

EIS MEASUREMENTS FOR EVALUATION OF CORROSION INHIBITORS FOR CO₂ UNDER MULTIPHASE CONDITIONS

MEDICIONES EIS PARA EVALUACION DE INHIBIDORES DE CORROSION POR CO₂ BAJO CONDICIONES DE FLUJO MULTIFASICO

Ing. Yenny González¹, Ing. Carlos Martínez¹, Ph.D. D. Peña², M.Sc. Cesar Peña^{3,4}

¹ Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Carretera C. del Norte - Tunja, Colombia

² Universidad Industrial de Santander. Sede Guatigüara. Piedecuesta Colombia.

³ Universidad de Pamplona. Ciudadela Universitaria, Pamplona Colombia.

⁴ Universidad Politécnica de Madrid, Calle José Gutiérrez Abascal 2, Madrid, España

E-mail: {yenny.gonzalez, carlos.martinez}@uptc.edu.co, cesarapc@unipamplona.edu.co,

Abstract: This paper presents a study of electrochemical behavior of carbon steel AISI-1020 in a multi-system, saturated with carbon dioxide (CO₂) with and without inhibitor, using the technique of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was determined by the efficiency of two inhibitors: didecilamina and octadecanoic acid. The experiments were conducted in a circuit simulator “*flow loop*”, which was designed and built with polymer CPVC pipe. The system has a recirculation pump, a tank fiberglass coated with a polymer, a heating system equipped with a temperature controller. The system was evaluated in constant temperature and speed. It proposes an equivalent circuit model to describe the process of corrosion under conditions of flow multiphase with inhibitors used. The results show that the technique EIS can be used to study the mechanisms and the effect of corrosion inhibitors in turbulent multiphase flow conditions.

Resumen: Este artículo presenta un estudio del comportamiento electroquímico del acero al carbono AISI-1020 en un sistema multifásico, saturado con dióxido de carbono (CO₂) con y sin inhibidor, usando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) mediante la cual se determinó la eficiencia de dos inhibidores: didecilamina y ácido octadecanoico. Los experimentos se desarrollaron en un circuito simulador de “*flow loop*”, el cual se diseñó y construyó con tubería de material polimérico CPVC. El sistema cuenta con una bomba de recirculación, un tanque en fibra de vidrio revestido con polímero, un sistema de calentamiento provisto de un controlador de temperatura. Se evaluó el sistema a temperatura y velocidad constantes. Se propone un modelo de circuito equivalente para describir el proceso de corrosión bajo condiciones de flujo multifásico con los inhibidores utilizados. Los resultados muestran que la técnica EIS puede utilizarse para estudiar los mecanismos y el efecto de inhibidores de corrosión en flujo multifásico turbulento.

Keywords: Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS); Carbon dioxide corrosion; Corrosion inhibitor; Multiphase flow.

1. INTRODUCCION

El dióxido de carbono (CO₂) se encuentra de forma natural en los pozos de petróleo y gas. Este se

disuelve inicialmente en el agua que se bombea dentro de los pozos para reducir la viscosidad del petróleo y mejorar su explotación. También, una práctica común es saturar los pozos con CO₂, para

mantener una alta presión dentro del pozo. Entonces, la corrosión por CO_2 tiene una gran influencia en tales tuberías de acero al carbono, porque éste conduce a la formación de ácido carbónico débil (H_2CO_3) durante la reacción de corrosión (Ogundale y White, 1986).

El carbonato de hierro (FeCO_3) es el producto de corrosión primario, se precipita fuera de la solución, debido a su baja solubilidad y forma una película sobre la superficie del acero al carbono que, además, reduce la corrosión. La corrosión por CO_2 está influenciada por varios factores: tales como: composición del fluido, temperatura, pH, tipo de flujo, etc. (Webb y Kruger, 1980).

Se ha estimado que el 80 % de las fallas ocurridas en los sistemas de producción y transporte de petróleo o gas son causadas por la corrosión y, que normalmente se gastan enormes cantidades de dinero para prevenir, monitorear, inspeccionar y reparar los daños que causa el fenómeno de la corrosión, no solo en los equipos, en las facilidades (accesorios) de los campos productores y en las refinerías, sino también en el medio ambiente y en la sociedad.

Uno de los métodos más utilizados para controlar la corrosión interna en tuberías, es el uso de inhibidores. Estos compuestos químicos, añadidos en pequeñas concentraciones a un medio agresivo, son capaces de frenar o disminuir la velocidad de corrosión de los metales. Ellos juegan un papel clave en el control de la corrosión asociada con la producción y transporte de crudo y gas. (Forero, 2004).

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) es muy útil en la evaluación de la eficiencia de inhibidores, en el análisis de los mecanismos electroquímicos y de los procesos de corrosión. Los modelos de circuito equivalente permiten interpretar el espectro EIS, ya que los componentes de estos modelos se pueden igualar con fenómenos físicos como adsorción o formación de películas.

En este artículo se demuestra la capacidad de esta técnica para estudiar los mecanismos de corrosión e inhibición en sistemas de flujo multifásico y se proponen modelos de circuito equivalente para analizar los datos experimentales obtenidos con y sin el uso de inhibidor.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los experimentos se desarrollaron en un circuito simulador de flujo "flow loop", el cual se diseñó y construyó con tubería de material polimérico CPVC de 25.4 mm de diámetro interno, 12 m de longitud.

El esquema del *loop* se muestra en la Figura 1. El tanque en fibra de vidrio, revestido con polímero, tiene una capacidad de 118 litros. El líquido del tanque fue impulsado por la tubería de CPVC mediante una bomba centrífuga de 0,5 H.P. El calentamiento del fluido se realizó mediante una resistencia revestida en titanio, dispuesta en el interior del tanque, la cual va conectada a un controlador de temperatura, que se ajustó a variaciones de temperatura de ± 1 °C. La temperatura fue mantenida en 60 °C, velocidad 0.8 m/s, caudal 6,5 GPM.

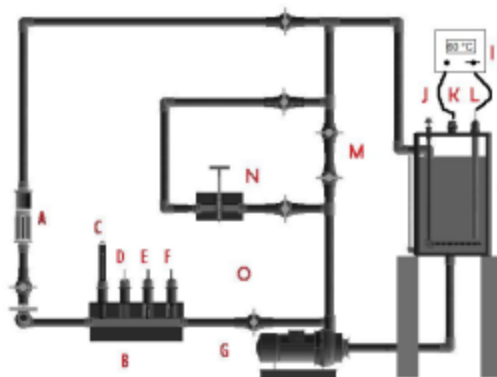


Fig. 1. Esquema general del loop. A: Rotámetro, B: Celda electroquímica, C: Termómetro, D: Electrodo de referencia, E: Contraelectrodo, F: Electrodo de trabajo, G: Bomba, H: Tanque de almacenamiento, I: Controlador de temperatura, J: Entrada de gas, K: Termocupla, L: Resistencia, M: Válvulas, N: Celda portacupones, O: Alimentación de fluido

En todas las pruebas se utilizó agua destilada, cloruro de sodio grado analítico en concentración de 3% en peso. La sal se disolvió previamente en una cantidad pequeña de agua y luego se agregó al seno de la solución, para minimizar la cantidad de sal no disuelta. Se agregó un aceite ligero en proporción de 1:9 (viscosidad 4 cp, densidad 0.92 g/cm^3). Se realizó recirculación durante una hora, durante este tiempo se realizó una desaireación con CO_2 (99,995%), se incrementó la temperatura del fluido hasta la temperatura de ensayo (60 °C). La inyección de CO_2 se mantuvo durante los ensayos para garantizar que se expulse la mayor cantidad de oxígeno y que se mantenga la saturación de CO_2 .

Este método garantiza niveles de oxígeno mínimos (por debajo de 20 ppb). En este punto el pH medido fue de 4,98. Después de la desaireación se agregó el inhibidor de corrosión, previamente disuelto en una mezcla de benceno-etanol. Se realizaron pruebas por separado con cada inhibidor. Los inhibidores empleados fueron didecilamina y ácido octadecanoico en una concentración de 25 ppm, cada uno. Se permitió una homogenización durante varios minutos para permitir una buena dispersión dentro de la solución, y luego se desvió el flujo hacia la celda electroquímica para iniciar los ensayos.

La probeta EIS se colocó en la celda electroquímica (Figura 1) Las mediciones se realizaron con un equipo GAMRY PC-4 y para el análisis se utilizó su software complementario.

La composición química del acero utilizado se muestra en la Tabla 1. La muestra usada para las pruebas de EIS fue pulida con papel de carburo de silicio progresivamente hasta malla 600, enjuagada con acetona y agua destilada. Luego, se colocó en la celda electroquímica y se procedió a realizar las mediciones.

Tabla 1. Composición química del acero ensayado (% en peso)

Elemento	C	Mn	P	S	Si
% en peso	0,224	0,448	0,0184	0,0121	0,0017
Elemento	Cr	Mo	Ni	Nb	V
% en peso	0,0057	0,0039	0,0318	<0,0005	<0,0003
Elemento	Ti	Cu	Fe		
% en peso	0,0009	0,0268	Balance		

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Mediante la técnica EIS, se evaluó el efecto de los inhibidores en la corrosión por CO₂, analizando los diferentes diagramas arrojados en el ensayo. Cada diagrama aporta diferente información sobre los mecanismos que suceden en la interfase (acero-electrolito).

3.1 Solución multifásica

En la Figura 2 se muestran los diagramas de Nyquist obtenidos para el sistema multifásico (salmuera-aceite) en diferentes tiempos de exposición.

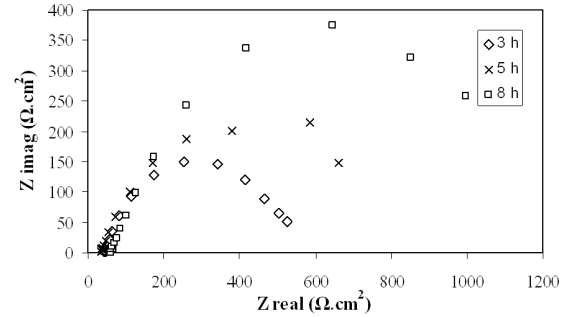


Fig. 2. Diagramas de Nyquist del espectro EIS para una velocidad de fluido de 0.8 m/s en un sistema salmuera (3%) - aceite (1:9)

En estas condiciones se observa que los diámetros de los semicírculos se amplían con el aumento del tiempo de exposición. Esto indica que en el sistema multifásico, la resistencia a la transferencia de carga aumenta con el tiempo. Lo anterior permite inferir que se van formando productos de corrosión, FeCO₃, que van bloqueando los sitios activos del sustrato metálico, lo que ocasiona un aumento en la resistencia

Los circuitos equivalentes se utilizan para describir el comportamiento electroquímico y para calcular los parámetros de interés tales como la resistencia del electrolito (R_s), resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) y capacitancia de la doble capa electroquímica (C_{dl}), (S. L. Wu *et. al.*, 2004).

En las celdas reales el capacitor de la doble capa, con frecuencia se comporta como un elemento de fase constante (constant phase element: CPE) y no como un capacitor ideal.

El elemento CPE es utilizado en el modelo en lugar del capacitor para compensar la no homogeneidad en el sistema. La impedancia de este elemento (Z_{CPE}) se determina por la siguiente ecuación:

$$Z_{CPE} = (1/Y)(jw)^{-a} \quad (1)$$

Donde Y es un factor de proporcionalidad, $j = \sqrt{-1}$ es la parte imaginaria de la impedancia, w es $2\pi f$. Para un capacitor ideal $a = 1$, para un capacitor no ideal el valor de a es menor que 1. El uso de a es solo para describir el comportamiento no ideal de la capacitancia de la doble capa, pero su significado físico no es claro (Chen y Jepson, 1999).

Mediante el software del equipo Gamry PC-4 se construyó un modelo de circuito equivalente que representara el comportamiento electroquímico en los ensayos realizados.

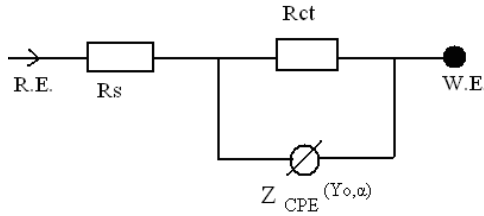


Fig. 3. Modelo de circuito equivalente usado para analizar los datos EIS en un sistema salmuera-aceite.

En la Figura 3 se muestra el modelo de circuito equivalente construido para analizar las gráficas de impedancia de los electrodos de trabajo sometidos a condiciones de flujo multifásico en el presente trabajo. Allí, R_s es la resistencia del electrolito (O.cm^2), R_{ct} es la resistencia a la transferencia de carga (O.cm^2), Z_{CPE} es la impedancia de CPE que se describe mediante los parámetros Y ($\text{O}^{-1}.\text{cm}^2.\text{s}^a$), y a el exponente que describe el comportamiento no ideal del capacitor.

Estos parámetros se calcularon mediante el ajuste (*fitting*) de los datos obtenidos de EIS con el circuito modelo y los resultados se muestran en la Tabla 2

Tabla 2. Evolución de los parámetros ajustados (mediante fitting) para diferentes soluciones

Solución	Multifásico 3 h	Multifásico 5 h	Multifásico 8 h
$R_s(\text{O})$	42,88	46,76	60
$R_{ct}(\text{O})$	495,7	638,2	1.017
$Y(\text{O}^{-1}.\text{cm}^2.\text{s}^a)$	7,91E-05	1,93E-04	4,40E-04
a	0,707	0,747	0,691
$\pm \text{Error } R_{ct}(\text{O})$	9,349	13,41	17,46

Como se puede observar, los valores de R_{ct} de los electrodos tratados con flujo multifásico aumentaron al incrementar el tiempo de exposición, lo cual probablemente se deba a la formación de productos de corrosión, que funcionan como una película aislante entre el metal y el electrolito.

Los resultados del ajuste muestran que el valor proporcional Y del CPE aumenta con el tiempo de exposición para la solución con salmuera. Previamente se ha demostrado que en las condiciones experimentales estudiadas se forman depósitos de FeCO_3 (López *et. al.*, 2003), y su presencia se asocia generalmente con una reducción en la velocidad de corrosión (Jonson y Tomson, 1991).

Como el carbonato de hierro se precipita, éste forma una capa superficial sobre el metal base. A 60°C esta cascarilla es porosa y no homogénea, lo cual permite el acceso de la solución corrosiva hasta la superficie metálica. Estas escamas, sin embargo, al parecer proporcionan algo de protección al metal del sustrato porque restringen la transferencia de masa de reactantes y productos entre la solución y el metal.

De otra parte, se esperaría que se formara un segundo arco capacitivo en el diagrama de Nyquist (Fig. 2), o un segundo tiempo constante en el diagrama de Bode, si se formara una capa protectora de FeCO_3 . Sin embargo, esto no se observa en el diagrama de impedancia presentado en la Figura 2. Esto podría deberse a la formación de una película delgada y porosa de FeCO_3 con una resistencia que es mucho más pequeña que la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}). El semicírculo representa la película de FeCO_3 que se une con el domo de transferencia de carga y ocasiona que los datos de EIS se describan mediante un semicírculo capacitivo simple.

Como consecuencia el incremento en el valor de la capacitancia (Y) podría relacionarse con el crecimiento del área de un depósito de carbonato de hierro sobre la superficie de las muestras, el cual está acompañado por un aumento en los correspondientes valores de R_{ct} .

Se obtuvo un ajuste excelente con el modelo de circuito equivalente propuesto para los datos experimentales. Como ejemplo, se presenta el diagrama de Bode en la Figura 4. Se observa que los datos obtenidos mediante el ajuste siguen casi el mismo patrón que los datos obtenidos experimentalmente durante toda la trayectoria del diagrama.

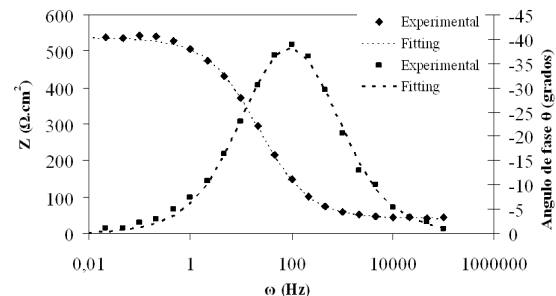


Fig. 4. Diagramas de Bode para 3 h de exposición en flujo multifásico

3.2 Soluciones con inhibidor

Se desarrollaron varios experimentos para investigar la influencia del inhibidor didecilamina y ácido octadecanoico, los diagramas de impedancia obtenidos se muestran en la Figura 5.

Se observa una tendencia en la magnitud de la impedancia a aumentar con el tiempo, con la didecilamina, mientras que para el ácido octadecanoico, aumentó hasta 5 h, pero luego disminuyó. Es importante notar que estos valores de impedancia para los ensayos con inhibidor son mayores que los obtenidos en las pruebas sin inhibidor (Figura 2).

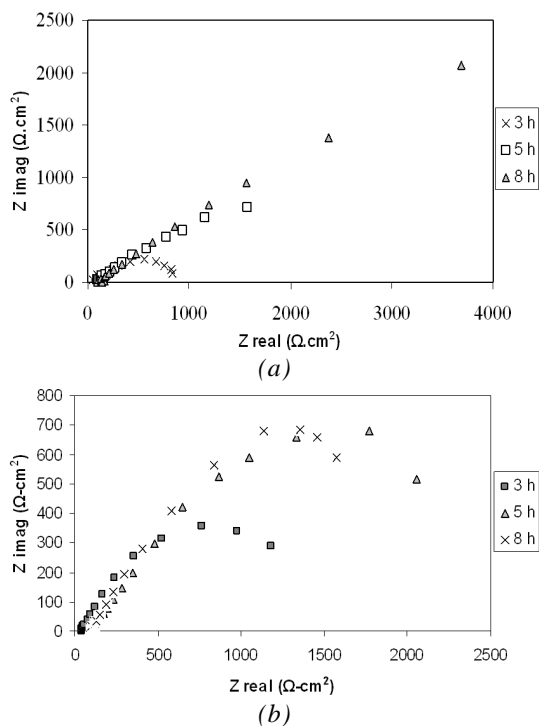


Fig. 5. Diagramas de Nyquist del espectro EIS para una velocidad de fluido de 0.8 m/s en un sistema multifásico con: (a) 25 ppm de didecilamina, (b) 25 ppm de ácido octadecanoico

Se utilizó el mismo circuito equivalente para modelar los datos experimentales. Los resultados obtenidos para los parámetros correspondientes se muestran en la Tabla 3.

Los resultados del ajuste muestran que los valores de capacitancia (Y) aumentan con el tiempo, para la didecilamina y son mayores que para los del sistema multifásico sin inhibidor. Esta tendencia puede interpretarse al considerar que el inhibidor afecta la cinética de formación del FeCO_3 . La capacitancia (Y) disminuye luego de 8 h para el

ácido octadecanoico lo cual indica que este inhibidor probablemente es desorbido de la superficie del sustrato.

Tabla 3. Evolución de los parámetros ajustados (mediante ajuste) para diferentes soluciones

Electrolito y tiempo de exposición	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	Y ($\text{O}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^e$)	a	\pm Error R_p (Ω)
Didecilamina 3 h	116,3	838,8	1,05E-04	0,459	25,87
Didecilamina 5 h	90,87	1.803	2,27E-04	0,498	84,71
Didecilamina 8 h	122,7	3.780	3,32E-04	0,588	66,42
Ácido octadecanoico 3 h	42,93	1.148	112,6E-06	0,625	13,17
Ácido octadecanoico 5 h	100,8	2.205	138,5E-06	0,473	30,50
Ácido octadecanoico 8 h	91,61	1.640	128,3E-06	0,519	10,26

Si se formara una capa de productos de corrosión en el diagrama de Bode θ versus ω , mostraría la evidencia de dos tiempos constantes (Tan *et. al.* 1996). Se esperaría ver un segundo domo en el rango de alta frecuencia y un incremento continuo en el ángulo de fase con el tiempo durante el proceso de formación de una capa, pero esto no ocurrió como se aprecia en la Figura 6. Luego el domo obtenido corresponde únicamente a un proceso de transferencia de carga, lo que sugiere que los productos de corrosión se depositan en forma de una película delgada y porosa, que permite que el electrolito penetre hasta el sustrato.

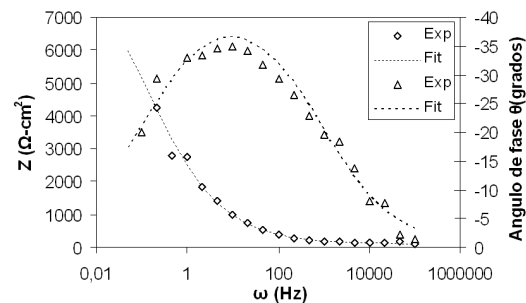


Fig. 6. Diagrama EIS Bode q versus w para la muestra de acero en solución multifásica con 25 ppm de didecilamina

En la Figura 7 se presenta el diagrama de Bode ángulo de fase (θ) versus frecuencia (ω) para la solución con 25 ppm de ácido octadecanoico, en el tiempo de exposición de 8 h, el cual se graficó utilizando los mismos datos presentados en los diagramas de Nyquist. En esta gráfica no se presenta la formación de un segundo loop, lo cual evidencia que no se forma una capa protectora de inhibidor.

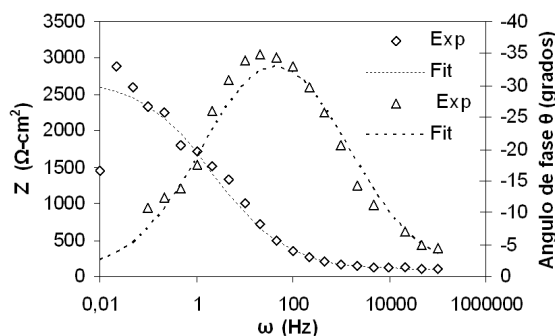


Fig. 7. Diagrama EIS Bode q versus w para la muestra de acero en solución multifásica con 25 ppm de ácido octadecanoico

Los resultados experimentales pueden explicarse considerando que el mecanismo de interacción entre el inhibidor y la superficie de la muestra ocurre a través de la reducción de los cationes en los sitios catódicos (Fe_3C), lo cual conduce a la quimisorción de las especies de inhibidor reducidas. Como consecuencia, se produce un bloqueo de los sitios activos, lo cual conlleva a una reducción del proceso de corrosión. De otra parte, este efecto protector retrasa la formación de los depósitos de FeCO_3 debido a que hay disponibles cantidades muy pequeñas de especies iónicas para generar este producto.

El balance entre la obstrucción de los sitios activos y la lenta formación del carbonato de hierro se relaciona con la reducción de la velocidad de corrosión (aumento de R_{ct}) para la condición con inhibidor, comparado con la condición sin inhibidor.

En el caso con ácido octadecanoico, se observa que este inhibidor, después de 8 horas no bloquea la misma cantidad de sitios activos en el metal, lo que ocasiona una producción mayor de FeCO_3 que en el caso anterior, lo cual se refleja en un aumento de la velocidad de corrosión (disminución de R_{ct}) comparado con la condición multifásica sin inhibidor.

4. CONCLUSIONES

La técnica EIS es una herramienta muy útil para estudiar el proceso de corrosión por CO_2 y para evaluar el mecanismo de acción de inhibidores de corrosión en condiciones de flujo multifásico. De los datos obtenidos se observa que en las condiciones experimentales estudiadas, la dodecilamina tiene un buen comportamiento como inhibidor en una concentración de 25 ppm.

Se obtuvo un ajuste excelente con el modelo de circuito equivalente propuesto para los datos experimentales con y sin inhibidor, puesto que en los diagramas de Bode, los datos obtenidos mediante el ajuste siguen el mismo patrón que los datos obtenidos experimentalmente durante toda la trayectoria del diagrama.

Finalmente, el ácido octadecanoico presenta un buen comportamiento hasta un tiempo de cinco horas, pero luego, al parecer, es desorbido del metal o el inhibidor sufre una degradación y va disminuyendo su efecto protector.

REFERENCIAS

- Ogundale GI, White WE, (1986). *Corrosion* 42; p. 71.
- Webb TL, Kruger JE. (1980). *Differential Thermal Analysis, Fundamental Aspects Vol.1*. New York, p. 327.
- Forero A. (2004). *Evaluación Hidrodinámica Del Comportamiento De Inhibidores Genéricos Para Sistemas Multifásicos Salmuera - $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ - Hidrocarburo Mediante Aplicación De Técnicas Electroquímicas*, Tesis Maestría. Bucaramanga (Colombia). Universidad Industrial de Santander.
- Wu SL, Cui ZD, Zhao GX, Yan ML, Zhu SL, Yang XJ. (2004). *Elsevier. B.V.* 228: 17-25.
- Chen Y, Jepson WP. (1999). *Electrochimica Acta*; 44: 4453.
- López DA, Schreiner WH, Sánchez SR. (2003). *The influence of carbon steel microstructure on corrosion layers An XPS and SEM characterization*. Applied Surface Science; 207: 69-85.
- Johnson M, Tomson M. (1991). *Proceedings of NACE corrosion*. NACE. Paper No. 268
- Tan YJ, Bailey S, Kinsella B. (1996). *Corrosion Science*. 38: 1545.
- Godines, L. A. Meas, Y. Ortega y Borges. (2003) *Inhibidores de Corrosión*. Rev. Metal.
- Johnson M, Tomson M. (1991) *Proceedings of NACE corrosion*. Paper No. 268 NACE.
- López D. A., Schreiner W. H.; De Sánchez S. R. Simison S.N. (2004). *The influence of inhibitors molecular structure and steel microstructure on corrosion layers in CO_2 corrosion. An xps and sem characterization*. Argentina.
- López D. A., Simison S.N., De Sánchez S.R. (2002). *The influence of carbon steel microstructure on corrosion layers. AnXPS and SEM characterization*. Argentina.

López D. A., Simison S.N., De Sánchez S.R. (2003). The influence of steel microstructure on CO₂ corrosion. EIS studies on the inhibition efficiency of benzimidazole. Applied Surface Science Argentina; 207: 69-85.

López D., Simison S.N., De Sánchez S. (2003). The influence of steel microstructure on CO₂ corrosion. EIS studies on the inhibition efficiency of benzimidazole. En: Electrochimica Acta 48 p. 845-854.