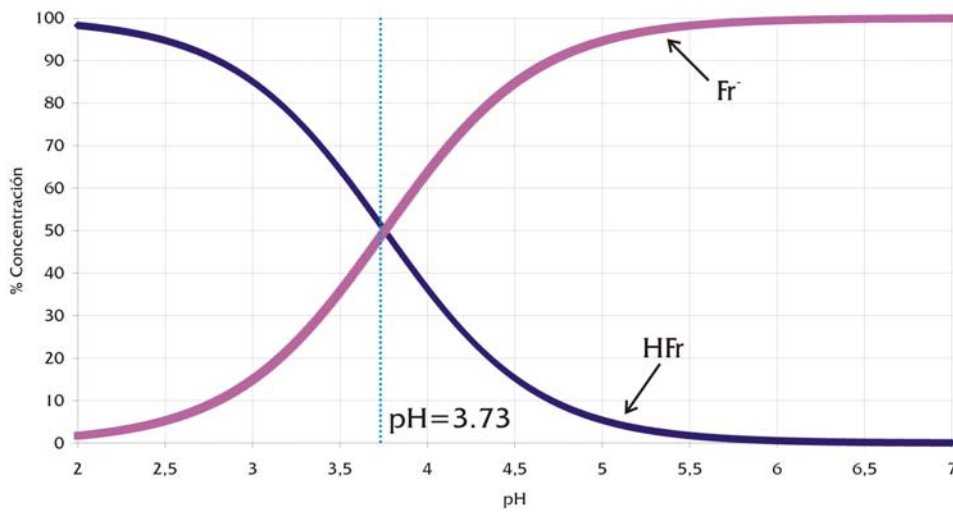


Figura 4. Disociación del HFr a 25°C , 1 atm CO_2

5.2.Efecto de la Concentración de HFr en Presencia de CO₂.

La Figura 5 y Figura 6 muestra el barrido potenciodinámico anódico y catódico respectivamente de un acero al carbono X-65 en una solución acuosa saturada con dióxido de carbono, conteniendo 3% en peso de NaCl, a pH 4, 1000rpm y 25°C.

El valor de β_a fue igual a 40mV/década para puro CO₂ y 100ppm de HFr y 60mV/década para 1000 y 5000ppm de HFr (Figura 5). El valor de β_c fue de 120mV/década para todas las concentraciones (Figura 6). Por lo tanto el valor de B fue de 0.013V para $\beta_a= 40\text{mV}$ y 0.017V para $\beta_a= 60\text{mV}$. Los valores de pendiente corresponden al mecanismo de Bockris, Drazic y Despic^{Error! Reference source not found.]} y al modelo realizado por Nesic y col.^{Error! Reference source not found.]}

Existen tres formas de control por activación: control mixto, control catódico y control anódico. El tipo de control esencialmente resulta de los valores de las pendientes, en el control catódico el valor de la pendiente de reducción es mayor al valor de la pendiente de oxidación, por lo tanto tenemos un proceso controlado por la reacción catódica. Dado que $\beta_a < \beta_c$ la reacción catódica está más polarizada por lo que necesitara de más energía para aproximarse al valor de corriente de corrosión.

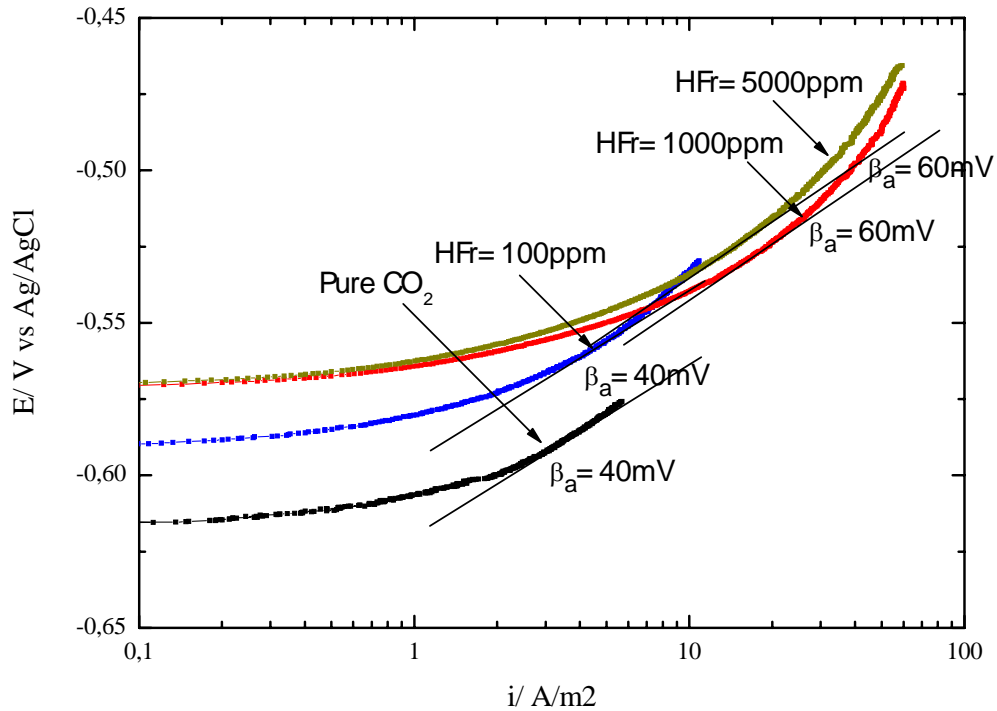


Figura 5. Barrido potenciodinámico anódico de un acero X-65 a diferentes concentraciones de HFr (3% NaCl a pH=4, $P_{CO_2}=1bar$ (100kPa), $\omega =1000rpm$ y $T=25^\circ C$)

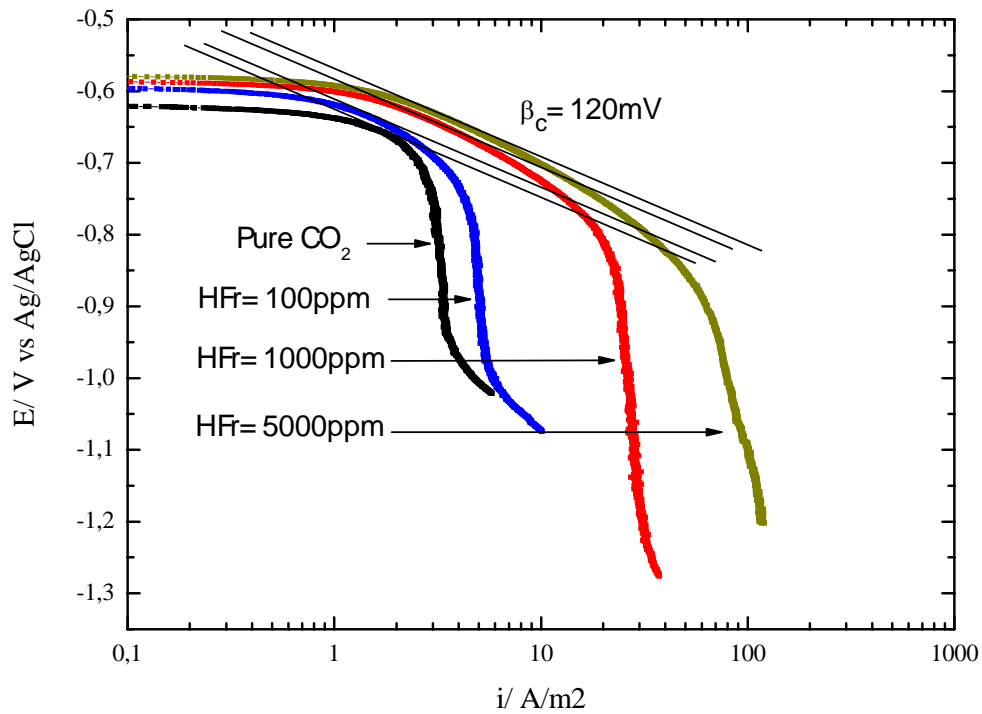


Figura 6. Barrido potenciodinámico catódico de un acero X-65 a diferentes concentraciones de HFr (3% NaCl a pH=4, $P_{CO_2}=1bar$ (100kPa), $\omega =1000rpm$ y $T=25^\circ C$)

La Figura 7 presenta los barridos potenciodinámicos de un acero X-65 en una solución acuosa saturada con CO₂ que contiene 3% en peso de NaCl a pH 4, 1000rpm y 25°C para 4 diferentes concentraciones puro CO₂, 100, 1000 y 5000ppm de HFr total. En las curvas de polarización se aprecian dos zonas, 1- la región por control activacional, que se caracteriza por una línea recta con una pendiente definida, y 2- la zona de control por concentración, que esta descrita por una línea vertical (i_{lim}) (Figura 7).

El HFr actúa como una fuente extra de iones hidrógeno junto al H₂CO₃, estos dos ácidos al disociarse no lo hacen completamente por lo que parte de estos queda libre o no disociado en el sistema. Esta fracción de iones formato disociados reacciona con la solución acuosa saturada de CO₂ para renovar una y otra vez el HFr que constantemente genera iones H⁺ mientras el pH de la solución sea menor o igual a 4 (Figura 4).

A partir de la figura 10 podemos afirmar que el sistema esta controlado por transferencia de carga cuando el ácido fórmico es adicionado al sistema convirtiéndose en la principal fuente de protones cuando el pH de la solución es 4. La densidad de corriente límite (i_{lim}) se incrementa conforme aumenta la concentración de ácido fórmico al sistema (Tabla 4).

En las curvas potenciodinámicas de las diferentes concentraciones (Figura 7) el potencial de corrosión (E_{corr}) va en aumento para cada concentración evaluada (Tabla 4). Como el potencial de activación llega a ser más positivo a medida que hay más HFr disuelto en el sistema, la rapidez de corrosión del acero se incrementa, lo que indica que el sistema es más oxidante, esto es que los iones ferrosos son generados más rápidamente y más electrones se acumulan en la superficie metálica.

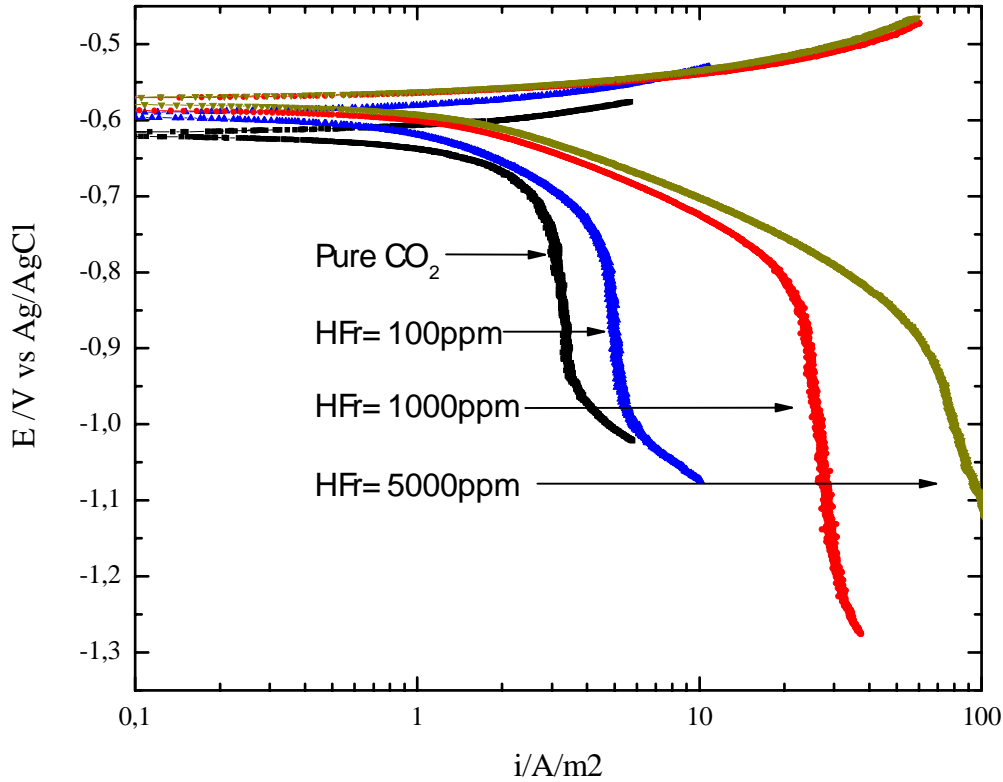


Figura 7. Barridos potenciodinámicos de un acero X-65 a diferentes concentraciones de HFr (3% NaCl a pH=4, P_{CO₂}=1bar (100kPa), ω =1000rpm y T=25°C).

Tabla 4. Densidades de corriente límite y potenciales de corrosión para diferentes concentraciones de HFr (3% NaCl a pH=4, P_{CO₂}=1bar (100kPa), ω =1000rpm y T=25°C).

Concentración	i_{lim} , A/m ²	E_{corr} , V vs Ag/AgCl
puro CO ₂	3,21	-0,618
100ppm de HFr total	4,96	-0,593
1000ppm de HFr total	29,34	-0,578
5000ppm de HFr total	107,5	-0,575

La Figura 8 compara el efecto de la concentración total de ácido fórmico en la rapidez de corrosión, medida a partir de la técnica de Rp, para un acero al carbono X-65 en una solución acuosa saturada con dióxido de carbono, conteniendo 3% en peso de NaCl, a pH 4, 1000rpm y 25°C. La máxima rapidez de corrosión que alcanza el sistema fue de 1.8mm/año para 5000ppm de HFr y la mínima de 1.2mm/año con 100ppm de HFr (Figura 8). Si comparamos la cantidad no disociada del HFr a 1000 y 5000ppm, ver Tabla 3, la rapidez de corrosión apenas se incrementa 0.2mm/año una con respecto a la otra. La Figura 8 muestra

que el acero X-65 se corroe aproximadamente igual en una solución saturada de CO₂ que con 100ppm de HFr, mostrando que la influencia de pequeñas cantidades de ácido fórmico no disociado en soluciones saturadas con puro CO₂ afectan principalmente el valor de la corriente limite (Figura 7). Sin embargo, si en los pozos se presentara una cantidad mayor a 100ppm de ion formato la solución, se corroería notablemente a una rapidez de 1.6mm/año.

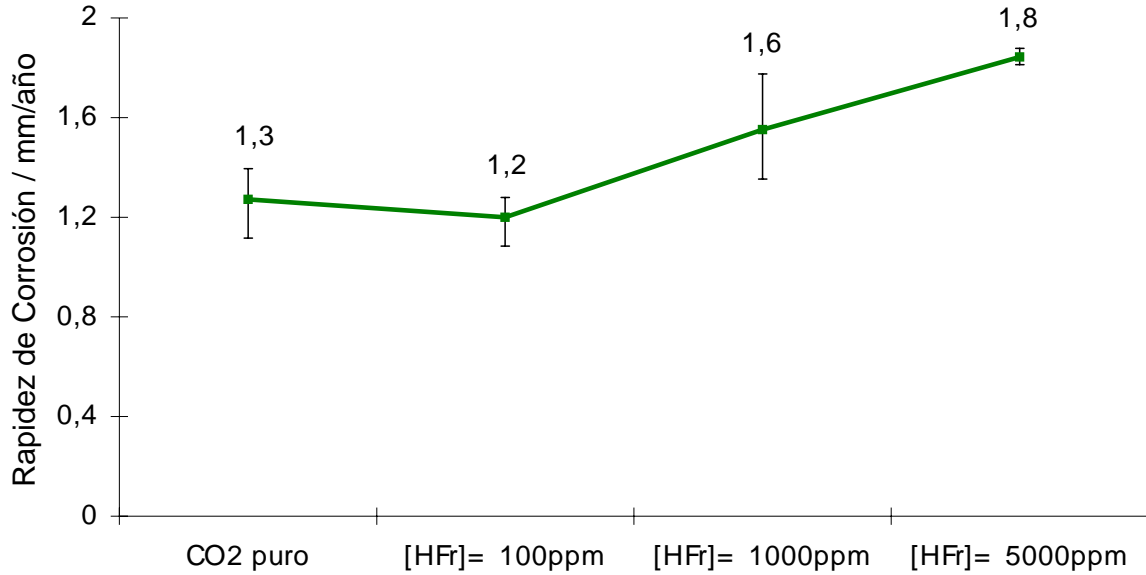


Figura 8. Efecto de la concentración del HFr en la rapidez de corrosión de una acero X-65 (3% NaCl, P_{CO₂}=1bar (100kPa), pH=4, ω =1000rpm y T=25°C)

5.3.Efecto del pH en la Corrosión por CO₂ con 100ppm de HFr total.

La salmuera saturada con CO₂ tiene un pH de 3.9 y la presencia de formatos (adicionado como HFr al sistema) reduce el pH a 3.20 que posteriormente se ajusta con bicarbonato de sodio para alcanzar el valor de pH deseado. El ácido fórmico disociado en ion formato aumenta con el incremento del pH en la solución (Figura 3).

La Figura 9 muestra los barridos potenciodinámicos de un acero X-65 a diferente pH en una solución acuosa saturada con CO₂ con 3% en peso de NaCl, 100ppm de HFr total a 1000rpm y 25°C. Se muestra que el pH disminuye el potencial de corrosión ampliamente (Tabla 5). Cuando se incrementa el pH de 4 a 5 la densidad de corriente decrece de 4,96A/m² a 1,47A/m² respectivamente, debido a que la concentración del hidrógeno disminuye 10veces. A pH 6 la reacción de catódica dominante es la reducción del agua ya que no presenta densidad de corriente límite.

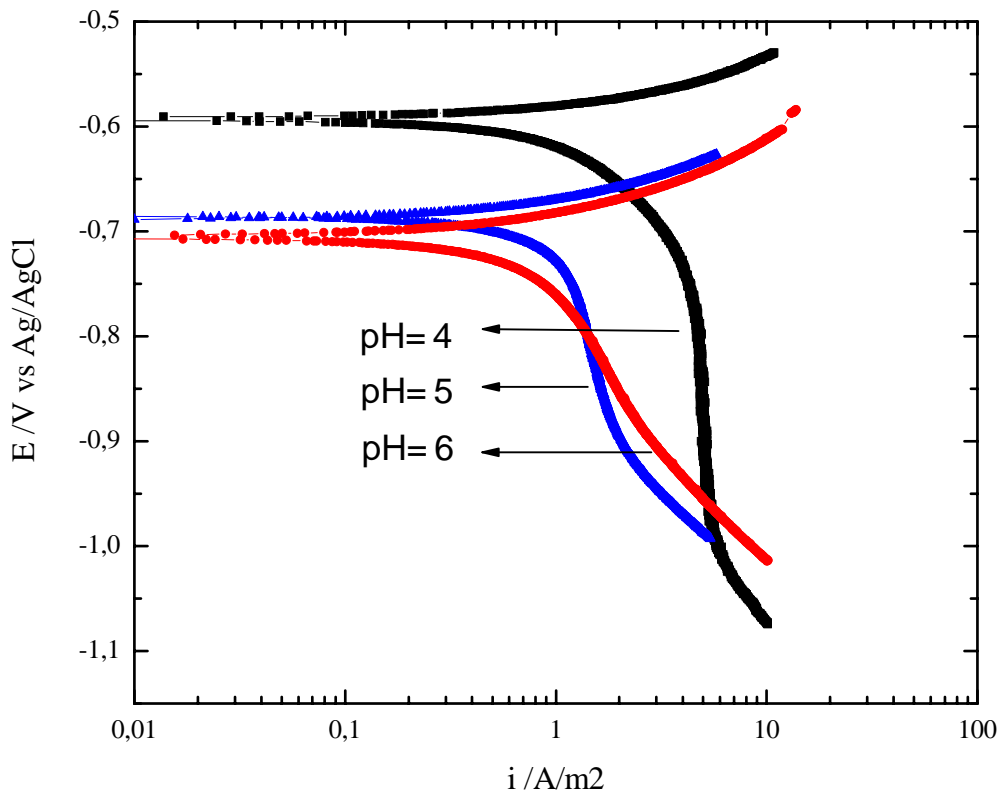


Figura 9. Barridos potenciodinámicos de un acero X-65 a diferente pH (3% NaCl, P_{CO2}=1bar (100kPa), 100ppm de HFr, ω =1000rpm y T=25°C)

Tabla 5. Densidades de corriente límite y potenciales de corrosión a diferente pH (3% NaCl, P_{CO2}=1bar (100kPa), 100ppm de HFr, ω =1000rpm y T=25°C)

pH	i_{lim} , A/m ²	E, V vs Ag/AgCl
4	4,96	-0,593
5	1,47	-0,686
6		-0,705

De acuerdo con Bockris y colaboradores ^{Error! Reference source not found.]} la molécula hidroxilo (OH⁻) actúa como un catalizador en el paso donde se disuelve el hierro. A elevado pH la superficie del acero se satura con moléculas hidroxilo, esta saturación en soluciones saturadas de dióxido de carbono ocurre a pH entre 4 y 5. No obstante, la reacción catódica se retarda por el incremento en el pH debido a una menor cantidad de iones hidrógeno disponibles para la reducción, ya que se asume que la corrosión puede ocurrir por la reducción de protones como una reducción ácida normal, por la reducción del ácido carbónico y por la reducción del ácido fórmico.

La Figura 10 compara el efecto del pH en la rapidez de corrosión de un acero X-65 en una solución acuosa que contiene 3% NaCl saturada con CO₂ a 1000rpm, 100ppm de HFr y 25°C. La rapidez de corrosión, medida mediante la técnica de Rp fue de 1.2mm/año a pH 4, 0.8mm/año a pH 5 y 0.7mm/año a pH 6 (Figura 10). Recordando que la rapidez del proceso electroquímico depende de la concentración de especies en la superficie del metal el incremento en el pH promueve un proceso de difusión lento donde los cambios de concentración en la superficie metálica son muy grandes de tal manera que la reacción óxido-reducción para el pH 4 favorece el proceso de difusión en el sistema originando un sistema menos polarizable, en cambio para pH 6 los gradientes de concentración son más grandes que en pH 4 dificultando el movimiento de las especies reaccionantes a la superficie del metal por lo que este acumula carga y el potencial desciende a valores más negativos (Tabla 5).

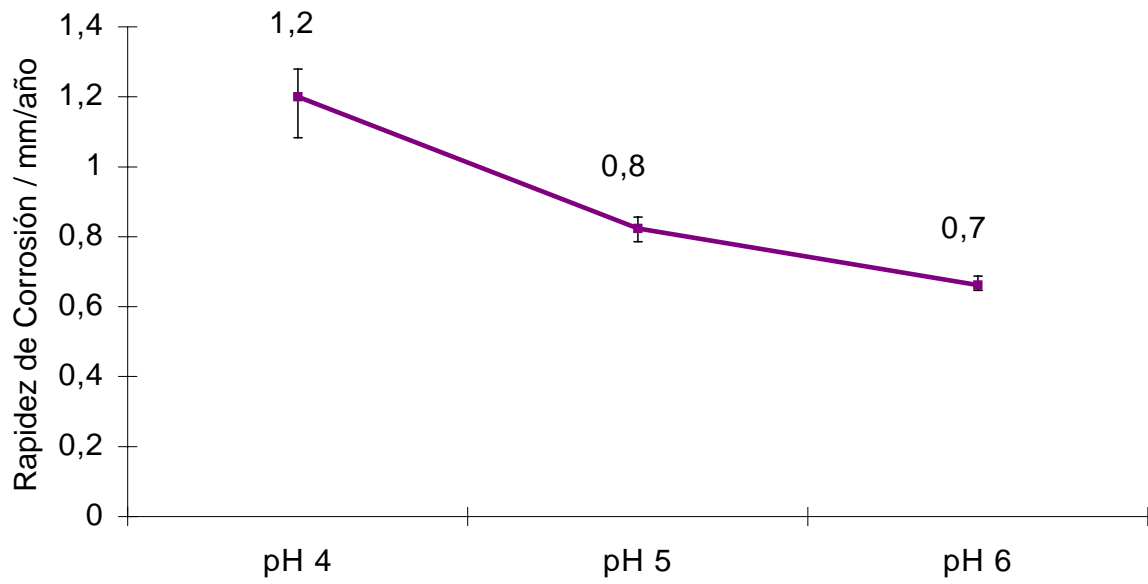


Figura 10. Efecto del pH en la rapidez de corrosión de una acero X-65 (3% NaCl, P_{CO2}=1bar (100kPa), 100ppm de HFr, ω =1000rpm y T=25°C)

5.4.Efecto de la Velocidad de Rotación en la Corrosión por CO₂ con 100ppm de HFr total.

El establecimiento de gradientes de concentración generará una difusión molecular de las especies en dirección y contra dirección de la superficie metálica, cuando el flujo es turbulento el proceso de difusión es más rápido que el proceso electroquímico, por lo que los cambios de concentración en la superficie serán muy pequeños, y en procesos donde la difusión sea más lenta que el proceso electroquímico los cambios de concentración en la superficie metálica serán mayores. Por otro lado la rapidez del proceso de corrosión depende de las concentraciones de especies en la superficie del metal. Si el espesor de la capa límite disminuye por efecto del flujo, entonces las especies reaccionantes estarán cerca de la superficie del electrodo y por lo tanto la rapidez de corrosión se incrementa.

La Figura 11 muestra los barridos potenciodinámicos de un acero X-65 a diferentes velocidades de rotación en una solución saturada de CO₂ con 3% en peso de NaCl, 100ppm de HFr total a pH 4 y 25°C. Se observa que el valor de potencial se mantiene constante en -0.593V vs Ag/AgCl y el valor de i_{lim} se incrementa de 4,96A/m² con 1000rpm a 7,80A/m² con 2000rpm y a 13,39A/m² a 4000rpm (Tabla 6). El efecto de incrementar la velocidad de la solución es disminuir el espesor de la capa limite adyacente a la superficie del electrodo, disminuyendo el espesor de esta capa el valor de la corriente limite aumenta como se ve en la Figura 11. En las curvas potenciodinámicas para las diferentes velocidades de rotación (Figura 11) se observa que la zona tafeliana de las curvas no se afecta por el incremento en la velocidad.

En sistemas prácticos la solución acuosa, se mueve con respecto a la superficie metálica hasta y desde el metal, de cualquier manera los remolinos turbulentos pueden penetrar significativamente y alterar la rapidez de transporte de las especies hacia y desde la superficie. Muy cercano a la superficie la turbulencia no existe y las especies son transportadas solamente por difusión y electromigración. Muchas de las especies disueltas en soluciones con CO₂ están cargadas eléctricamente y tienen diferentes coeficientes de difusión, esto significa que las especies difunden a diferentes velocidades.

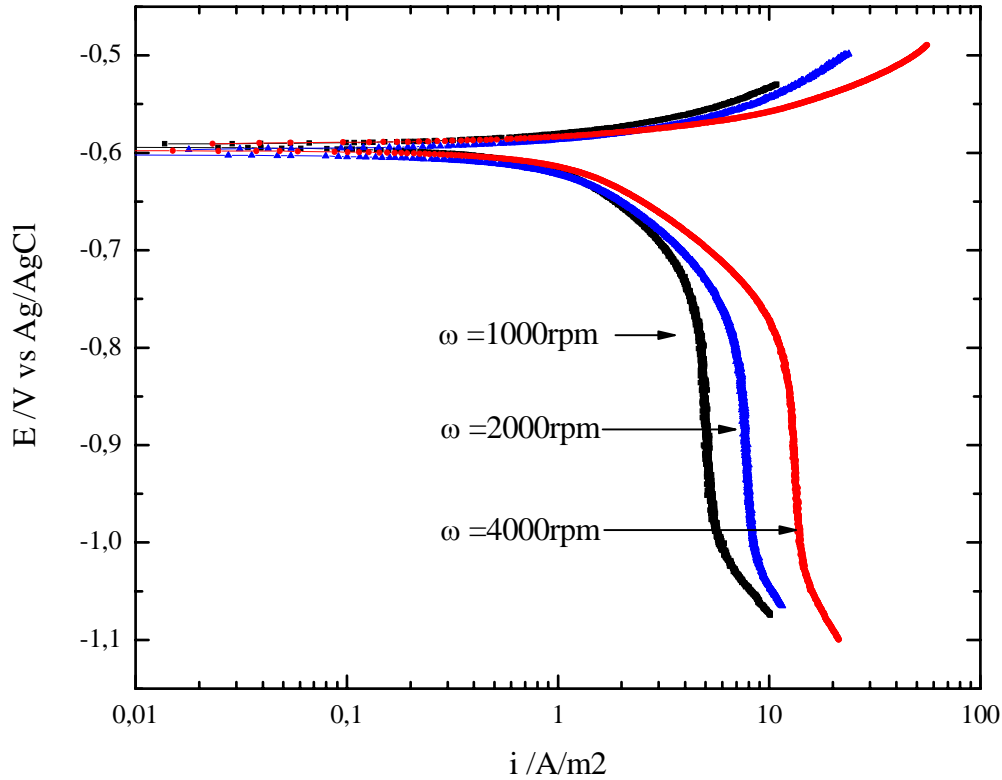


Figura 11. Barridos potenciodinámicos de un acero X-65 a diferentes velocidades de rotación (3% NaCl , P_{CO₂}=1bar (100kPa), 100ppm de HFr, pH 4 y T=25°C)

Tabla 6. Densidades de corriente límite y potenciales de corrosión a diferentes velocidades de rotación (3% NaCl , P_{CO₂}=1bar (100kPa), 100ppm de HFr, pH 4 y T=25°C)

Velocidad de rotación, rpm	i _{lim} , A/m ²	E, V vs Ag/AgCl
1000	4,96	-0,593
2000	7,8	-0,594
4000	13,39	-0,593

La Figura 12 presenta la velocidad de rotación vs. rapidez de corrosión para un acero al carbono X-65 en una solución acuosa saturada con dióxido de carbono, conteniendo 3% en peso de NaCl, 100ppm de HFr total, a pH 4 y 25°C. Con el incremento en la velocidad de rotación se acrecienta el transporte de las especies H⁺, HFr y H₂CO₃ a la superficie del metal promoviendo un aumento en la rapidez de corrosión, ver Figura 12.

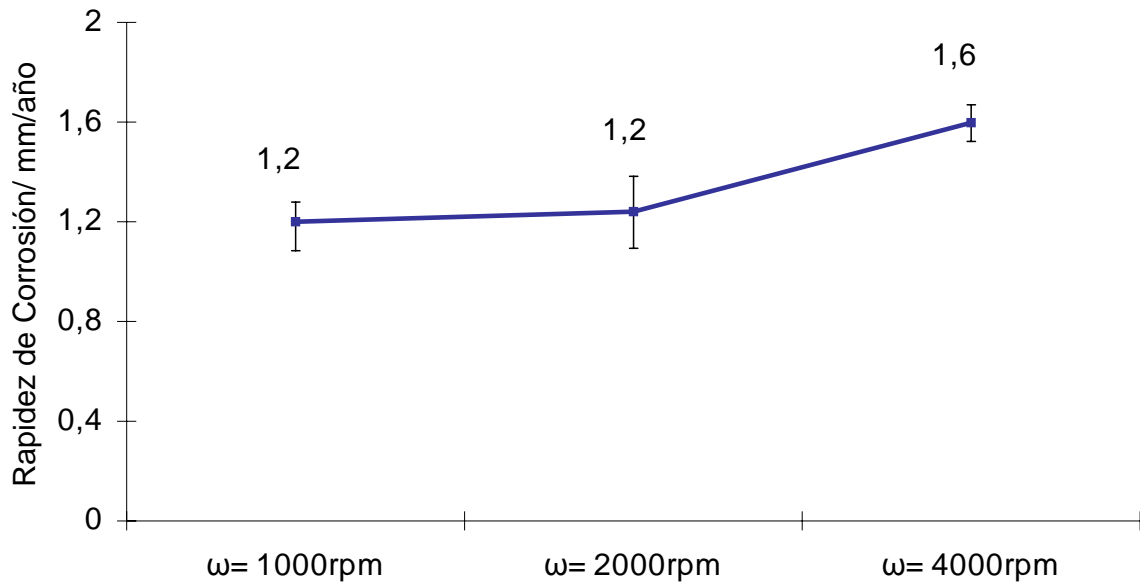


Figura 12. Efecto de la velocidad de rotación en la rapidez de corrosión de una acero X-65 (3% NaCl, P_{CO2}=1bar (100kPa), pH=4, 100ppm de HFr, T=25°C)

5.5.Efecto de la Temperatura en la Corrosión por CO₂ con 100ppm de HFr total.

La Figura 13 muestra los barridos potenciodinámicos de un acero X-65 a diferente temperatura en una solución saturada de CO₂ con 3% NaCl, 100ppm de HFr a pH 4 y 1000rpm. Se muestra que la i_{lim} crece de 4,96A/m² a 25° C a 12,62A/m² a 50° C a 28,93A/m² a 80° C. El potencial de corrosión disminuye conforme aumenta la temperatura de -0.593V para 25° C a -0.648V para 50° C a -0.638V para 80° C. Es sabido que la temperatura acelera muchos de los procesos químicos y electroquímicos que ocurren en la naturaleza, el efecto más importante que la temperatura tiene en el proceso de corrosión por CO₂ es el incremento del control por transferencia de masa i_{lim} el cual resulta por un incremento en el coeficiente de difusión (D) para los iones H⁺ y una disminución en la viscosidad a altas temperaturas.

La reacción catódica total se incrementa con el incremento de la temperatura, las reacciones catódicas dominantes son las reacciones de reducción del ácido fórmico y a mayores sobrepotenciales la reducción directa del agua. La reacción anódica muestra una aceleración significativa cuando la temperatura aumenta.

Al incrementarse la presión de vapor de agua a 50° y 80°C, la presión parcial de CO₂ (P_{CO2}) en la celda de vidrio fue de 0.88 bar y 0.55bar respectivamente. A pesar de la baja presión de CO₂ a altas temperaturas la velocidad de corrosión usando la técnica de resistencia a la polarización se incrementa de 1.2mm/año para 25°C a 5.9mm/año para 50°C y 15.5mm/año para 80°C (Figura 14). A 25° C el paso de corriente se lleva apenas en la superficie del metal acumulando carga, lo que impide el paso de corriente libre al medio y origina un sistema más polarizable con respecto a 50 y 80° C. Al compararse este sistema con respecto de 50 y 80° C la reacción óxido-reducción se ve favorecida el paso de corriente en el medio originando un sistema menos polarizable ya que el valor de $R_p \rightarrow 0$.

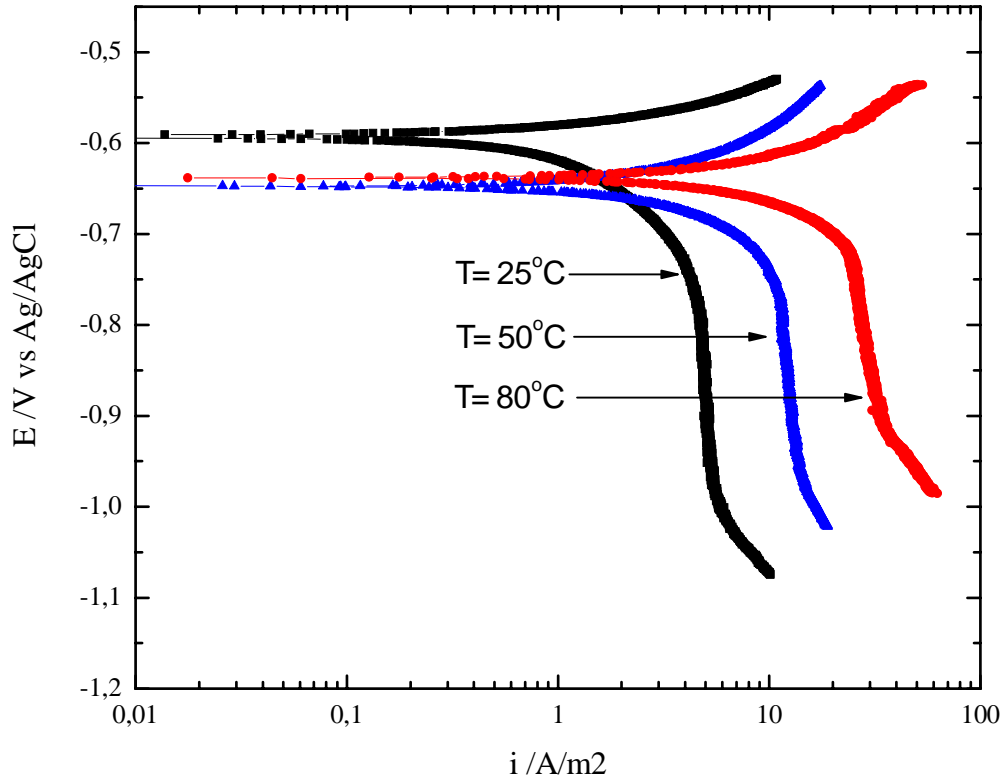


Figura 13. Barridos potenciodinámicos de un acero X-65 a diferente temperatura (3% NaCl, P_{CO₂}=1bar (100kPa), pH 4, 100ppm de HFr y ω =1000rpm)

Tabla 7. Densidades de corriente límite y potenciales de corrosión a diferente temperatura (3% NaCl, P_{CO₂}=1bar (100kPa), pH 4, 100ppm de HFr y ω =1000rpm)

Temperatura, °C	i_{lim} , A/m ²	E, V vs Ag/AgCl
25	4,96	-0,593
50	12,62	-0,648
80	28,93	-0,638

La Figura 14 compara el efecto de la temperatura en la rapidez de corrosión de un acero al carbono X-65 en una solución acuosa saturada con dióxido de carbono, conteniendo 3% en peso de NaCl , 100ppm de HFr total a pH 4 y 1000rpm.

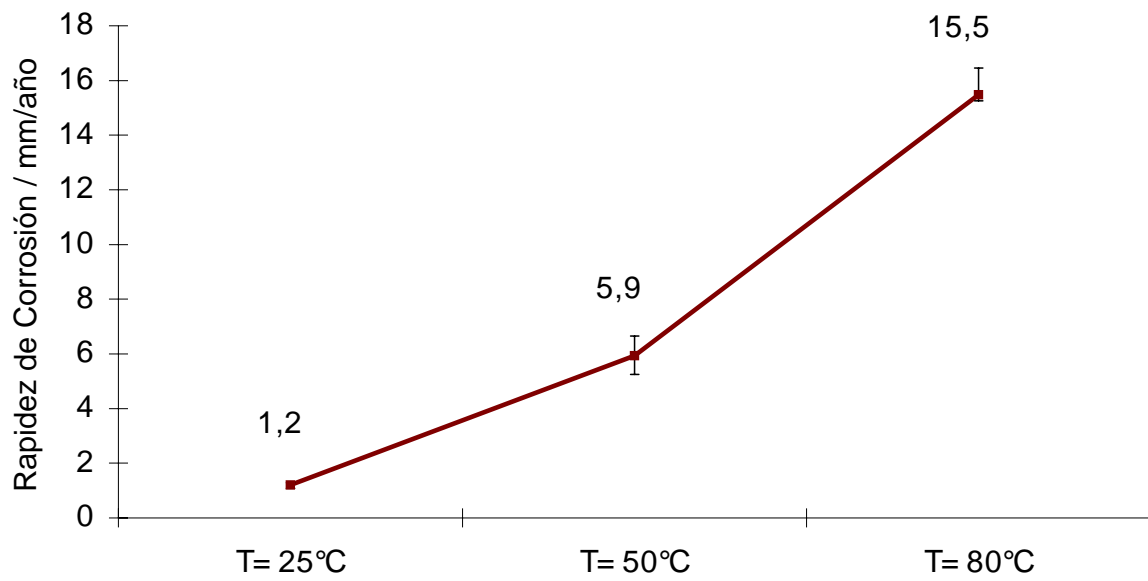


Figura 14. Efecto de la temperatura en la rapidez de corrosión de una acero X-65 (3% NaCl, P_{CO2}=1bar (100kPa), pH=4, 100ppm de HFr, ω =1000rpm)

6. Modelo Electroquímico

Se desarrolló un modelo electroquímico para la predicción de la corrosión por CO₂ de un acero X-65 basado en el modelo de Nesic, Postlethwaite y Olsen (1995)^{Error! Reference source not found.}, el cual se fundamentó en las reacciones electroquímicas individuales de un sistema agua-CO₂. En el modelo se contabilizan las reacciones electroquímicas de la reducción de H⁺, H₂CO₃, H₂O, O₂ y HF además de la disolución anódica del hierro, ocurriendo en una solución ácida disuelta con CO₂. Los procesos de transporte fueron tratados de manera muy simple asumiendo que la difusión de las especies se lleva a cabo de manera independiente y estableciendo bien los coeficientes de transferencia de masa para el sistema hidrodinámico de interés (cilindro rotatorio).

Los parámetros electroquímicos requeridos para el ácido fórmico, como la densidad de corriente de intercambio y las pendientes de Tafel catódica y anódica, fueron determinadas de los experimentos que se llevaron a cabo en la celda de vidrio.

Cabe señalar que el modelo no toma en cuenta todos los factores que determinan una rapidez de corrosión absoluta en el acero como lo es la composición y microestructura del acero, la relación crudo/agua, la naturaleza y espesor del producto de corrosión entre otros.

6.1. Reducción del hidrógeno

En 1964, J.M. West hace una implicación al modelo de Butler-Volmer tomando en cuenta el efecto de la resistencia a la transferencia de carga, para la reducción del ion hidrógeno (H⁺). La parte catódica de la ecuación general de rapidez queda como ^{Error! Reference source not found.}.

$$i_{(H^+)} = i_{0(H^+)} \times \left\{ \frac{[H^+]_s}{[H^+]_b} \times \exp\left(-\frac{\alpha_c F}{RT} \eta\right) \right\} \quad (3)$$

donde $i_{0(H^+)}$ es la densidad de corriente de intercambio en A/m², $[H^+]_s$ y $[H^+]_b$ son la concentración de H⁺ en la superficie y en el seno de la solución (mol/m³), α_c es el factor de

simetría, F es la constante de Faraday (96,490 C/eq), R es la constante universal de los gases (8.3143 J/mol K), T es la temperatura absoluta (K) y η es el sobrepotencial (V).

La concentración del ion hidrógeno en la superficie, está determinada por la ecuación de transferencia de masa:

$$i_{(H^+)} = k_m F \left\{ [H^+]_b - [H^+]_s \right\} \quad (4)$$

donde K_m es el coeficiente de transferencia de masa en m/s. Resolviendo las ecuaciones (3) y (4) para la reducción del H^+ la relación entre la densidad de corriente vs el voltaje queda determinada por **Error! Reference source not found.]Error! Reference source not found.].**

$$\frac{1}{i_{(H^+)}} = \frac{1}{i_{\alpha(H^+)}} + \frac{1}{i_{\text{lim}}^d(H^+)} \quad (5)$$

donde $i_{\text{lim}}^d(H^+)$ es la densidad de corriente límite por difusión definida en la ecuación (49) y $i_{\alpha(H^+)}$ es la densidad de corriente por activación en ausencia de resistencia a la transferencia de masa:

$$i_{\alpha(H^+)} = i_{0(H^+)} \times 10^{\frac{\eta}{b_c}} \quad (6)$$

donde b_c es la pendiente catódica de Tafel para la reducción del H^+ :

$$b_c = \frac{2.303RT}{\alpha_c F} \quad (7)$$

De acuerdo con Bockris, Drazic y Despic **Error! Reference source not found.]**, para la reducción del H^+ el valor de α_c es 0.5 dando $b_c=0.118V$ a $25^\circ C$. La dependencia de la temperatura en la densidad de corriente de intercambio fue modelada con una relación de tipo Arrhenius:

$$\frac{i_o}{i_o^{ref}} = e^{-\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)} \quad (8)$$

donde la entalpía de activación $\Delta H_{(H^+)}$ para la reacción de reducción H^+ se encontró a $\approx 30kJ/mol$ **Error! Reference source not found.]**. Para los presentes experimentos la temperatura de referencia (t_{ref}) es $20^\circ C$ a $pH=4$, se determinó que la densidad de corriente de intercambio para la reducción del ion hidrógeno $i_{0(H^+)}^{ref}$ es $\approx 5 \times 10^{-2} A/m^2$ **Error! Reference source not found.]**.

Bockris y colaboradores obtuvieron el efecto del pH en la corriente de corrosión ^{Error! Reference source not found.}
Reference source not found.].

$$\frac{\partial \log i_{o(H^+)}}{\partial pH} = -0.5 \quad (9)$$

El potencial reversible para la reducción del H⁺ puede ser calculado como ^{Error! Reference source not found.}
not found.].

$$E_{rev(H^+)} = -\frac{2.303RT}{F} pH - \frac{2.303RT}{2F} \log P_{H_2} \quad (10)$$

donde la presión parcial de hidrógeno está dado en *atm* y se asume que es cero en los experimentos. La densidad de corriente límite por difusión está dada por:

$$i_{lim(H^+)}^d = k_m F \times [H^+]_b \quad (11)$$

donde k_m puede ser calculada por la correlación ^{Error! Reference source not found.}
not found.].

$$Sh = \frac{k_m l}{D} = 0.0165 \times Re^{0.86} \times Sc^{0.33} \quad (12)$$

o por la correlación de Eisenberg y colaboradores que calculan el número de Sherwood como función del número de Reynolds (Re) y Schmidt (Sc) para un electrodo de cilindro rotatorio ^{Error! Reference source not found.} como:

$$Sh = 0.0791 \times Re^{0.7} \times Sc^{0.356} \quad (13)$$

o por alguna otra correlación dado el flujo y la geometría que presente el electrodo.

Los números de Re y Sc están definidos por:

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

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

donde el número de Reynolds define la relación entre fuerzas convectivas y viscosas del fluido, definiendo el flujo laminar o turbulento y el número de Schmidt está asociado con las propiedades de la transferencia de masa del fluido.

La densidad ^{Error! Reference source not found.} y viscosidad ^{Error! Reference source not found.} del agua como función de la temperatura están dadas por:

$$\rho = 1,152.3 - 0.5116 \times T \quad (16)$$

$$\mu = \mu_{ref} \times 10^{\frac{1.3272(20-t) - 0.001053(20-t)^2}{T+105}} \quad (17)$$

El efecto de la temperatura en el coeficiente de difusión es calculado usando la ecuación de Stokes-Einstein:

$$D = D_{ref} \times \frac{T}{T_{ref}} \times \frac{\mu_{ref}}{\mu} \quad (18)$$

donde el coeficiente de difusión para el H^+ es $D_{ref(H^+)} = 9.31 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ [Error! Reference source not found.], $t_{ref} = 20^\circ\text{C}$ y la viscosidad dinámica del agua es $\mu_{ref} = 1.002 \text{ kg/m}\cdot\text{s}$ [Error! Reference source not found.].

6.2.Reducción del ácido carbónico

La relación entre la densidad de corriente vs el voltaje para la reducción del H_2CO_3 , se establece de la misma manera que para el H^+ [Error! Reference source not found.].

$$\frac{1}{i_{(H_2CO_3)}} = \frac{1}{i_{\alpha(H_2CO_3)}} + \frac{1}{i_{lim(H_2CO_3)}^r} \quad (19)$$

donde $i_{lim(H_2CO_3)}^r$ es la densidad de corriente límite por reacción química definida en la ecuación (61), y $i_{\alpha(H_2CO_3)}$ es densidad de corriente por activación en ausencia de resistencia por reacción química:

$$i_{\alpha(H_2CO_3)} = i_{o(H_2CO_3)} \times 10^{\frac{\eta}{b_c}} \quad (20)$$

La pendiente de Tafel catódica (b_c), para la reducción del H_2CO_3 fue obtenida de los experimentos y resultó ser aproximadamente igual a $120 \text{ mV} / \text{decada}$. Para $t_{ref} = 20^\circ\text{C}$, la densidad de corriente de intercambio para la reducción del H_2CO_3 es $i_{o(H_2CO_3)}^{ref} \approx 6 \times 10^{-2} \text{ A} / \text{m}^2$ [Error! Reference source not found.]. La concentración de $i_{o(H_2CO_3)}$ es proporcional a la concentración de H_2CO_3 y H^+ :

$$i_{o(H_2CO_3)} \propto [H_2CO_3] \times [H^+]^{-0.5} \quad (21)$$

De esta manera, la dependencia del pH en la densidad de corriente de intercambio es:

$$\frac{\partial \log i_{o(H_2CO_3)}}{\partial pH} = 0.5 \quad (22)$$

La dependencia de la temperatura para la densidad de corriente de intercambio fue modelada de la misma forma que para la reducción del H^+ de acuerdo a la ecuación (8). La

entalpía de activación para el H_2CO_3 es $\Delta H_{\text{H}_2\text{CO}_3} \approx 30\text{kJ} / \text{mol}$. El E_{rev} para la reducción del H_2CO_3 fue calculado de la misma manera que para la reducción del H^+ dado por la

ecuación (10). La densidad de corriente límite para la reacción de hidratación del CO₂ puede ser obtenida como Error! Reference source not found.Error! Reference source not found..

$$i_{\text{lim}(H_2CO_3)}^r = F \times [CO_2]_b \times (D_{H_2CO_3} K_{hyd} k_{hyd}^f)^{0.5} \quad (23)$$

donde $[CO_2]_b$ es la concentración del dióxido de carbono disuelto en el seno de la solución (mol/m³) y puede obtenerse a partir de la presión parcial de CO₂:

$$[CO_2]_b = k_{CO_2}^d \times P_{CO_2} \quad (24)$$

donde $k_{CO_2}^d$ es la constante de Henry. La siguiente ecuación fue empleada para modelar la $k_{CO_2}^d$ como función de la temperatura Error! Reference source not found..

$$k_{CO_2}^d = 0.0454(1.6616 - 5.736 \times 10^{-2}t + 1.031 \times 10^{-3}t^2 - 9.68 \times 10^{-6}t^3 + 4.471 \times 10^{-8}t^4 - 7.912 \times 10^{-11}t^5) \quad (25)$$

$D_{H_2CO_3}$ es la constante de difusión para el H₂CO₃ como función de la temperatura y es calculado usando la ecuación de Stokes-Einstein dando $D_{H_2CO_3} = 1.3 \times 10^{-9} m^2 / s$ a 25°C Error! Reference source not found.Error! Reference source not found.

La constante de equilibrio para la reacción de hidratación del CO₂ es $k_{hyd} = 2.58 \times 10^{-3}$ Error! Reference source not found. y este valor no cambia con la temperatura en el dominio de interés. La rapidez de la reacción de hidratación del CO₂ hacia delante es una función que depende de la temperatura Error! Reference source not found.Error! Reference source not found..

$$k_{hyd}^f = 10^{169.2 - 53.0 \log T - \frac{11,715}{T}} \quad (26)$$

6.3.Reducción del agua

En los resultados experimentales se determinó que la rapidez de reducción del agua es controlada por transferencia de carga, de aquí el comportamiento puramente Tafeliano:

$$i_{(H_2O)} = i_{0(H_2O)} \times 10^{-\frac{\eta}{b_c}} \quad (27)$$

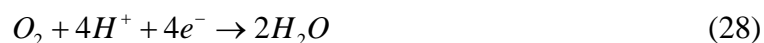
Ya que la reducción del H₂O y el H⁺ son equivalentes termodinámicamente tiene sentido asumir que poseen el mismo potencial reversible a un pH dado. El E_{rev} para la reducción del

agua está dado en la ecuación (10). Para los experimentos a $t_{ref} = 20^{\circ}\text{C}$, la densidad de corriente de intercambio para la reducción del agua es $i_{0(H_2O)} \approx 3 \times 10^{-5} \text{ A/m}^2$.

La pendiente de Tafel para la reducción del H₂O fue encontrada al mismo valor que para la reducción del H⁺ (≈120mV/decada). La dependencia de la temperatura en la densidad de corriente de intercambio fue modelada de la misma manera que para la reducción del H⁺ (ecuación(8)).

6.4.Reducción del oxígeno

La reducción del oxígeno fue incluida en el modelo para estimar el efecto en la rapidez de corrosión de cualquier traza de oxígeno presente en el sistema:



dado que el E_{rev} para la reducción del oxígeno es mucho más grande que el de las otras reacciones mencionadas, se puede asumir control por transferencia de masa para esta reacción, en la región de interés en el potencial del electrodo. La corriente de difusión límite para la reducción del oxígeno, es:

$$i_{\text{lim}(O_2)}^d = 4k_m F \times [O_2]_b \quad (29)$$

donde el valor de k_m puede ser determinada por la correlación de Eisenberg (ecuación (13)).

Para la temperatura de referencia $t_{ref} = 20^\circ C$, el coeficiente de difusión para el O₂ es

$$D_{ref(O_2)} = 2.09 \times 10^9 \text{ m}^2 / \text{s} \quad \text{Error! Reference source not found.}]$$

6.5.Reducción del ácido fórmico

La relación entre la densidad de corriente vs el voltaje para la reducción del HF_r, se establece de la misma manera que para el H⁺:

$$\frac{1}{i_{(HF_r)}} = \frac{1}{i_{\alpha(HF_r)}} + \frac{1}{i_{\text{lim}(HF_r)}^d} \quad (30)$$

donde $i_{\text{lim}(HF_r)}^d$ es la densidad de corriente límite por difusión definida en la ecuación (70) y

$i_{\alpha(HF_r)}$ es la densidad de corriente por activación en ausencia de resistencia a la transferencia de masa:

$$i_{\alpha(HF_r)} = i_{0(HF_r)} \times 10^{\frac{\eta}{b_c}} \quad (31)$$

La densidad de corriente límite por difusión para el ácido fórmico está dada por:

$$i_{\text{lim(HFr)}}^d = k_m F \times [\text{HFr}]_b \quad (32)$$

donde k_m es el coeficiente de transferencia de masa para el HFr en m/s y donde $[\text{HFr}]_b$ es la concentración de HFr en el seno de la solución. El valor de k_m se puede determinar con la correlación de la ecuación (12). El efecto de la temperatura en el coeficiente de difusión puede encontrarse con la ecuación de Stokes-Einstein (ecuación (18)). El coeficiente de difusión para el HFr es $D_{\text{ref(HFr)}} = 1.69 \times 10^{-9} \text{ m}^2 / \text{s}$, la temperatura de referencia $t_{\text{ref}} = 20^\circ \text{C}$ y la viscosidad es $\mu_{\text{ref}} = 1.607 \text{ kg} / \text{m} \cdot \text{s}$ [Error! Reference source not found.]. De los experimentos realizados a 25°C y pH 4, se determinó la densidad de corriente de intercambio para la reducción del HFr $i_{0(\text{HFr})}^{\text{ref}} = 5.92 \times 10^{-2} \text{ A} / \text{m}^2$. La entalpía de activación para la reducción del HFr es $\Delta H \approx 51.28 \text{ kJ} / \text{mol}$ [Error! Reference source not found.].

El ácido carbónico y el ácido fórmico en soluciones acuosas no están completamente disociados (el HFr se disocia en iones H^+ y Fr^- y el H_2CO_3 se disocia en iones H^+ y CO_3^{2-}). Algunas moléculas de HFr y H_2CO_3 permanecen en equilibrio con el resto de las especies presentes en solución, entonces se asume que también actúan como fuente de iones hidrógeno y por lo tanto es correcto adicionar la corriente de difusión límite para la reducción del HFr y H_2CO_3 a la del H^+ (ecuación (5)). Con esta modificación, la ecuación final toma la forma de:

$$\frac{1}{i_{(\text{H}^+)}} = \frac{1}{i_{\alpha(\text{H}^+)}} + \frac{1}{i_{\text{lim}(\text{H}^+)}}^d + \frac{1}{i_{\text{lim}(\text{H}_2\text{CO}_3)}}^d + \frac{1}{i_{\text{lim}(\text{HFr})}}^d \quad (33)$$

6.6. Disolución anódica del hierro

La disolución del hierro alrededor del potencial de corrosión fue asumida bajo control activacional y por lo tanto se asume un comportamiento puramente Tafeliano:

$$i_{(\text{Fe})} = i_{0(\text{Fe})} \times 10^{\frac{\eta}{b_a}} \quad (34)$$

La pendiente de Tafel anódica para la disolución del hierro es:

$$b_a = \frac{2.303RT}{\alpha_a F} \quad (35)$$

De acuerdo con Bockris, Drazic y Despic^{Error! Reference source not found.}, $\alpha_a = 1.5$ dando $b_a = 40mV$ a $25^\circ C$. La relación entre el E_{rev} y i_o para la disolución del metal es^{Error! Reference source not found.},

$$E_{rev} - E_{rev}^1 = b \log \frac{i_o}{i_o^1} \quad (36)$$

El potencial reversible para la disolución anódica es $E_{rev} = -0.488V$, la densidad de corriente de intercambio $i_{o(Fe)}$ es $\approx 1A/m^2$ y la entalpía de activación para la disolución del hierro $\Delta H_{(Fe^{2+})}$ fue encontrado $\approx 40kJ/mol$ para el rango de temperaturas de $20^\circ C$ a $50^\circ C$ ^{Error! Reference source not found.}. A temperaturas mayores de $50^\circ C$ no hay una firme conclusión del efecto de la temperatura en la disolución anódica del hierro^{Error! Reference source not found.}

6.7. Implementación del modelo

El modelo fue hecho una hoja de calculo de Excel incluyendo todas las constantes termodinámicas y cinéticas de las reacciones y especies involucradas en el proceso de corrosión. Los barridos potenciodinámicos catódicos y anódicos se hacen a partir del potencial reversible del Fe con respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH).

El modelo requiere de entradas como: temperatura, pH, P_{CO_2} , velocidad de rotación, concentración total del HF_r y el diámetro del cilindro rotatorio. Una vez determinados los parámetros de entrada, el programa genera un gráfico con cada una de las reacciones electroquímicas individuales que se llevan a cabo en el sistema y con la curva anódica y catódica total. La intersección de la curva catódica total y la curva anódica da un E_{corr} que se resuelve por:

$$\sum i_a = \sum i_c \quad (37)$$

el cual toma la forma de:

$$i_{(H^+)} + i_{(H_2CO_3)} + i_{(H_2O)} + i_{(O_2)} + i_{(HF_r)} = i_{(Fe)} \quad (38)$$

Una vez conocido el E_{corr} es posible desplegar una curva de polarización teórica (barrido) generado por la ecuación (38). El i_{corr} es calculado a partir de la curva anódica (ecuación

(34))y del E_{corr} conocido. La pendiente $\frac{dE}{di}$ en el potencial de corrosión puede ser calculado por una diferenciación numérica de la ecuación (38).

Esta información puede ser usada para calcular el valor teórico de B desde el i_{corr} conocido:

$$B = \left(\frac{dE}{di} \right)_{E_{\text{corr}}} \times i_{\text{corr}} \quad (39)$$

7.Comparación entre el Modelo Electroquímico y los Datos Experimentales

Efecto de la concentración—Para los barridos potenciodinámicos el modelo considera sólo la concentración de ácido fórmico libre en el sistema. Para todas las concentraciones evaluadas a pH 4, 25° C y 1000rpm la reacción catódica dominante en el sistema es la reducción del HFr.

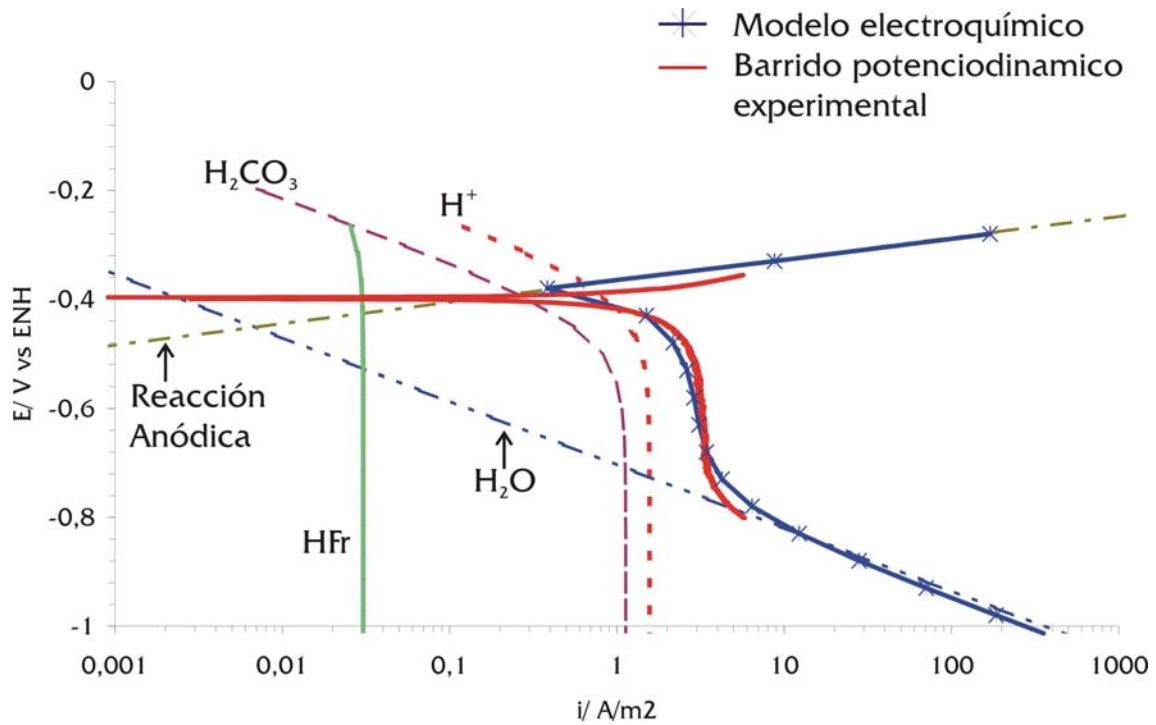


Figura 15. Comparación entre el modelo electroquímico y los datos experimentales en una solución saturada de CO_2 (25° C, pH 4, 1000rpm)

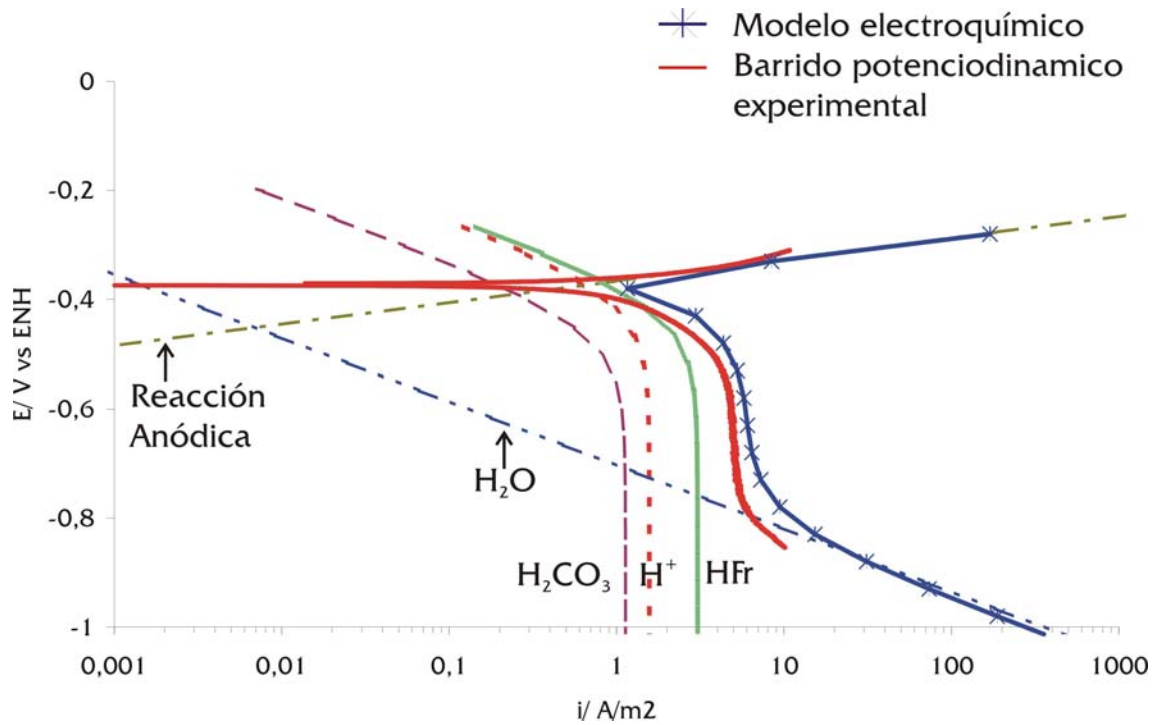


Figura 16. Comparación entre el modelo electroquímico y los datos experimentales en una solución saturada de CO₂ con 100ppm de HFr (25°C, pH 4, 1000rpm)

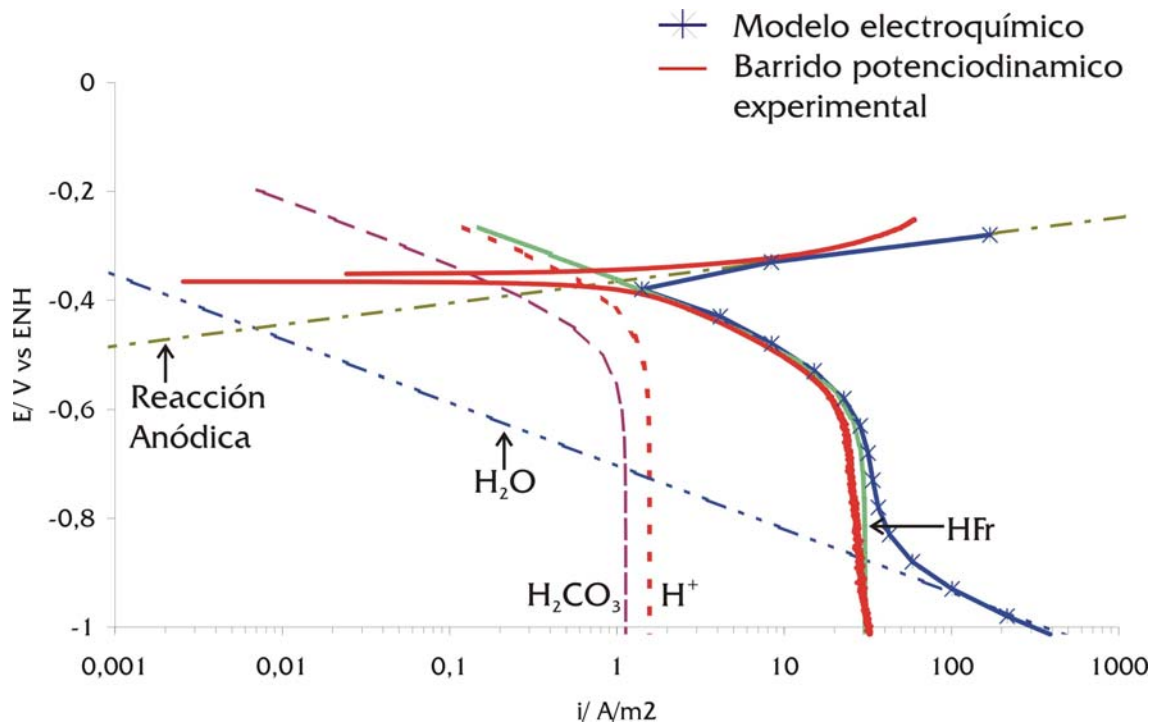


Figura 17. Comparación entre el modelo electroquímico y los datos experimentales en una solución saturada de CO₂ con 1000ppm de HFr (25°C, pH 4, 1000rpm)

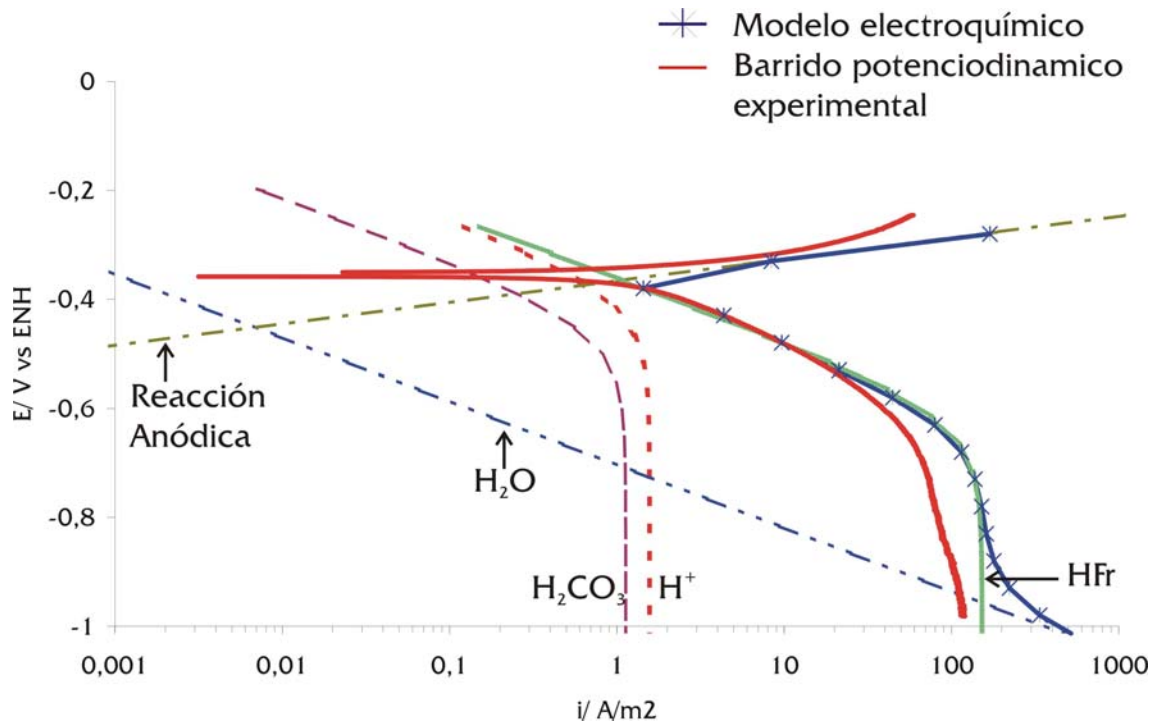


Figura 18. Comparación entre el modelo electroquímico y los datos experimentales en una solución saturada de CO₂ con 5000ppm de HFr (25°C, pH 4, 1000rpm)

Efecto del pH — Para la predicción del efecto del pH en la corrosión por CO₂ fue hecha con una solución saturada con 1bar (100kPa) de CO₂, 100ppm de HFr, t=25° C, ω=1000rpm (aproximadamente igual a 0.7m/s), un diámetro del cilindro igual a 0.012m dando un Re igual a 7810. La rapidez de disolución anódica a cualquier potencial es directamente proporcional a la concentración de H⁺, lo que lleva a una alta dependencia de la rapidez de corrosión con el pH. La contribución de la reducción del H⁺ fue mucho mas pequeña al aumentarse el pH Al incrementarse el pH la reducción directa del H₂CO₃ es la reacción catódica dominante. La concentración de ácido carbónico no varía con el pH. Mientras que la i_{lim} para la reducción del hidrógeno es proporcional a la concentración de hidrógeno en el seno de la solución $[H^+]_b$.

Los valores proporcionados por el modelo están multiplicados por un factor de 100 para pH 5 y 6 ^{Error! Reference source not found.}

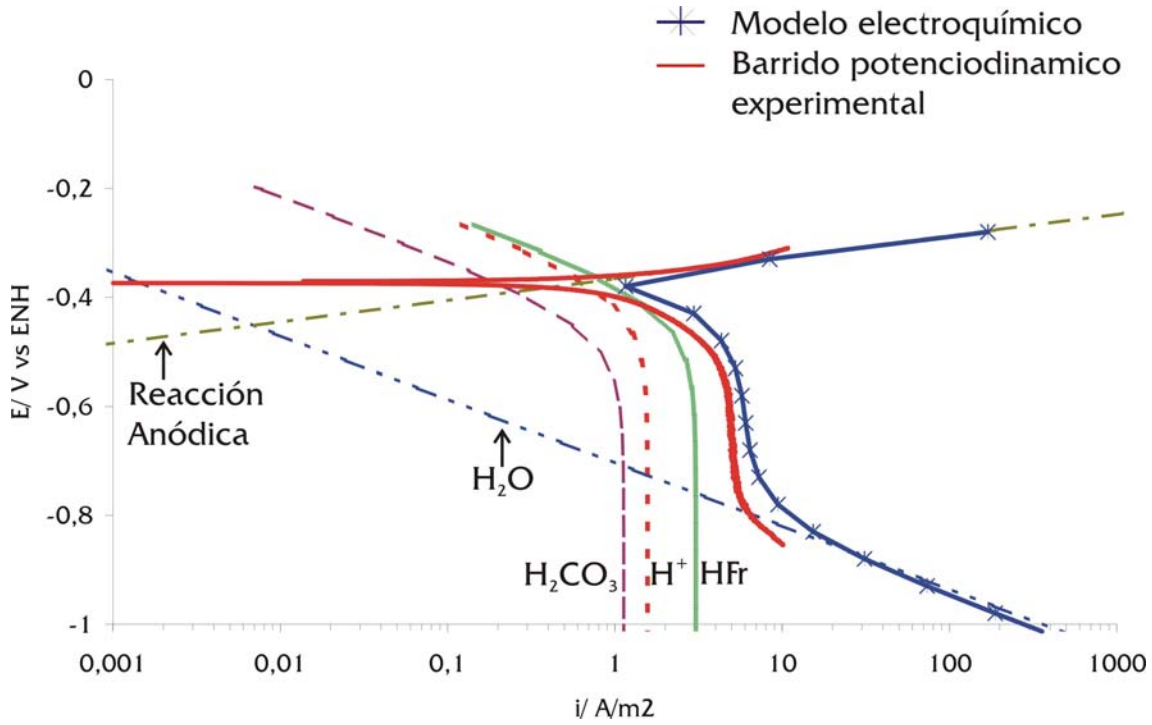


Figura 19. Comparación entre el modelo electroquímico y los datos experimentales en una solución saturada de CO_2 a pH 4 (25°C, 100ppm de HFr, 1000rpm)

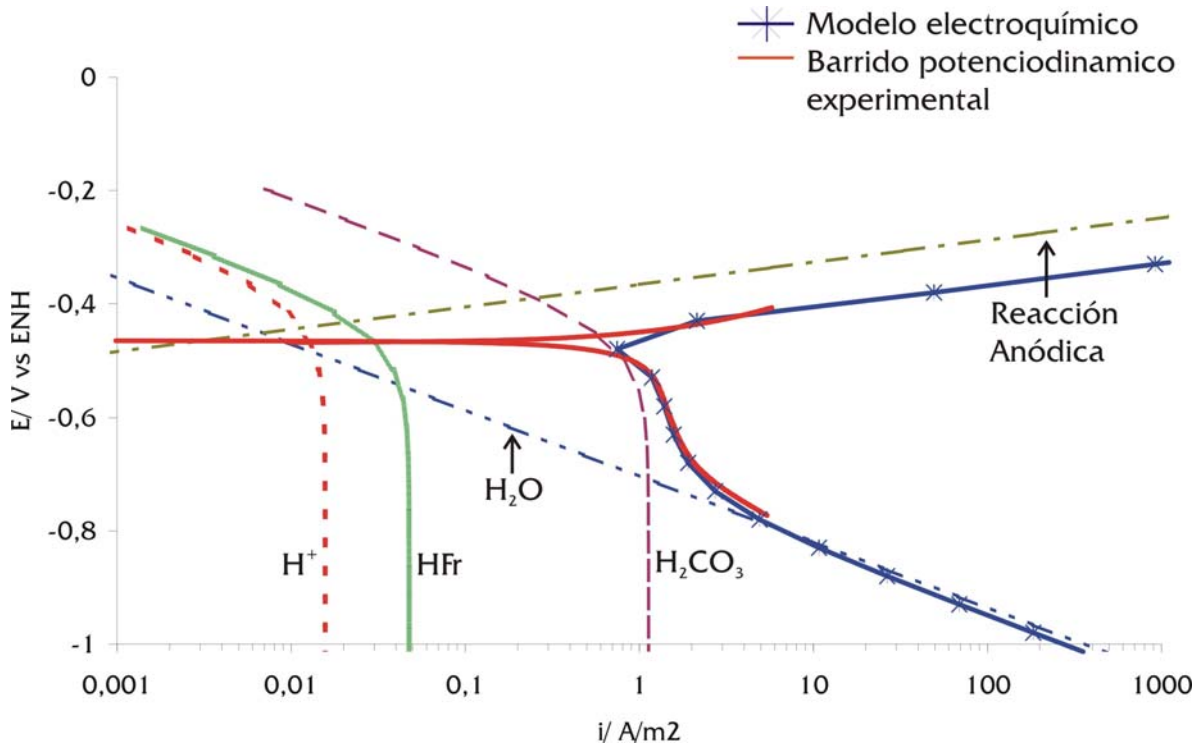


Figura 20. Comparación entre el modelo electroquímico y los datos experimentales en una solución saturada de CO_2 a pH 5 (25°C, 100ppm de HFr, 1000rpm)

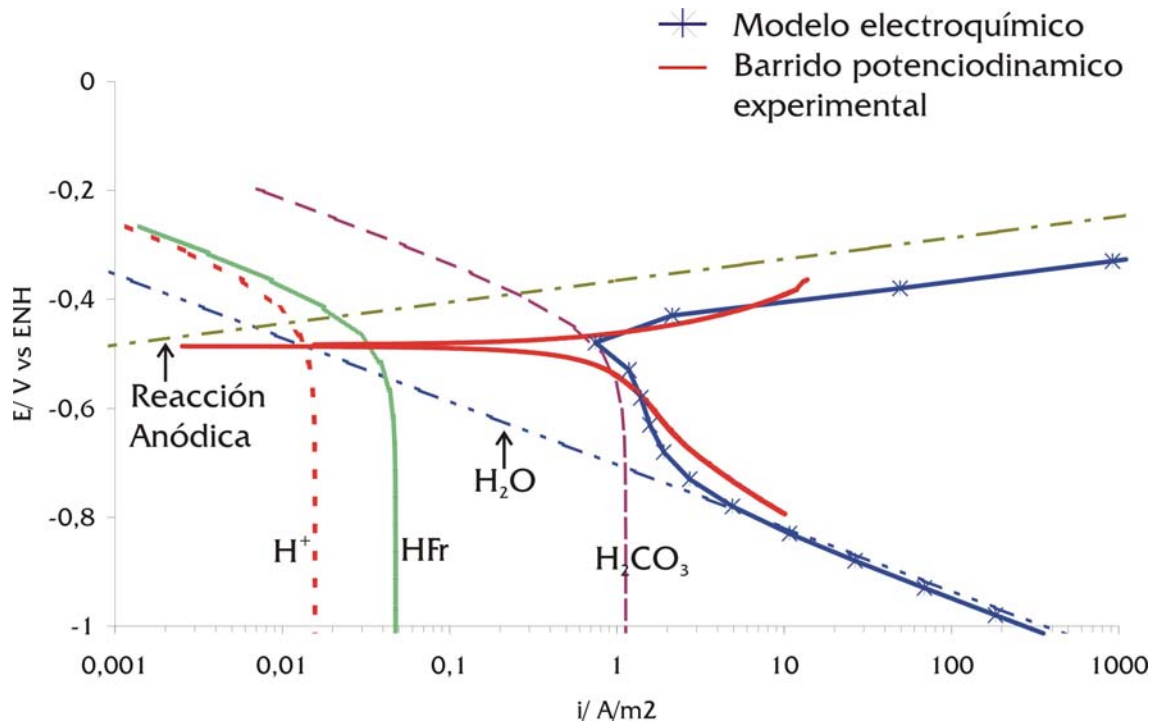


Figura 21. Comparación entre el modelo electroquímico y los datos experimentales en una solución saturada de CO₂ a pH 6 (25°C, 100ppm de HFr, 1000rpm)

Efecto de la velocidad—El efecto del flujo en la corrosión por CO₂ fue hecha a pH 4, 100ppm de HFr, 25° C y 1 bar de CO₂. A grandes velocidades de rotación la reducción del HFr es la reacción catódica dominante, debido a la transferencia de masa de las especies hacia la superficie del metal.

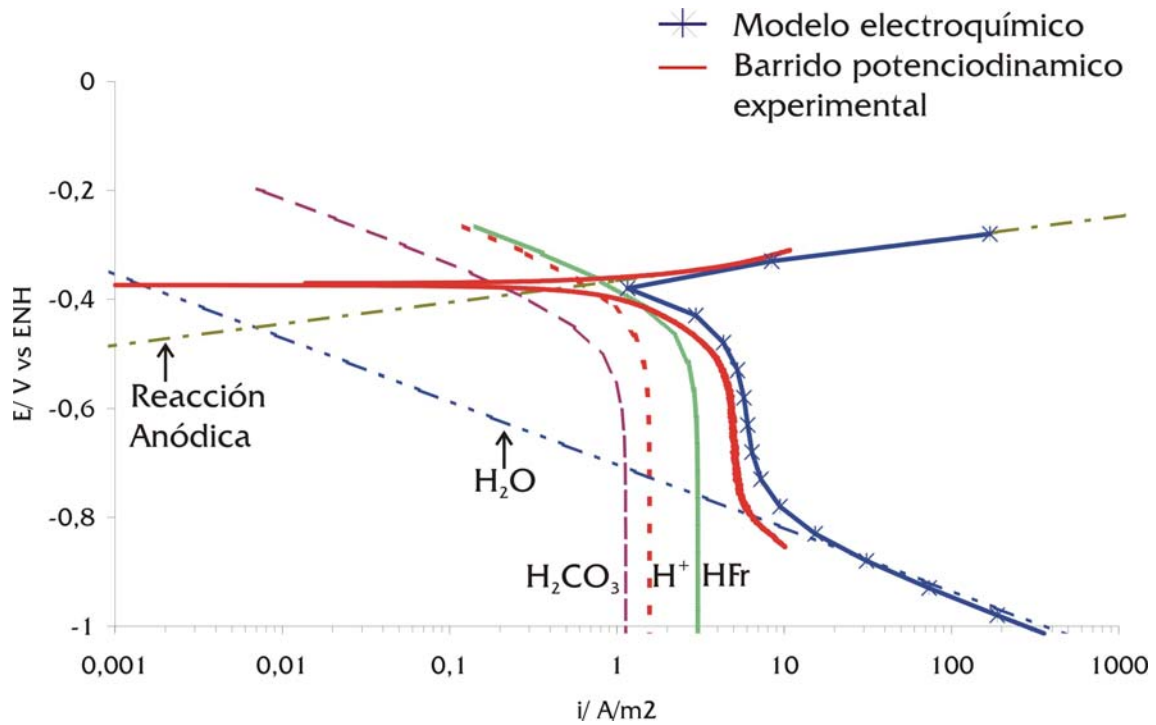


Figura 22. Comparación entre el modelo electroquímico y los datos experimentales en una solución saturada de CO_2 a 1000rpm (25°C, 100ppm de HFr, pH 4)

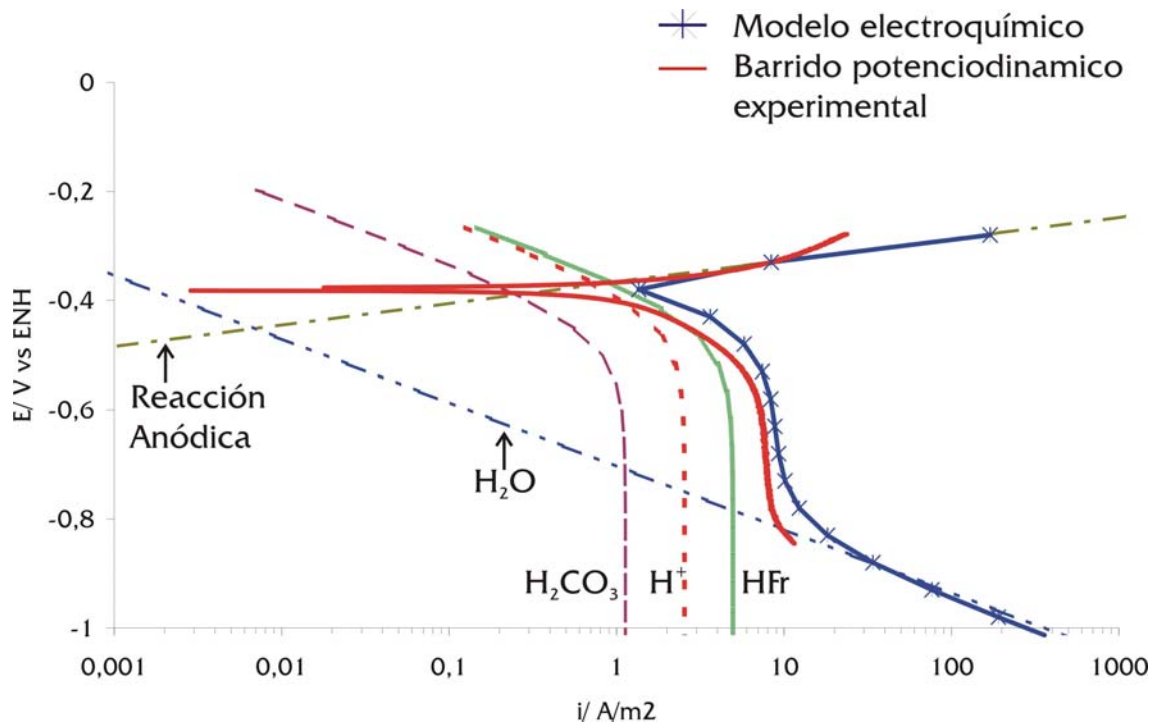


Figura 23. Comparación entre el modelo electroquímico y los datos experimentales en una solución saturada de CO_2 a 2000rpm (25°C, 100ppm de HFr, pH 4)

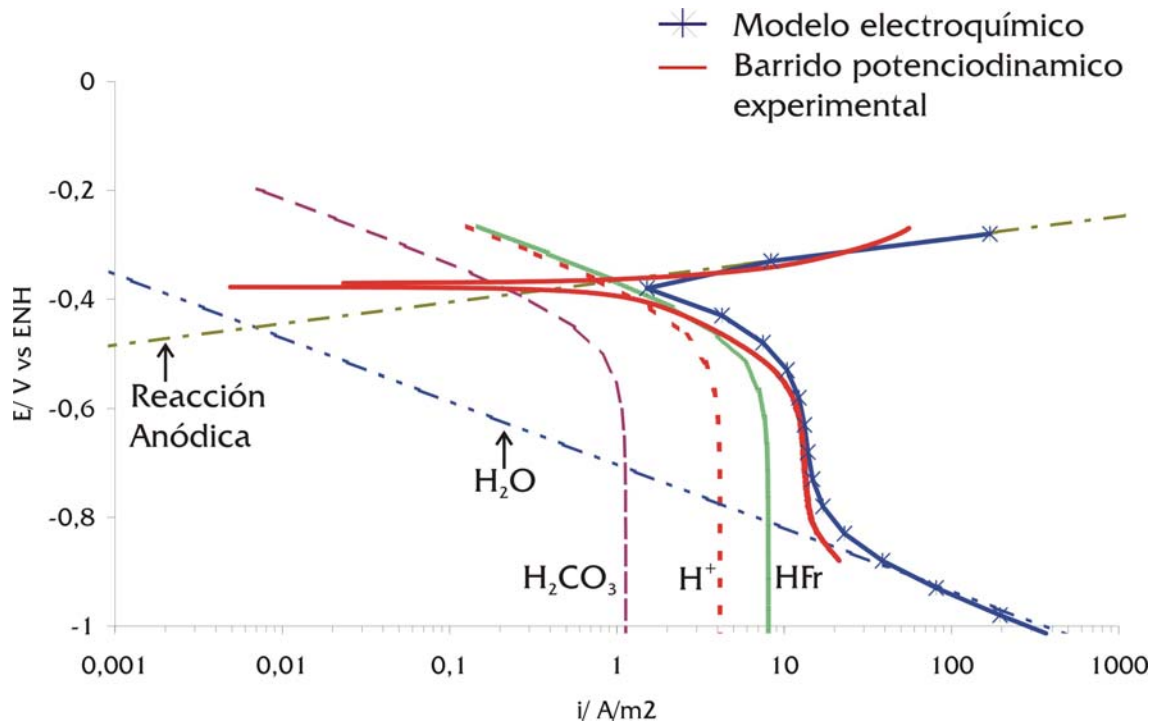


Figura 24. Comparación entre el modelo electroquímico y los datos experimentales en una solución saturada de CO_2 a 4000rpm (25°C, 100ppm de HFr, pH 4)

Efecto de la temperatura — Se evaluó el efecto de la temperatura en la corrosión por CO_2 a pH 4, 100ppm de HFr, 1000rpm y una presión parcial de 1 bar de CO_2 . La reacción catódica dominante es la reducción del HFr. A temperaturas mayores de 50°C no hay una firme conclusión del efecto de la temperatura en la disolución anódica del hierro [Error! Reference source not found.](#)

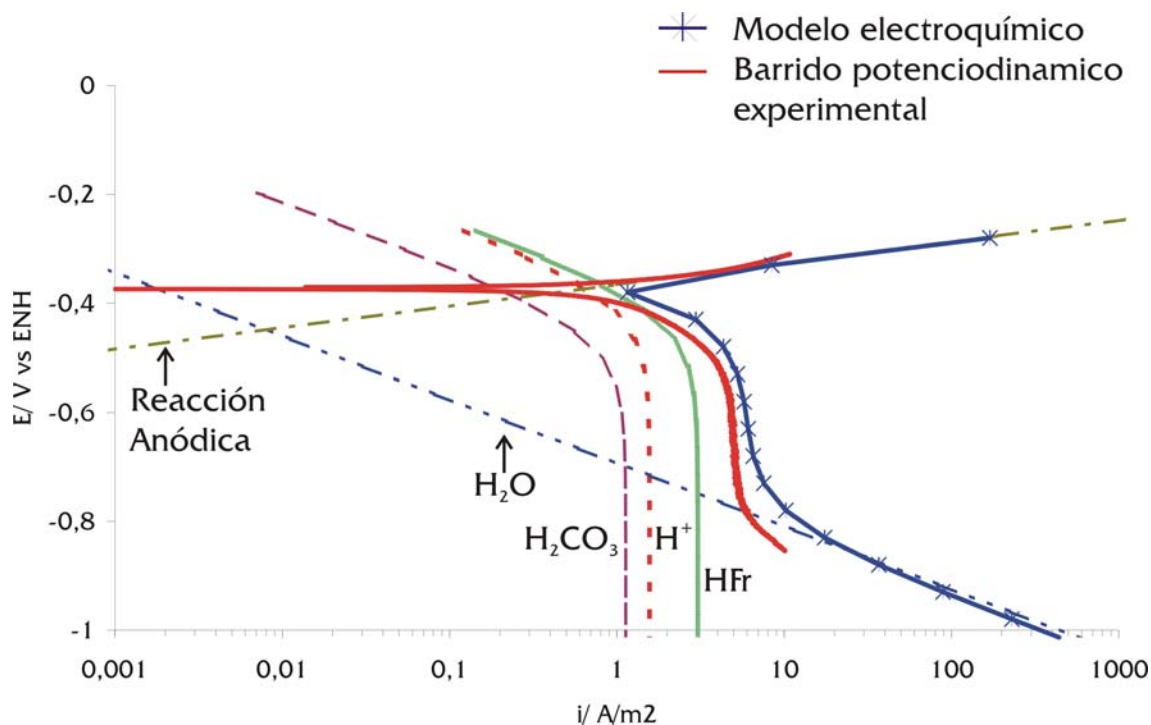


Figura 25. Comparación entre el modelo electroquímico y los datos experimentales en una solución saturada de CO_2 a 25°C (100ppm de HFr, pH 4, 1000rpm)

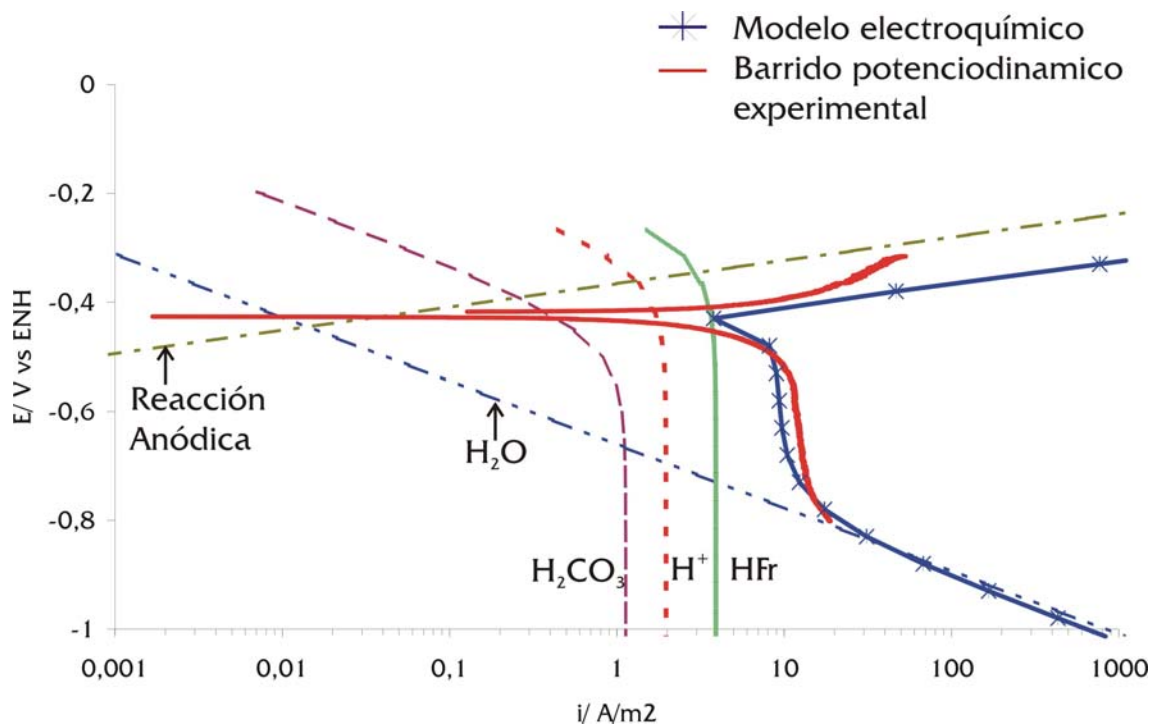


Figura 26. Comparación entre el modelo electroquímico y los datos experimentales en una solución saturada de CO_2 a 50°C (100ppm de HFr, pH 4, 1000rpm)

8. Conclusiones

Efecto de la concentración de HFr

- Cuando 100, 1000 y 5000ppm de HFr total, están disueltos en el sistema saturado con CO₂ la reacción de reducción del ácido fórmico es la reacción catódica dominante. Además de desplazar a valores más positivos la corriente limite.
- Cuando 100ppm de HFr total están disueltos en el sistema saturado con CO₂, la rapidez de corrosión del acero X-65 no se incrementa con respecto al sistema saturado con puro CO₂.
- Cuando 1000 y 5000ppm de HFr total están disueltos en el sistema saturado con CO₂, la rapidez de corrosión se incrementa en 1,23 y 1,38 veces más respectivamente en comparación al sistema con puro CO₂ disuelto.

Efecto del pH

- Cuando el pH aumenta, el valor en los potenciales disminuye de -0.593 V a pH 4 hasta -0.705V a pH 6 debido a los gradientes de concentración.
- A pH 4 la reacción catódica dominante es la reducción del ácido fórmico mientras que a pH 5 lo es la reducción del ácido carbónico y a pH 6 la reducción de ácido carbónico y la reducción del agua son las reacciones catódicas dominantes.
- La reacción catódica se retarda por el incremento en el pH debido a una menor cantidad de iones hidrógeno disponibles para su reducción.

Efecto de la velocidad de rotación

- Con el incremento en la velocidad de rotación se acrecienta el transporte de las especies H⁺, HFr y H₂CO₃ a la superficie del metal promoviendo un aumento en la rapidez de corrosión.
- A velocidades de rotación de 1000, 2000 y 4000rpm la zona de control por activación de las curvas potenciodinámicas no se ve afecta por el incremento en la velocidad. Mientras que la zona de transferencia de masa se incrementa hacia valores más positivos.
- La reducción del HFr es la reacción catódica dominante.

Efecto de la temperatura

- El efecto más importante que la temperatura tiene en el proceso de corrosión por CO_2 es el incremento del control por transferencia de masa i_{lim} , el cual resulta por un incremento en el coeficiente de difusión para los iones H^+ y una disminución en la viscosidad a altas temperaturas.
- La reacción catódica dominante es la reducción del ácido fórmico y a mayores sobrepotenciales la reducción directa del agua.
- La influencia del HF_r en la rapidez de corrosión es mayor cuando se incrementa la temperatura a 80° C, llegando a un valor de 15.5mm/año a pH 4, 1000rpm y 100ppm de HF_r total que representa un incremento de 12,9 veces más que cuando el sistema está a 25° C bajo las mismas condiciones de pH, concentración de HF_r y velocidad de rotación.

El modelo electroquímico propuesto muestra buena concordancia entre los barridos potenciodinámicos experimentales y los teóricos.

8.1. Trabajos Futuros

- Comparar el efecto sobre la rapidez de corrosión del acero X-65 en ácido fórmico con respecto con los demás ácidos orgánicos presentes en los yacimientos de petróleo. Como los son el ácido acético, propiónico, y butírico, que se encuentran en forma de ion acetato, propanato y butirato. A las mismas concentraciones de ácido libre o no disociado bajo las mismas condiciones de estudio hechas en este trabajo.
- Comparar el efecto del ácido fórmico en otro tipo de acero de interés industrial, como lo es el 13%Cr.
- Evaluar el comportamiento electroquímico del HFr a altas presiones.
- Comparar el modelo realizado con el trabajo hecho por de Waard, y Lotz; Dugstad y colaboradores en presencia de ácido fórmico.

9. Bibliografia

- [1] Mars G. Fontana and Norbert D. Greene, "Corrosion Engineering, " 2nd edition, McGraw Hill (1978).
- [2] J.L. Crolet, M.R. Bonis, "The role of Acetate Ions in CO₂ Corrosion," Corrosion/83, paper no.160 (Houston, TX: NACE, 1983).
- [3] C. de Waard, U. Lotz, "Carbonic Acid Corrosion of Steel" (1975): p.177
- [4] C. de Waard and D.E. Milliams, "Prediction of Carbonic Acid Corrosion in Natural Gas Pipelines," First International Conference on the Internal and External Protection of Pipes, paper F1, Sept 1975, University of Durham, UK
- [5] C. de Waard, U. Lotz, "Prediction of CO₂ Corrosion of Carbon Steel", Corrosion/93, paper no.69
- [6] S. Nestic, J. Postlethwaite and S. Olsen, "An Electrochemical Model for Prediction of Corrosion of Mild Steel in Aqueous Carbon Dioxide Solutions," Corrosion 52, 4 (1996): p.280.
- [7] B.F.M. Pots, "Mechanistic Model for the Prediction of CO₂ Corrosion Rates Under Multi-Phase Flow Conditions," Corrosion 95. paper No 137 (Houston TX: NACE 1995)
- [8] J. O'M. Bockris, D.Drazic and A.R. Despic, "The Electrode Kinetics of the Deposition and Dissolution of Iron," Electrochemica Acta 4 (1961): p.325.
- [9] A. Dugstad "The importance of FeCO₃ Supersaturation on the CO₂ Corrosion of carbon steel," Corrosion 92. paper No 14 (Houston TX: NACE 1992).
- [10] E.W.J. Van Hunnick, B.F.M. Pots and E.L.J.A. Hendriksen, "The Formation of Protective FeCO₃ Corrosion Product Layers in CO₂ Corrosion," Corrosion/1996, Paper No. 6, (Houston, TX: NACE International, 1996)
- [11] A. Dugstad "Mechanism of Protective Film Formation During CO₂ Corrosion of Carbon steel," Corrosion/98 paper No 31 (Houston: TX, 1998).
- [12] S. Nestic and L.J.Lee, , "A Mechanistic Model for CO₂ Corrosion with Protective Iron Carbonate Films-Part 3: Film Growth Model", Corrosion, Volume 59, No.5, 2003, p 616-628.
- [13] Z.P. Obukhova, Candidates Dissertation VN11GAZ, Moscow, 1974; Gazovaya Promyshlennost, No.4,48(1973)
- [14] M.R.Bonis, J.L. Crolet, "Basics on the Prediction of the Risks of CO₂ Corrosion in Oil and Gas Wells," Corrosion/89, Paper No. 466 (Houston, TX. NACE, 1989).
- [15] W. Carthers, Y. Kharaka, "Aliphatic Acid Anions in Oil Field Waters-Implications for Origin of Natural Gas," American Association of Petroleum Geological Bulletin, Vol.62, p.2441-2453
- [16] T. Barth, "Organic Acids and Inorganic Anions in Waters from Petroleum Reservoirs, Norwegian Continental Shelf: a Multivariate Statistical Analysis and Comparison with American Reservoir Formation Waters," Applied Geochemistry, Vol.6 (1991): p.1-15

-
- [17] J.D. Garber, R.S. Perkins, V.R. Jangama, R.R. Alapati, "Calculation of Down hole pH and Delta pH in the Presence of CO₂ and Organic Acids," Corrosion/96, paper no.176 (Houston, TX: NACE, 1996).
- [18] Kim Myung Hwa, Kim Chang Shik, Lee Haeng Woo, Kim Keon, "Temperature Dependence of Dissociation Constants for Formic Acid and 2,6-dinitrophenol in Aqueous Solutions up to 175°C," Journal of the Chemical Society, 92(24), (1996): p.4951-4956.
- [19] J.A. Dean, "Lange's Handbook of Chemistry," 15th edition, McGraw Hill (1999): p.1.15, 8.48
- [20] Steven C. Chapra and Raymond P. Canale, "Métodos Numéricos para Ingenieros," 4^a edición, Mc Graw Hill (2003), p.77.
- [21] A.J. Bard, L.R. Faulkner, "Electrochemical Methods" (New York, NY: John Wiley and Sons, 1980), p.110.
- [22] J. Genescá, "Técnicas Electroquímicas de Corriente Directa para el Estudio de la Corrosión—Técnicas de Extrapolación de Tafel o de Intersección", Primera Jornada sobre Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión, XVI Congreso Sociedad Mexicana Electroquímica, México (2001): p.40-52
- [23] D.W. Shoesmith, "Kinetics of Aqueous Corrosion," ASM Handbook, 9th edition, Metals Handbook, Vol.13, Corrosion.
- [24] D.C. Silverman, "The Rotating Cylinder Electrode for Examining Velocity-Sensitive Corrosion-A Review," Corrosion 60, 11 (2004): p.1003.
- [25] S. Nestic, G.T. Solvi, and J. Enerhaug, "Comparison of the Rotating Cylinder and Pipe Flow Test for Flow-Sensitive Carbon Dioxide Corrosion," Corrosion 51, 10 (1995): p.773.
- [26] M. Eisenberg, C.W. Tobias, C.R. Wilke, J Electrochemical Society, Vol. 101 (1954): p 306.
- [27] D.C. Silverman, "Technical Note: On Estimating Conditions for Simulating Velocity-Sensitive Corrosion in the Rotating Cylinder Electrode," Corrosion 55, 12 (1999): p.1115.
- [28] D.R. Gabe, F.C. Walsh, J. Appl. Electrochem. 13 (1983): p. 3.
- [29] L.G.S. Gray, B.G. Anderson, M.J. Danysh, P.G. Tremaine, "Mechanism of Carbon Steel Corrosion in Brines Containing Dissolved Carbon Dioxide at pH 4," CORROSION/89, paper no. 464 (Houston, TX: NACE, 1989).
- [30] L.G.S. Gray, B.G. Anderson, M.J. Danysh, P.R. Tremaine, "Effect of pH and Temperature on the Mechanism of Carbon Steel Corrosion by Aqueous Carbon Dioxide," CORROSION/90, paper no. 40 (Houston, TX: NACE, 1990).
- [31] V.S. Bagotzky, Fundamentals of Electrochemistry (New York, NY: Plenum Press, 1993), p.141.
- [32] F.P. Berger, K.-F. F.-L Hau, Int J Heat Mass Transfer, Vol. 20 (1977): p. 1185.
- [33] Handbook of Chemistry and Physics, 66th ed. (Boca Raton, Fl: CRC Press Inc., 1985), p.F-37.
- [34] P.W. Atkins, Physical Chemistry, 2nd ed. (Oxford, England: Oxford University Press, 1982), p. 905.
- [35] K.J. Vetter, Electrochemical Kinetics, Theoretical and Experimental Aspects, (New York, NY: Academic Press, 1976), p.235.

-
- [36] T. Hurlen, S.Gunvaldsen, R.Tunold, F.Blaker, P.G. Lunde, J. Electroanal. Chem. 180 (1984): p. 511.
- [37] IUPAC, Chemical Data Series, No.21, "Stability Constants for Metal Ion Complexes, Part A: Inorganic Ligands" (Elmsford, NY: Pergamon Press, 1982).
- [38] D. Stachewski, Chemie-Ing.-Techn. 41 (1969): p. 1111.
- [39] D.A. Palmer, R.V. Eldik, Chem. Rev. 83 (1983): p. 651.
- [40] J.M. West, Electrodeposition and Corrosion Processes, (Van Nostrand, 1964), p 36
- [41] J.G. Liu, G.S. Luo, S. Pan, J.D. Wang, "Diffusion Coefficients of Carboxylic Acids in Mixed Solvents of Water and 1-butanol", Chemical Engineering and Processing 43 (2004): p. 43-47
- [42] M.A. Quraishi and F.A. Ansari, "Corrosion Inhibition by Fatty Acid Triazoles for Mild Steel in Formic Acid", Journal of Applied electrochemistry 33 (2003): p.233-238
- [43] S. Nestic, Nicholas Thevenot, Jean L. Crolet and Dragutin M. Drazic, "Electrochemical Properties of iron Dissolution in presence of CO₂ – Basics Revisited," Corrosion/96, paper no.3 (Houston, TX: NACE, 1996).