



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA
QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

**“PREDICCIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN INTERNA
EN LA SECCIÓN DE RECOLECCIÓN DE LIQUÍDOS EN
TANQUES SEPARADORES HORIZONTALES”**

TESIS

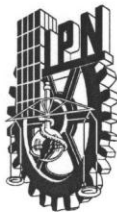
**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS EN METALURGIA Y MATERIALES**

PRESENTA

M. en C. JOSÉ MANUEL MEDINA HUERTA

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. JESÚS GILBERTO GODÍNEZ SALCEDO



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 12:00 horas del día 15 del mes de Septiembre del 2011 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQIE para examinar la tesis titulada:

“PREDICCIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN INTERNA EN LA SECCIÓN DE RECOLECCIÓN DE LÍQUIDOS EN TANQUES SEPARADORES HORIZONTALES”

Presentada por el alumno:

MEDINA

Apellido paterno

HUERTA

Apellido materno

JOSÉ MANUEL

Nombre(s)

Con registro:

B	0	3	1	2	7	5
---	---	---	---	---	---	---

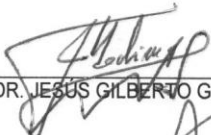
aspirante de:

DOCTOR EN CIENCIAS EN METALURGIA Y MATERIALES

Después de intercambiar opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Director(a) de tesis


DR. JESÚS GILBERTO GODÍNEZ SALCEDO


DR. ELÍAS RANGEL SALINAS


DR. JORGE LUIS GONÁLEZ VELÁZQUEZ


DR. MANUEL GONZÁLEZ HERNÁNDEZ


DRA. MANUELA DÍAZ CRUZ


DR. HÉCTOR JAVIER DORANTES ROSALES

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES


DR. JOSÉ JAVIER OASTO ARELLANO



ESCUELA SUPERIOR DE
INGENIERIA QUIMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
SECCIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F., el día 15 del mes Septiembre del año 2011, el (la) que suscribe Medina Huerta José Manuel alumno (a) del Programa de Doctorado en Ciencias en Metalurgia y Materiales con número de registro B031275, adscrito a la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del (a) Dr. Jesús Gilberto Godínez Salcedo y cede los derechos del trabajo intitulado "Predicción de la Velocidad de Corrosión Interna en la Sección de Recolección de Líquidos en Tanques separadores Horizontales", al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección drgodinez@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

M .en C. José Manuel Medina Huerta

Nombre y firma

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a **Dios** el que me haya dado vida y salud para poder llegar a concluir esta etapa de mi formación académica y a él le pido fervorosamente bendiciones para todos los que de alguna manera han contribuido en la realización de este trabajo y también para los que de alguna manera me ayudaron y apoyaron. De manera especial agradezco al **Doctor Jesús Gilberto Godínez Salcedo** y al **Doctor Jorge Luis González Velázquez** y al Grupo de Análisis de Integridad de Ductos (**GAID**) por el total apoyo que me brindaron, consejos y orientación para poder llevar a cabo todas las actividades requeridas para la realización de este trabajo, así como la facilidad para el uso de las instalaciones para efectuar el trabajo experimental de tesis.

A los comentarios observaciones y recomendaciones de:

Dra. Manuela Díaz Cruz, Maestra Claudia Ramírez Rodríguez, Dr. Héctor Javier Dorantes Rosales, Dr. Manuel González Hernández, Dr. Elías Rangel Salinas. Al Dr. José Javier Castro Arellano y a todos los compañeros de la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación: Lupita, María D. Michimani. Y a los Maestros, compañeros y amigos que involuntariamente he omitido.

Al CONACYT por la beca que me otorgó durante el tiempo reglamentario de estudio

DEDICATORIAS

En especial al **Dr. Doctor Jesús Gilberto Godínez Salcedo** y al **Dr. Jorge Luis González Velázquez**, por su total apoyo, orientación y tiempo dedicado al desarrollo de este trabajo hasta llegar al termino del mismo.

De igual manera a mi muy querido y estimado **Dr. Carlos Angüís Terrazas (+)**, por su gran desempeño como maestro, su gran calidad humana y sus valiosas observaciones y al cual siempre recordaré con mucha gratitud y cariño.

A Mi esposa **María Guadalupe García Flores** por la paciencia, cariño y solidaridad en los momentos más difíciles de mi vida me estuvo animando, aconsejando y apoyando. Y a ella la tomo como inspiración para tratar de convertir los sueños en realidad

Al M.C. Lino García Demedices, por su gran ayuda y solidaridad en todo momento

INDICE TEMATICO

Introducción	1
Justificación del Proyecto de Tesis	1
Objetivo	1
Aportación del trabajo	2
Beneficios esperados de la utilización de los modelos de predicción desarrollados	2

CAPITULO 1

1.0	CORROSION EN TANQUES SEPARADORES Y SU ORIGEN	2
1.1	Corrosión en Tanques Separadores	2
1.2	Definición de Separadores	4
1.2.1	Clasificación por forma de separadores	4
1.2.2	Proceso de Separación en los Tanques Separadores	5
1.3	Consideraciones Sobre la Corrosividad de O ₂ , CO ₂ Y H ₂ S	5
1.4	Condiciones de Funcionamiento de los Tanques Separadores	6
1.5	Efectos de los Parámetros Críticos de Operación en los Tanques Separadores	6
1.5.1	Ácido Sulhídrico, H ₂ S	6
1.5.2	Bióxido de Carbono, CO ₂	7
1.5.3	Sistema de CO ₂ - H ₂ S	8
1.5.4	Otras Especies Agresivas: O ₂ , H ₂ O, Cl ₂	8
1.5.4.1	Sistema O ₂ -H ₂ O	8
1.5.4.2	Relación Aereación /Sulfuro	8
1.5.4.3	Efecto de los Cloruros	9
1.5.4.4	Temperatura	9

1.5.4.5	El Flujo	9
1.6	Modelos Predictivos para Evaluar la Velocidad de Corrosión	10
1.6.1	Estado del Arte	10

CAPITULO 2

2.0	DESARROLLO EXPERIMENTAL	14
2.1	Metodología Experimental	14
2.2	Equipo Utilizado	14
2.3	Condiciones Experimentales	18

CAPITULO 3

3.0	RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	18
3.1	Aspectos Generales	18
3.2	Efecto en la Velocidad de Corrosión (V_c) de la Temperatura (T), del Oxígeno en el Medio y de los Productos de Corrosión (Etapa I)	19
3.2.1	Resultados Experimentales de la Etapa I	19
3.3	Efecto en la Velocidad de Corrosión (V_c) del pH a Temperatura (23 °C) en Medio Aereado, M_a , y Medio Deaereado, M_{da} , en Aceros con Productos de Corrosión, C_{pc} y en Aceros sin Productos de Corrosión, S_{pc} , (Etapa II)	21
3.3.1	Resultados Experimentales de la Etapa II Acero sin Productos de Corrosión en Medio Aereado y Deaereado.	22
3.3.1.a	Acero sin Productos de Corrosión (S_{pc}) en Medio Aereado y Deaereado (M_a y M_{da} , respectivamente)	22
3.3.1.b	Acero con Productos de Corrosión (C_{pc}) en Medio Aereado y Deaereado (M_a y M_{da} , respectivamente)	23
3.4	Velocidad de Corrosión (V_c) en Función de la Temperatura (T) y del pH simultáneamente, en Muestras sin Productos de Corrosión (S_{pc}), en Medios Con y Sin Oxígeno (M_a y M_{da}) (Etapa III).	24
3.4.1	Aspectos Generales	24

3.4.2	Resultados Experimentales Para Acero sin Productos de Corrosión (Spc) y en Medio Aereado (Ma)	24
3.4.3	Resultados Experimentales Para Acero sin Productos de Corrosión (Spc) y en Medio Deaereado (Mda)	27
3.5	Validación de Resultados de la Etapa III.	30
3.5.1	Aspectos Generales de la Validación de la Etapa III. Comparación con Software comercial, Simulador PREDICT®	30
3.5.2	Comparación con Software Comercial, Simulador PREDICT®	30
3.5.2.a	Comparación con Software Comercial, Simulador PREDICT® para Medio Deaereado (Mda) y Muestras sin Productos de Corrosión (Spc).	30
3.5.2.b	Comparación con Software Comercial, Simulador PREDICT® para Medio Aereado (Ma) y Muestras sin Productos de Corrosión (Spc).	32
3.5.3	Comparación de la Velocidad de Corrosión (Vc) Obtenida con el Programa PREDICT®, con los Modelos Obtenidos de los Resultados Experimentales en la Etapa III y con los Modelos de Ajuste Dados por las Ecuaciones 15 y 21. a) Medio Aereado (Ma) y b) Medio Deaereado, Respectivamente	34
3.5.3.1	Aspectos Generales	34
3.5.3.1.a	Resultados de la Comparación para un Medio Aereado (Ma)	34
3.5.3.1.b	Resultados de la Comparación para un Medio Deaereado (Mda)	35
3.5.4	Comparación con Reportes de Campo de Equipos en Servicio	36
3.5.5	Comparación con Modelos Publicados en la Literatura	37
3.6	Composición de los Productos de Corrosión.	40
3.7	Velocidad de Corrosión (Vc) en Función de la Temperatura (T) y de la Presión de CO ₂ (pCO ₂) en Medios sin Oxígeno (Mda) y Aceros con Productos de Corrosión (Cpc) (Etapa IV)	42
3.7.1	Aspectos Generales	42
3.7.2	Resultados Experimentales para Acero con Productos de Corrosión (Cpc) y en Medio Deaereado (Mda)	42

3.7.3	Validación de Resultados de la Etapa IV	45
3.7.3.1	Comparación con Modelos Publicados en la Literatura	45
3.7.3.2	Comparación con Software comercial, Simulador PREDICT®	48
3.8	Evaluación de la Velocidad de Corrosión (V_c) en Función de la Temperatura (T) (24, 30, 35 y 40 °C), de la Presión de CO_2 (1, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2, 0 Bars,) y de la Presión de H_2S (0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1 Bars), Medio Deaereado (Mda) y Aceros con Productos de Corrosión (Cpc) (Etapa V)	50
3.8.1	Aspectos Generales	51
3.8.2	Resultados Experimentales	51
3.8.3	Validación de Resultados de la Etapa V	54
3.8.4	Sistemas CO_2 - H_2S , Predominio de CO_2	58
3.8.5	Sistemas CO_2 - H_2S , Predominio de H_2S	58
	CONCLUSIONES	60
	BIBLIOGRAFÍA	62
	APÉNDICE A Corrosión y las Técnicas Electroquímicas de Tafel y de Resistencia a la Polarización para Determinar la Velocidad de Corrosión.	66
	APÉNDICE B Temperatura y Presión en Tanques Separadores	79
	APÉNDICE C Método de Mínimos Cuadrados	81

LISTA DE TABLAS

CAPITULO 1

1.1	Fallas en la industria petrolera	3
1.2	Corrosión en la industria petrolera	3
1.3	Condiciones de operación más comunes y tiempos de retención de los Tanques Separadores	6

CAPITULO 2

2.1	Composición de las salmueras NACE	14
2.2	Composición del acero SA-516-G70	15
2.3	Parámetros para determinar velocidad de Corrosión (V_c) por la técnica electroquímica de R_p	18

CAPITULO 3

3.1	Velocidad de corrosión (V_c), en función de la temperatura (T), y de los productos de corrosión, medio aireado (M_a) y deaereado (M_{da})	19
3.2	Velocidad de corrosión (V_c) en función del pH, a temperatura (T) constante	22
3.3	Velocidad de corrosión (V_c) en función de la temperatura (T) y del pH, medio aireado (M_a)	24
3.4	Velocidad de corrosión (V_c) en función de la temperatura (T) y del pH, medio deaereado (M_{da})	27
3.5	Resultados obtenidos de la velocidad de corrosión (V_c) con el programa PREDICT®. para medio deaereado (M_{da})	30
3.6	Resultados obtenidos de la velocidad de corrosión (V_c) con el programa PREDICT®, para medio aireado (M_a)	32
3.7	Tabla Comparativa de la V_c con el Modelo obtenido de resultados experimentales y con el programa PREDICT®. Medio aireado (M_a)	34
3.8	Comparación de la V_c con el modelo obtenido a través de los resultados	

	experimentales y con el PREDICT®. Medio deaereado (Mda)	35
3.9	Reportes de la Vc de la Sección de Recolección de Líquidos(SRL) de los Separadores de Gas - Crudo (SCG) en operación (GAID) y Vc Predicha	36
3.10	Comparación del efecto de la temperatura (T) sobre la Vc reportada en la literatura por De Waard y Lotz [6] contra la obtenida experimentalmente	37
3.11	Comparación del efecto de la temperatura (T) y concentración de oxígeno sobre la Vc reportado en la literatura por Oldfield contra la obtenida experimentalmente	38
3.12	Comparación del efecto de la temperatura (T) y el pH sobre la Vc reportado en la literatura por Dugstad y Videm contra la obtenida experimentalmente	39
3.13	Velocidad de corrosión (Vc) en función de la temperatura (T) y de la pCO ₂ . Medio deaereado (Mda) y acero con productos de corrosión (Cpc)	42
3.14	Valores de la Vc en función de la temperatura (T) y de la pCO ₂ , aplicando la ecuación de DE Waard Y Milliams	45
3.15	Valores de Vc en función de la temperatura (T) y de la pCO ₂ aplicando el programa PREDICT®	48
3.16	Comparación de la Vc entre el Modelo Experimental, Ecuación 28, Ecuación de De Waard y Milliams y Programa PREDICT®	50
3.17	Resultados experimentales de la evaluación de la Vc en función de la temperatura (T) y de la relación pCO ₂ /pH ₂ S. Medios deaereados (Mda) y muestras con productos de corrosión Cpc).	51
3.18	Velocidad de corrosión (Vc) en función de la temperatura (T) y de la relación de presiones pCO ₂ /pH ₂ S, utilizando el Programa PREDICT®	55
3.19	Comparación de los valores de la Vc obtenidos con el modelo experimental, ecuación (43), y los obtenidos con el simulador PREDICT®	57

LISTA DE FIGURAS

CAPITULO 1

1.1	Tuberías de transporte de la mezcla gas-crudo-agua a los Tanques separadores	3
1.2	Separador Vertical	4
1.3	Separador Horizontal	4
1.4	Esquema de Operación de un Tanque Separador Horizontal	5
1.5	Avance de daño por corrosión en partes estructurales en contenedores de buques tanques petroleros.	11
1.6	Velocidad de corrosión en función de la temperatura y de la $p\text{CO}_2$	12
1.7	V_c en función del pH, $p\text{CO}_2$ y Velocidad del Medio a temperatura de 40 °C y $p\text{CO}_2 = 0.14$ Mpa	12
1.8	V_c en función del pH, $p\text{CO}_2$ y Velocidad del Medio a temperatura de 60 °C y $p\text{CO}_2 = 0.20$ Mpa	13
1.9	V_c en función de la temperatura, $p\text{CO}_2$ y velocidad del medio	13

CAPITULO 2

2.1.a	Celda Electroquímica utilizada en la primera, segunda y tercera parte experimental	15
2.1.b	Celda Electroquímica de Pyrex con entrada y salida de gases utilizada en la Cuarta y Quinta parte experimental	15
2.2	Electrodo de Trabajo Montado	16
2.3	Computadora con el programa 352 SoftCorr III. Utilizada en la Primera, Segunda y Tercera Parte Experimental	16

2.4	Computadora con el programa PowerSuite. Utilizado en la Cuarta y Quinta Parte Experimental	16
2.5	Baño para control de la temperatura del medio	17
2.6	pH-metro Digital	17
2.7	Instalaciones para el suministro, dosificación y control de gases	17

CAPITULO 3

3.1	Vc como una función de la temperatura y de la presencia de productos superficiales de corrosión, en medios con oxígeno y sin oxígeno	20
3.2	Valores De la Vc como una función del pH a 23 °C. Muestras Spc y Cpc, Ma y Mda	22
3.3	Valores de la Vc como una función de la Temperatura y del pH, Muestras Spc y medio con oxígeno (Ma) y sin CO ₂ ni H ₂ S	25
3.4	Gráfica de Superficie Experimental de la velocidad de corrosión como una función de la temperatura y del pH, medio sin oxígeno y sin CO ₂ ni H ₂ S. Muestras sin productos de corrosión.	26
3.5	Gráfica de Superficie Teórica de la velocidad de corrosión en función de la temperatura y del pH, Muestras Spc, medio con oxígeno (Mda) y sin CO ₂ ni H ₂ S	26
3.6	Valores de la velocidad de corrosión como una función de la temperatura y del pH. Muestras sin productos de corrosión, medio sin oxígeno y sin CO ₂ ni H ₂ S.	27
3.7	Gráfica de Superficie Experimental de la velocidad de corrosión como una función de la temperatura y del pH. Muestras sin productos de corrosión, Medio sin oxígeno y sin CO ₂ ni H ₂ S.	28
3.8	Gráfica de Superficie Teórica de la velocidad de corrosión en función de la temperatura y del pH. Medio sin oxígeno y sin CO ₂ ni H ₂ S. Muestras sin productos de corrosión.	29
3.9	Grafica de Superficie efectuada a partir de los datos obtenidos de la Vc, aplicando el programa PREDICT®. En Mda y muestras Spc	31
3.10	Gráfica de Superficie Teórica de la velocidad de corrosión en función de la temperatura y del pH, aplicando el Programa PREDICT. Mda y muestras Spc	32
3.11	Gráfica de Superficie efectuada a partir de los datos obtenidos de la	

	velocidad de corrosión (V_c), aplicando el programa PREDICT®. Ma y muestras Spc	33
3.12	Grafica de Superficie efectuada a partir de los datos obtenidos de la V_c , aplicando el programa PREDICT®. Muestras Spc y Ma	34
3.13	Comparación de los resultados experimentales que muestran el efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión y los resultados reportados en la literatura por De Waard and Lotz	37
3.14	Comparación de los resultados de la V_c reportados por Oldfield contra los obtenidos experimentalmente en las Etapas I, II y III	39
3.15	Comparación de los Valores experimentales del efecto de la temperatura y el pH sobre la V_c Etapas II y III contra los resultados reportados por Dugstad y Videm	40
3.16	Microfotografía y espectro de composición SEM de la película formada de dos zonas sobre la superficie del acero SA-516-G70 sumergidos en la Salmuera NACE-ID-196 después de 72 hs	41
3.17	Valores de la V_c como una función de la presión de CO_2 (pCO_2) a valores de temperatura constantes. En Mda y muestras Cpc	43
3.18	Gráfica de Superficie Experimental de la V_c como una función de T y de la presión de CO_2 (pCO_2). En Mda y muestras Cpc	44
3.19	Gráfica de Superficie Teórica de la V_c en función de la temperatura de la presión de CO_2 . Medio sin oxígeno y muestras con productos de corrosión	44
3.20	Valores de la V_c en función de la temperatura y de la presión de CO_2 . Medio sin oxígeno y muestras con productos de corrosión. obtenidos al aplicar el Modelo de De Waard y Milliams	46
3.21	Gráfica de Superficie elaborada con los resultados obtenidos de la V_c en función de la temperatura y de la presión de CO_2 aplicando el Modelo de De Waard y Milliams	47
3.22	Gráfica de superficie Teórica elaborada con los resultados obtenidos al aplicar la ecuación de De Waard y Milliams en la evaluación de la V_c en función de la pCO_2 y de la temperatura.	47
3.23	Gráfica de Superficie de la V_c en función de la temperatura y de la presión de CO_2 , valores obtenidos utilizando el programa PREDICT®	49
3.24	Perfiles de la V_c en función de T y de la relación de presiones pCO_2/pH_2S . Mda y muestras Cpc	52

3.25	Gráfica de Superficie Experimental de la V_c como una función de la T y de la relación de las presiones pCO_2/pH_2S . Mda y muestras Cpc	53
3.26	Gráfica de Superficie Teórica de la V_c como una función de T y de la relación de presiones pCO_2/pH_2S , en Mda y muestras Cpc.	54
3.27	Gráfica de Superficie obtenida al evaluar la V_c en función de T y de la relación de presiones pCO_2/pH_2S , utilizando el programa. PREDICT®	56
3.28	Gráfica de Superficie Teórica de la V_c en función de T y de la relación pCO_2/pH_2S , aplicando el programa PREDICT®	56
3.29	Fotografía que muestra el ataque a la superficie del electrodo de trabajo. Medio deaerado donde están presentes el CO_2 y el H_2S y la especie dominante fue el H_2S	58

ABREVIATURAS

C _{pc}	Metal con capa de productos de corrosión
S _{pc}	Metal sin capa de productos de corrosión
E	Potencial eléctrico
E _c	Potencial catódico
E _a	Potencial anódico
E _{corr}	Potencial de corrosión
F	Constante de Faraday
i _{corr}	Corriente de corrosión
i _c	Corriente catódica
i _a	Corriente anódica
i _{Lim}	Corriente Limite
i _t	Corriente total
Ma	Medio con Oxígeno o Medio aereado
Mda	Medio sin Oxígeno o Medio deaereado
mpy	milésimas de pulgada por año
n = Z	Numero de electrones intercambiados
NACE	NATIONAL AMERICAN CORROSION ENGINEERING
ppm	partes por millón
P	Presión total de un sistema
pCO ₂	Presión de bióxido de carbono
PE	Peso equivalente
pH ₂ S	Presión de ácido sulfhídrico
R _p	Técnica Electroquímica de Resistencia a la polarización
SRL	Sección de Recolección de Líquidos
TS	Tanques Separadores
V _c	Velocidad de corrosión
V _m	Velocidad del medio
R	Constante universal del estado gaseoso
T	Temperatura
GAID	Grupo de Análisis de Integridad de Ductos

LETRAS GRIEGAS

α	Factor de simetría
β_a	Pendiente Anódica de Tafel
β_c	Pendiente Catódica de Tafel
ρ	Densidad
η	Sobrepotencial o potencial aplicado a la muestra mediante una fuente externa (por ejemplo con un potencióstato)

RESUMEN

La explotación de los yacimientos de petróleo producen mezclas gas -crudo- agua, estas mezclas se separan en equipos llamados Tanques Separadores (TS). Un problema importante de la separación de esa mezcla en los TS es la presencia de compuestos agresivos como el CO_2 y H_2S los cuales causan corrosión a las paredes de los TS y también en las tuberías y a los equipos utilizados en los siguientes procesos de refinación del crudo. A fin de asegurar la integridad de lo TS, y puesto que el monitoreo continuo de la corrosión en las paredes del tanque puede ser caro y difícil, la predicción de la velocidad de corrosión en la parte interna inferior ó la Sección de Recolección de líquidos (SRL) es necesaria ya que permite mantener la continuidad de los procesos, al prevenir fallas tanto en estos equipos como en los utilizados en las etapas posteriores de la refinación del crudo.

En este trabajo se obtuvieron modelos de predicción de la velocidad de corrosión (V_c) interna en la SRL de los TS partir de los resultados experimentales de evaluar la V_c en el acero SA-516-G70, comúnmente utilizado en la fabricación de los TS.

La V_c se determinó con y sin productos de corrosión (C_{pc} y S_{pc}) por la técnica electroquímica de Resistencia a la Polarización R_p , en función de la temperatura (T), del pH y de los contenidos de CO_2 y H_2S en medios simulados con dos salmueras diferentes: NACE-ID-182 y NACE-ID-196 con y sin oxígeno, O_2 , considerando las condiciones de operación de los TS.

En pruebas preliminares se determinó el efecto de la T y del pH por separado, así como el efecto de los productos de corrosión en las muestras metálicas y del O_2 en el medio.

Se obtuvieron tres modelos de predicción de la V_c , uno en función de la T y del pH simultáneamente, en muestras S_{pc} , en medios con y sin O_2 ; otro modelo en función de la T y la presión de CO_2 , en un medio sin O_2 usando muestras con productos de corrosión (C_{pc}), y finalmente un modelo en función de la T , la presión de CO_2 y de H_2S simultáneamente, en muestras C_{pc} , en un medio sin O_2 .

La validación de los modelos se realizó por comparación con modelos reportados en la literatura, modelos predictivos comerciales y datos obtenidos de equipos en servicio.

Los resultados mostraron un acercamiento estadístico significativo a los valores experimentales, concluyéndose que la metodología es aplicable para la obtención de los modelos señalados incluso para otros sistemas como son ductos.

ABSTRACT

Oil fields produce water-crude-gas mixtures that are further separated in equipments called Tank Separators. An important problem of the separation of those mixtures in such equipments is the presence of aggressive compounds that may corrode the equipments employed in the crude refining process such as CO_2 and H_2S , which can cause corrosion in the tank wall, and also in the pipes and equipment used in the downstream processes. In order to accurately assess the integrity of separating tanks and since the continuous corrosion monitoring of the tank walls can be difficult and expensive, the prediction of the corrosion rate in their Liquid Collection Section is necessary, since allows the continuity of the processes by preventing failures in these equipments as well as those ones employed in further steps of the crude refining.

In this work several predicting models of the internal corrosion rate of the liquid gathering section of Separator Tanks were obtained, based on experimental rates of corrosion in SA-516-G70 steel, commonly employed in manufacturing tank separators.

This corrosion rate was determined with and without corrosion products using the Resistance to the Polarization electrochemical technique, as a function of the variables: temperature, pH and content of CO_2 and H_2S in simulated media: NACE-ID-182 and NACE-ID-196 two different brines, with and without oxygen, taking also into account the operating conditions of the separator tanks.

Preliminary tests determined the effect of temperature and pH separately, in addition to the effect of the presence of corrosion products in metallic samples and O_2 in the medium.

Three predictive corrosion rate models were obtained, one as a simultaneous function of temperature and pH in samples without corrosion products, in media both with and without O_2 ; another one as a function of temperature, CO_2 partial pressure in absence of O_2 , using samples with corrosion products, and finally a model as a function of temperature and CO_2 pressure and H_2S simultaneously, in samples with corrosion products in a medium without O_2 .

The validation of models was done by comparison with previous models reported in the literature. They were compared too with commercial predictive models and data obtained from equipment in service.

Results showed a significant statistical approach to experimental values bringing up the conclusion that this methodology is applicable to obtaining the described models even with other systems as ducts.

INTRODUCCIÓN

La corrosión es un fenómeno natural e inevitable de deterioro de todos los materiales, principalmente de los metales, termodinámicamente está favorecida en la naturaleza debido a que los metales tienden a regresar a sus compuestos minerales originales de donde fueron extraídos, generalmente en forma de óxidos y sulfuros entre otros. La corrosión siempre ha estado presente en todo tipo de industrias: del petróleo, de la construcción, de estructuras metálicas, etc. [20]. En años recientes, el estudio de la corrosión interior en ductos y equipos que transportan, procesan o almacenan hidrocarburos ha despertado gran interés, debido a las pérdidas millonarias que han significado para la industria petrolera mundial además de los riesgos a la salud. Por ello es importante prevenir los posibles paros para la reparación o sustitución de estos sistemas que hayan sido dañados por la corrosión, a fin de mantener la continuidad del proceso de refinación del crudo, obteniendo así los consecuentes beneficios económicos. Este punto de continuidad del proceso es crítico en los Tanques Separadores (TS), ya que son dispositivos necesarios para llevar a cabo la primera etapa de refinación del petróleo, y un diagnóstico oportuno de la integridad de estos equipos, evitaría paros inesperados del proceso. En este último punto la evaluación de la corrosión en tanques separadores crudo- agua (medios que contienen H_2S - CO_2 - O_2 - H_2O), cobra importancia desde el punto de vista económico y de seguridad, ya que el efecto de la corrosión efectuada por estas especies químicas es considerable en aceros al carbón, que son los principales materiales de construcción de los TS. Los desgastes por corrosión representan el 33% de los deterioros en la industria petrolera; que en el caso de los TS implica grandes pérdidas económicas por la interrupción de la producción.

La determinación de la velocidad a que este daño se desarrolla en estos equipos permite mantener la continuidad del proceso de la refinación del crudo, debido a que en los tanques separadores se lleva a cabo la preparación para su refinación. Por lo que es importante contar con modelos que predigan la velocidad con que este daño se lleva a cabo en estos equipos.

Las justificaciones para la realización de este proyecto entre otras son las siguientes: En México, el 70% de las fallas de los TS se debe a corrosión interior en su fondo, estas fallas provocan paros y obligan al reemplazo de equipos, significando pérdidas de varios cientos de millones de pesos anuales. Por otro lado, la predicción de la V_c en la parte interior e inferior de los TS permitiría establecer planes de inspección que ayuden a prevenir fallas, así como a modificar las condiciones de operación para mitigar el problema, ya que el monitoreo continuo de las paredes del tanque puede ser complicado y caro

En la recopilación de la información bibliográfica no se encontró en particular algún modelo predictivo de la V_c para TS. Por lo que el presente trabajo tiene como objetivo: Construir e integrar modelos para predecir la V_c interna en la parte inferior o Sección de Recolección de Líquidos (SRL) de los TS a partir de datos experimentales obtenidos en la evaluación de la V_c , aplicando técnicas electroquímicas de polarización potenciodinámica en función de las variables más importantes de operación: pH , temperatura (T), y composición expresadas en presión parcial de las especies CO_2 , H_2S : (p_i). El propósito es, en si, obtener, un modelo integral que incluya al mayor número posible de las variables mencionadas que permitan predecir la V_c de los aceros

expuesto a medios comúnmente encontrados en el interior de la SRL de los TS bajo las condiciones típicas de producción de la industria del gas y del petróleo

$$V_c = f(T, \text{pH}, p_i)$$

Validando los modelos de predicción por comparación entre los resultados experimentales y los obtenidos con modelos reportados en la literatura [9], modelos comerciales [67] y datos de campo de los TS en servicio [68].

La aportación de este trabajo es el desarrollo de una metodología en la que se involucran las principales variables ambientales y de operación para la elaboración de modelos matemáticos de predicción de la velocidad de corrosión. La aplicación de la metodología permite establecer modelos para evaluar el efecto, ya sea de forma individual o de forma integral de las variables involucradas en la velocidad de corrosión. Aunque en este trabajo se enfoca a la SRL de los tanques separadores TS, la metodología puede extender a otros sistemas como ductos a fin de obtener los correspondientes modelos de predicción de la V_c .

Los beneficios obtenidos de la utilización de modelos de predicción para evaluar la velocidad de corrosión en estos sistemas se pueden establecer en términos de los siguientes puntos:

La predicción de la velocidad de corrosión en la sección de recolección de líquidos, permite establecer planes de inspección, que ayuden a prevenir fallas así como modificar a las condiciones de operación para mitigar el problema.

Los modelos de predicción de la velocidad de corrosión permiten la identificación de las variables ambientales y de operación que están provocando la corrosión en ese sistema y de esta forma modificar a las variables, de tal forma que disminuya el daño por corrosión.

Establecer condiciones críticas de las cuales se deduce la aplicación del método que disminuya el daño.

Desarrollo y aplicación de modelos prácticos que utilicen variables operacionales comúnmente disponibles en campo, con el consecuente ahorro económico y de tiempo que implica realizar las pruebas en el laboratorio.

Estimación de la vida media del equipo

Respaldo de resultados de otras pruebas como las ultrasónicas a fin de tomar criterios de decisión de operación y mantenimiento.

1.0 CORROSION EN TANQUES SEPARADORES Y SU ORIGEN

1.1 Corrosión en Tanques Separadores

Los efectos de la corrosión sobre instalaciones y equipos industriales producen anualmente pérdidas que llegan a cifras muy importantes en los países industrializados,

estas pérdidas se han valorado del 3 al 5 % del PIB. De todas las fallas que ocurren en la industria del gas y del petróleo la más importante es la debida a la corrosión con el 33% de los casos [20, 64], según se puede apreciar en la Tabla 1.1:

Tabla 1.1 Fallas en la industria petrolera [64]

TIPOS DE FALLAS	%
Corrosión	33
Fatiga	18
Daño mecánico	14
Fractura Frágil	9
Defectos de fabricación	9
Defectos de soldadura	7
otros	10

La Tabla 1.2 muestra la distribución de la corrosión en la industria del petróleo

Tabla 1.2 Corrosión en la industria petrolera [64]

TIPOS DE FALLAS	%
Por CO ₂	28
Por H ₂ S	18
En soldadura	18
picaduras	12
Corrosión - erosión	9
Galvánica	6
Hendiduras	3
Impacto	3
Agrietamiento por corrosión y esfuerzos	3

Los yacimientos de petróleo rara vez originan crudos puros, generalmente producen mezclas gas -crudo- agua, la Figura 1.1 muestra a la serie de tuberías que transportan a la mezcla desde el yacimiento a los TS donde, esta mezcla debe de ser separada a fin de eliminar materiales sin valor particular para su refinación y de esta forma reducir el volumen de carga inútil al proceso de refinación del crudo.



Figura 1.1 Tuberías que transportan la mezcla: Gas- Crudo- Agua a los tanques separadores

También es importante resaltar que la separación de la mezcla mencionada en los tanques separadores disminuye los problemas de corrosión por especies químicas agresivas como H_2S , CO_2 Y H_2O [1, 3-5, 25, 27, 35, 37].

1.2 Definición de Separadores

Un tanque separador es un recipiente utilizado en campo, para remover corrientes líquidas de componentes gaseosos. Un recipiente separador puede ser referido como un eliminador, trampa, lavador, cámara de flasheo o recipiente de expansión [1, 28-35].

Los tanques separadores pueden ser de dos fases (bifásico) o de tres fases (trifásicos). Los tanques separadores bifásicos remueven la corriente líquida total de los componentes gaseosos, mientras que los tanques separadores trifásicos remueven también el agua libre de los hidrocarburos líquidos.

1.2.1 Clasificación por Forma de Separadores

Existen dos tipos de tanques separadores los horizontales y los verticales. La Forma del separador se recomienda de acuerdo a la cantidad de líquido separada del gas. Niemeyer [31] recomienda que para neblinas en que se separe menos de un galón de líquido por minuto se utilice un separador vertical, Figura 1.2. Para separaciones mayores de líquido recomienda utilizar separadores horizontales, Figura 1.3.



Figura 1.2 Separador Vertical



Figura 1.3 Separador Horizontal

1.2.2 Proceso de Separación en los Tanques Separadores

En la Figura 1.4 se muestra un esquema con las diferentes secciones y el funcionamiento de cada sección de los tanques separadores horizontales [1]:

Sección de separación primaria. Esta sección es para remover el volumen del líquido en la corriente de entrada, los líquidos viscosos y las partículas grandes son primeramente removidos para minimizar las turbulencias gaseosas y retener el líquido para la preparación del segundo paso de separación. Para hacer esto, usualmente es necesario absorber el momentúm y el cambio de dirección del flujo por alguna forma de obstáculos, por ejemplo colocando baffles o placas de choque en la entrada del separador. En esta etapa la diferencia de propiedades físicas de la fase líquida y la gaseosa es fundamental en el proceso de separación.

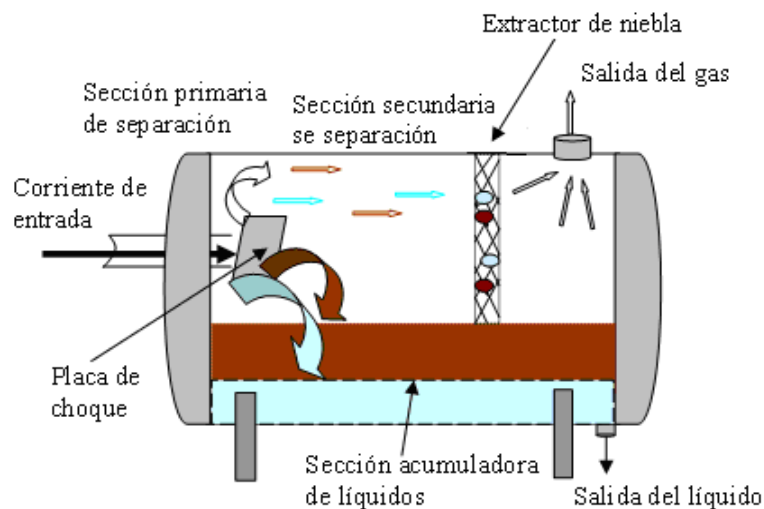


Figura 1.4 Esquema de Operación de un Tanque Separador Horizontal

Sección de separación secundaria. El principio de separación en esta sección es la gravedad establecida por el líquido de la corriente gaseosa después de que su velocidad ha sido reducida., el tamaño de partícula y el grado de turbulencia del gas. Algunos diseñadores utilizan baffles internos para reducir la turbulencia y disipar espuma. Sección acumuladora de líquido. Para acumular los líquidos estos deberán de tener un mínimo de disturbios de la corriente de flujo gaseosa, y suficiente capacidad, necesaria para permitir una sobrecarga y dar el tiempo de retención requerido para una separación eficiente del gas y permitir el rompimiento de la solución y la separación del agua libre en la separación de las tres fases. El extractor de nieblas remueve de la corriente gaseosa las pequeñas gotas (normalmente abajo de 10 micrones de diámetro) de líquido antes de que el gas abandone el recipiente.

1.3 Consideraciones Sobre la Corrosividad de O₂, CO₂ Y H₂S

Las especificaciones para Separadores de Petróleo y Gas (API SPECIFICATION 12J) [1], dan en su apéndice **B**, las consideraciones **B.1**, para determinar la corrosividad de los medios en estos recipientes, estas son:

B.1.1 Considera a los fluidos **como corrosivos**, si contienen agua y alguno o todos de los siguientes gases: a) oxígeno – O₂, b) dióxido de carbono- CO₂ y c) sulfuro de hidrógeno – H₂S

B.1.2 a) Considera al O₂ como **no corrosivo** con menos de 0.005, **debe de tomarse en cuenta** desde 0.005 ppm a 0.025 ppm y **corrosivo** con más de 0.025 ppm; b) Considera al CO₂ como no corrosivo con menos de 600 ppm, **debe de tomarse en cuenta** desde 600 a 1200 ppm y **corrosivo** con más de 1200 ppm y c.1) No da un límite inferior con respecto al contenido de H₂S para ser identificado como **corrosivo**, c.2) Se recomienda la norma NACE MR-01-75 (última edición), con todos los contenidos de sulfuro de hidrógeno, para calcular la posibilidad de **agrietamiento bajo esfuerzos en sulfuros, SSC**.

1.4 Condiciones de Funcionamiento de los Tanques Separadores

Las condiciones de operación más comunes y tiempos de retención de los TS en función de los ° API, se muestran en la Tabla 1.3 (1)

Tabla 1.3 Condiciones de operación más comunes y tiempos de retención de los TS.

CONDICIONES DE OPERACIÓN		TIEMPOS DE RETENCIÓN	
Temperatura (°C)	28 – 38	° API del Crudo	Tiempo de Residencia de los Líquidos (minutos)
pH	3- 7	10 – 20	2 a 4
pO ₂ (Bars)	0.0 (Medio Deareado)	20 – 30	1 a 2
pCO ₂ (Bars)	0.2 - 3	> de 35 ° API	1
pH ₂ S (Bars)	0.2 - 1		

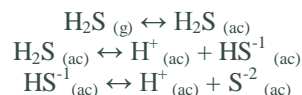
Los grados API indican que tan ligero o pesado es un crudo, cuanto más ligero es un crudo mayor es su número de °API. Los °API están relacionados con la densidad por la siguiente fórmula: grado API = (141.5/densidad (g/cm³)). El líquido en la SRL del TS debe de tener un tiempo suficiente de permanencia tal, que permita obtener una buena separación de las fases líquidas oleosa y acuosa. Velocidades menores de 1 m/s se consideran velocidades estáticas [66, 67]

1.5 Efectos de los Parámetros Críticos de Operación en los Tanques Separadores

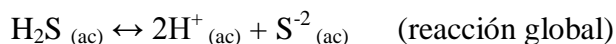
Las variables o parámetros más importantes en los medios que manejan los TS y que determinan su corrosividad son las concentraciones de los gases ácidos CO₂ y H₂S que contribuyen al pH, así como sus contenidos de O₂ y H₂O, temperaturas y velocidades de flujo. En seguida se describen algunos aspectos básicos de estos parámetros [66, 67]

1.5.1 Ácido Sulfhídrico, H₂S

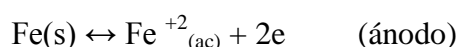
Cuando una solución acuosa de H₂S, ya sea líquida o en fase de vapor, se pone en contacto con una superficie metálica de acero, se genera un electrolito que permite la transferencia de electrones en el proceso de corrosión [3, 7, 11, 17]. Las reacciones que se llevan a cabo en este proceso son las siguientes:



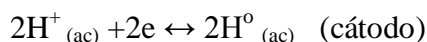
Las dos últimas reacciones son procesos que resultan de la disolución de H_2S y representan, respectivamente, la primera y segunda etapas de la disolución del H_2S . De manera general:



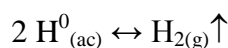
El ácido sulfhídrico induce una diferencia de potencial entre las zonas heterogéneas del metal, suficiente para lograr su polarización, generándose así zonas anódicas y catódicas. En el ánodo, constituido por el mismo acero, se efectúa la disolución del metal, caracterizada por la siguiente ecuación:



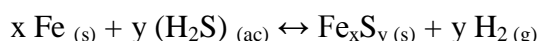
Por su parte, los iones sulfuro (HS^{-1} y S^{-2}) se combinan con los del hierro para formar diferentes especies sulfurosas (Fe_xS_y), que junto con otros productos de corrosión, forman una película en la superficie metálica, en la que se efectúa la reacción catódica. Los dos protones que resultan de la disociación del H_2S (acuoso), se combinan con los dos electrones producidos en el ánodo por la oxidación del hierro para formar átomos de hidrógeno en la superficie del acero:



Los átomos de hidrógeno que son absorbidos en la superficie del metal tienen una afinidad muy grande para combinarse entre sí y formar hidrógeno molecular gaseoso, desprendiéndose del metal en forma de burbujas:



Integrando las reacciones anteriores, se obtiene que la reacción global de corrosión del acero en un ambiente con H_2S , queda determinada por la siguiente expresión:

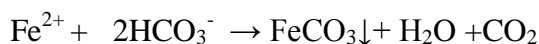


1.5.2 Bióxido de Carbono, CO_2

Los mecanismos de disolución del acero en ambientes con contenido de CO_2 propuestos por De Waard, Lotz y Milliams [6, 9] muestran que la disolución anódica del hierro se efectúa por un mecanismo dependiente del pH, en tanto que el proceso catódico está controlado por la reducción directa del ácido carbónico no disociado. Las reacciones efectuadas son:



El incremento del ión bicarbonato puede propiciar un incremento de pH hasta provocar la precipitación del carbonato de hierro, así:



1.5.3 Sistema de CO₂ - H₂S

Se ha encontrado que el efecto del H₂S en la corrosión uniforme con CO₂ es un evento complejo gobernado por la estabilidad de las películas de FeS y FeCO₃, y que es un área que requiere de mucha investigación [3, 7, 16-18,62]. Además de su contribución en la reducción del pH, el H₂S tiene tres efectos importantes:

A niveles muy bajos de H₂S (p H₂S < 0.01 bars) y temperaturas mayores a 60 °C, el CO₂ es la especie más corrosiva. En este caso, la corrosión y la pasivación están relacionadas con la formación de FeCO₃, en tanto que el H₂S no tiene ninguna influencia.

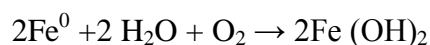
En sistemas donde predomina el CO₂ [17, 18, 21], a temperaturas inferiores a 120 °C, la presencia de pequeñas cantidades de H₂S (p CO₂/p H₂S > 200) puede originar la formación de una capa superficial de sulfuro de hierro, llamada mackinawita [16], la cual es capaz de atenuar la corrosión.

Para sistemas donde predomina el H₂S [22, 23], cuando p H₂S < pCO₂, en el intervalo de temperaturas de 60 a 240 °C, se crea una película superficial de sulfuro, en lugar de la capa de FeCO₃. A temperaturas menores de 60 °C o mayores de 200 °C, la presencia del H₂S acelera la corrosión, impidiendo así la formación de una capa de FeCO₃.

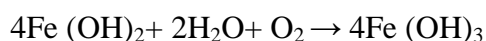
1.5.4 Otras Especies Agresivas: O₂, H₂O, Cl₂

1.5.4.1 Sistema O₂-H₂O

Cicero D. M. [37] señala que el oxígeno a concentraciones de 10 ppb en presencia de agua es capaz de causar una corrosión severa y muestra la secuencia de reacciones que se llevan a cabo sobre la superficie del acero por el sistema oxígeno-agua:



En la segunda etapa de la reacción, el hidróxido ferroso reacciona con el oxígeno para formar el hidróxido férrico según la reacción siguiente:



1.5.4.2 Relación Aereación/Sulfuro

La presencia de oxígeno altera significativamente la corrosividad del medio. Oldfield y Todd [25] han descrito cómo la presencia de oxígeno puede aumentar considerablemente las velocidades de corrosión debido a la aceleración de la oxidación anódica. Sus estudios han mostrado incrementos en la velocidad de corrosión como una función de la concentración de oxígeno. La presencia de azufre elemental (S) es similar

a aquella del oxígeno libre puesto que éste también actúa como un agente de oxidación fuerte.

1.5.4.3 Efecto de los Cloruros

La velocidad de corrosión se incrementa al aumentar el contenido de los iones cloro en el intervalo de 10,000 ppm a 100,000 ppm [26, 62, 66]. La magnitud de este efecto crece al aumentar la temperatura a más de 60° C. Se presenta un efecto combinado a partir del hecho de que los iones cloro en solución pueden incorporarse y penetrar las capas o películas de corrosión superficiales, las cuales pueden desestabilizarse originando un incremento en la corrosión. Este fenómeno de penetración en las películas superficiales de corrosión es mayor al aumentar tanto la concentración de iones como la temperatura.

1.5.4.4 Temperatura

La temperatura influye significativamente en la corrosión en los sistemas que presenten CO₂ y H₂S. De Waard y Lotz [6, 52] observaron que una vez formadas las películas de los productos de corrosión, hay una reducción significativa en la velocidad de corrosión. Aparentemente las películas de carbonato son más estables a altas temperaturas y ofrecen mayor protección. En sistemas donde predomina el H₂S, se observa importante corrosión localizada, debido a que no se puede formar una capa de carbonato, ya que la película de FeS se vuelve porosa e inestable a temperaturas mayores de 120 °C.

1.5.4.5 El Flujo

A partir de la interacción electroquímica de las especies corrosivas, (CO₂ y H₂S disueltas en el medio acuoso) con el acero, en la corrosión en sistemas multifásicos se presenta la oxidación metálica con la correspondiente pérdida del metal. Este fenómeno puede crecer considerablemente debido a los efectos relacionados con el flujo en estos sistemas. Como consecuencia de los diferentes regímenes de flujo se puede presentar una corrosión acelerada por flujo. En sistemas multifásicos, la transferencia de masa y la corrosión presentan vínculos complicados. Puesto que el flujo del fluido influye de manera importante en la velocidad de transferencia de masa. Las velocidades del fluido también afectan la extensión y composición de las películas de los productos de corrosión y de los inhibidores. A velocidades mayores que 4 m/s en sistemas sin inhibidores se presenta una remoción de los productos de corrosión dejando la superficie metálica desprotegida y originando velocidades de corrosión significativamente altas. Los fluidos con velocidades menores que 1 m/s son considerados estáticos, bajo estas condiciones las velocidades de corrosión pueden ser más altas que aquellas bajo condiciones de flujo moderado. Esto ocurre debido a que bajo condiciones estáticas, no existe una turbulencia natural que propicie la mezcla y dispersión de los hidrocarburos líquidos que actúan como protectores. Entre 1 y 3 m/s, por lo general se consideran condiciones estratificadas. Arriba de 10 m/s, en sistemas sin inhibidores las velocidades de corrosión aumentan debido a la remoción de las películas protectoras [66, 67].

1.6 Modelos Predictivos para Evaluar la Velocidad de Corrosión

Continuamente la industria está en búsqueda de realizar un análisis cuantitativo de la corrosión en sus instalaciones. Esa investigación ha dado lugar a que se desarrollen algunos modelos para predecir velocidad de corrosión. Esos modelos están restringidos ya que dependen de las condiciones del medio y de operación en cada sistema en particular, por lo que la aplicación de éstos y la interpretación de resultados se realizan en forma conservadora. Tomando como base lo anterior, se han desarrollado algunos modelos predictivos del fenómeno de corrosión [4, 6, 9, 21, 52, 53, 56-58,66, 67].

1.6.1 Estado del Arte

Los modelos de predicción actuales predicen resultados que deben ser tomados como conservadores ya que arrojan resultados que solo deben ser tomados como una guía de la V_c debido a que esos modelos solo toman en cuenta a algunas de las variables de trabajo o alguna de las especies agresivas involucradas en el proceso de deterioro por corrosión. También están limitados a ciertos intervalos de operación de las variables involucradas. Por otro lado cuando son modelos gráficos, las gráficas correspondientes están elaboradas con pocos puntos experimentales y las mismas no cuentan con el respectivo modelo matemático y el modelo se limita a ser simplemente una gráfica [6, 52, 65]. Figuras (1.6-1.9). De manera general y con excepción del modelo de De Waard [9], el cual considera el efecto simultáneo de la temperatura y de la pCO_2 en la V_c , los modelos matemáticos de predicción no evalúan el efecto simultáneo o integral de las variables involucradas, por lo que evalúan el efecto de forma individual de cada una de las variables de interés [7, 10,16]. Se puede decir que el intento de predecir la velocidad de corrosión mediante ecuaciones o modelos matemáticos de predicción se inicia en 1975 con el modelo empírico de De Waard y Milliams [9], el cual predice que la velocidad de corrosión de un acero en ambientes con CO_2 , se puede evaluar en términos de la presión parcial del CO_2 y de la temperatura, de acuerdo a la ecuación empírica (1):

$$\text{Log}(V_c) = 5.8 - (1710/T) + 0.67 \text{Log}(pCO_2) \quad (1)$$

Donde:

V_c = velocidad de corrosión, en mm/año

T = temperatura de operación, en K

pCO_2 = presión parcial del CO_2 , en Bars

Waard, Lotz y Sardisco [6, 7, 10] analizaron la influencia de la temperatura en la corrosión en sistemas que contenían CO_2 y H_2S y observaron que una vez formadas las películas de los productos de corrosión, se presentaba una reducción significativa en la corrosión. Aparentemente debido a que las películas de carbonato son más estables a altas temperaturas y proporcionaron mayor protección. Y reportaron que en sistemas donde predomina el H_2S , se observaba corrosión localizada importante, debido a que no se puede formar una capa de carbonato, ya que la película de FeS se vuelve porosa e inestable a temperaturas mayores de $120^\circ C$. A. Dugstand, L. Lunde y K. Videm [52], han incluido el pH y la velocidad del medio en el estudio de la corrosión en aceros al carbono.

Se encontraron muy pocos estudios de los efectos del O_2 . Durr y Beavers [60], examinaron el efecto de varias concentraciones de O_2 a 1.2 PSI (0.083 bars, 8.3 Kpa),

de una mezcla de gas consistente de 1% de CO_2 y 3.76 ppm de H_2S sobre una solución estancada de NaCl al 1% en peso y reportaron que la velocidad de corrosión fue mayor en la interfase Vapor /Líquido aun a menores concentraciones de O_2 .

En estudios que realizaron Ge Wang [65] y colaboradores, del año de 1992 al año 2000, en buques tanques petroleros; haciendo 110,082 mediciones de espesor en las diferentes partes estructurales de los contenedores del crudo, con 12, 26 y 32 años de servicio, encontraron que en el fondo del casco la velocidad de corrosión promedio fue de 3.35 mpy mientras que la máxima fue de 27.17 mpy. Consideraron corrosión uniforme, bajo esa condición obtuvieron los diferentes perfiles de comportamiento del daño por corrosión, según lo muestran en la figura 1.5. La línea a: es la más común en estructuras sujetas a esfuerzos; la corrosión se incrementa con el tiempo. Línea b: aparece en estructuras enmohecidas, la corrosión se incrementa y acelera con el tiempo. Línea c: se presenta cuando la superficie es cubierta por una capa de los productos de corrosión, la superficie es gradualmente cubierta, y la velocidad de corrosión decae con el tiempo.

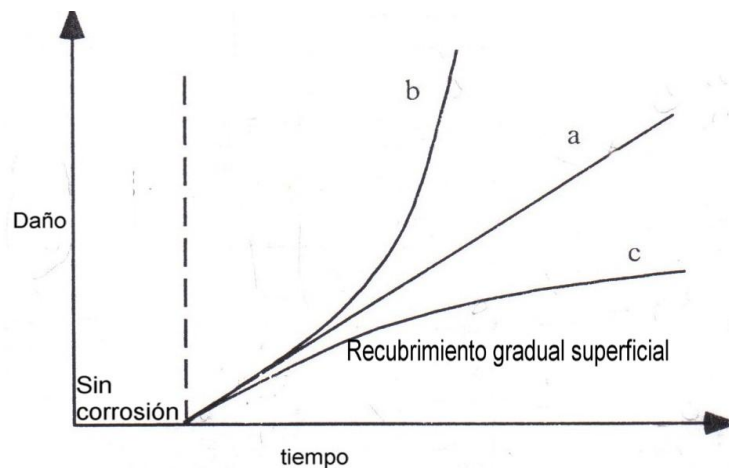


Figura 1.5 Avance del daño por corrosión, efectuada en las partes estructurales de los contenedores de buques tanque petroleros, G.Wang [65]

De Waard, Lotz, Dugstand y Videm han efectuado algunos modelos gráficos para determinar la velocidad de corrosión (V_c) en función de algunos parámetros operativos como la temperatura (T), presión parcial del bióxido de Carbono ($p\text{CO}_2$), Velocidad del medio (V_m) y pH:

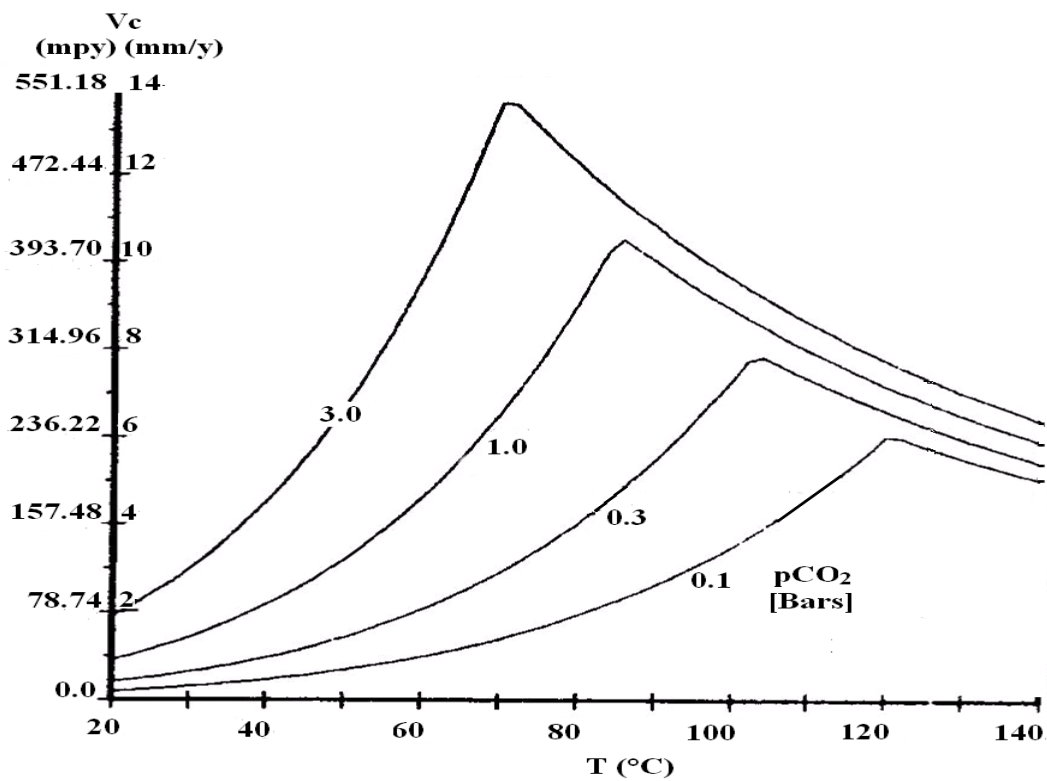


Figura 1.6 Velocidad de corrosión en función de la Temperatura y de pCO_2 , De Waard y Lotz [6]

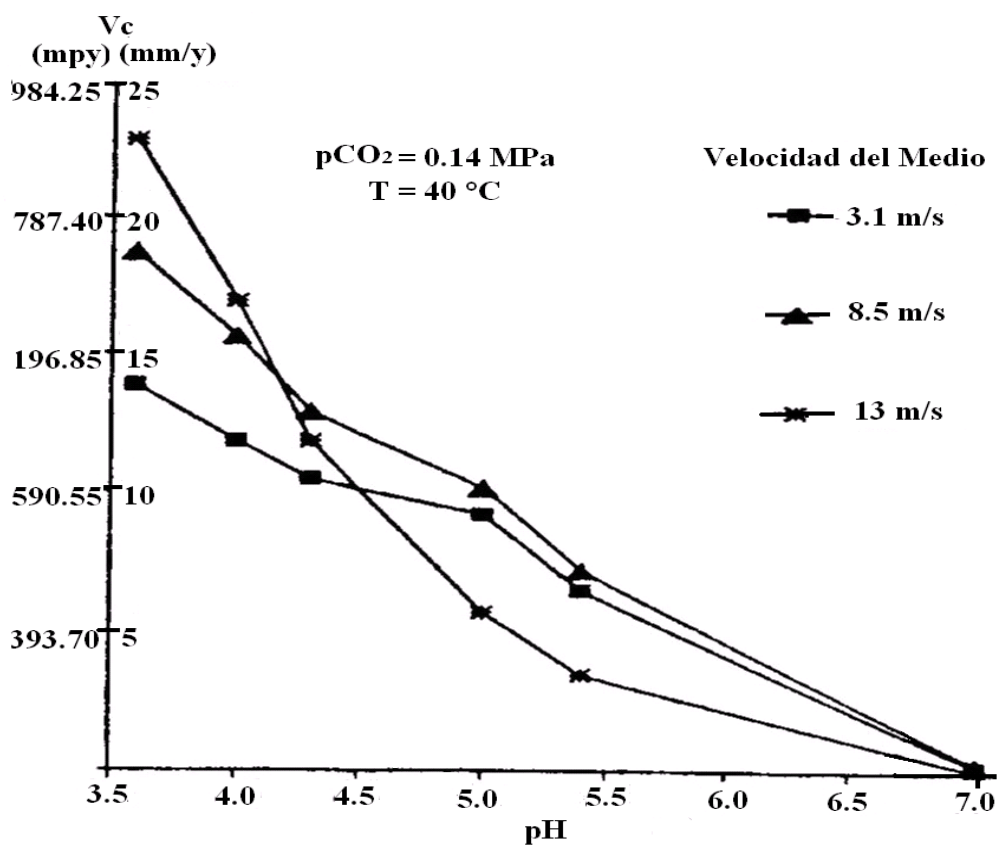
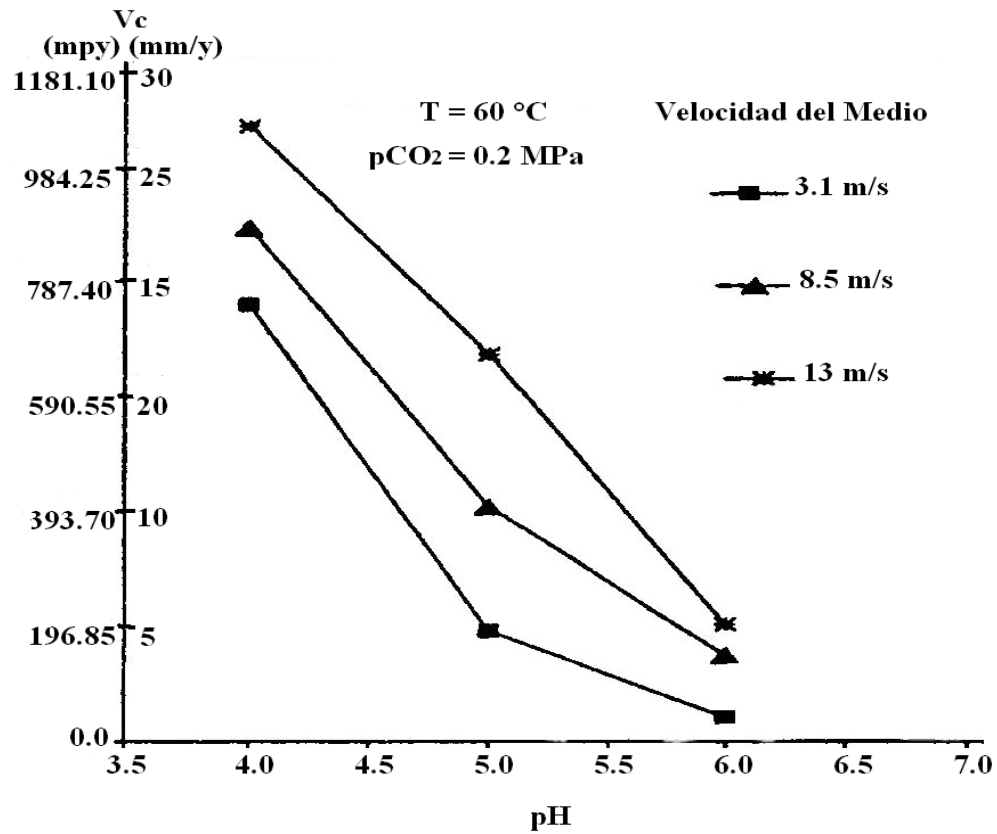
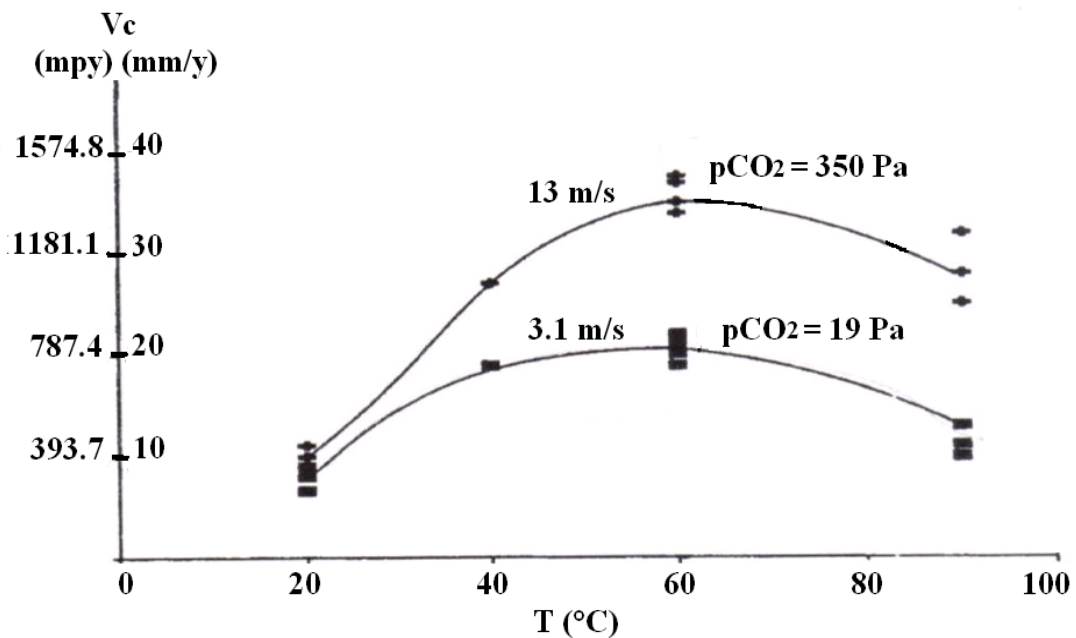


Figura 1.7 La V_c en función del pH, pCO_2 y Velocidad del Medio, Dugstad y Videm [52]



Figuras 1.8 La V_c en función del pH, pCO_2 y Velocidad del Medio, Dugstad y Videm [52]



Figuras 1.9 La Velocidad de corrosión en Función de la Temperatura, pCO_2 y Velocidad del Medio Dugstad y Videm [52]

2.0 DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Metodología Experimental

Con la finalidad de desarrollar los modelos de predicción derivados de los resultados experimentales de la evaluación de la V_c en el laboratorio, se efectuaron determinaciones de la V_c utilizando la técnica electroquímica de R_p , conforme a las Normas ASTM-G5 [38] Y ASTM –G59 [39], del acero al carbono SA-516-G70 (utilizado para la construcción de los TS). Para simular el medio, se prepararon las salmueras NACE-ID-182 [13] y NACE ID-196 [14], Tabla 2.1, bajo condiciones similares a las de operación en la SRL de los TS. Esta experimentación consistió de cinco partes: Etapa I: Evaluación de la V_c en función de T, en el intervalo de 23 a 67 °C, con incrementos de 5 en 5 °C, considerando muestras Cpc y Spc, en medios aereados y deaereados (Ma y Mda). Etapa II: Evaluación de la V_c en función del pH del medio en el intervalo de 3 a 7 y con incrementos de 1 en 1, a T constante de 23 °C, en Ma y Mda y considerando muestras Cpc y Spc. Etapa III: Evaluación de la V_c en función de T y el pH simultáneamente, en los intervalos de (23 a 67 °C, con incrementos de 5 en 5 °C) y de (3 a 7, con incrementos de 1 en 1), respectivamente, en Ma y Mda, y considerando muestras Spc. Etapa IV: Evaluación de la V_c en función de T (24, 30, 35 y 40 °C) y de la presión de CO₂ (0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 2, 3 Bars), en Mda y muestras Cpc. Etapa V: Evaluación de la V_c en función de T (24, 30, 35 y 40 °C) y de la presión de CO₂ (pCO₂) (1, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2, 0) y H₂S (p H₂S) (0.0, 560.32, 829.7, 1106.2, 1382.7 ppm equivalentes a 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1 Bars), en Mda y muestras Cpc.

Tabla 2.1 Composición de la salmueras NACE-ID-182 [13] y NACE-ID-196[14]

Compuesto	NACE-ID-182	NACE-ID-196
	Gramos /litro	Gramos /litro
NaCl	96.2	106.5789
CaCl ₂	3.05	-----
CaCl ₂ .2H ₂ O	-----	4.4773
MgCl ₂ .6H ₂ O	1.86	2.061
Agua destilada	Aforar a un litro	Aforar a un litro

2.2 Equipo Utilizado

El equipo experimental consistió de celdas electroquímicas de Pyrex, con sus tres electrodos básicos, termómetro y medidor de pH. La celda mostrada en la Figura 2.1.a, es una celda con doble fondo por donde circula el líquido de calentamiento procedente del baño de temperatura constante y con que se controla a la temperatura del medio, esta celda se utilizó de las Etapas de la I a la III, y la celda con tapa hermética con entradas y salidas especiales para gases, mostrada en la Figura 2.1.b, se utilizó en las Etapas IV y V. Como electrodo de referencia se utilizó al Electrodo de Calomel Saturado (ECS), como electrodo auxiliar se utilizó un electrodo de grafito compacto y el electrodo de trabajo consistió de muestras de 1 cm² del acero SA-516-G70, Tabla 2.2, montadas en acrílico, Figura 2.2: Para realizar las pruebas electroquímicas de polarización y obtener V_c por R_p se utilizó un Potenciostato-Galvanostato E&G and G (Princeton Applied

Research), modelo 263A con una computadora para la adquisición y procesamiento de datos y el programa 352 SoftCorr III de las Etapas de la I a la III, Figura 2.3, y con el programa PowerSuite, Figura 2.4, para las Etapas IV y V. Un baño y parrilla de temperatura constantes, para el control de temperatura del medio, Figura 2.5. Para registrar el pH se utilizó un medidor digital de pH, Figura 2.6. El electrodo de trabajo tuvo las siguientes características: densidad = 7.85 g/cm^3 , peso equivalente = 18.7 g , área = 1 cm^2 . El desbastado de las probetas se realizó con lijas de la 100 a la 600. Para el suministro y control de presión de los gases nitrógeno, oxígeno, CO_2 y H_2S , se utilizaron las instalaciones mostradas en la Figura 2.7.

Tabla 2.2: Composición química del acero SA-516-G70[74]

Carbono	Manganeso	Silicio	Fósforo	Azufre
0.173	1.05	0.27	0.022	0.015

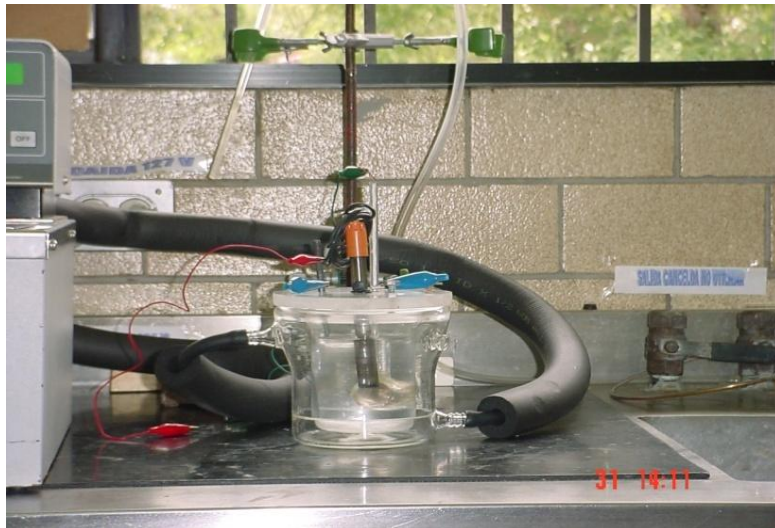


Figura 2.1.a Celda Electroquímica de Pyrex con doble fondo con sus tres electrodos básicos. con entrada y salida de gases. Utilizada en las Etapas I, II y III.



Figura 2.1.b Celda Electroquímica de Pyrex con entrada y salida de gases Utilizada en las Etapas IV y V.

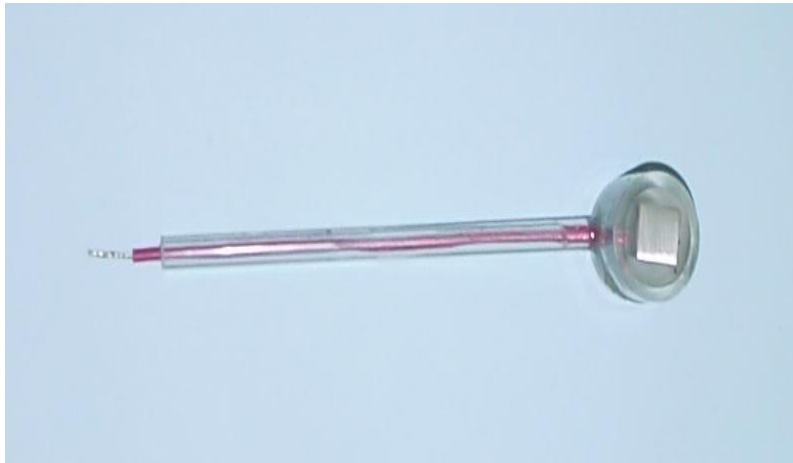


Figura 2.2 Electrodo de Trabajo Montado



Figura 2.3 Computadora con el programa 352 SoftCorr III y Potenciostato utilizados en las Etapas I, II y III.



Figura 2.4 Computadora con el programa PowerSuite. Utilizada en las Etapas IV y V.



Figura 2.5 Baño para control de la temperatura del medio.

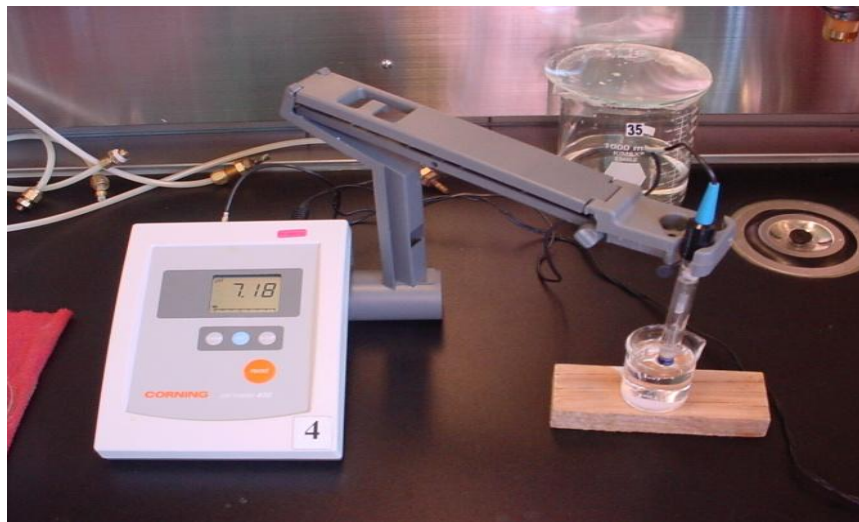


Figura 2.6 Medidor de pH digital.



Figura 2.7 Instalaciones para el suministro, dosificación y control de gases: Tuberías, manómetros, flujómetro y campana extractora

2.3 Condiciones Experimentales

De la Etapa I a la III la presión en las celdas fue la presión atmosférica: 585 mm de Hg (0.78Bar) y se mantuvo constante en todas las determinaciones. En las Etapas I y III la temperatura de la celda de se varió de 20 a 67 °C y se registró la velocidad de corrosión a cada temperatura establecida, en intervalos de 5°C, en las Etapas II y III el intervalo de variación del pH estuvo entre 3 y 7 y los incrementos de variación del pH fueron de una unidad. Para formar capa superficial de los productos de corrosión se sumergió el espécimen en el medio correspondiente durante 72 horas de las salmueras respectivas. Para deaerear la solución se burbujeó nitrógeno en la salmuera durante 30 minutos y se dejó el burbujeo durante toda la parte experimental para mantener el ambiente sin oxígeno. En cada punto de medición se efectuaron 5 lecturas de la V_c con los cuales se obtuvo un valor promedio. La Tabla 2.3 muestra los parámetros para realizar las pruebas electroquímicas de polarización potenciodinámicas y obtener las evaluaciones de la V_c por R_p .

Tabla 2.3 Parámetros para determinar velocidad de corrosión (V_c) por (R_p)

Parámetros	Valor
Potencial Inicial	-0.02V
Potencial Final	0.02V
Velocidad de Barrido	0.17mV/s
Constantes de Tafel β_a y β_c	100 mV/Década

3.0 RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

3.1 Aspectos Generales

Como se mencionó, para la evaluación experimental de la V_c por R_p , en la SRL de los TS, el desarrollo experimental se dividió en 5 etapas, Denotadas como Etapa I, Etapa II, Etapa III, Etapa IV y Etapa V, respectivamente. En las Etapas I y II se efectuaron pruebas preliminares con el fin de evaluar el efecto por separado de la temperatura, de la capa superficial de los productos de corrosión, de la presencia de oxígeno en el medio y del pH en la velocidad de corrosión. Las expresiones matemáticas de las V_c en función de las correspondientes variables dependientes, obtenidas en estas dos partes experimentales se obtuvieron aplicando el método de “Mínimos Cuadrados” a los resultados experimentales de la evaluación de la V_c en el laboratorio por la técnica de R_p . Los polinomios que se obtuvieron, fueron las expresiones que más se ajustaron a los resultados experimentales.

En las Etapas III, IV y V, los modelos obtenidos se construyeron a partir de los datos experimentales de la evaluación de la V_c de R_p . La secuencia de construcción de los modelos es la siguiente: Con los datos experimentales de la V_c se construye la Gráfica de Superficie Experimental, esta gráfica por la forma que presenta, indica cierta tendencia de la V_c , con la cual se propone un modelo o expresión matemática de

predicción y de los modelos propuestos el que más se ajuste a los resultados experimentales, es decir el modelo que tenga menores valores residuales, definiendo por valor residual el valor absoluto de la diferencia entre el valor de la V_c experimental y el valor de la V_c obtenida del modelo, es el modelo que se selecciona y del cual al sustituir los valores experimentales de la V_c en la expresión matemática del modelo obtenido se obtiene una gráfica llamada Gráfica de Superficie Teórica. La validación de los modelos se realizó por comparación con los modelos reportados en la literatura [9], modelos predictivos comerciales como el programa PREDICT® [67] y con datos reportados de campo de TS en servicio [68]. Para obtener las gráficas de los perfiles, las gráficas de superficie, se obtuvieron las ecuaciones correspondientes y se realizó el ajuste por mínimos cuadrados utilizando los programas, Excel V.2007, Sigmaplot V8.0, TableCurve 3D V.4.

3.2 Efecto en la Velocidad de Corrosión (V_c) de la Temperatura (T), del Oxígeno en el Medio y de los Productos de Corrosión (Etapa I).

Esta parte experimental preliminar tuvo como objetivo determinar el efecto en la V_c de la T, los productos de corrosión superficiales (muestras Cpc y Spc) y la presencia o ausencia de oxígeno en el medio (medio aerado y deaerado, Ma y Mda respectivamente).

3.2.1 Resultados Experimentales de la Etapa I

Los resultados experimentales correspondientes a esta parte experimental se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Resultados experimentales de la velocidad de corrosión (V_c) como una función de la temperatura (T) y de la presencia de productos superficiales de corrosión (muestras Cpc y Spc) y del oxígeno en el medio (Ma y Mda). A pH = 7 y sin H_2S ni CO_2

MEDIO CON OXÍGENO (Mda) (MEDIO CON AIRE EN LA SOLUCIÓN)				MEDIO SIN OXÍGENO (Mda) (AIRE ELIMINADO CON BURBUJEIO DE N_2)			
T(°C)	Muestras con productos de corrosión (Cpc)	T(°C)	Muestras sin productos de corrosión (Spc)	T(°C)	Muestras con productos de corrosión (Cpc)	T(°C)	Muestras sin productos de corrosión (Spc)
	Vc Promedio. (mpy) (mm/y)		Vc Promedio. (mpy) (mm/y)		Vc Promedio. (mpy) (mm/y)		Vc Promedio. (mpy) (mm/y)
21	4.85 (0.12)	23	2.65 (0.07)	22	0.99 (0.03)	20	0.99 (0.03)
26	7.24 (0.18)	31	3.81 (0.10)	27	1.11 (0.03)	25	1.19 (0.03)
31	7.02 (0.18)	36	6.38 (0.16)	32	0.84 (0.02)	30	1.30 (0.03)
36	7.09 (0.18)	41	7.39 (0.19)	37	0.98 (0.02)	35	1.32 (0.03)
41	8.25 (0.21)	46	8.35 (0.21)	42	1.00 (0.03)	40	1.62 (0.04)
46	8.63 (0.22)	51	8.12 (0.21)	47	1.11 (0.03)	45	1.55 (0.04)
51	9.49 (0.24)	56	8.54 (0.22)	52	1.23 (0.03)	50	1.01 (0.03)
56	10.17 (0.26)	61	8.08 (0.21)	57	1.45 (0.04)	55	1.34 (0.03)
61	9.74 (0.25)	66	7.83 (0.20)	62	1.97 (0.05)	60	1.92 (0.05)
66	7.23 (0.18)			67	1.68 (0.04)	65	1.45 (0.04)

Las correspondientes gráficas de la V_c se muestran en la Figura 3.1, donde se puede observar que la presencia de oxígeno, Ma, tienen un efecto mayor en la V_c que el

efecto de la presencia de productos de corrosión en la superficie, muestras Cpc, ya que se puede apreciar de esta Figura 3.1, que el cambio en la V_c es notablemente mayor debido a la presencia o ausencia de oxígeno, Ma o Mda respectivamente, que el cambio debido a la presencia o ausencia de los productos de corrosión, Cpc o Spc, respectivamente. Los valores más altos de la V_c que presentaron las muestras expuestas a un Ma se deben a que en estos medios se presenta la reducción del oxígeno, lo que demanda mayor cantidad de electrones del metal del electrodo de trabajo, lo que implicó mayor disolución de ese metal y por lo tanto causó una V_c mayor.

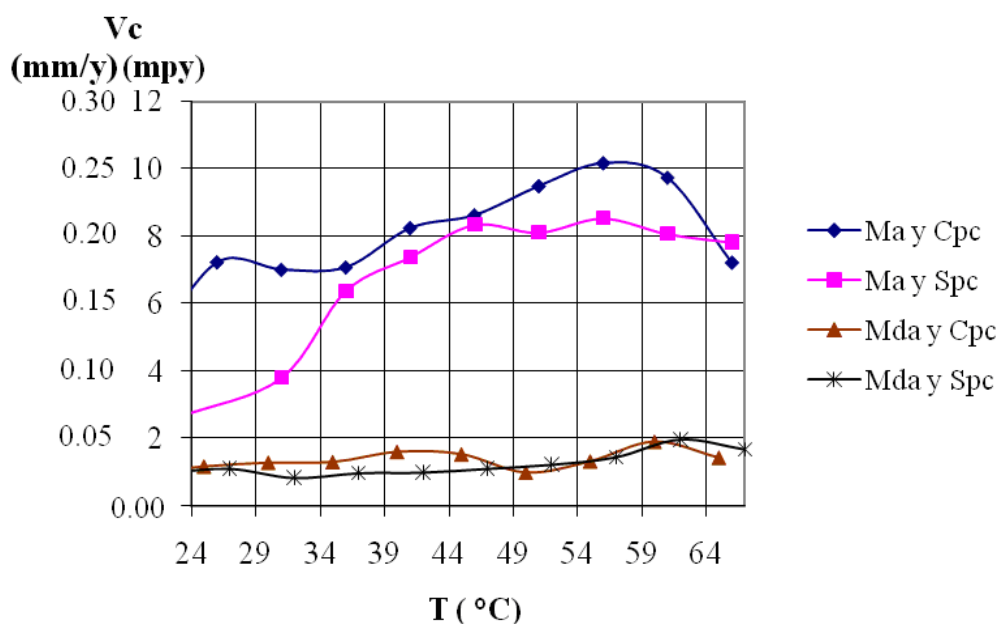


Figura 3.1 Velocidad de corrosión (V_c) como una función de la temperatura y de la presencia de productos superficiales de corrosión; a $p_{CO_2} = 0$, $p_{H_2S} = 0$, $pH = 7$ y T entre 21 y 67 °C. Medio con oxígeno (Ma), muestras con o sin productos de corrosión (Cpc o Spc). Medio sin oxígeno (Mda), muestras con o sin productos superficiales de corrosión (Cpc o Spc).

De la Figura 3.1, se aprecia que para muestras Cpc con respecto a muestras Spc, el cambio en la V_c es mayor para los Ma que en los Md, para los cuales en el Ma se aprecia una diferencia menor entre las muestras Cpc y Spc. Contrario a lo que se podría esperar las muestras Cpc sumergidas en un Ma presentaron mayor V_c que las muestras Spc, este cambio es mayor a temperaturas bajas. En este caso se cree que la reacción de reducción se incrementa sobre los productos de corrosión lo cual implica un aumento en las reacciones de oxidación y como consecuencia incrementos en la V_c , debido a que la solubilidad del oxígeno en el medio es mayor a temperaturas bajas este efecto es más grande a temperaturas menores. En general, el comportamiento de la V_c con T fue que la V_c aumenta al incrementar la T y esta tendencia es mayor en Ma. Las ecuaciones de los perfiles de la V_c se obtuvieron aplicando a los datos experimentales el método de "Mínimos Cuadrados". El polinomio obtenido es el polinomio que más se ajustó a los datos experimentales. Las ecuaciones correspondientes (2-5) a la Figura 3.1 son:

MEDIO AEREADO

Con productos de corrosión.

ETAPA I, pH = 7, T = 21-67 °C , Vc (mpy)

MEDIO CON OXÍGENO, (Ma)

Con productos de corrosión, Cpc.

$$V_c = -4267.29 + 865.28T - 74.88T^2 + 3.62T^3 - 0.11T^4 + 1.99 \times 10^{-3}T^5 - 2.26 \times 10^{-5}T^6 + 1.44 \times 10^{-7}T^7 - 3.95 \times 10^{-10}T^8 \quad (2)$$

Sin productos de corrosión, Spc

$$V_c = 40.55 - 4.41T + 1.75 \times 10^{-1}T^2 - 2.74 \times 10^{-3}T^3 + 1.49 \times 10^{-5}T^4 \quad (3)$$

MEDIO SIN OXÍGENO, (Mda)

Con productos de corrosión, Cpc.

$$V_c = -132.50 + 21.10T - 1.34T^2 + 4.44 \times 10^{-2}T^3 - 8.03 \times 10^{-4}T + 7.54 \times 10^{-6}T^5 - 2.88 \times 10^{-8}T^6 \quad (4)$$

Sin productos de corrosión, Spc.

$$V_c = 2331.67 - 516.77T + 48.82T^2 - 2.57T^3 + 8.24 \times 10^{-2}T^4 - 1.65 \times 10^{-3}T^5 + 2.02 \times 10^{-5}T^6 - 1.38 \times 10^{-7}T^7 + 4.03 \times 10^{-10}T^8 \quad (5)$$

V_c = Velocidad de corrosión en mpy, T = Temperatura de trabajo en °C

Entonces, considerando la dependencia de la V_c en el acero investigado sobre la T , los productos de corrosión y el oxígeno disuelto en la en la solución de corrosión, Figura 3.1, se puede decir que:

La presencia de oxígeno incrementa la V_c , teniendo el mayor efecto en muestras Cpc en la superficie con respecto a muestras Spc en la superficie.

Contrario a lo que se esperaba, las muestras con productos de corrosión en la superficie en un medio con oxígeno (Cpc y Ma) presentaron una V_c mayor que las muestras libres de productos de corrosión (Spc y Ma).

En general, la V_c aumenta al incrementar la T de 24 a 66 °C y esta tendencia es mayor en Ma y muestras Cpc en la superficie, en donde V_c aumenta de 3 hasta 10 mpy. En contraste, en Mda la V_c aumenta solo de 1 a 2 mpy en muestras Cpc y Spc corrosión en la superficie.

3.3 Efecto en la Velocidad de Corrosión (V_c) del pH a Temperatura ($T = 23$ °C) en Medio Aereado y Deaereado (Ma y Mda) en Aceros Con y Sin Productos de Corrosión (Cpc y Spc). (Etapa II)

3.3.1 Resultados Experimentales de la Etapa II.

Esta parte experimental preliminar, tuvo como objetivo determinar en la V_c el efecto por separado del pH, en medios Ma y Mda respectivamente; en muestras de aceros: a) Spc y b) Cpc. En la Tabla 3.2 se muestran los resultados experimentales y en la Figura 3.2, se muestran las gráficas de la V_c correspondientes a esta parte experimental.

Tabla 3.2 Velocidad de corrosión (V_c) en función del pH, a temperatura constante ($T = 23\text{ }^\circ\text{C}$). Muestras con y sin productos de corrosión (Cpc y Spc, respectivamente) en medios con y sin oxígeno (Ma y Mda, respectivamente).

pH	a) Muestras sin productos de corrosión (Spc)				b) Muestras con productos de corrosión (Cpc)			
	Medio con oxígeno, Ma.		Medio sin oxígeno, Mda.		Medio con oxígeno, Ma.		Medio sin oxígeno Mda	
	V_c (mpy)	V_c (mm/y)	V_c (mpy)	V_c (mm/y)	V_c (mpy)	V_c (mm/y)	V_c (mpy)	V_c (mm/y)
3	11.90	0.30	6.68	0.17	10.42	0.26	4.89	0.12
4	2.12	0.05	2.80	0.07	9.32	0.24	4.96	0.13
5	2.40	0.06	1.43	0.04	7.38	0.19	3.57	0.09
6	2.11	0.05	1.05	0.03	6.91	0.18	3.88	0.10
7	1.80	0.05	0.85	0.02	7.09	0.18	3.72	0.09

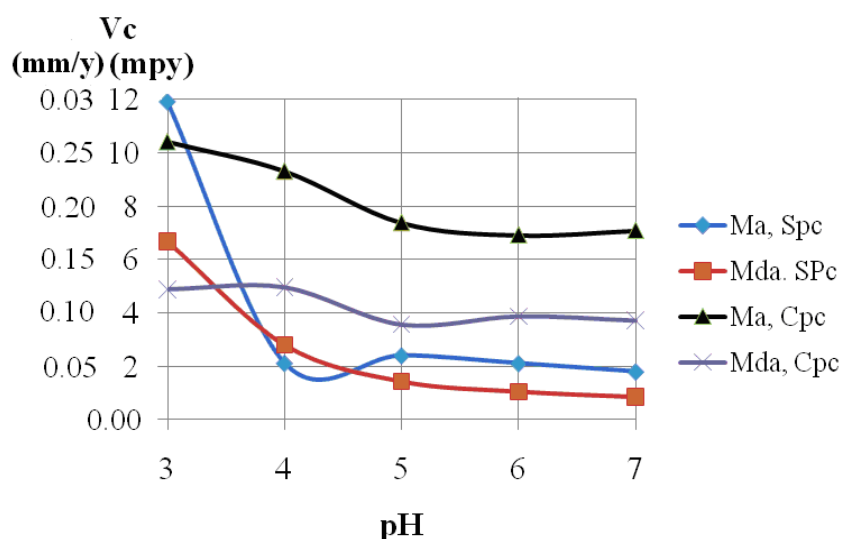


Figura 3.2. Valores de la velocidad de corrosión (V_c) como una función del pH a $T = 23\text{ }^\circ\text{C}$. Muestras sin productos y con productos de corrosión (Spc y Cpc respectivamente). Medios con y sin oxígeno (Ma y Mda, respectivamente) y $p\text{CO}_2 = 0$ y $p\text{H}_2\text{S} = 0$.

3.3.1.a). Acero sin Productos de Corrosión (Spc) en Medio Aereado y Deaereado (Ma y Mda, respectivamente).

En muestras Spc en un Ma, la V_c aumentó rápidamente conforme disminuyó el pH a partir de $\text{pH} = 4.5$, esto se debe a que en estos valores se incrementa la cantidad de especies reducibles H^+ , las cuales para efectuar su reducción requieren gran cantidad de electrones los cuales son proporcionados por el electrodo de trabajo aumentando su corrosión o disolución en el medio. Cuando tenemos un Ma, hay otra especie reducible además del H^+ , el oxígeno, por lo que ambas especies reducibles contribuyen a la

disolución del metal y por lo tanto la V_c fue mayor en estos medios. Mientras que para valores de pH superiores a 4, la V_c tendió a disminuir ligeramente en ambos casos, tanto para un Ma como para un Mda, aunque generalmente la V_c fue mayor en un Ma, Figura 3.2.

3.3.1.b). Acero con Productos de Corrosión (Cpc) en Medio Aereado y Deaereado (Ma y Mda, respectivamente).

También en las muestras Cpc, la V_c fue mayor en el Ma que en el Mda, pero en este caso la diferencia fue mayor que para caso de muestras Spc. Las muestras Cpc presentaron V_c más altas que las muestras Spc excepto para pH_s próximos a 3. Se supone que para pH_s próximos a 3, la reducción de los protones de hidrógeno se impone sobre la reducción del oxígeno en los productos de corrosión. Como se indicó en el caso del análisis de la V_c en función de la temperatura, se supone que la velocidad de las reacciones de reducción del oxígeno se incrementa sobre los productos de corrosión. Las gráficas de las V_c correspondientes a la Figura 3.2 presentaron las siguientes ecuaciones, (6-9) ajustadas por el método de “Mínimos Cuadrados”:

ETAPA II, pH = 3 – 7, T = 23 °C, V_c (mpy)

MUESTRAS SIN PRODUCTOS DE CORROSION (Spc),

Medio con oxígeno (Ma)

$$V_c = 375.98 - 287.91\text{pH} + 81.83\text{pH}^2 - 10.17\text{pH}^3 + 4.67 \times 10^{-1}\text{pH}^4 \quad (6)$$

Medio sin oxígeno, Mda

$$V_c = 43.92 - 21.19\text{pH} + 3.517\text{pH}^2 - 1.94 \times 10^{-1}\text{pH}^3 \quad (7)$$

MUESTRAS CON PRODUCTOS DE CORROSIÓN, (Cpc)

Medio con oxígeno, Ma

$$V_c = -61.38 + 64.56\text{pH} - 20.57\text{pH}^2 + 2.73\text{pH}^3 - 1.31 \times 10^{-1}\text{pH}^4 \quad (8)$$

Medio sin oxígeno, Mda

$$V_c = -115.61 + 105.87\text{pH} - 33.47\text{pH}^2 + 4.52\text{pH}^3 - 2.22 \times 10^{-1}\text{pH}^4 \quad (9)$$

V_c = Velocidad de corrosión en mpy

Por consiguiente, con respecto al efecto del pH a temperatura constante de 23 °C en V_c , en muestras Cpc y Spc en la superficie y Ma y Mda, Figura 3.2, se puede concluir que:

En muestras Spc y un Ma, V_c aumenta rápidamente, de 2 a 12 mpy, conforme disminuye el pH a partir de pH de 4, siendo este efecto menor para Mda.

Las muestras Cpc en la superficie presentaron V_c más altas que aquellas Spc en la superficie, excepto para pHs próximos a 3, con un incremento menos drástico para pH menor que 4.

3.4 Velocidad de Corrosión (V_c) en Función de la Temperatura (T) y del pH simultáneamente, en Muestras sin Productos de Corrosión (Spc), en Medios Con y Sin Oxígeno (Ma y Mda) (Etapa III).

3.4.1 Aspectos Generales

Esta parte experimental tuvo como objetivo determinar el efecto simultáneo de la T y del pH en la V_c , en aceros Spc, en Ma y Mda. Se obtuvieron modelos de predicción a partir de los datos experimentales de la evaluación de la V_c por R_p , con condiciones experimentales similares a las condiciones de trabajo de la SRL de los TS. A partir de los resultados experimentales de la V_c , se trazaron los perfiles individuales de la V_c para cada valor de pH en función de la temperatura (T) de los cuales se obtuvo la Gráfica de Superficie Experimental y la forma de esta superficie indicó la tendencia de la V_c , para lo cual se probaron diferentes modelos matemáticos que dieron origen a Gráficas de Superficies Teóricas similares a las experimentales, se eligió el modelo que más se asemejó a la Gráfica de Superficie Experimental y que presentó el mejor ajuste a los resultados experimentales. El ajuste se obtuvo, utilizando el método de “Mínimos Cuadrados”, este procedimiento también se aplicó en las Etapas IV y V.

3.4.2 Resultados Experimentales Para Acero sin Productos de Corrosión (Spc) y en Medio Aereado (Ma).

Los resultados experimentales que se obtuvieron al considerar simultáneamente el efecto de T y del pH en la evaluación de la V_c por R_p , se muestran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Velocidad de corrosión (V_c) en función de la temperatura (T) y del pH, en un medio aereado (Ma) y muestras sin productos de corrosión (Spc).

pH	3	4	5	6	7
T	V_c	V_c	V_c	V_c	V_c
°C	mpy	mpy	mpy	mpy	mpy
23	2.89	2.12	2.28	2.11	2.65
27	3.95	6.25	2.88	3.97	3.20
32	5.77	6.98	3.9	5.47	4.20
37	6.80	7.48	4.98	6.47	6.70
42	7.72	8.10	5.74	7.30	7.60
47	9.64	8.23	8.29	7.35	8.40
52	11.24	8.82	8.81	7.70	8.20
57	12.61	9.32	9.45	9.24	8.45
62	13.13	9.43	10.2	9.44	7.80
67	13.89	9.61	10.11	9.61	7.70

Al considerar los datos experimentales de la Tabla 3.3 por columnas, para cada valor de pH, se obtienen los perfiles de la Vc a pH constante, Figura 3.3

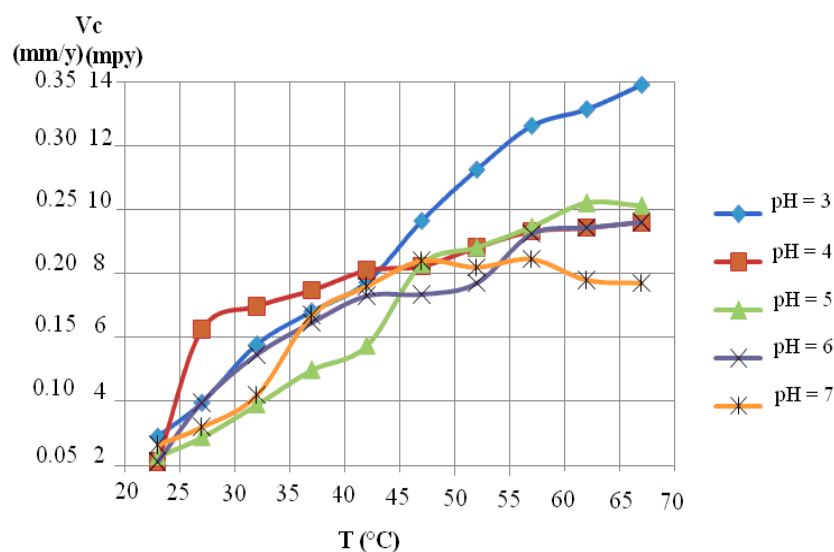


Figura 3.3: Valores de la velocidad de corrosión (Vc) como una función de la temperatura (T) y del pH. Muestras sin productos de corrosión (SpC) y medio con oxígeno (Ma) y sin CO₂ ni H₂S.

Al aplicar el método de “Mínimos Cuadrados” a los datos experimentales, por columnas, de la Tabla 5 se obtuvieron las ecuaciones (10) – (14)

ETAPA III, pH = 3 – 7, T = 23-67 °C, Vc (mpy)

MUESTRAS SIN PRODUCTOS DE CORROSION, (SpC), MEDIO CON OXIGENO, (Ma)

pH = 3

$$V_c = -273.84 + 31.86T - 1.43T^2 + 3.15 \times 10^{-1}T^3 - 3.36 \times 10^{-4}T^4 + 1.40 \times 10^{-6}T^5 \quad (10)$$

pH = 4

$$V_c = -2782.05 + 500.58T - 38.58T^2 + 1.66T^3 - 4.40 \times 10^{-2}T^4 + 7.27 \times 10^{-4}T^5 - 7.36 \times 10^{-6}T^6 + 4.15 \times 10^{-8}T^7 - 1.00 \times 10^{-10}T^8 \quad (11)$$

pH = 5

$$V_c = -455.46 + 61.99 T - 3.43 T^2 + 0.10 T^3 - 0.001.63 \times 10^{-3} T^4 + 1.40 \times 10^{-5} T^5 - 4.95 \times 10^{-8} T^6 \quad (12)$$

pH = 6

$$V_c = -1505.91 + 270.33T - 20.36T^2 + 8.34 \times 10^{-1}T^3 - 2.00 \times 10^{-2}T^4 + 2.82 \times 10^{-4}T^5 - 0.1.51 \times 10^{-1}T^6 + 6.89 \times 10^{-9}T^7 \quad (13)$$

pH = 7

$$V_c = 40.57 - 4.41 T + 0.1.7502 \times 10^{-1} T^2 - 2.74 \times 10^{-3} T^3 + 1.50 \times 10^{-5} T^4 \quad (14)$$

pH = 3 – 7; **T** = Temperatura trabajo en °C, **Vc** = Velocidad de corrosión en mpy

Al graficar los datos de la Tabla 3.3 se obtiene la Gráfica de Superficie Experimental de la Figura 3.4:

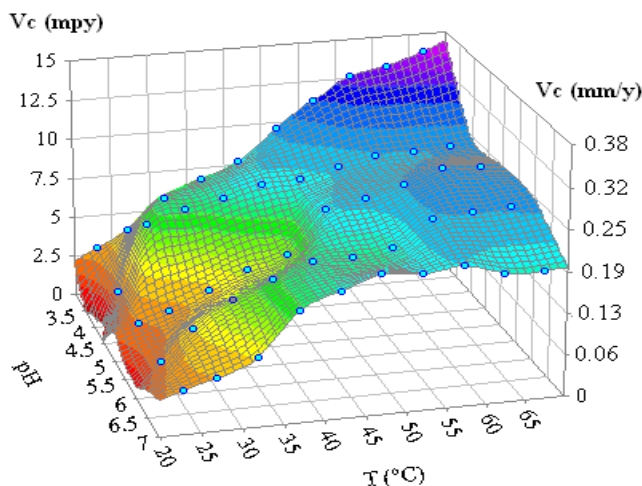


Figura 3.4: Gráfica de Superficie Experimental de la velocidad de corrosión (Vc). Como una función de la temperatura (T) y del pH, en un medio con oxígeno (Ma) y sin CO₂ ni H₂S y muestras sin productos de corrosión (SpC); a T entre 21 y 67 °C y pH entre 3 y 7

La morfología de esta gráfica, Figura 3.4 sugirió el modelo de predicción dado por la ecuación 15, cuya Gráfica de Superficie Teórica, está dada en la Figura 3.5, la cual se obtuvo al sustituir los datos de la Tabla 3.3 y aplicando el método de “Mínimos Cuadrados”.

$$Vc = -11.77 + 3.89/pH + 8.67 \times 10^{-1}T + 199.16 / (pH)^2 - 7.07 \times 10^{-3}(T)^2 - 2.60 (T)/(pH) - 463.49/(pH)^3 + 2.89 \times 10^{-6} (T)^3 + 1.52 \times 10^{-2} (T)^2/pH + 3.69T/(pH)^2. \quad (15)$$

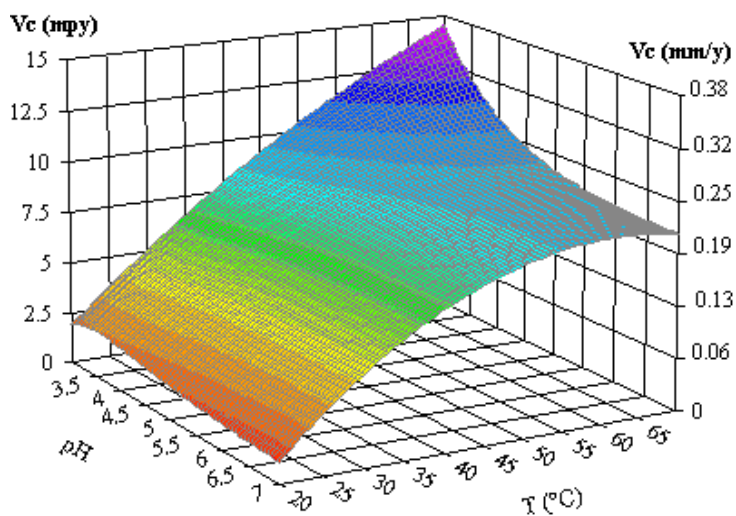


Figura 3.5: Gráfica de Superficie Teórica de la velocidad de corrosión (Vc) como una función de la temperatura (T) y del pH. Muestras sin productos de corrosión (SpC), medio con oxígeno (Ma) y sin CO₂ ni H₂S

3.4.3 Resultados Experimentales Para Acero sin Productos de Corrosión (Spc) y en Medio Deaereado (Mda)

Los correspondientes resultados experimentales para la V_c obtenidos por R_p , en función de la T y el pH , para un Mda y aceros Spc se muestran en la Tabla 3.4. Al considerar los datos experimentales de la Tabla 3.4 por columnas, para cada valor de pH , se obtienen los perfiles de la V_c a pH constante de la Figura 3.6

Tabla 3.4 Velocidad de corrosión (V_c) en función de la temperatura (T) y del pH , medio deaereado (Mda). Muestras sin productos de corrosión (Spc)

pH	3	4	5	6	7
T	V_c	V_c	V_c	V_c	V_c
°C	mpy	mpy	mpy	mpy	mpy
23	6.68	2.81	1.43	1.10	1.1
27	4.02	4.97	2.73	4.26	1.25
32	5.77	5.19	3.36	4.36	1.3
37	6.74	7.26	3.85	4.48	1.55
42	6.95	7.61	4.79	4.75	1.7
47	7.62	8.03	5.35	4.20	1.45
52	8.67	8.16	6.42	4.92	1.28
57	9.08	9.35	7.42	5.50	1.75
62	9.40	9.11	7.94	5.10	1.85
67	10.67	9.87	8.55	5.50	1.35

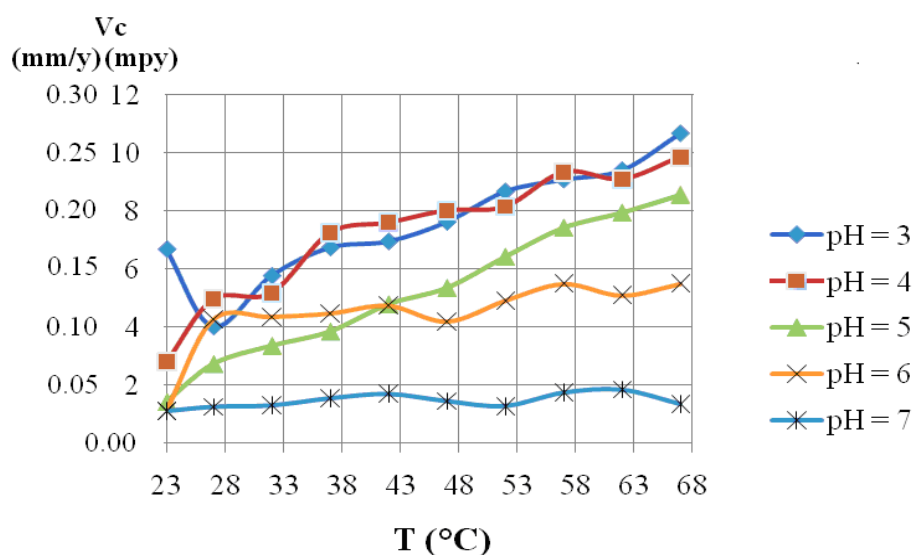


Figura 3.6 Valores de la velocidad de corrosión (V_c) como una función de la temperatura (T) y del pH . Muestras sin productos de corrosión (Spc), medio sin oxígeno (Mda).y sin CO_2 ni H_2S

Al graficar los datos experimentales por columnas de la Tabla 3.4 y aplicar el método de “Mínimos Cuadrados”, se obtienen las ecuaciones de los perfiles de la V_c para cada valor de pH, ecuaciones (16)-(20):

**MUESTRAS SIN PRODUCTOS DE CORROSIÓN, (Spc)
Y MEDIO SIN OXÍGENO, (Mda)**

pH = 3

$$V_c = 1048 - 153.02T + 9.096T^2 - 0.2811T^3 + 0.0048T^4 - 4 \times 10^{-5}T^5 + 2 \times 10^{-7}T^6 \quad (16)$$

pH = 4

$$V_c = -3251.43 + 577.48T - 42.92T^2 + 1.73T^3 - 4.098 \times 10^{-2}T^4 + 5.69 \times 10^{-4}T^5 - 4.30 \times 10^{-6}T^6 + 1.37 \times 10^{-8}T^7 \quad (17)$$

pH = 5

$$V_c = -2.34 + 1.82 \times 10^{-1}T - 2.64 \times 10^{-4}T^2 \quad (18)$$

pH = 6

$$V_c = 3622.62 + 660.96T - 51.36T^2 + 2.22T^3 - 0.58 \times 10^{-1}T^4 + 9.41 \times 10^{-4}T^5 - 9.19 \times 10^{-6}T^6 + 4.9 \times 10^{-8}T^7 - 1.09 \times 10^{-10}T^8 \quad (19)$$

pH = 7

$$V_c = -51.147 + 9.0986T - 0.6429T^2 + 0.0235T^3 - 0.0005T^4 + 5 \times 10^{-6}T^5 - 2 \times 10^{-8}T^6 \quad (20)$$

V_c = Velocidad de corrosión en mpy, T = Temperatura de trabajo en °C

Al graficar los datos de la Tabla 3.4, se obtiene la Gráfica de Superficie Experimental de la V_c en función de la T y del pH, Figura 3.7

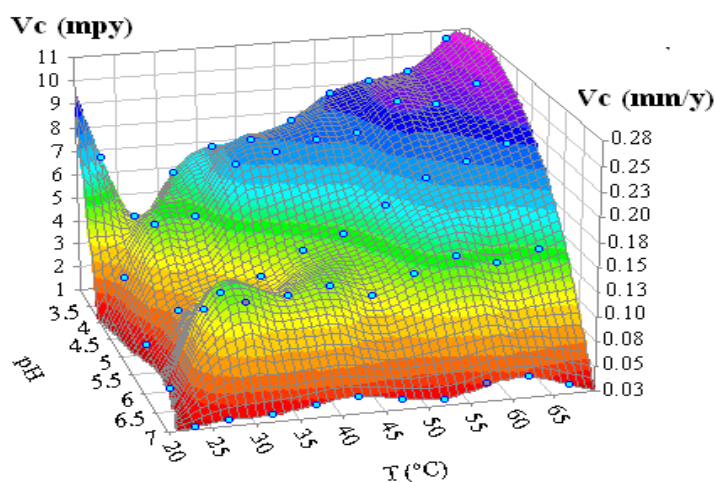


Figura 3.7 Gráfica de Superficie Experimental de la velocidad de corrosión (V_c) como una función de la temperatura (T) y del pH, Muestras sin productos de corrosión (Spc) en un medio sin oxígeno (Mda). Sin CO_2 ni H_2S , a T entre 21 y 67 °C y pH entre 3 y 7.

La correspondiente Gráfica de Superficie Teórica se muestra en la Figura 3.8. Esta gráfica se construyó al observar la morfología de la Figura 3.7, la cual indicó la tendencia de la V_c , ecuación 21, y al sustituir los valores de las variables de la Tabla 3.4 en la ecuación 21 y aplicando el método de “Mínimos Cuadrados”.

La velocidad de corrosión en la figura 3.8, para un pH desde 3 hasta 7, fue ajustada a:

$$V_c = -55.91 + 614.96/\text{pH} + 1210.96/T - 1530.81/(\text{pH})^2 + 1378.33/(T)^2 - 12939.61/(\text{pH})T + 1171.65/(\text{pH})^3 - 144069.23/(T)^3 + 66109.57/(\text{pH})(T)^2 + 17808.59/(\text{pH})^2T \quad (21)$$

V_c = Velocidad de corrosión en mpy, T = temperatura de trabajo en °C

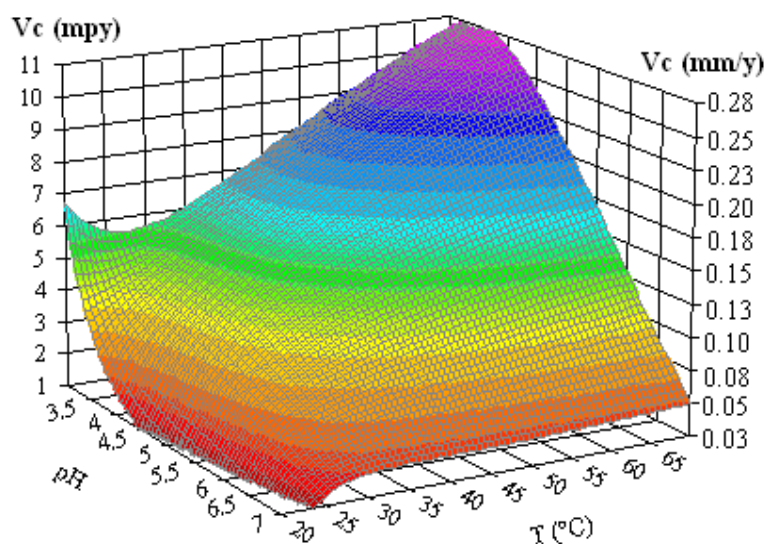


Figura 3.8 Gráfica de Superficie Teórica de la velocidad de corrosión (V_c) en función de la temperatura (T) y del pH. Muestras sin productos de corrosión (SpC) y medio sin oxígeno (Mda) y sin CO_2 ni H_2S

Los valores de las Tablas de los datos experimentales y sus correspondientes gráficas, muestran que la V_c fue menor en **Mda** que la observada en **Ma** a los mismos valores de T y pH, como se ha mencionado, esto se debe a que en medios deaerados solo hay una especie reducible que es el H^+ , a mayor concentración de H^+ se tienen valores más bajos de pH y valores más altos de la V_c a los mismos valores de temperatura. La menor V_c se atribuye a que no hay oxígeno en el medio y por lo tanto es una especie reducible menos en el sistema, esto implica menor demanda de abastecimiento de electrones por parte del metal y consecuentemente menor disolución del mismo lo que implica que la V_c sea menor. Otro aspecto notorio de los valores de la Tabla 3.4 es que a valores de pH = 7, la V_c permanece casi constante con el aumento de T . En general para ambos medios aerado y deaerado se puede observar que la V_c tiende a incrementarse al aumentar la T y al disminuir el pH simultáneamente. El perfil de la V_c correspondiente al pH = 3, de la Figura 3.6 presenta un máximo (pico) en $T = 23$ °C, debido al exceso de protones, las reacciones de reducción del hidrógeno y las de

oxidación del acero formaron la capa superficial de los productos de corrosión, la cual atenuó la velocidad de corrosión.

3.5 Validación de Resultados de la Etapa III.

3.5.1 Aspectos Generales de la Validación de la Etapa III.

La validación de los modelos de predicción se efectuó por comparación entre los datos experimentales de la V_c obtenidos el laboratorio y datos obtenidos utilizando software comercial PREDICT® [67], datos de las V_c recopilados en campo de TS en servicio [68] y por comparación con V_c obtenidas de modelos reportados en la literatura.

3.5.2 Comparación con Software Comercial, Simulador PREDICT®

El simulador PREDICT® es un programa de computo utilizado para estimar la velocidad de corrosión en ductos de acero para la conducción de hidrocarburos, alimentándolo con valores de los parámetros más importantes de trabajo como son la temperatura, pH, composición y/o presiones parciales del producto transportado, es decir el medio. En principio, el programa únicamente determina la V_c si el medio es ácido. En valores ligeramente ácidos o cercanos a valores de pH neutro el programa predijo valores de V_c muy bajos o cero. Las gráficas de las Figuras 3.9 y 3.10 se obtuvieron al aplicar el programa PREDICT® empleando los mismos valores de T y pH que se utilizaron para evaluar experimentalmente el efecto de la T y del pH en la V_c y con los resultados obtenidos de esas evaluaciones se obtuvieron los modelos de predicción experimentales.

Los valores que se obtuvieron de la evaluación de la V_c aplicando el programa PREDICT® a) para medio deaerado (Mda) se muestran en la Tabla 3.5 y b) para medio aereado (Ma) en la Tabla 3.6.

3.5.2. a. Comparación con Software Comercial, Simulador PREDICT® para Medio Deaerado (Mda) y Muestras sin Productos de Corrosión (Spc).

Tabla 3.5 Resultados obtenidos de la velocidad de corrosión (V_c) con el programa PREDICT® a) para medio deaerado (Mda) y muestras sin productos de corrosión (Spc).

pH	3	4	5	6	7
T	V_c	V_c	V_c	V_c	V_c
(°C)	(mpy)	(mpy)	(mpy)	(mpy)	(mpy)
23	2.29	0.10	0	0.0	0.0
27	2.74	0.13	0.01	0.0	0.0
32	3.58	0.16	0.01	0.0	0.0
37	4.65	0.21	0.01	0.0	0.0
42	5.99	0.27	0.01	0.0	0.0
47	5.76	0.35	0.02	0.0	0.0
52	5.36	0.45	0.02	0.0	0.0
57	5.01	0.57	0.03	0.0	0.0
62	4.69	0.71	0.03	0.0	0.0
67	4.40	0.89	0.04	0.0	0.0

Con los resultados de la V_c mostrados en la Tabla 3.5 se construyó la Gráfica de Superficie del PREDICT® mostrada en la Figura 3.9

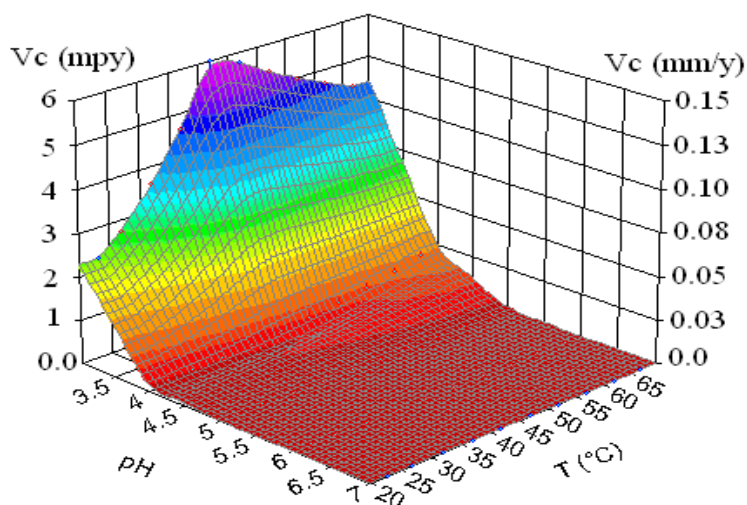


Figura 3.9 Gráfica de Superficie efectuada a partir de los datos obtenidos de la velocidad de corrosión (V_c), aplicando el programa PREDICT®, bajo las mismas condiciones experimentales de temperatura (T) y pH. Muestras sin productos de corrosión (Spc) y medio sin oxígeno (Mda)

La ecuación ajustada del modelo de predicción correspondiente a la gráfica de la Figura 3.9 obtenida por el método de “Mínimos Cuadrados” fue la siguiente:

MEDIO DEAERADO, (Mda), MUESTRAS SIN PRODUCTOS DE CORROSIÓN (Spc),
 V_c OBTENIDA CON “PREDICT® ”:

$$\ln V_c = 4.64 - 0.30 (\text{pH})^2 - 457.68/T^2 \quad (22)$$

V_c = Velocidad de corrosión en mpy, T = temperatura de trabajo en °C y pH de 3 a 7.

La Figura 3.10 es la correspondiente Gráfica de Superficie Teórica del PREDICT® construida al aplicar el modelo de predicción, ecuación 22, a los datos de la V_c mostrados en la Tabla 3.5.

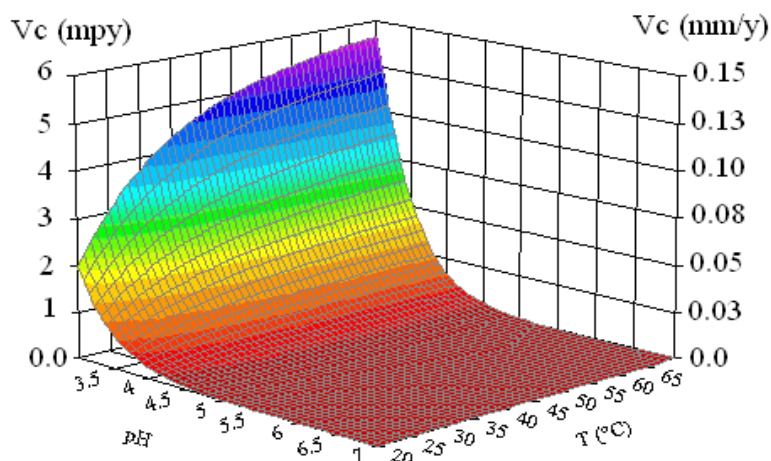


Figura 3.10 Grafica de Superficie Teórica obtenida a partir de los resultados de la velocidad de corrosión (Vc) en función de la temperatura (T) y del pH, aplicando el programa PREDICT®. Medio deaereado Mda), muestras sin productos de corrosión (Spc).

3.5.2. b. Comparación con Software Comercial, Simulador PREDICT® para Medio Aereado (Ma) y Muestras sin Productos de Corrosión (Spc).

Tabla 3.6 Resultados obtenidos de la velocidad de corrosión (Vc) con el programa PREDICT®. Medio aereado (Ma) y muestras sin productos de corrosión (Spc)

pH	3	4	5	6	7
T	Vc	Vc	Vc	Vc	Vc
(°C)	(mpy)	(mpy)	(mpy)	(mpy)	(mpy)
23	4.57	0.21	0.05	0.11	0.11
27	5.48	0.25	0.06	0.11	0.11
32	7.16	0.33	0.07	0.11	0.11
37	9.30	0.42	0.10	0.11	0.11
42	11.99	0.55	0.12	0.18	0.18
47	11.52	0.70	0.15	0.18	0.18
52	10.73	0.89	0.18	0.18	0.18
57	10.02	1.13	0.21	0.18	0.18
62	9.37	1.43	0.23	0.27	0.27
67	8.79	1.79	0.25	0.27	0.27

Con los datos de la Tabla 3.6 se construyó la Gráfica de Superficie del PREDICT® mostrada en la figura 3.11

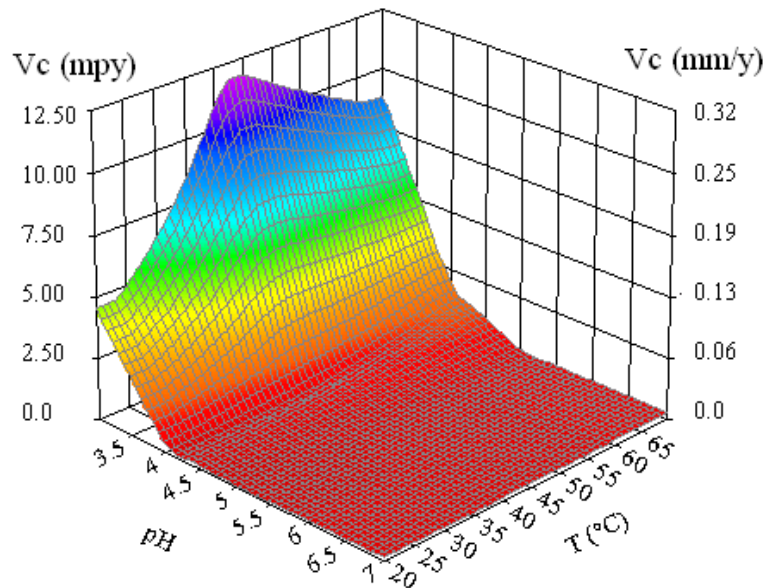


Figura 3.11 Gráfica de Superficie efectuada a partir de los datos obtenidos de la velocidad de corrosión (Vc), aplicando el programa PREDICT®, bajo las mismas condiciones experimentales de temperatura (T) y pH. Muestras sin productos de corrosión (Spc) y medio con oxígeno (Ma)

La Gráfica de Superficie mostrada en la figura 3.12, se construyó al aplicar el modelo de predicción, ecuación 23, a los datos mostrados en la Tabla 3.6.

La ecuación ajustada del modelo de predicción obtenida por el método de “Mínimos Cuadrados”, esta dada por la ecuación 23.

Medio Aereado (Ma) Muestras sin Productos de Corrosión (Spc), Vc Obtenida con “PREDICT®”

$$\begin{aligned} \ln Vc = & -22298 + 104.29 e^{(pH/pH T)} - 25.45/(pH)^2 + 177221.41/\ln T \\ & - 1933634.7 \ln T/T + 10276506/T - 40334275/(T)^{1.5} + 17607329 \ln T/(T)^2 + \\ & 23210950/(T)^2 \end{aligned} \quad (23)$$

Vc = Velocidad de corrosión en mpy, T = temperatura de trabajo en °C

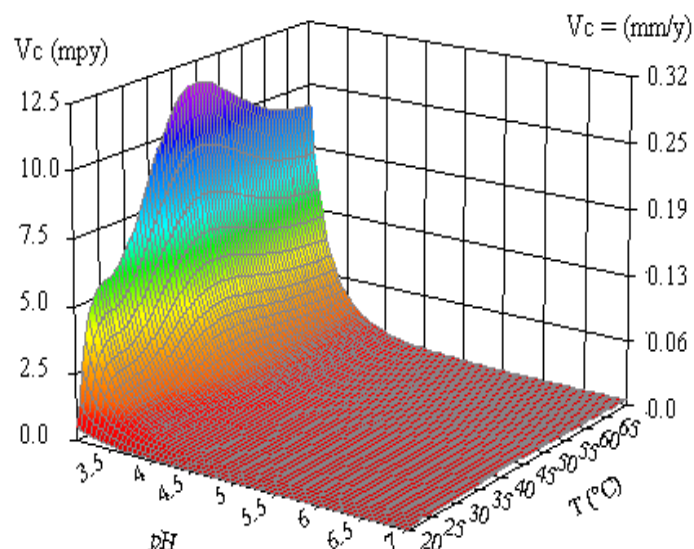


Figura 3.12 Gráfica de Superficie Teórica obtenida a partir de los resultados de la Velocidad de corrosión en función de la temperatura (T) y del pH, aplicando el programa. PREDICT® Medio aireado (Ma) y muestras sin productos de corrosión (SpC).

3.5.3 Comparación de la Velocidad de Corrosión (V_c) Obtenida con el Programa PREDICT®, con los Modelos Obtenidos de los Resultados Experimentales en la Etapa III y con los Modelos de Ajuste Dados por las Ecuaciones 15 y 21. a) Medio Aireado (Ma) y b) Medio Deaereado, Respectivamente.

3.5.3.1 Aspectos Generales

Con el fin observar la diferencia en la V_c de los modelos obtenidos a partir de los resultados experimentales en el laboratorio contra los resultados obtenidos utilizando el programa PREDICT®; se determinó la V_c utilizando este programa, bajo condiciones similares a las experimentales, obteniéndose los resultados mostrados en la Tabla 3.7, para Ma, y en la Tabla 3.8 para Mda.

3.5.3.1.a Resultados de la Comparación para un Medio Aireado (Ma)

Tabla 3.7. Tabla Comparativa de la velocidad de corrosión (V_c) obtenida con el programa PREDICT®, con el Modelo obtenido de los resultados experimentales en la Etapa III y con el modelo de ajuste dado por la ecuación 15. a) Medio aireado (Ma).

pH	T (°C)	Vc (mpy)	Vc (mpy)	Vc (mpy)
		Obtenida con PREDICT®.	Obtenida Experimentalmente Etapa III	Obtenida con Modelo Experimental Ecuación 15
3	27	5.48	3.95	4.18
3	32	7.16	5.77	5.68
3	37	9.30	6.80	7.10
3	42	11.99	7.72	8.43
3	47	11.52	9.64	9.69

3	52	10.73	11.24	10.86
3	57	10.02	12.61	11.96
7	27	0.11	3.2	3.41
7	32	0.11	4.2	4.85
7	37	0.11	6.7	6.07
7	42	0.18	7.6	7.06
7	47	0.18	8.4	7.82
7	52	0.18	8.2	8.36
7	57	7.16	8.45	8.68

3.5.3.1.b Resultados de la Comparación para un Medio Deaereado (Mda)

Tabla 3.8. Tabla Comparativa de la velocidad de corrosión (V_c) obtenida con el programa PREDICT®, con el Modelo obtenido de los resultados experimentales en la Etapa III y con el modelo de ajuste dado por la ecuación 21. b) Medio deaereado (Mda)

pH	T (°C)	Vc (mpy)	Vc (mpy)	Vc (mpy)
		Obtenida Utilizando PREDICT®.	Experimental	Obtenida con Modelo experimental, Ecuación 21
3	27	2.74	4.02	5.57
3	32	3.58	5.77	5.74
3	37	4.65	6.74	6.27
3	42	5.99	6.95	6.96
3	47	5.76	7.62	7.69
3	52	5.36	8.67	8.41
3	57	5.01	9.08	9.10
7	27	0	1.25	1.49
7	32	0	1.3	1.72
7	37	0	1.55	1.77
7	42	0	1.70	1.78
7	47	0	1.45	1.79
7	52	0	1.28	1.82
7	57	0	1.75	1.86

Al efectuar la comparación de la V_c del programa PREDICT® contra la V_c experimental y los modelos respectivos desarrollados, ecuación 15, para Ma y ecuación 21 para Mda; se observó lo siguiente: Respecto a la Tabla 3.7, los valores de la V_c obtenida con el programa PREDICT® se alejaron significativamente de los resultados experimentales. Ese alejamiento podría ser propiciado porque el programa no toma en cuenta a factores importantes en la determinación de la V_c como son la presencia ó ausencia de la película superficial de productos de corrosión al menos en el intervalo de la temperatura experimental de este trabajo, y la restricción que el mismo programa se impone es que el medio debe ser muy ácido a fin de que se obtengan resultados informativos de la V_c , ya que en medio ligeramente ácidos o cercanos al pH neutro, se obtendrán valores de V_c muy bajos o nulos, este comportamiento es más notorio en medio aereado según se puede apreciar al comparar las Tablas 3.7 y 3.8

La comparación de la V_c obtenida con PREDICT® y la obtenida durante la aplicación de los modelos que se desarrollaron, se observó en las Tablas 3.7 y 3.8, que los valores de la V_c obtenidos por aplicación del Modelo Matemático correspondiente, en este caso a la ecuación 15, para M_a y la ecuación 21 para M_{da} , que ambos modelos tuvieron valores de la V_c más próximos a los resultados experimentales que los que se obtuvieron utilizando el PREDICT®. Al observar la gráficas de superficie teóricas, obtenidas por aplicación de las ecuaciones 15 y 21 a los valores experimentales de la V_c , Figuras 3.5 y 3.8, medio aereado y deaereado respectivamente, se encontró que para ambos medios, la morfología de estas figuras proporcionó información en todo el intervalo de valores de las variables involucradas debido a que son superficies continuas no planas y “sin agujeros”, y por lo tanto los modelos de predicción son modelos de respuesta continua ya que para cada variación en los valores de las variables involucradas hay una respuesta en la V_c . Por el contrario la gráfica obtenida con valores de PREDICT®, Figuras 3.9 y 3.11, M_{da} y M_a respectivamente, muestran una extensa región plana de la cual no se puede obtener información debido que en el intervalo de valores de pH de 7 a 4.5 no hay valores en la V_c , que es la variable de respuesta, por lo tanto no son modelos de respuesta continua. Los modelos de predicción obtenidos a través de los datos experimentales, ecuaciones 15 y 21, tienen mayor bondad de ajuste a los resultados experimentales y por lo tanto estos modelos darán el pronóstico de la V_c con mayor acercamiento a los resultados experimentales que los obtenidos al aplicar el programa PREDICT®.

3. 5.4 Comparación con Reportes de Campo de Equipos en Servicio

Algunos datos recopilados en campo de Tanques Separadores (TS) son mostrados en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9
Reportes de velocidad de corrosión (V_c) in la Sección de Recolección de Líquidos (SRL) de separadores de Crudo y Gas (SCG) en operación (68, GAID), y velocidad de corrosión predicha

REPORTES DE VELOCIDAD DE CORROSION Con T entre 21 y 66 °C y pHs entre 3 y 7				VELOCIDAD DE CORROSION PREDICHA, sin H ₂ S y CO ₂			
EQUIPO Y LUGAR	AÑOS DE SERVICIO	V_c (mpy)	V_c (mm/y)	V_c (mpy)	V_c (mm/y)	T (°C)	pH
BATERIA # 3, 3 HNOS, SH-1	18	6.30	(0.16)	6.30	(0.16)	38	4
BATERIA # 3, 3 HNOS, SH-2	20	6.25	(0.16)	6.30	(0.16)	38	4
BATERIA # 3, 3 HNOS SH-3	20	6.25	(0.16)	6.30	(0.16)	38	4
BATERIA # 3, 3 HNOS, SH-4	20	6.25	(0.16)	6.30	(0.16)	38	4
BATERIA # 3, 3 HNOS, SH-5	1	9.00	(0.23)	9.21	0.24)	57	4
BATERIA # 3, 3 HNOS, SH-6	11	8.27	(0.21)	8.53	(0.22)	52	4
BATTERY # 4, 3 HNOS SH-1,	20	6.25	(0.16)	6.30	(0.16)	38	4

Al comparar los resultados de campo, Tabla 3.9 con los resultados experimentales, Tablas 3.3 y 3.4 se observa que los TS contenían especies agresivas, ya que los valores de la V_c estuvieron en el intervalo de los valores experimentales.

3.5.5 Comparación con Modelos Publicados en la Literatura

De Waard and Lotz [6] encontraron que la V_c aumenta con la temperatura, este comportamiento también puede observarse en los valores de la V_c obtenidos en las Etapas Experimentales I y III. Se supone que los resultados numéricos publicados en la literatura son más grandes que los que se obtuvieron experimentalmente, porque nuestra experimentación fue hecha sin CO_2 . El comportamiento descrito previamente puede verse en la Tabla 3.10 y Figura 3.13

TABLA 3.10
Comparación del efecto de la temperatura (T) sobre la velocidad de corrosión (V_c) reportada en la literatura por De Waard y Lotz [6] contra la obtenida experimentalmente

Reportada en la Literatura		Obtenida Experimentalmente	
V_c		V_c	
$\text{pCO}_2 = 0.1 \text{ Bars}$		$\text{pCO}_2 = 0, \text{ pH} = 7$	
T °C	V_c (mm/y)	T °C	V_c (mm/y)
25	0.30	21	0.12
35	0.45	36	0.18
45	0.60	46	0.22
55	0.90	56	0.26

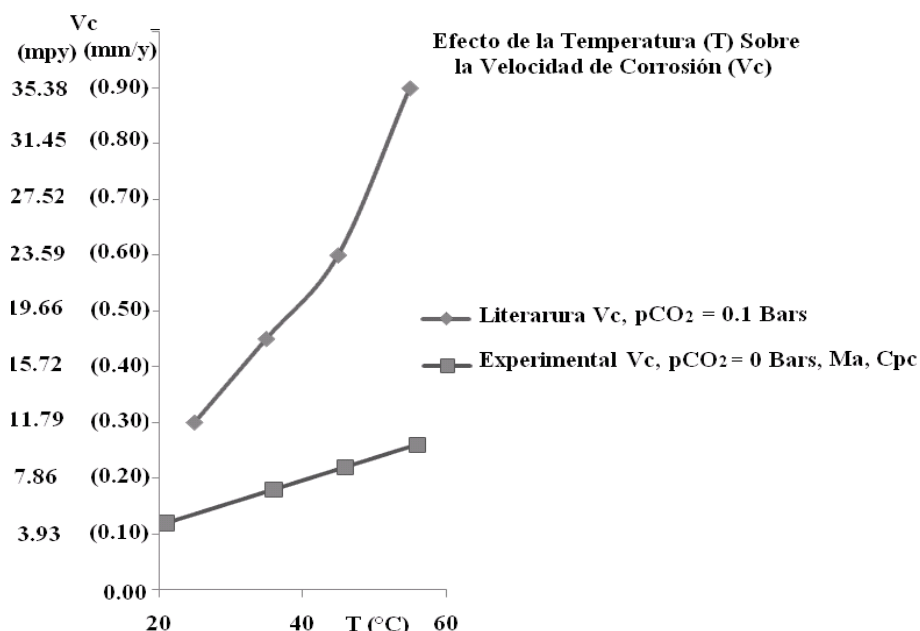


Figura 3.13 Resultados experimentales que muestran el efecto de la temperatura (T) sobre la velocidad de corrosión (V_c) y resultados reportados en la literatura por De Waard and Lotz [6]. Mostraron el mismo comportamiento cualitativo.

Oldfield [25] reportó que la (V_c) aumenta conjuntamente con la concentración de oxígeno y la T. Los datos obtenidos experimentalmente en las Etapas I, II, y III muestran el mismo comportamiento cualitativo al reportado por Oldfield, como puede verse en la Tabla 3.11 y Figura 3.14.

TABLA 3.11

Comparación del efecto de la temperatura (T) y concentración de oxígeno sobre la velocidad de corrosión (V_c) reportada en la literatura por Oldfield [25] contra la obtenida experimentalmente

Vc Reportada en la Literatura		Vc Experimental	
Concentración de oxígeno en el medio 10 ppm		Medio sin oxígeno (Mda) (Aire eliminado con burbujeo de N ₂) pH = 7, muestra con productos de corrosión (Cpc)	
T °C	Vc (mm/y)	T °C	Vc (mm/y)
35	0.09	32	0.02
45	0.11	47	0.03
55	0.13	57	0.04
60	0.14	62	0.05
Concentración de oxígeno en el medio 50 ppm		medio con oxígeno (Ma) (con aire en la solución) pH = 7, muestra con productos de corrosión (Cpc)	
20	0.165	21	0.12
30	0.175	31	0.18
40	0.185	41	0.21
50	0.195	51	0.24

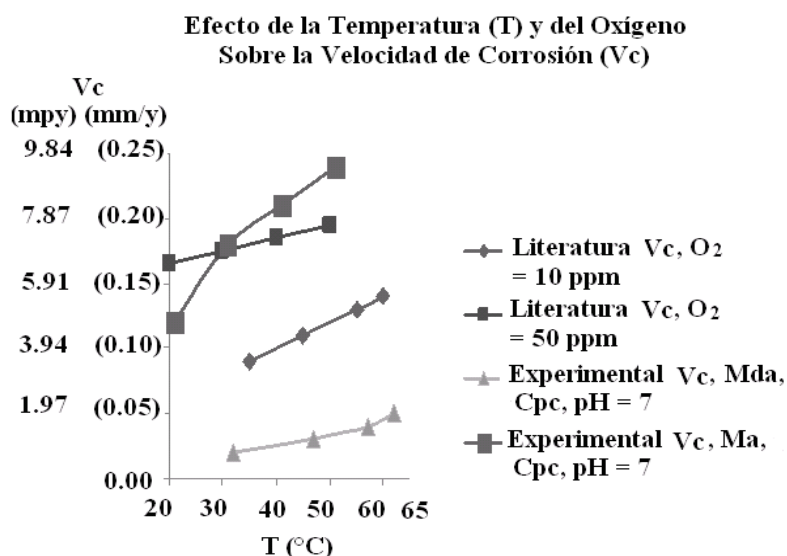


Figure 3.14 Comparación de los resultados reportados de Oldfield [25] de la velocidad de corrosión (Vc) contra aquellos obtenidos experimentalmente en las Etapas I, II y III. Se observa un comportamiento cualitativo similar de la temperatura (T) y de la concentración de oxígeno sobre la Vc en ambos casos

Finalmente, Dugstad y Videm [52] encontraron que cuando disminuye el pH y aumenta T simultáneamente, la Vc se incrementa. Los datos obtenidos experimentalmente en la Etapa III muestran cualitativamente, de una manera general, el mismo comportamiento. Esto puede ser concluido de la comparación de la Tabla 3.12 y las Figuras 3.15 para la Vc en la literatura y la Vc reportada experimentalmente aquí, respectivamente.

TABLA 3.12

Comparación del efecto de la temperatura (T) y el pH sobre la velocidad de corrosión (Vc). Reportado en la literatura por Dugstad y Videm [52] contra la obtenida experimentalmente

Vc Reportada en la Literatura			Vc Experimental, Muestra sin productos de corrosión (SpC)		
pCO ₂ (Mpa) = 0.14 , Velocidad del medio (m/s) = 3.1			Sin CO ₂ , medio estático, con oxígeno (Ma) (Con aire en la solución).		
T °C	pH	Vc (mm/y)	T °C	pH	Vc (mm/y)
			42	3	0.20
40	4	11.5	42	4	0.21
40	5	7.0	42	5	0.15
40	6	2.5	42	6	0.19
40	7	0	42	7	0.19
pCO ₂ (Mpa) = 0.17-0.2 , Velocidad del medio(m/s) = 3.1			Sin CO ₂ , medio estático, con oxígeno (Con aire en la solución)		
			62	3	0.33
60	4	18.5	62	4	0.24
60	5	4.5	62	5	0.26
60	6	1.0	62	6	0.24
60	7	0	62	7	0.2

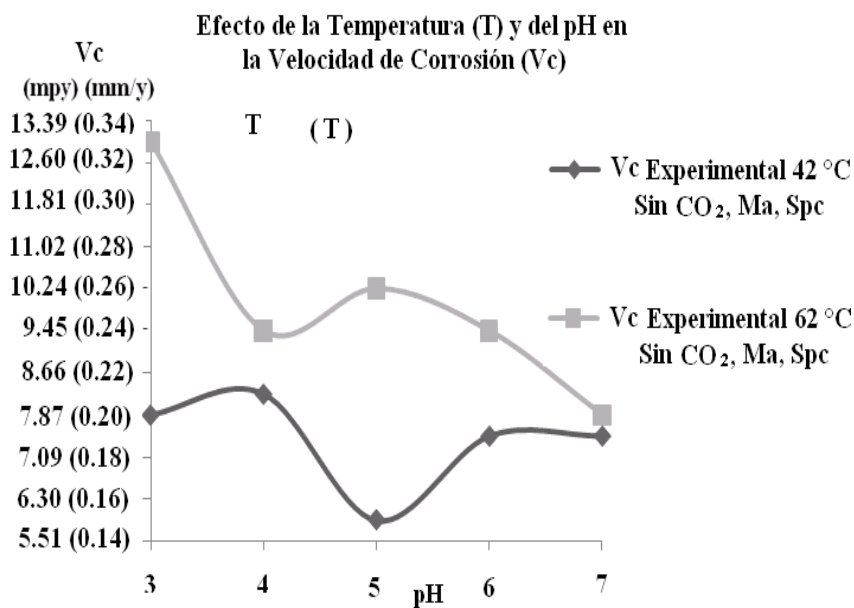


Figura 3.15 a

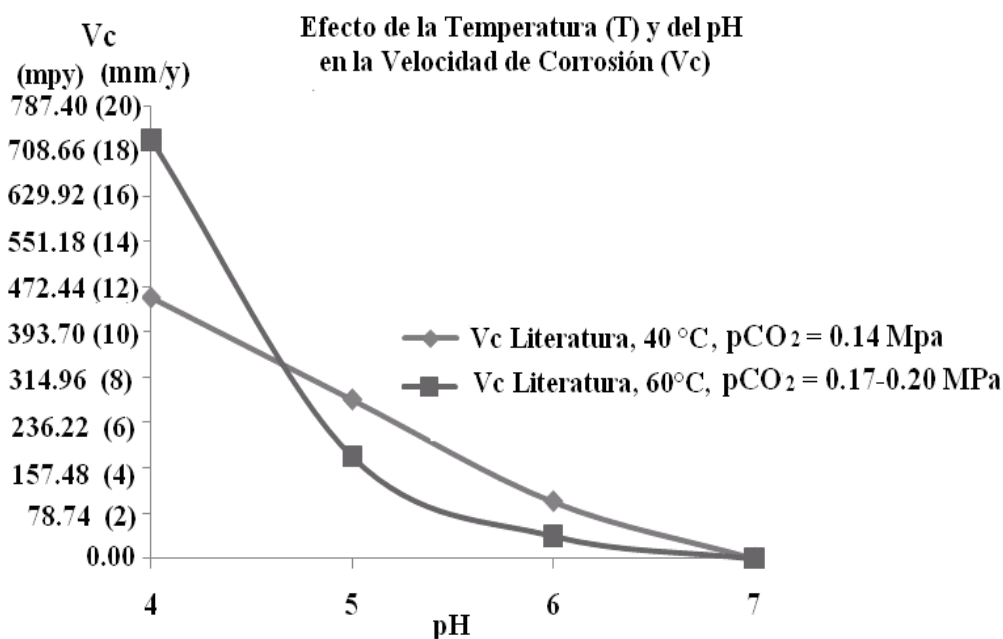


Figura 3.15 b

Figuras 3.15. Los valores experimentales del efecto de la temperatura (T) y del pH sobre la velocidad de corrosión (Vc) en las Etapas II y III, Figura 3.15a, mostraron cualitativamente de una manera general el mismo comportamiento que los resultados reportados por Dugstad y Videm Figura 3.15b

3.6 Composición de los Productos de Corrosión.

Una capa superficial de los productos de corrosión como resultado de la inmersión de la muestra sumergida por 72 horas en la respectiva salmuera se muestra en la Figura 3.16 La Zona 1 es la base del metal, donde uno puede apreciar la escasez de los productos de

corrosión. Esto ocurre porque las sales que forman el medio- $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, y NaCl – han apenas empezado a atacar al metal, por lo tanto, apenas hay algo de productos de corrosión en esta zona, como puede ser apreciado en el espectro del micro-análisis químico obtenido por análisis de Dispersión de Energía de Rayos X (EDX). La Zona 2 corresponde a la capa donde los productos de corrosión están presentes; siendo **aquellos óxidos de hierro y cloruro Ferrico**, como se muestra en el espectro de esta zona.

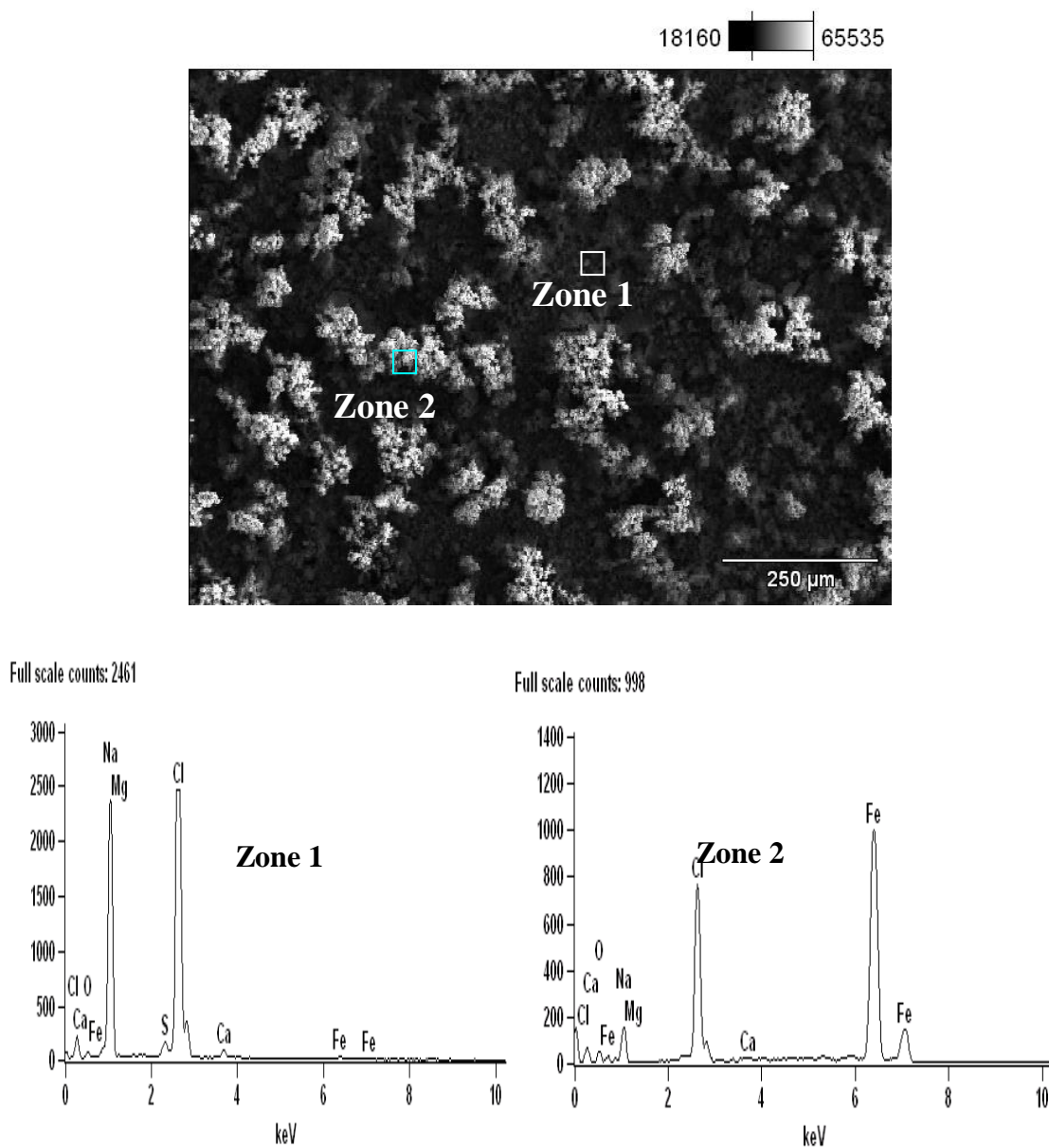


Figure 3.16 Microfotografía y espectro de composición SEM de la película formada de dos zonas sobre la superficie del acero SA-516-G70 sumergidos en la Salmuera NACE-ID-196 después de 72 hs, la Zona 2 corresponde a la capa donde los productos de corrosión están presentes y ellos son óxidos de hierro y cloruro férrico, como puede ser apreciado en el espectro de esta Zona.

3.7 Velocidad de Corrosión (V_c) en Función de la Temperatura (T) y de la Presión de CO_2 (pCO_2) en Medios sin Oxígeno (Mda) y Aceros con Productos de Corrosión (Cpc) (Etapa IV)

3.7.1 Aspectos Generales

Se ha mencionado en la parte introductoria de este trabajo que la especie química que causa más daño por corrosión en la industria del petróleo es el CO_2 , por lo cual es importante que se cuente con un modelo de predicción de la V_c en el que este presente esta especie, a fin de hacer estimaciones de la vida útil de la SRL de los TS, así como decisiones de operación, mantenimiento y remplazo de estos equipos cuando en el medio este presente comúnmente esta especie agresiva. Esta parte experimental tuvo como objetivo determinar en la V_c el efecto simultáneo de la T y de la presión de CO_2 , en Mda y muestras Cpc, así como el establecimiento y validación del modelo de predicción obtenido a través de la obtención de los resultados experimentales de la obtención de la V_c en el laboratorio por Rp. El modelo se obtuvo por el método de ajuste de “Mínimos Cuadrados”.

3.7.2 Resultados Experimentales para Acero con Productos de Corrosión (Cpc) y en Medio Deaereado (Mda)

Los resultados experimentales de la evaluación de la V_c en función de T y de la pCO_2 se muestran en la Tabla 3.13:

Tabla 3.13 Velocidad de corrosión (V_c) en función de la temperatura (T) y de la pCO_2 , acero con productos de corrosión (Cpc) y medio deaereado (Mda) y

pCO_2	$T = 24\text{ }^\circ\text{C}$	$T = 30\text{ }^\circ\text{C}$	$T = 35\text{ }^\circ\text{C}$	$T = 40\text{ }^\circ\text{C}$
(Bars)	V_c E (mpy)	V_c E (mpy)	V_c E (mpy)	V_c E (mpy)
0	11.16	15.07	18.7	13.76
0.2	31.49	40.08	33.08	72.53
0.4	61.64	66.2	48.59	86.14
0.6	69.65	69.28	65.08	82.62
0.8	69.71	59.61	58.82	79.78
1	73.04	62.73	76	80.5
2	73.88	56.53	64.65	78.45
3	73.6	55.81	67.23	79.05

Considerando los resultados experimentales de la Tabla 3.13 por columnas, para cada valor de T , se obtienen los perfiles de la V_c a T constante. Figura 3.17

Al aplicar el método de “Mínimos Cuadrados” a los datos experimentales, por columnas, de la Tabla 3.13 se obtuvieron las ecuaciones, (24) – (27), de los perfiles individuales de V_c en función de la pCO_2 a valores de T constantes:

T = 24 °C:

$$V_c = 8.78 + 181.35 (pCO_2) - 180.31 (pCO_2)^2 + 74.09 (pCO_2)^3 - 10.58 (pCO_2)^4 \quad (24)$$

T = 30 °C:

$$V_c = 13.48 + 208.72 (pCO_2) - 269.12 (pCO_2)^2 + 127.12 (pCO_2)^3 - 19.68 (pCO_2)^4 \quad (25)$$

T = 35 °C:

$$V_c = 18.26 + 88.10 (pCO_2) - 28.91 (pCO_2)^2 - 8.59 (pCO_2)^3 + 3.42 (pCO_2)^4 \quad (26)$$

T = 40 °C:

$$V_c = 17.59 + 314.99 (pCO_2) - 447.29 (pCO_2)^2 + 225.01 (pCO_2)^3 - 36.22 (pCO_2)^4 \quad (27)$$

V_c = Velocidad de corrosión en mpy, T = Temperatura de trabajo en °C; pCO_2 = presión en Bars.

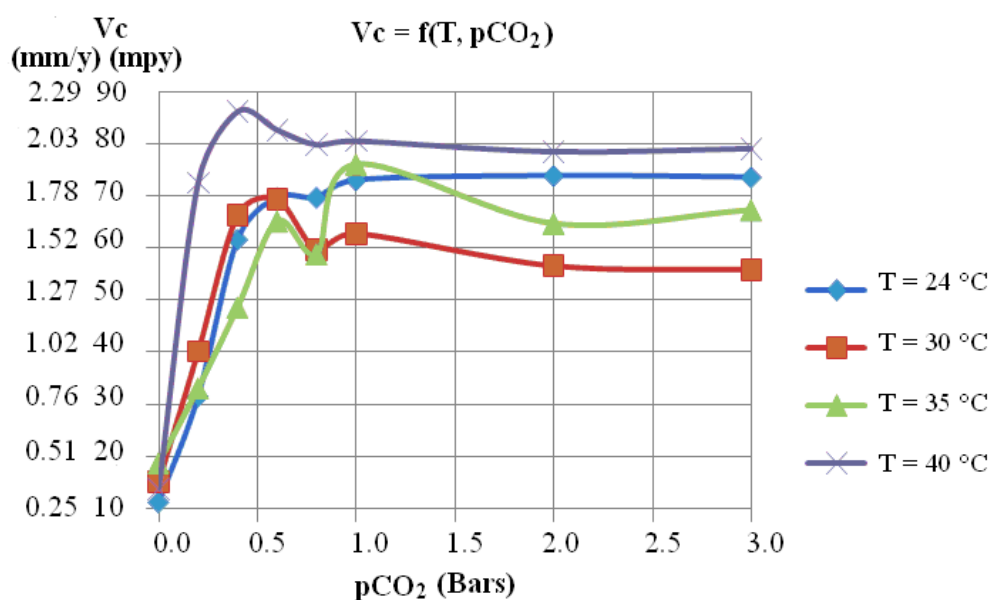


Figura 3.17 Valores de la velocidad de corrosión (V_c) en función de la pCO_2 a valores de temperatura (T) constantes. Medio sin oxígeno (Mda) y muestras con productos de corrosión (Cpc)

Al graficar los datos de Tabla 3.13, se obtiene la Gráfica de Superficie Experimental de la V_c en función de T y de la pCO_2 para medio Mda y muestras Cpc, Figura 3.18.

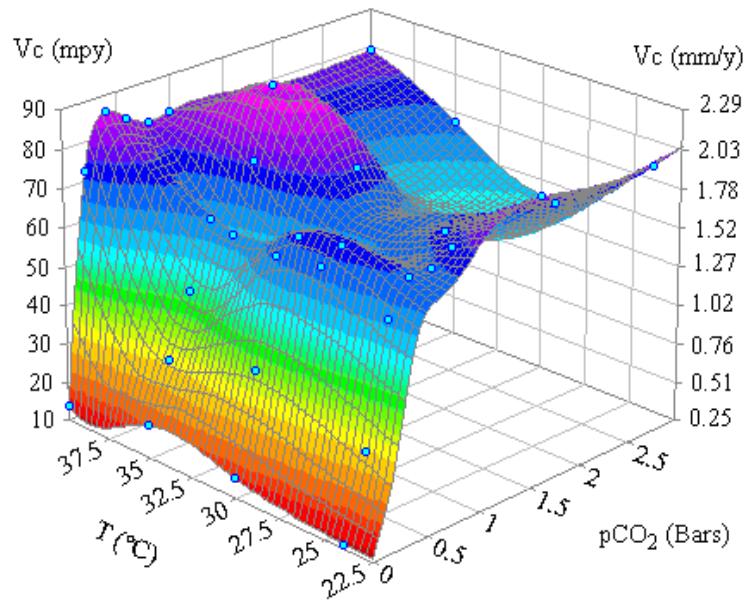


Figura 3.18. Gráfica de Superficie Experimental de la velocidad de corrosión (V_c) como una función de la temperatura (T) y de la presión de CO_2 ($p\text{CO}_2$). Medio sin oxígeno (Mda) y muestras con productos de corrosión (Cpc).

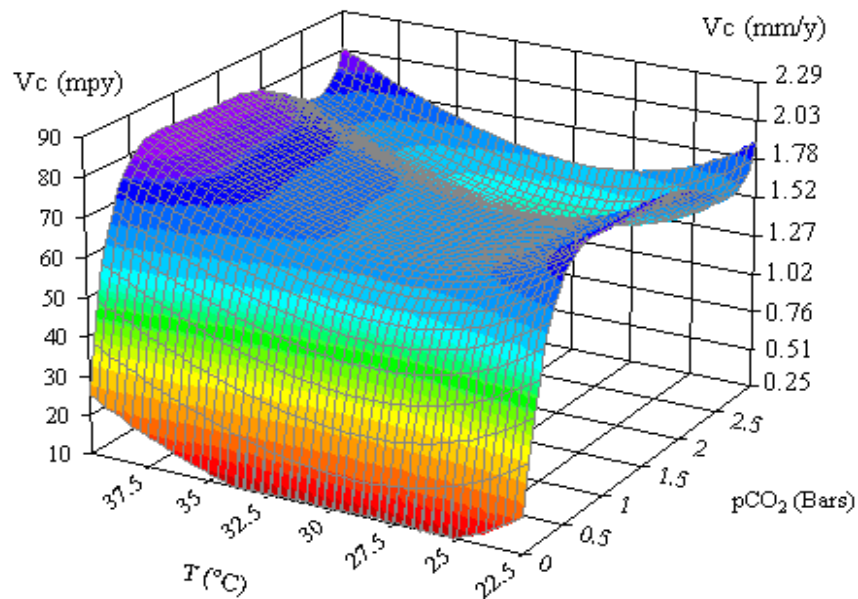


Figura 3.19 Gráfica de Superficie Teórica de la velocidad de corrosión (V_c) en función de la temperatura (T) y de la presión de CO_2 . Medio sin oxígeno (Mda) y muestras con productos de corrosión (Cpc)

La correspondiente Gráfica de Superficie Teórica se muestra en la Figura 3.19, Esta gráfica se construyó al observar la morfología de la Figura 3.18, la cual indicó la tendencia de la V_c , esa tendencia esta representada por la ecuación 28 que es obtenida por ajuste con el método de “Mínimos Cuadrados” con los valores de las variables mostrados en la Tabla 3.13”.

La Superficie de la velocidad de corrosión en la figura 3.18, para valores de pH de 3 a 7, fue ajustada por el modelos de predicción dado por la ecuación 28:

$$V_c = 2312.36 + 221.38 (pCO_2) - 324.20 (pCO_2)^2 + 224.68 (pCO_2)^3 - 73.89 (pCO_2)^4 + 9.17 (pCO_2)^5 - 1366.56 \ln T + 202.37 (\ln T)^2 \quad (28)$$

V_c = Velocidad de corrosión en mpy, T = Temperatura en °C; pCO_2 = presión en Bars.

3.7.3 Validación de Resultados de la Etapa IV

La validación de los modelos anteriores se realizó por comparación entre los datos experimentales de la V_c obtenidos en el laboratorio y datos de la V_c obtenidos al aplicar el modelo de De Waard y Milliams [9] y valores obtenidos de la V_c utilizando el simulador PREDICT [67].

3.7.3.1 Comparación con Modelos Publicados en la Literatura

Como se mencionó anteriormente, la ecuación de De Waard y Milliams, ecuación 1, es de las primeras ecuaciones que propiamente tratan de dar un pronóstico de la V_c en función de la pCO_2 y de T . Los alores de la V_c obtenidos con esta ecuación deberían ser tomados en forma conservadora ya que no tomaban en consideración el alejamiento de la idealidad de la fase gaseosa con el incremento de la presión ni los efectos de la aparición de la capa superficial de los productos de corrosión en el intervalo de la T experimental de este trabajo, ya que la misma funciona como capa protectora lo cual ocasiona que no siga aumentando la V_c ; sin embargo en estudios más recientes [53] se menciona la corrección por presión a esta ecuación utilizando la fugacidad, la fugacidad es calculada en función de la presión total y de la T absoluta del sistema, de esta forma la ecuación de De Waard y Milliams corregida por presión es la siguiente:

$$\text{Log } V_c = 5.8 - (1710/T) + 0.67 \text{Log}(10^{P(0.0031-(1.4/T))} \cdot pCO_2) \quad (28')$$

Donde:

T = temperatura en grados Kelvin,

P = presión total del sistema en Bars, la presión Atmosférica en la ciudad de México es de 0.78 Bars. Presión total = $P = p$ atmosférica + pCO_2

Utilizando la ecuación (28') con los valores de las Variables que utilizamos experimentalmente (T , pCO_2 , presión Atmosférica de 0.78 Bars), Muestras Cpc y Mda se obtuvo la Tabla 3.14:

Tabla 3.14 Valores de la velocidad de corrosión (V_c) en función de la Temperatura (T) y de la pCO_2 , aplicando la ecuación de DE Waard Y Milliams

pCO_2 (Bars)	$T = 24^\circ\text{C}$ $V_c(\text{mpy})$	$T = 30^\circ\text{C}$ $V_c(\text{mpy})$	$T = 35^\circ\text{C}$ $V_c(\text{mpy})$	$T = 40^\circ\text{C}$ $V_c(\text{mpy})$
0,2	14.73	19.16	23.66	29.02
0,4	23.43	30.46	37.62	46.15

0,6	30.72	39.95	49.35	60.53
0,8	37.24	48.42	59.81	73.37
1	43.22	56.21	69.42	85.17
2	68.60	89.22	110.22	135.22
3	89.78	116.80	144.30	177.05

Con los valores de la Tabla 3.14 se obtuvieron las gráficas de los perfiles de la V_c que se muestran en la figura 3.20:

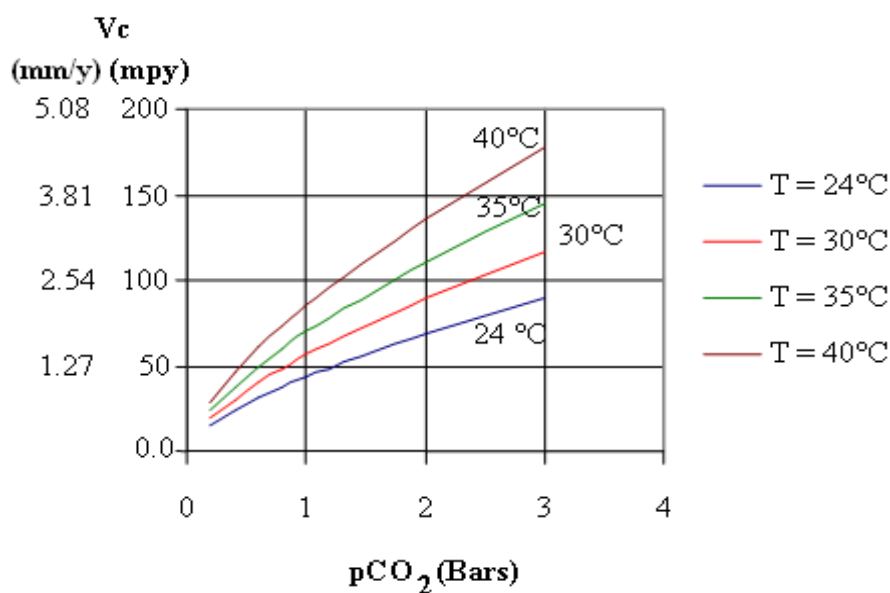


Figura 3.20 Valores de la velocidad de corrosión (V_c) en función de la temperatura (T) y de la presión de CO_2 ($p\text{CO}_2$), obtenidos al aplicar el Modelo de De Waard y Milliams [6, 52, 53]

Las expresiones de los perfiles de V_c en función de la $p\text{CO}_2$ a T constante, son expresiones del tipo polinomial y se obtuvieron por el método de ajuste de “Mínimos Cuadrados”, ecuaciones (29-32):

$$T = 24 \text{ }^\circ\text{C} : V_c = 8.453 + 38.15 p\text{CO}_2 - 3.73 (p\text{CO}_2)^2 \quad (29)$$

$$T = 30 \text{ }^\circ\text{C} : V_c = 10.99 + 49.62 p\text{CO}_2 - 4.85 (p\text{CO}_2)^2 \quad (30)$$

$$T = 35 \text{ }^\circ\text{C} : V_c = 13.57 + 61.28 p\text{CO}_2 - 5.98 (p\text{CO}_2)^2 \quad (31)$$

$$T = 40 \text{ }^\circ\text{C} : V_c = 16.65 + 75.18 p\text{CO}_2 - 7.34 (p\text{CO}_2)^2 \quad (32)$$

V_c = Velocidad de corrosión en mpy, T = Temperatura en $^\circ\text{C}$; $p\text{CO}_2$ = presión en Bars.

Con los valores de la Tabla 3.14 se procedió a construir la Gráfica de Superficie mostrada en la Figura 3.21

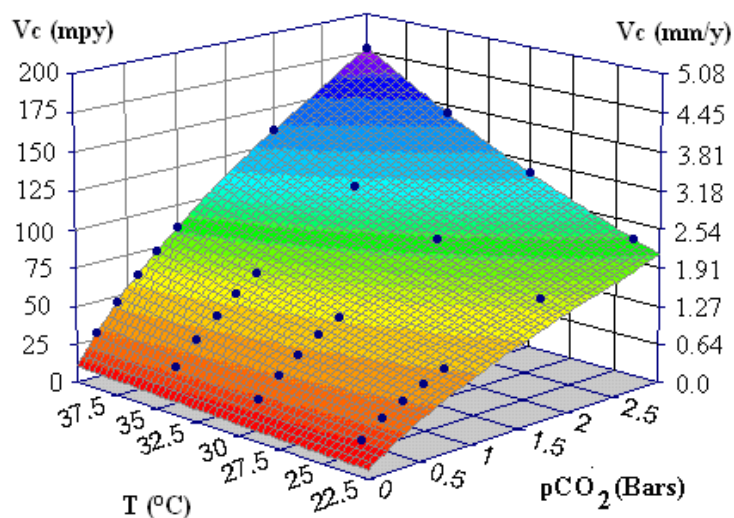


Figura 3.21 Gráfica de Superficie elaborada con los resultados obtenidos de la velocidad de corrosión ((Vc) en función de la temperatura (T) y de la presión de CO₂ aplicando el Modelo de De Waard y Milliams

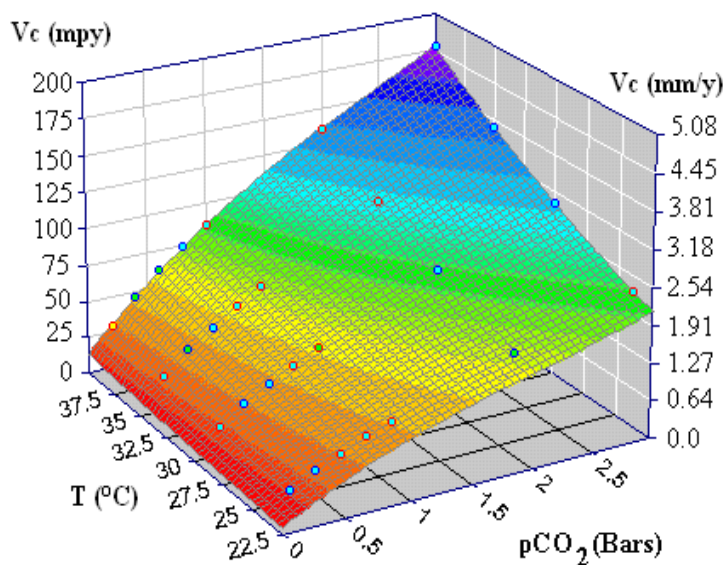


Figura 3.22 Gráfica de superficie Teórica elaborada con los resultados obtenidos al aplicar la ecuación de De Waard y Milliams en la evaluación de la velocidad de corrosión (Vc) en función de la pCO₂ y de la temperatura (T).

El modelo de predicción, ecuación (33) obtenido a partir del ajuste por “Mínimos Cuadrados” es una expresión del tipo polinomial de la forma siguiente:

$$Vc = -6.77 + 21.86 (pCO_2) + 0.92T - 8.25 (pCO_2)^2 - 0.03T^2 + 0.49 (pCO_2) T + 2.13 (pCO_2)^3 + 4.5 \times 10^{-5} T^3 + 2.8 \times 10^{-3} (pCO_2) T^2 - 0.22 (pCO_2)^2 T \quad (33)$$

V_c = Velocidad de corrosión en mpy, T = temperatura en °C; pCO_2 = presión en Bars.

Al comparar las tablas de los valores experimentales y las correspondientes gráficas del modelo derivado de los datos experimentales para $V_c = f(T, pCO_2)$, contra el modelo de De Waard y Milliams. Se puede observar que en el modelo experimental la V_c aumenta con el incremento de T y de la pCO_2 hasta valores próximos a 1 Bar, después de la cual la V_c tendió a permanecer constante aunque se incrementen tanto T como la pCO_2 , Figura 3.17. En el modelo de De Waard y Milliams la V_c se incrementa al aumentar cualquiera de estas dos variables, Figura 3.20, en este modelo se alcanza el valor máximo de la V_c de 177 mpy, mientras que el valor experimental máximo fue de 86.14 mpy. La diferencia entre el valor obtenido experimentalmente y el valor obtenido con el modelo de De Waard y Milliams es debido a que el modelo no considera en el rango de temperaturas de este trabajo experimental el efecto de la formación de la capa superficial de los productos de corrosión [59]. Cuando reacciona el CO_2 con la superficie del metal hay formación de productos de corrosión, los cuales forman una capa protectora que reduce la V_c porque están entorpeciendo el transporte de las especies involucradas en las reacciones electroquímicas que se están efectuando en la superficie del metal [55].

3.7.3.2 Comparación con Software comercial, Simulador PREDICT®

Utilizando el programa PREDICT®, bajo condiciones similares a las experimentales se obtuvieron los valores de la V_c mostrados en la Tabla 3.15

Tabla 3. 15 Valores de Velocidad de corrosión (V_c) en función de la temperatura (T) y de la presión de CO_2 (pCO_2) aplicando el programa PREDICT®

pCO_2 (Bars)	$T = 25^\circ C$ V_c (mpy)	$T = 30^\circ C$ V_c (mpy)	$T = 35^\circ C$ V_c (mpy)	$T = 40^\circ C$ V_c (mpy)
0	0	0	0	0
0.2	31.13	36.85	44.29	53.11
0.4	49.53	58.64	70.48	84.52
0.6	65	76.95	92.49	110.91
0.8	78.83	98.32	112.16	134.51
1	91.55	108.38	130.27	156.21
2	145.75	172.53	207.38	248.69
3	191.35	226.52	272.27	326.50

Cuando los valores experimentales de la $V_c = f(T, pCO_2)$, se compararon con los valores obtenidos mediante el uso del programa PREDICT® se observó que los valores experimentales de la V_c Tabla 3.13 y Figura 3.17 tuvieron un crecimiento sensible en el intervalo de la pCO_2 de 0 a 1 Bars, en este intervalo de valores se podría estar efectuando la reacción del H_2CO_3 con el Fe y esta reacción da como productos de corrosión a la capa superficial de $FeCO_3$, esta capa es poco porosa y atenúa la corrosión [56], por lo tanto una vez que se ha formado esa capa es de esperar que la V_c no se acreciente de forma significativa, de tal forma que tenderá a permanecer constante con

los posteriores incrementos de la $p\text{CO}_2$, tal como lo muestran los perfiles de la V_c de la Figura 3.17.

Al hacer determinaciones de la V_c , efectuando corridas con el simulador PREDICT® bajo las mismas condiciones Experimentales, los valores obtenidos de la V_c son continuamente crecientes con respecto al aumento de la temperatura y de la $p\text{CO}_2$, bajo esa tendencia la V_c alcanzó el valor de 326.5 mpy, Figura 3.22, mientras que la V_c experimental bajo las mismas condiciones fue de 79.05 mpy, Figura 3.17. Se supone que el programa no considera el efecto de la presencia de la capa superficial de los productos de corrosión en el intervalo de la temperatura experimental de este trabajo [67], lo cual si se ignora conduce a resultados alejados de los experimentales.

La Gráfica de Superficie, mostrada en la Figura 3.23, fue construida con los valores de la Tabla 3.15:

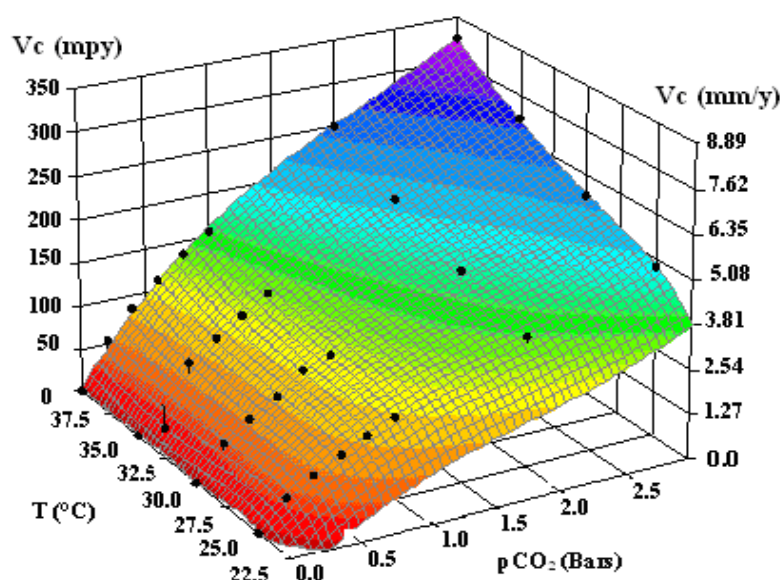


Figura 3.23 Gráfica de Superficie de la velocidad de corrosión (V_c) en función de la temperatura (T) y de la presión de CO_2 , valores obtenidos utilizando el programa PREDICT®

La ecuación 34 es la ecuación de predicción de la V_c obtenida por el método de “Mínimos Cuadrados”:

$$\begin{aligned}
 V_c = & 1358.7037 + 446.23024 (p\text{CO}_2) - 126408.5/T - 75.398233 (p\text{CO}_2)^2 \\
 & + 3856132.6/T^2 + 8.7086117 (p\text{CO}_2)^3 - 38591306/T^3 + 118626.69 (p\text{CO}_2)/T^2 \\
 & + 650.55745 (p\text{CO}_2)^2/T
 \end{aligned}
 \tag{34}$$

V_c = Velocidad de corrosión en mpy, T = Temperatura en °C; $p\text{CO}_2$ = presión en Bars.

Con el fin de efectuar la comparación de los valores de la V_c obtenidos experimentalmente y los obtenidos con el Modelo Experimental de la Etapa IV, ecuación 28, así como los valores de la V_c obtenidos al utilizar el programa PREDICT® y los obtenidos con la ecuación de De Waard y Milliams se efectuó la Tabla 3.16:

Tabla 3.16 Comparación de la velocidad de corrosión (V_c)
entre el Modelo Experimental, Ecuación 28,
Ecuación de De Waard y Milliams y Programa PREDICT®

$p\text{CO}_2$ (Bars)	T (°C)	V_c Experimental (mpy)	Modelo Experimental Ecuación 28 (mpy)	Programa PREDICT® (mpy)	Modelo de D. Waard y Milliams (mpy)
0.2	30	40.08	38.48	36.85	19.16
0.2	35	33.08	44.84	44.29	23.66
0.2	40	72.53	58.12	53.11	29.02
0.4	30	66.2	54.76	58.64	30.46
0.4	35	48.59	61.11	70.48	37.62
0.4	40	86.14	74.40	84.52	46.15
0.6	30	69.28	61.28	76.95	39.95
0.6	35	65.08	67.63	92.49	49.35
0.6	40	82.62	80.92	110.91	60.53
0.8	30	59.61	62.89	98.32	48.42
0.8	35	58.82	69.24	112.16	59.81
0.8	40	79.78	82.52	134.51	73.37
1	30	62.73	62.63	108.38	56.21
1	35	76	69.00	130.27	69.42
1	40	62.73	62.63	156.21	85.17
2	30	80.5	82.27	172.53	89.22
2	35	73.88	67.80	207.38	110.22
2	40	56.53	59.97	248.69	135.22
3	30	55.81	60.46	226.52	116.80
3	35	67.23	66.82	272.27	144.30
3	40	79.05	80.10	326.50	177.05

Al comparar los resultados de la V_c mostrados en la tabla 3.16, se observa que el Modelo Experimental, representado por la ecuación 28, generó valores de la V_c con un acercamiento mayor a los resultados experimentales que los obtenidos al utilizar el programa PREDICT® o utilizando la ecuación de De Waard y Milliams.

3.8 Evaluación de la Velocidad de Corrosión (V_c) en Función de la Temperatura (T) (24, 30, 35 y 40 °C), de la Presión de CO_2 (1, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2, 0 Bars), y de la Presión de H_2S (0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1 Bars), Medio Deaereado (Mda) y Aceros con Productos de Corrosión (Cpc) (Etapa V)

3.8.1 Aspectos Generales

También se ha mencionado previamente que las especies que causan más daño por corrosión y que están presentes en la industria de procesamiento del gas y del petróleo son el CO₂ y el H₂S, cualquier cantidad de H₂S presente en el medio provocará daños por corrosión, este daño estará en relación a la proporción en que se presenten estas dos especies, en la cual una de las dos estará en mayor cantidad con respecto a la otra y será la que tenga un efecto dominante respecto a la otra en la Vc debido a los productos de corrosión que se formaron en la superficie del electrodo de trabajo, los cuales pudieron atenuar o incrementar a la velocidad de corrosión. Esta parte experimental tuvo como objetivo determinar en la Vc el efecto simultáneo de la T y de la relación de pCO₂/pH₂S, en aceros Cpc y Mda

3.8.2 Resultados Experimentales

Los resultados experimentales de la evaluación de la Vc en función de T y de la relación pCO₂/pH₂S, en Mda y aceros Cpc. se muestran en la Tabla 3.17

Tabla 3.17. Resultados experimentales de la evaluación de la Velocidad de corrosión (Vc) en función de la temperatura (T) y de la relación pCO₂/pH₂S. Medios deaerados (Mda) y muestras con productos de corrosión (Cpc)

pCO ₂ /pH ₂ S = 0/0	T (°C)	pCO ₂ (Bars)	pH ₂ S (Bars)	[H ₂ S] (ppm)	(Vc mpy)
	24	0	0	0	11.16
	30	0	0	0	15.07
	35	0	0	0	18.7
	40	0	0	0	13.76
pCO ₂ /pH ₂ S =1.0/0.0	24	1	0	0	73.04
	30	1	0	0	62.73
	35	1	0	0	76
	40	1	0	0	80.5
pCO ₂ /pH ₂ S =0,8/0,2	24	0.8	0,2	276.52	69,54
	30	0.8	0,2	276.52	78,13
	35	0.8	0,2	276.52	79,55
	40	0.8	0,2	276.52	83,51
pCO ₂ /pH ₂ S =0,6/0,4	24	0.6	0,4	560.32	103,7
	30	0.6	0,4	560.32	125,87
	35	0.6	0,4	560.32	152,47
	40	0.6	0,4	560.32	180,83
pCO ₂ /pH ₂ S =0,4/0,6	24	0.4	0,6	829.69	95,97
	30	0.4	0,6	829.69	168,8
	35	0.4	0,6	829.69	175,33
	40	0.4	0,6	829.69	145
pCO ₂ /pH ₂ S =0,2/0,8	24	0.2	0,8	1106.21	231,63
	30	0.2	0,8	1106.21	221,6
	35	0.2	0,8	1106.21	204

	40	0.2	0,8	1106.21	193,2
pCO ₂ /pH ₂ S =0,0/1,0	24	0	1	1382.7	153,43
	30	0	1	1382.7	279,73
	35	0	1	1382.7	256,6
	40	0	1	1382.7	167,43

Con los resultados de la Tabla 3.17 se obtuvieron los perfiles de la Vc en función de T y de la relación de presiones pCO₂/pH₂S, mostradas en la Figura 3.24.

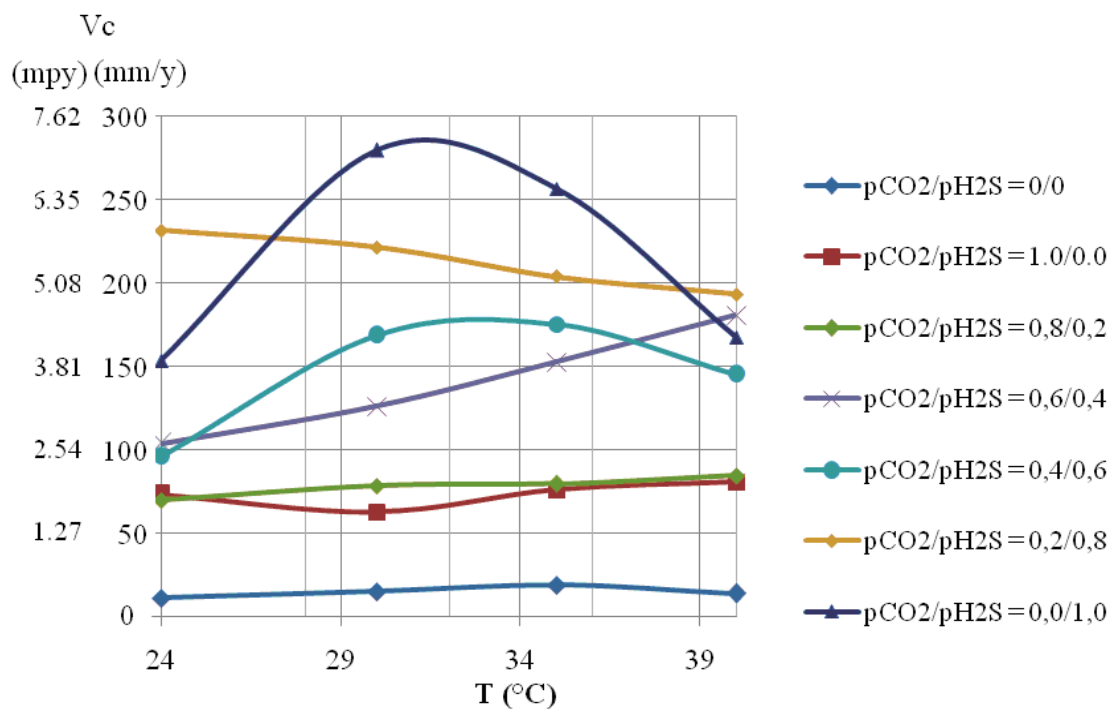


Figura 3.24 Perfiles de la velocidad de corrosión (Vc) en función de la temperatura (T) y de la relación de presiones pCO₂/pH₂S. Medio sin oxígeno (Mda) y muestras con productos de corrosión (Cpc).

Las ecuaciones (35 – 41) de los Perfiles de la Vc de las diferentes relaciones pCO₂/pH₂S, p en Bars, T en °C, se obtuvieron por ajuste con “Mínimos Cuadrados”, fueron expresiones del tipo polinomial, y fueron las expresiones que más se ajustaron a los resultados experimentales

pCO₂/ pH₂S: 0/1

$$Vc = - 3628.8 + 312.44T - 7.97 T^2 + 0.06T^3 \quad (35)$$

pCO₂/ pH₂S: 0.2/ 0.8

$$Vc = - 327.95 + 56.99T - 1.86T^2 + 0.10T^3 \quad (36)$$

pCO₂/ pH₂S: 0.4/0.6

$$Vc = - 1297.3 + 106 T - 2.37T^2 + 0.016 T^3 \quad (37)$$

pCO₂/ pH₂S: 0.6/0.4

$$V_c = 298.61 - 22.64 T + 0.77 T^2 - 7 \times 10^{-3} T^3 \quad (38)$$

pCO₂/ pH₂S: 0.8/0.2

$$V_c = -284.38 + 32.38 T - 0.97 T^2 + 9.7 \times 10^{-3} T^3 \quad (39)$$

pCO₂/ pH₂S: 1/0

$$V_c = 1302.8 - 116.63T + 3.58T^2 - 0.04T^3 \quad (40)$$

pCO₂/ pH₂S: 0/0

$$V_c = 282.03 - 28.88T + 1.00 T^2 - 0.01 T^3 \quad (41)$$

V_c = Velocidad de corrosión en mpy, T = Temperatura en ° C; pCO₂ y pH₂S Bars.

Al graficar los datos de la Tabla 3.17, se obtiene la Gráfica de Superficie Experimental de la V_c en función de la T y de la relación de presiones pCO₂/ pH₂S), en Mda y muestras (Cpc), Figura 3.25

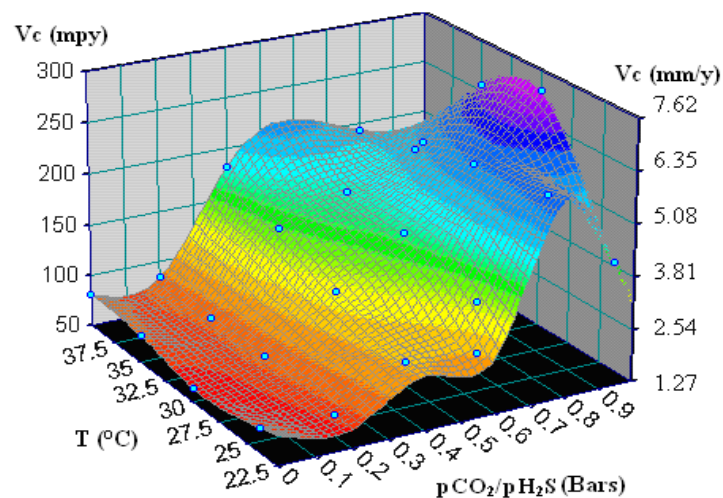


Figura 3.25 Gráfica de Superficie Experimental de la velocidad de corrosión (V_c) como una función de la temperatura (T) y de la relación de la presiones pCO₂/pH₂S. Medio sin oxígeno (Mda) y muestras con productos de corrosión (Cpc)

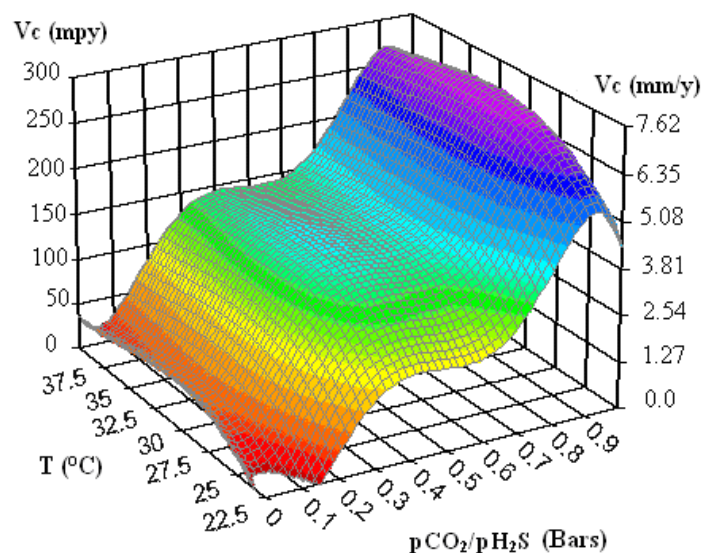


Figura 3.26 Gráfica de Superficie Teórica de la velocidad de corrosión (V_c) como una función de la temperatura (T) y de la relación de presiones p_{CO_2}/p_{H_2S} . Medio sin oxígeno (Mda) y muestras con productos de corrosión (Cpc).

La Gráfica de Superficie Experimental, Figura 3.25, indica la tendencia de la V_c , el modelo matemático que representa esa tendencia está representado por la ecuación 42, Figura 3.26. Este modelo, ecuación 42, fue obtenido aplicando el método de “Mínimos Cuadrados” a los valores de la V_c mostrados en la Tabla 3.17.

$$V_c = 31.05 - 1471 (p_{CO_2}/p_{H_2S}) + 1.99 \times 10^{-4}/(T) + 196.2 (p_{CO_2}/p_{H_2S})^2 - 1.08 \times 10^{-6}/(T)^2 + 9.798 \times 10^{-4} [(p_{CO_2}/p_{H_2S})/(T)] - 301.6(T)^3 + 1.51 \times 10^{-7}/(T)^3 - 1.57 \times 10^{-6} [(p_{CO_2}/p_{H_2S})/(T)^2] + [(p_{CO_2}/p_{H_2S})/(T)^2] + 7948 (p_{CO_2}/p_{H_2S})^2/(T) \quad (42)$$

V_c = Velocidad de corrosión en mpy, T = Temperatura en °C; p_{CO_2} y p_{H_2S} Bars

Al sustituir los valores de las variables de la Tabla 3.17, en la ecuación 42 se obtiene la Gráfica de Superficie Teórica, Figura 3.26 (la cual tiene similitud con la Gráfica de Superficie Experimental, Figura 3.25).

3.8.3 Validación de Resultados de la Etapa V

Para validar la V_c en función de la T y de la relación p_{CO_2}/p_{H_2S} , se Compararon los valores experimentales con los obtenidos con el simulador PREDICT®, aplicando las mismas condiciones experimentales de p_{CO_2} , p_{H_2S} , T y pH. La Tabla 3.18 muestra los resultados de evaluar la V_c en función de la relación de p_{CO_2} y p_{H_2S} , utilizando el programa PREDICT®. Las consideraciones adicionales a las experimentales en la utilización de PREDICT® fueron:

- Hidrocarburo de Persistencia Media
- Tiempo de servicio de 0 años
- No se utilizó ningún tipo de inhibidor de corrosión

Tabla 3.18 Velocidad de corrosión (V_c) en función de la temperatura (T) y de la relación de presiones pCO_2/pH_2S , utilizando el Programa PREDICT®

pCO_2/pH_2S (Bars)	T (°C)	pH Experimental	Usando pH
			Experimental V_c (mpy)
0/0	24	6.63	0
0/0	30	5.33	0
0/0	35	7.75	0
0/0	40	7.73	0
1/0	24	4.54	73.04
1/0	30	5.22	62.73
1/0	35	4.14	76
1/0	40	4.12	80.5
0.8/0.2	24	3.96	15.15
0.8/0.2	30	3.94	15.18
0.8/0.2	35	3.92	16.15
0.8/0.2	40	3.9	18.04
0.6/0.4	24	3.85	21.28
0.6/0.4	30	3.77	25.65
0.6/0.4	35	3.71	30.88
0.6/0.4	40	3.67	36.69
0.4/0.6	24	5.9	0
0.4/0.6	30	5.92	0
0.4/0.6	35	3.66	36.03
0.4/0.6	40	3.74	29.56
0.2/0.8	24	4.15	17.96
0.2/0.8	30	3.59	44.69
0.2/0.8	35	3.61	42.04
0.2/0.8	40	3.64	40.24
0/1	24	3.16	178.86
0/1	30	3.51	57.2
0/1	35	3.54	52.18
0/1	40	3.67	36.69

Como se ha mencionado, en valores cercanos al pH neutro, el simulador va a obtener valores de la V_c muy bajos o nulos, por lo que la gráfica derivada de esos datos mostró discontinuidades, en el intervalo de aplicación. Con los valores obtenidos de la V_c utilizando el simulador PREDICT®, mostrados en la Tabla 3.18 se construyó la Gráfica de Superficie mostrada en la Figura 3.27. La forma de la Figura 3.27 sugirió el modelo de predicción, descrito en la ecuación 43, la cual se obtuvo por ajuste de los valores de la V_c mostrados en la tabla 3.18. La Gráfica de Superficie Teórica, Figura 3.28 se construyó con los resultados obtenidos de aplicar la ecuación 43 a los valores de la V_c mostrados en la Tabla 3.18.

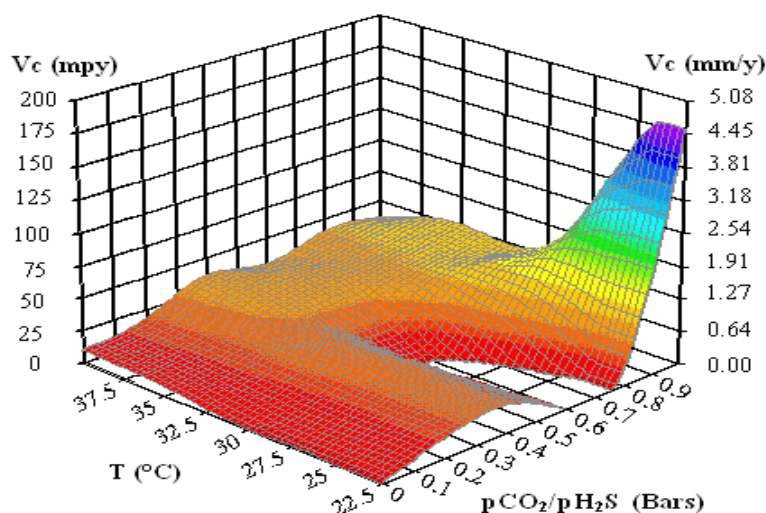


Figura 3.27 Gráfica de Superficie obtenida al evaluar la velocidad de corrosión (Vc) en función de la temperatura (T) y de la relación de presiones pCO₂/pH₂S, utilizando el programa PREDICT® bajo las mismas condiciones experimentales

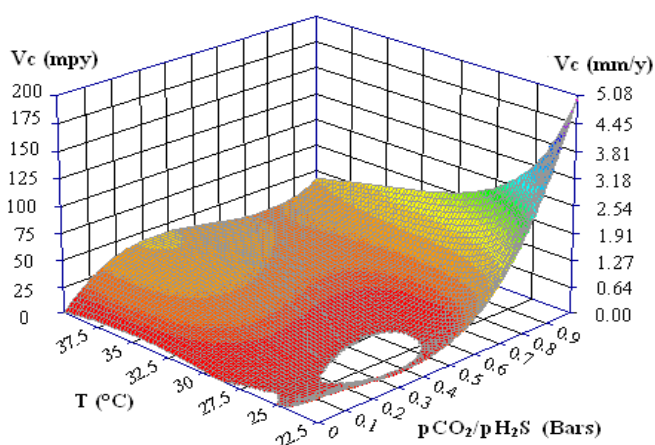


Figura 3.28 Gráfica de Superficie Teórica de la velocidad de corrosión (Vc) en función de la temperatura (T) y de la relación pCO₂/ pH₂S, aplicando el programa PREDICT® bajo las mismas condiciones experimentales

El Modelo ajustado de predicción de la Vc es:

$$Vc = 932.47 + 949.67 (pCO_2/pH_2S) + 87835.70/T - 1132.65 (pCO_2/pH_2S)^2 - 2698996.1/T^2 - 33326.08 (pCO_2/pH_2S)/T + 343.13 (pCO_2/pH_2S)^3 + 27151855/T^3 + 261264.93(pCO_2/pH_2S)/T^2 + 22025.44(pCO_2/pH_2S)^2/T \quad (43)$$

Vc = Velocidad de corrosión en mpy, T = Temperatura en ° C; pCO₂ y pH₂S Bars

El programa PREDICT® predijo resultados de la velocidad de corrosión por debajo de los valores experimentales de la velocidad de corrosión, y en valores de pH cercanos a 7, la Vc obtenida con el PREDICT® dio valores nulos o muy bajos. Esta situación se refleja en la discontinuidad mostrada en las gráficas de superficie de las Figuras 3.27 y

3.28, lo cual no permite tener un modelo de predicción continuo en todo el intervalo de valores del pH, por lo que su aplicación para pronóstico de la Vc esta restringida a bajos valores de pH. **En contraste** la gráfica de la Figura 3.26, obtenida por aplicación de la ecuación 42 a los valores de experimentales de la Tabla 3.17 no muestra ninguna región de discontinuidad por lo que el modelo obtenido es un modelo de respuesta continua que permite obtener la Vc en el intervalo de los valores experimentales.

Con la finalidad de comparar los valores de predicción de la Vc en función de T y de la relación pCO_2/pH_2S obtenidos con el modelo derivado de los resultados experimentales y los obtenidos con el programa PREDICT® se construyó la Tabla 3.18:

Tabla 3.19 Comparación de los valores de la velocidad de corrosión (Vc) obtenidos con el modelo experimental, ecuación (43), y los obtenidos con el simulador PREDICT®

pCO ₂ /pH ₂ S (Bars)	T (°C)	Experimental Vc (mpy)	Modelo	
			Experimental (Ecuación 42) Vc (mpy)	PREDICT® Vc (mpy)
1/0	24	73.04	75.73	73.04
1/0	30	62.73	52.36	62.73
1/0	35	76	69.21	76
1/0	40	80.5	88.75	80.5
0.8/0.2	24	69,54	71.45	15.15
0.8/0.2	30	78,13	78.46	15.18
0.8/0.2	35	79,55	93.07	16.15
0.8/0.2	40	83,51	101.6	18.04
0.6/0.4	24	103,7	94.88	21.28
0.6/0.4	30	125,87	126.97	25.65
0.6/0.4	35	152,47	136.33	30.88
0.6/0.4	40	180,83	131.56	36.69
0.4/0.6	24	95,97	131.55	0
0.4/0.6	30	168,8	183.43	0
0.4/0.6	35	175,33	184.51	36.03
0.4/0.6	40	145	164.18	29.56
0.2/0.8	24	231,63	166.99	17.96
0.2/0.8	30	221,6	233.36	44.69
0.2/0.8	35	204	223.12	42.04
0.2/0.8	40	193,2	184.96	40.24
0/1	24	153,43	186.72	178.86
0/1	30	279,73	262.28	57.2
0/1	35	256,6	237.7	52.18
0/1	40	167,43	179.44	36.69

De la Tabla 3.18 se puede observar que los valores de la Vc obtenidos con el modelo de predicción descrito por la ecuación 42, tuvieron mayor acercamiento estadístico a los

resultados experimentales que los valores predichos con el simulador El programa PREDICT® predice valores de la V_c más bajos que los experimentales debido a que al estar el pH en función de la pCO_2/pH_2S y cuando esta relación hace que el pH tome valores ligeramente ácidos o cercanos al pH neutro, la V_c tomará valores muy bajos o nulos, por lo tanto el programa PREDICT® se alejará significativamente de los resultados experimentales, por lo tanto el programa PREDICT® está en desventaja con respecto al modelo derivado de los datos experimentales, ecuación 42, el cual no presenta esa limitación, y puede ser aplicado en todo el intervalo de la relación de pCO_2/pH_2S mostrado en la tabla 3.18.

3.8.4 Sistemas CO_2 - H_2S , Predominio de CO_2

En sistemas en que están presentes las especies CO_2 Y H_2S , y predomina el CO_2 , a temperaturas inferiores de $120\text{ }^\circ\text{C}$, la presencia de pequeñas cantidades de H_2S , puede originar la formación superficial de Sulfuro de Hierro, el cual una vez que ha formado la capa superficial, la V_c tenderá a permanecer constante. En la Quinta Etapa Experimental Este comportamiento de los perfiles de la V_c se muestra en la Figura 3.24, el perfil que muestra este comportamiento pertenece a la Relación $pCO_2/pH_2S = 0.8\text{ Bars} / 0.2\text{Bars}$, en la cual la V_c tiende a permanecer casi constante.

3.8.5 Sistemas CO_2 - H_2S , Predominio de H_2S

Para sistemas donde predomina el H_2S , y temperaturas inferiores de $60\text{ }^\circ\text{C}$ o mayores de $200\text{ }^\circ\text{C}$, la presencia de H_2S acelera la corrosión impidiendo así la formación homogénea de la capa de $FeCO_3$, Figura 3.29. En la Figura 3.24, se observó que en los perfiles en los cuales la especie dominante fue el H_2S , mostraron mayor V_c comparados con los perfiles en donde la especie dominante fue el CO_2 .



Figura 3.29 Fotografía que muestra el ataque a la superficie del electrodo de trabajo. Medio deaerado donde están presentes el CO_2 y el H_2S y la especie dominante fue el H_2S .

Resumiendo, todos los modelos de predicción desarrollados a partir de los resultados experimentales de la evaluación de la velocidad de corrosión por el método de Resistencia a la polarización, para la Etapa III, ecuaciones 15, 21 medio aerado y deaerado respectivamente, y las ecuaciones 28 y 42 para las Etapas IV y V

respectivamente, predijeron valores de la velocidad de corrosión con más acercamiento estadístico a los resultados experimentales y de campo que los valores predichos de la velocidad de corrosión obtenidos cuando se aplicó el ampliamente citado modelo de De Waard y Milliams y que los obtenidos con el simulador PREDICT®, concluyéndose que la metodología desarrollada en este trabajo es aplicable para la obtención de los modelos de predicción señalados, incluso para otros sistemas como son equipos y ductos

CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados de la **Etapa I (Efecto en la Velocidad de Corrosión (Vc) de la Temperatura (T), del Oxígeno en el Medio y de los Productos de Corrosión)** y considerando las condiciones de operación de los Separadores Gas-crudo que corresponden a medios libres de oxígeno y superficies con productos de corrosión (Cpc), y concentraciones muy bajas de CO₂ y H₂S (pH = 7), se encontró que bajo estas condiciones la Vc tendera a aumentar de 1 a 2 mpy (de 0.025 a 0.05 mm/y) cuando la temperatura (T) aumente de 20 a 66 °C

De acuerdo con los resultados de la **Etapa II (Efecto en la Velocidad de Corrosión (Vc) del pH a Temperatura (T = 23 °C) en Medio Aereado y Deaereado (Ma y Mda) en Aceros Con y Sin Productos de Corrosión (Cpc y Spc))**. Cconsiderando las condiciones reales de operación de los tanques separadores que corresponden a un medio sin oxígeno y superficies con productos de corrosión y dado que ellos contienen CO₂ y H₂S que tienen un pH entre 3 y 7, se encontró que la velocidad de corrosión tiende a incrementarse de 4 a 5 mpy (de 0.10 a 0.13 mm/y), cuando disminuye el pH de 7 a 3

De acuerdo a los resultados de las **Etapas I y II**, los productos de corrosión en ambientes sin oxígeno no tienen un efecto significativo sobre la Vc. Las condiciones de operación de los TS en la SRL incluyen ambientes sin oxígeno, superficies metálicas cubiertas por productos de corrosión, y concentraciones dadas de CO₂ y H₂S equivalentes a valores de pH entre 3 y 7. Bajo estas condiciones, la Vc se incrementara de 2 a 7 mpy (de 0.05 a 0.31 mm/y), cuando aumente la temperatura y disminuya simultáneamente el pH.

Con respecto a la validación de los modelos obtenidos en la **Etapa III (Velocidad de Corrosión (Vc) en Función de la Temperatura (T) y del pH simultáneamente, en Muestras sin Productos de Corrosión (Spc), en Medios Con y Sin Oxigeno (Ma y Mda))** se puede concluir que:

La Vc estimada usando los modelos propuestos en la **Etapa III**, está dentro del mismo orden de magnitud que los obtenidos con el simulador PREDICT ®, para pHs menores de 4

Comparando Con la velocidad de corrosión usando los modelos propuestos en la **Etapa III**, con los datos reportados de campo para T = 34 °C y pH = 4, se puede ver que ellos también están dentro del mismo orden de magnitud.

Acerca de la comparación de resultados obtenida experimentalmente con algunos reportados en la literatura, se puede concluir que los modelos obtenidos experimentalmente tuvieron un comportamiento cualitativo similar a aquellos de algunos de los modelos reportados en la literatura.

Con respecto a los resultados de la **Etapa IV. (Velocidad de Corrosión (V_c) en Función de la Temperatura (T) y de la Presión de CO_2 (pCO_2) en Medios sin Oxígeno (Mda) y Aceros con Productos de Corrosión (Cpc));** se puede concluir lo siguiente:

De una manera general se observó que para el modelo obtenido experimentalmente, la V_c aumentó conforme aumenta la pCO_2 hasta valores cercanos a un Bar, después de este valor la V_c tiende a permanecer aproximadamente constante en el orden de 80 mpy (2.03mm/y), con algunas variaciones, lo cual se supone que es debido a la formación y estabilidad de las capas de carbonato de hierro ($FeCO_3$), las cuales fueron capaces de atenuar a la V_c .

Finalmente con respecto a los resultados de la **Etapa V. (Evaluación de la Velocidad de Corrosión en Función de la Temperatura (24, 30, 35 y 40 °C), de la Presión de CO_2 (1, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2, 0 Bars),) y de la Presión de H_2S (0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1 Bars), Medio Deaerado y Aceros con Productos de Corrosión);** se puede concluir que:

El modelo obtenido experimentalmente, está de acuerdo con lo reportado en la literatura respecto a lo siguiente:

Para sistemas donde el CO_2 predomina, la presencia de pequeñas cantidades de H_2S puede originar la formación superficial de Sulfuro de hierro, el cual es capaz de atenuar la corrosión

Para sistemas donde el H_2S predomina, la corrosión es acelerada impidiendo la formación de la capa de $FeCO_3$.

El modelo de De Waard y Milliams no es un modelo aplicable en todo el intervalo de temperaturas, ya que el efecto de mitigación de la V_c por la capa de los productos de corrosión es únicamente considerado a altas temperaturas, lo que implica que a temperatura ambiente o a temperaturas inferiores a 70°C, que es el intervalo de la temperatura de operación de los tanques separadores, se esperan valores mayores de V_c que aquellas obtenidas experimentalmente

Y el simulador PREDICT® no es aplicable en todo el intervalo de valores de pH, cuando fue aplicado en medios ligeramente ácidos o neutros los valores de la V_c fueron muy bajos respecto a los experimentales.

BIBLIOGRAFÍA

1. "Specifications for Oil and Gas Separators", API Specification 12J (SPEC 12J) Seventh Edition October 1, 1989, Reaffirmed, 1999.
2. ASTM Designation: A 516/ A516M -01, "Standard Specification for Pressure Vessel plates, Carbon Steel, for Moderate- and Lower Temperature Service", sep. 2001.
3. Nguyen N. Bich, James Ferguson, "Flow and Corrosion Modeling for a Wet Gas Pipeline Containing CO₂/H₂S", NACE- Canada 2000
4. E. Dayalan et al "Modeling CO₂ corrosion of carbon steel in pipe flow", Corrosion 95, Paper 118, Orlando, FL, 1995.
5. J.D. Graber et al, "Down hole parameters to predict mist flow and tubing life in gas condensate wells", Corrosion 94, Paper 25, Baltimore, MD, 1994
6. C. De Waard, U. Lotz, "Prediction of CO₂ Corrosion of Carbon Steel", Corrosion 93, Paper No 69, New Orleans, 1993.
7. Vedage, H. Ramanarayan, T. A. Munford, J.D., Electrochemical Growth of Iron Sulfide Film in H₂S-Saturated Chloride Media, Corrosion, V49, No 2, pp114-121, 1993
8. C.S Fang et al., «Computer model of a gas condensate well condensate containing dioxide», Corrosion 89, Paper 465, New Orleans, NACE, 1989.
9. C. De Waard and D.E. Milliams., "Carbonic acid corrosion of steel", Corrosion, V. 31, No 5, pp177-181, 1975,
10. J.B. Sardisco., W.B. Wright and E.C., "Corrosion of Iron in an H₂S-CO₂-H₂O System: Corrosion Film Properties on Pure Iron", Corrosion V19, No 10, pp354-359, 1963.
11. S.M. Wilhelm and D. Abayarathna. "Inhibition of Hydrogen Absorption by Steels in Wet Hydrogen Sulfide Refinery Environments", Corrosion, V50, No 2, p 153, 1993
12. C.D. Adams et al "Methods of prediction of tubing life for gas condensate wells containing CO₂", 23th OTC, Houston, TX, 1991.
13. NORMA NACE ID-182, "Wheel Test Method Used for Evaluation of Film-Persistent Corrosion Inhibitors for Oilfield Applications", March 1995.
14. NORMA NACE ID-196, "Laboratory Test Methods for Evaluating Oilfield Corrosion Inhibitors", December 1996.
15. L.W. Vollmer, "The Behavior of Steels in Hydrogen Sulfide Environments, Corrosion, V4, July, 1958, NACE.
16. J.B. Sardisco, R.E. Pitts, "Corrosion of Iron in an H₂S-CO₂-H₂O System Composition and Protectiveness of the Sulfide Film as a Function of pH, Corrosion 21 (1965), pp350-354.
17. S.N. Smith and E.J. Wright, " Prediction of minimum H₂S levels required for slightly sour corrosion", Corrosion, No 94, paper 12, 1994
18. R.D. Kane. "Roles of H₂S in behavior of engineering alloys", International Metal Reviews, V30, No 6, 1985, pp 291-302.
19. M.G. Fontana and N.D. Greene, Corrosion Engineering, Mc Grew-Hill Book Co., New York, 1967, p345.
20. "Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States". Supplement to Materials Performance, July 2002.

21. M. J. J. Simon Thomas and J. C. Loyless., "CO₂ corrosion in gas lifted oil production: Correlations of predictions and field experience", Corrosion/93, Paper 79.
22. A. Ikeda et al., "Influence environmental factors on corrosion in CO₂ wells", Advances in CO₂ Corrosion, V2, pp. 1-22, NACE 1985.
23. T. Murata et al., "Evaluation of H₂S containing environments from the view point of OCTG and line pipe for sour gas applications", Paper No. OTC 3507, 11 th Annual OTC, 1979, Houston, Texas.
24. U. Lotz. et al., "The effect of oil or gas condensate on carbonic acid corrosion", Corrosion/90, Paper 41.
25. J. Oldfield and B. Todd "Corrosion considerations in selecting metals for flash chambers", Desalination, 31, 1979, pp 365-383.
26. B. Lefebvre et al., "Behavior of carbon steel and chromium steels in CO₂ environments", Advances in CO₂ Corrosion, V2, pp. 55-71, NACE 1985.
27. Powell, S.T. Kloedier , E. I. " Factor Affecting el API Design of Separators for Removal of Oil from Waste Water Effluents" Petroleum Refiner, may 1947, p. 435.
28. Reynolds, S.C. "Entrainment Eliminators Save Money". Petroleum Refiner, July 1963, p.138.
29. Petrarca, C.A. "Make Drum Sizing Easer". Petroleum Refiner, May 1957, p. 234.
30. Kerns, G.D. "New Charts Speed Drum Sizing". Petroleum Refiner, July 1960, p.168.
31. Niemeyer, E.R. "Check These Points When Designing Knockout Drums". Hydrocarbon Processing and Petroleum Refiner, June 1961, p. 155.
32. Scheiman, A.D. "Use Monographs to Size Horizontal Vapor- Liquid Separators". Hydrocarbon Processing and Petroleum Refiner, May 1964, V43. No 5, p155.
33. Watkins, R.N. "Sizing Separators and Accumulators". Hydrocarbon Processing, November 1967, p. 253.
34. Walker, G.J. "Design Sours Water Strippers Quickly". Hydrocarbon Processing, June 1969, p. 121.
35. Mc Millen, F.A."Crude Unit Corrosion" Hydrocarbon Processing, Apr 1978, pp141 -142.
36. Sims J. Robert, "Pressure Vessel Maintenance" Chemical Engineering, July 2000, pp68-78.
37. Cicero Daniel M. "Control de Corrosión en Sistemas Condensados, Chemical Engineering, March 2000, pp78-81.
38. ASTM Designation: G5 – 94 (Reapproved 2004), "Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements".
39. ASTM Designation: G59 – 97 (Reapproved 2003), " Standard Test for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements"
40. Tesis de Maestría, Instituto Politécnico Nacional, Rodríguez Meneses Constancio, "Estudio Comparativo de las Técnicas Electroquímicas de Tafel, Polarización Lineal e Impedancia en la Evaluación de la Corrosión en un Acero API5L-X52". Agosto, 2004.
41. Tesis de Maestría, Instituto Politécnico Nacional, Hernández Espejel Antonio, "Estudio del Proceso de Corrosión del Acero al Carbón en Medios que Contienen H₂S-H₂O-CO₂-Cl", Julio 2003.

42. Hallen López J. Manuel, Adrián Espinosa Revista "DUCTOS", "Implementación del Análisis de Integridad en Instalaciones Industriales", Enero- Marzo 2002.
43. Tesis de Maestría, Instituto Politécnico Nacional, Elizalde Aguilar María de Lourdes "Efectos de la Velocidad sobre la Corrosión en Aceros al Carbón y en el desempeño de Inhibidores Utilizados en Ductos", Enero 2004
44. Tesis de Maestría, Torres Santillán Esther, "Desarrollo de un Sensor con Electrólito Polimérico para Monitorear la Infiltración de Hidrógeno en líneas de conducción de Gas Amargo", 2004
45. Tesis de Licenciatura, Santiago Alejandrino Hugo, "Evaluación de la Eficiencia de Inhibidores Utilizados en Ductos",
46. C. Wagner and W. Traud, Z. Electrochem., V44, p 391, 1938
47. M. Henthorne, Corrosion causes and control, Carpenter Technology, reading, Pa., 1973. (Assembled articles reprinted from Chem. Eng., 1971-72.)
48. S. Evans and E. L. Koehler, J. Electrochem. Soc., V108, p 509, 1961
49. M. Stern and E. D. Weisert, Proc. ASTM, V59, p 1280, 1959.
50. L. L. Shreir and F. L. LaQue, Corrosion, , in Corrosion Control. L. L. Shreir, Ed., Newness- Butterworths, Boston, Mass., 1976, V2, p 20-35.
51. J. M. Bockris, Electroquímica Moderna, Ed. Reverte, 1978, pp 909-970
52. A. Dugstad and K. Videm, "Parametric Study of CO₂ Corrosion of Carbon Steel" Corrosion 94, paper 14, NACE.
53. C. de Waard, U. Lotz y D. E. Milliams, "Predictive Model For CO₂ Corrosion Engineering in Wet Natural Gas pipelines", Corrosion, Vol.47, No12, Dec.1991, pp976-985.
54. K. Denpo y H. Ogawa, "Fluid Flow Effects on CO₂ Corrosion Resistance of Oil Well Materials", Corrosion, V49, No 6, June 1993, pp442-449
55. S. Nestic, G.T. Solvi, And J. Enerhaug, "Comparison of the Rotating Cylinder and Pipe Flow Test for Flow- Sensitive Carbon Dioxide Corrosion", Corrosion, V51, No 10, October 1995, pp773-787
56. S. Nestic, J. Postlethwaite, y S. Olsen, "An Electrochemical model for Prediction of Corrosion of Mild Steel in Aqueous Carbon Dioxide Solutions", Corrosion, Vol.52, No 4, April 1996, pp280-294.
57. S. Nestic, M. Norddsveen, R. Nyborg, and A. Stageland, "A Mechanistic Model for Carbon Dioxide a Mechanistic Model for Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel in the presence of Protective Iron Carbonate Films- Part 1: Theory and Verification", Corrosion, Vol.59, No 5, May 2003, pp443-456
58. S. Nestic, M. Norddsveen, R. Nyborg, and A. Stageland, "A Mechanistic Model for Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel in the presence of Protective Iron Carbonate Films- Part 2: A Numerical Experiment", Corrosion, Vol.59, No 6, June 2003, pp489-497
59. N. Sridhar, D.S. Dunn, A.M. Anderko, M.M. Lencka, and H.U. Schut, "Effects of Water and Gas Compositions on the Internal Corrosion of gas Pipelines Modeling and Experimental Studies", Corrosion; Vol.57, No 3, March 2001, pp221-234.
60. C. L. Durr, J. A. Beavers, "Effects of Oxygen on the internal Corrosion of Natural Gas Pipelines", Corrosion/96, paper No 612, (Houston TX: NACE, 1996)
61. Perry, "Manual del Ingeniero Químico", Capítulos 12-14. UTEHA, 1999.

62. F.F Lyle, H.U. Schutt, "CO₂/H₂S Corrosion under Wet Gas Pipeline Conditions in the Presence of Bicarbonate, Chloride and Oxygen", CORROSION/98, Paper No 11 (Houston, TX: NACE, 1998)
63. NORSOK STANDAR –, "CO₂ Corrosion rate calculation model", M506, March 2005
64. M. B. Kerman and D. Harrop, BP International, SPE 29784, 1995.
65. Ge Wang, John Spencer and Tarek Elsayed, "Estimation of Corrosion Rates of Structural Members In oil Tankers". 22th International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering, 8-13 June 2003.
66. S. Srinivasan and R. Kane, " Prediction of Corrosivity of CO₂/H₂S Production Environments"
67. Manual del Simulador "PREDICT®"
68. Reportes de campo de equipos en servicio. Recipientes Horizontales
69. Gaceta IMP. Mayo 2004
70. L. M. García Raffi, M. J. Pérez Peñalver, "Métodos Numéricos con Mathematica", Editorial Alfa omega, México, 2005, p 55-99
71. Walpole y Myers, "Probabilidad y Estadística para Ingenieros", Prentice Hall, México, 1999, p358-440
72. Susan Milton y Jesse C. Arnold, "Probabilidad y estadística con aplicaciones para ingeniería y ciencias computacionales", Mc Graw Hill, México, 2004, p378-496
73. M. F. Triola, "Estadística", Pearson, Addison Wesley, México, 2004, p494-562.
74. Tesis de Licenciatura, Instituto Politécnico Nacional, Cruz García Osvaldo, "Evaluación de la Resistencia Mecánica de Acero ASTM A516 G70 Expuesto a Fuego Directo", Marzo de 2004.

APENDICE A

Corrosión y las Técnicas Electroquímicas de Tafel y de Resistencia a la Polarización para Determinar la Velocidad de Corrosión.

A.1 La Corrosión y sus Tipos

La corrosión es un proceso electroquímico que origina que parte del metal se transforme del estado metálico al estado iónico. La corrosión requiere un flujo de electricidad entre ciertas áreas de la superficie de un metal a través de un electrolito, el cual es cualquier solución que contenga iones. Para completar el circuito eléctrico, debe haber dos electrodos, un ánodo y un cátodo que deberán estar conectados. La conexión entre el ánodo y el cátodo puede hacerse mediante un puente metálico, sin embargo en la corrosión se lleva simplemente por contacto. Para que fluya la electricidad debe haber una diferencia de potencial entre los electrodos.

La cantidad de metal que se disuelve es proporcional al número de electrones que fluyen, lo cual a su vez depende del potencial y de la resistencia del metal. Para que la corrosión continúe es necesario eliminar los productos de corrosión del ánodo y del cátodo.

En algunas ocasiones, la evolución de hidrógeno en el cátodo es muy lenta y la acumulación de una capa de hidrógeno sobre el metal retarda la reacción, lo cual se conoce como polarización catódica ver la Figura 1.A

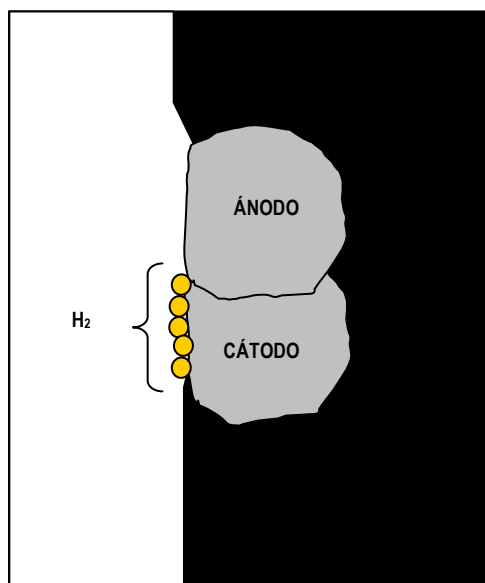


Figura. 1. A: Polarización Catódica.

Sin embargo, el oxígeno disuelto en el electrolito puede reaccionar con el hidrógeno acumulado para formar agua, permitiendo de este modo que la corrosión prosiga.

Clasificación de la Corrosión:

Los procesos de corrosión se pueden clasificar según el mecanismo por el que se llevan a cabo y por su morfología:

De acuerdo al tipo de mecanismo a través del cual se lleva a cabo:

A.1.1 Corrosión Electroquímica

Se realiza cuando dos metales, o zonas metálicas, están en contacto con medios que contienen electrolitos, en particular con agua, soluciones salinas o ambientes húmedos, induciendo que los átomos sean oxidados y salgan de la estructura metálica en forma de iones. La oxidación de un metal es una reacción química que implica la generación y transferencia de electrones, este proceso permite medir la velocidad de corrosión. La presencia de moléculas de agua sobre la superficie metálica es condición necesaria para que se efectúe la corrosión electroquímica.

Características:

1. Se realiza en presencia de un electrolito
2. Se efectúa a temperaturas moderadas
3. Se localiza en regiones anódicas
4. La corriente de electrones va del ánodo al cátodo a través del propio metal
5. El circuito se cierra a través del electrolito por el transporte de carga por parte de los iones

A.1.2 Corrosión Directa:

Se efectúa cuando el metal opera a altas temperaturas por lo que no hay una película de humedad sobre la superficie metálica. La reacción se lleva a cabo entre la superficie metálica y un gas agresivo (generalmente es el oxígeno).

Características:

6. Se da en ausencia de electrolito
7. Básicamente se lleva a cabo a altas temperaturas
8. La circulación de iones y electrones se efectúa a través de la capa de óxido
9. Los productos de corrosión más comunes son los óxidos que se forman "In Situ" sobre la superficie del metal dificultando su posterior reacción de corrosión.

Clasificación de la corrosión de acuerdo a su morfología:

10. Corrosión Uniforme, Homogénea o Generalizada.
11. Cuando se coloca un metal sobre un electrolito, algunas zonas son anódicas con respecto a otras. Estas zonas se desplazan a otros sitios e incluso llegan a invertirse eventualmente, permitiendo que el metal se corroa uniformemente. Para que esto ocurra, es necesario que el metal sea uniforme en su composición y en sus propiedades. La corrosión Uniforme se caracteriza por un ataque debido a reacciones químicas o electroquímicas en la superficie metálica, produciendo degradación uniforme en la totalidad de la superficie de tal forma que la penetración media es la misma en todos los puntos.

A.1.3 Corrosión por picaduras o localizada

Las picaduras son una forma localizada de corrosión en la que el ataque está confinado a muchas cavidades pequeñas en la superficie del metal. Las cavidades que se forman pueden variar en cantidad, tamaño y forma, se propagan en forma de túnel hacia el interior del metal. Las picaduras pueden contribuir de manera importante a una falla general, en componentes sujetos a esfuerzos muy altos, dando como consecuencia la falla por corrosión bajo tensión. El picado se puede presentar en varios metales y

aleaciones, pero los aceros inoxidables y las aleaciones de aluminio son más susceptibles en especial a este tipo de degradación. Se presenta en metales que presentan comportamiento activo-pasivo como consecuencia de la fractura local de la capa de pasivación.

A.1.4 Corrosión Galvánica

Este tipo de corrosión se presenta cuando se unen o acoplan dos metales o aleaciones diferentes y son expuestos a un electrolito corrosivo. Lo anterior provoca que uno de ellos se corra preferencialmente debido a que las aleaciones acopladas tienen diferentes potenciales de corrosión. La aleación que tenga el potencial más negativo tiene preferencia a la corrosión y será la aleación activa, mientras que la que tenga el potencial más positivo funcionará como cátodo y, por lo tanto, será la aleación noble. En este caso, la corrosión tiende a disminuir en puntos lejanos de la unión de las aleaciones, debido a la resistencia del electrolito.

A.1.5 Agrietamiento por Corrosión y Esfuerzos

El agrietamiento por corrosión y esfuerzos es una falla corrosiva en la que se forman grietas de un componente que está bajo la acción combinada de un material susceptible, esfuerzos mecánicos suficientemente altos para provocar la grieta y su propagación en el material y un ambiente agresivo que permita la participación de los otros dos factores en la falla. Los esfuerzos y el medio ambiente agresivo se unen para ocasionar una falla súbita en el material susceptible.

A.2 Obtención de la Velocidad de corrosión por Técnicas Electroquímicas

El cálculo de la velocidad de corrosión empleando técnicas electroquímicas se basa en el hecho de que la corrosión de metales y aleaciones en electrolitos es un proceso electroquímico que se puede cuantificar a través de mediciones de potencial y corriente. En términos simples, los potenciales electroquímicos se relacionan con la termodinámica de las reacciones (tendencia a la corrosión) y la corriente con la velocidad de las reacciones (cinética de corrosión). La corriente definida como corriente de corrosión (i_{corr}), se puede transformar en la velocidad de corrosión por medio de la ley de Faraday.

Las bases teóricas para determinaciones de corrosión electroquímicas se originan de la teoría del potencial mixto. Esta teoría divide las reacciones de corrosión en reacciones de oxidación y de reducción y expresa que la velocidad total de todas las reacciones de oxidación es la misma para la velocidad total de todas las reacciones de reducción sobre una superficie metálica. El potencial en el cual la igualdad anterior se cumple se define como el potencial de corrosión, E_{corr} , a la densidad de corriente correspondiente a este potencial, se le define como densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , la i_{corr} es una medida de la velocidad de corrosión. Esta teoría plantea que todos los electrones generados por las reacciones anódicas son consumidos por las respectivas reacciones de reducción. Las reacciones de reducción son conocidas como reacciones catódicas y se dice que ocurren en áreas catódicas. Durante el proceso de corrosión se llevan a cabo más de una reacción anódica y más de una reacción catódica. En la mayoría de los procesos de corrosión el metal tiende a disolverse a excepción del proceso de fragilización por hidrógeno, por lo tanto para que se efectúe este tipo de corrosión se requiere de los siguientes elementos:

1. áreas anódicas (en donde ocurran las reacciones de oxidación).
2. áreas catódicas (en donde ocurran las reacciones de reducción).

3. Conexión o puentes entre los sitios anódicos y catódicos (para permitir la transferencia de electrones).
4. Electrolito (medio en el cuál se encuentran los iones)

Reacciones de oxidación y reducción en el metal

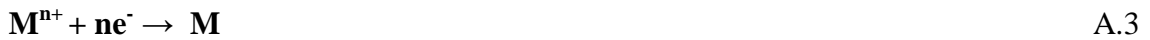
La reacción general de disolución de un metal es:



En donde M representa el átomo de un metal, M^{n+} es el ión metálico, n son las valencias posibles y e^{-} representa los electrones. En el equilibrio no hay un flujo de corriente en la reacción:



La cuál es balanceada por la reacción opuesta de reducción:



Estas reacciones se llaman reacciones de hemi-celda ó semi-celda, debido a que no son reacciones completas, y se nombran reacciones Redox e involucran reacciones de óxido reducción. Las áreas anódicas y áreas catódicas pueden coexistir en el mismo metal como se muestra en la Figura 2.A

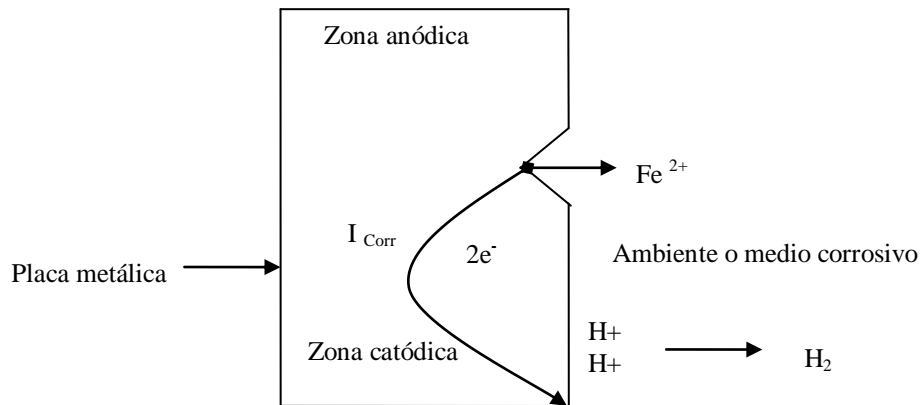


Figura 2.A Celda electroquímica (zona anódica y catódica coexisten en el mismo metal)

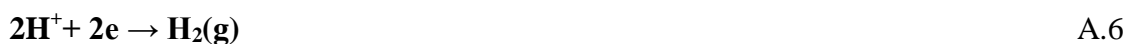
Para la reacción de oxidación del Hierro se tiene:



Para la reacción de reducción del Hierro se tiene:



Reacción de reducción de iones hidrógeno:



A.3 Métodos de Polarización para Medir la Velocidad de Corrosión

La principal ventaja de las técnicas electroquímicas para el estudio de la corrosión sobre las pruebas tradicionales es que estas permiten la rápida determinación de la velocidad de corrosión sin la necesidad de recurrir a las pruebas de largo plazo. No obstante, estas pruebas de largo plazo son también utilizadas si, por ejemplo, se desea conocer como el material reacciona después de 12 meses en un medio ambiente en particular. Sin embargo, las pruebas electroquímicas son más que suficientes en la mayoría de los casos, tal como cuando se desea comparar el desempeño de inhibidores o para indicar que tan rápido se corroe el material y ayudar a decidir cual es el mejor tipo de material para determinadas aplicaciones. Entre estas técnicas aceleradas de medición de la velocidad de corrosión están la del método de las pendientes de Tafel y el método de Resistencia a la polarización, R_p .

A.3.1 Método de las Pendientes de Tafel

La densidad de corriente de corrosión, no puede ser medida directamente, puesto que involucra una corriente que fluye entre varias zonas anódicas y catódicas presentes en la superficie metálica en proceso de corrosión. Una manera de medir indirectamente la densidad de corriente de corrosión es empleando un potenciostato junto con una celda electroquímica. Un potenciostato es un instrumento que puede aplicar un potencial de manera controlada y de registrar una corriente para caracterizar los procesos de corrosión de una probeta.

El método de las pendientes de Tafel es una aproximación de la ecuación general de una reacción electroquímica controlada por el proceso de transferencia de carga, por lo que se origina de la ecuación de Butler-Volmer A.7:

$$i_t = i_a + i_c = i_{\text{corr}} [\exp(\alpha Z F \eta_a / RT) - \exp(-[(1-\alpha) Z F \eta_c / RT])] \quad \text{A.7}$$

Donde i_t , i_a , i_c son la corriente total, corriente anódica y corriente catódica respectivamente y η_a y η_c , Sobrepotencial anódico y Sobrepotencial catódico respectivamente, α es un factor de simetría cuyos valores están entre 0 y 1, si es simétrica la curva, su valor es de 0.5, Z = número de electrones de intercambio, F = Constante de Faraday = 96454 Coulombs/Mol (aproximadamente 96500 Coulombs/Mol), η = Sobrepotencial aplicado externamente para alejar al sistema del potencial de equilibrio, R = Constante universal del estado gaseoso.

El primer requisito para la aplicación de esta técnica es la obtención de la gráfica de polarización del sistema a estudiar. Esta gráfica es la respuesta en corriente, obtenida al aplicar un barrido de potencial de ± 250 mV con respecto al potencial de corrosión. Obteniéndose la variación del potencial contra el logaritmo de la corriente por unidad de área. El valor del potencial de corrosión, E_{corr} , se obtiene al prolongar la pendiente anódica y catódica de las regiones lineales y el punto donde se cruzan se obtiene la i de corrosión, i_{corr} , y el potencial de corrosión. La extrapolación de los segmentos propuestos por Tafel "lineales" (catódicos y anódicos) en las curvas potencial-densidad de corriente (llamadas curvas de polarización), permite medir i_{corr} . Al principio de este

procedimiento experimental se hace que la probeta trabaje como cátodo dentro de la celda que contiene el agente corrosivo (electrolito). El segmento catódico de la curva de polarización, se obtiene para un intervalo de potencial definido por E_{corr} y algún potencial activo al de E_{corr} hasta $(E_{\text{corr}}-250 \text{ mV})$ como se muestra en la Figura 3.A

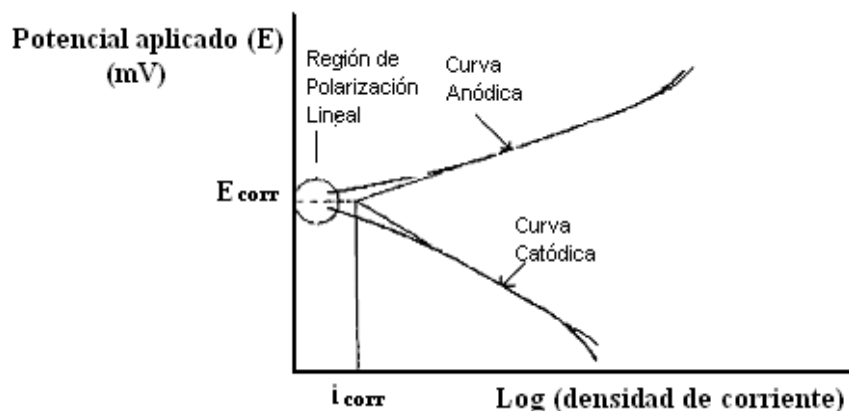


Figura 3.A Método de Extrapolación de Tafel.

El siguiente paso en este procedimiento experimental de extrapolación lineal consiste en aumentar el potencial en la dirección noble a partir de el E_{corr} hasta $(E_{\text{corr}} +250 \text{ mV})$ consiguiendo que de ésta manera la muestra actúe como ánodo en el medio corrosivo. La corriente anódica aumenta con el incremento del potencial, y se obtiene el segmento anódico de la curva de polarización, como se muestra en la Figura 3.A

A partir de la Ley de Faraday, la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , se puede transformar a la velocidad de corrosión por medio de la ecuación de Faraday, A.8:

$$V_{\text{mpa}} = 0.134i_{\text{corr}}(\text{P.E}/\rho) \quad \text{A.8}$$

Donde

V_{mpy} = Velocidad de corrosión en milésimas de pulgada por año

i_{corr} = Densidad de corriente de corrosión en Microamperes/cm², (μA) (/cm²)

P.E. = Peso equivalente (químico) del metal

ρ = Densidad del metal en gr. /cm³

A.3.2 Desviaciones de la ley de Tafel

Inicialmente La densidad de corriente, i , aumentará conforme aumenta la polarización, posteriormente, la velocidad de la reacción se verá limitada al aumentar η , debido a la insuficiente rapidez con que los reactivos llegan a la superficie del electrodo o bien a la velocidad de difusión hacia el seno de la solución de los productos de la reacción. Entonces la velocidad de la reacción ya no se controla por la transferencia de carga y por lo tanto habrá desviaciones del comportamiento anterior. Esto implica que se necesitará un mayor sobrepotencial, que el que predice la relación anterior para poder seguir sosteniendo una corriente dada. Si hacemos una distinción entre el sobrepotencial por activación (η_{act}) o transferencia de carga y el sobre potencial por concentración

(η_{conc}) (debido a la escasez de reactivos o exceso de productos) entonces el sobrepotencial total será dado por la ecuación A.9:

$$\eta_{\text{total}} = \eta_{\text{act}} + \eta_{\text{conc}} \quad \text{A.9}$$

Lo descrito en el párrafo anterior se puede ilustrar en la figura 5.A en donde se observa que para condiciones críticas de abastecimiento se llega a una densidad de corriente límite, i_{Lim} , cuyo valor no se incrementará aún cuando el Sobrepotencial (η) se incremente. Esto significa que el proceso no puede ir más rápido que la velocidad que impone el transporte de las especies hacia el electrodo.

Las implicaciones de la polarización por concentración para un sistema que se corroe son muy importantes. En casos prácticos, lo más común es que la concentración por polarización afecte la reacción catódica debido, por ejemplo al abastecimiento de H^+ o de oxígeno disuelto. En la figura 4A se exponen dos ejemplos, en uno de los cuales, (a), la i_{Lim} es grande y por lo tanto la polarización por concentración no es importante o no afecta al proceso de corrosión. Esto es debido a que la curva anódica intercepta a la catódica en la región de transferencia de carga. Y en el ejemplo (b) de la misma figura 4 se puede observar que si i_{Lim} es pequeña la curva anódica intercepta a la catódica en la región controlada por difusión. De ahí $i_{\text{Lim}} = i_{\text{corr}}$, y la velocidad de corrosión depende totalmente del transporte de reactivos catódicos hacia la superficie metálica. En este último caso el pobre abastecimiento del reactivo catódico ya sea por una concentración baja de H^+ o de oxígeno atmosférico disuelto en el medio agresivo ayudará a reducir la velocidad de un proceso de corrosión al controlar la reacción catódica. La relación lineal entre el sobrepotencial de activación y $\text{Log}(i)$ se puede desviar de la linealidad debido a los efectos de polarización por concentración, y de caída Óhmica.

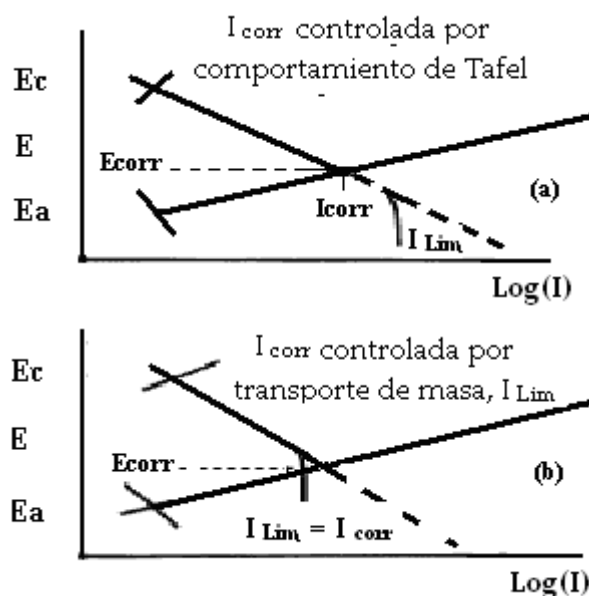


Figura 4.A Descripción de la i_{corr} controlada por el comportamiento de transferencia de carga (a) y por el transporte de masa (b). Donde E_c es el potencial catódico y E_a el potencial anódico.

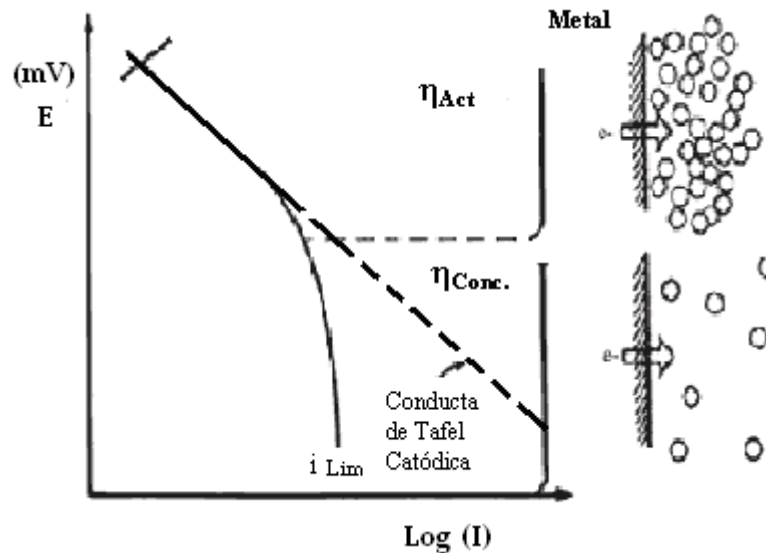


Figura 5.A Sobrepotencial por Activación y Concentración

La polarización por concentración se efectúa cuando la velocidad de reacción o corriente externa aplicada es tan grande que las especies son oxidadas o reducidas y no pueden alejarse o alcanzar la superficie con una velocidad lo suficientemente rápida.

A.3.3 Polarización Lineal o Resistencia a la Polarización, R_p .

La determinación de las regiones lineales de Tafel en los segmentos catódicos y anódicos de la curva de polarización es difícil, cuando intervienen más de una reacción de reducción o cuando la velocidad de arribo a los sitios catódicos de las especies reducibles comienza a determinar la velocidad de reducción (polarización por concentración o control por transporte de masa). Estas desventajas se superan utilizando la técnica de R_p . La velocidad de corrosión por resistencia a la polarización se puede medir basándose en el hecho de que teórica y experimentalmente en potenciales próximos al E_{corr} , ($E_{corr} \pm 25$ mv). La R_p , se define como la tangente a la curva de polarización en el potencial de corrosión, E_{corr} utiliza la relación de **Stern –Geary**. La Deducción de la ecuación de de **Stern –Geary** a partir de la ecuación de **Butler-Volmer** se muestra a continuación:

Partiendo de la ecuación de **Butler-Volmer**, la cual comprende al término anódico y al término catódico:

Rescribiendo la ecuación de Butler-Volmer A.7 como:

$$i_A = i_{corr} [\exp(\alpha ZF\eta/4.18RT) - \exp(-(1-\alpha)ZF\eta/4.18RT)] \quad A.10$$

Donde: i_A = corriente total o neta, que fluye a un tiempo dado a un potencial específico aplicado.

En esta ecuación se presentan 2 casos: a) cuando el sobrepotencial, η , aumenta y b) cuando el sobrepotencial, η , disminuye. Entendiéndose por sobrepotencial al potencial E aplicado para desplazar al sistema del potencial de corrosión.

Para el caso a) Caso anódico, cuando el sobrepotencial aumenta y por lo tanto el término $\exp[\alpha ZF\eta/4.18RT]$ aumenta y el término catódico disminuye:

$$\exp[-(1-\alpha)ZF\eta_c/4.18RT] = 1/ \exp[(1-\alpha)ZF\eta/4.18RT], 1/ \exp[(1-\alpha)ZF\eta_c/4.18RT] \rightarrow 0$$

Tomando en cuenta solo el término anódico de la ecuación A.10 y sacando logaritmo natural a ese término se tiene:

$$\text{Ln}(i_A) = \text{Ln}(i_{\text{corr}}) [\alpha ZF\eta/4.18RT]$$

$$\text{Ln}(i_A) - \text{Ln}(i_{\text{corr}}) = [\alpha ZF\eta/4.18RT] \quad \text{A.11}$$

Despejando el sobrepotencial, en este caso el sobrepotencial anódico, η_a

$$\eta_a = [4.18RT/\alpha ZF] [\text{Ln}(i_A) - \text{Ln}(i_{\text{corr}})] \quad \text{A.12}$$

Desarrollando el producto:

$$\eta_a = [(4.18(2.303) / \alpha ZF) \text{Log}(i_A)] - [(4.18(2.303) / \alpha ZF) \text{Log}(i_{\text{corr}})] \quad \text{A.13}$$

$$\text{Línea recta pendiente } b_a = [4.18(2.303) / \alpha ZF] \quad \text{A.14}$$

$b_a = \beta_a = \text{pendiente anódica de Tafel}$

Expresando en logaritmo decimal a la ecuación A.12, resulta:

$$\eta_a = [4.18(2.303)] / [\alpha ZF [\text{Log}(i_A) / \text{Log}(i_{\text{corr}})]] \quad \text{A.15}$$

Sustituyendo el valor de la pendiente dado en A.14 en A.15, y despejando el sobrepotencial anódico resulta:

$$\eta_a = \beta_a [\text{log} i_A / \text{log} i_{\text{corr}}], \quad \eta_a = \beta_a \text{log} [i_A / i_{\text{corr}}] \quad \text{A.16}$$

Para el caso en que el sobrepotencial disminuye, $\eta \downarrow$, $\eta_c \ll 1$, el término anódico se hace despreciable en la ecuación A.10. La contribución de la corriente anódica se hace despreciable ya que si $\eta_c \rightarrow -\infty$, la expresión $\exp[\alpha ZF\eta_a/4.18RT] \rightarrow 0$. Mientras que la contribución de la corriente catódica resulta:

$$\exp[-(1-\alpha)ZF\eta_c/4.18RT] \rightarrow \infty$$

Entonces para valores negativos grandes de η_c , $\eta_c \ll 1$

Procediendo en forma similar al caso anterior, despreciando el término anódico de la ecuación A.10, resulta:

$$|i_A| = i_{\text{corr}} \exp[-(1-\alpha)ZF\eta_c/4.18RT] \quad \text{A.17}$$

Sacando logaritmo natural a la ecuación anterior:

$$\text{Ln} | i_A | = \text{Ln} (i_{\text{corr}}) - [(1-\alpha)ZF\eta_c/4.18RT]$$

$$- [(1-\alpha) ZF\eta_c/4.18RT] = \text{Ln} | i_A | - \text{Ln}(i_{\text{corr}}) = [2.303 \text{Log} | i_A | - \text{Log}(i_{\text{corr}})] \quad \text{A.18}$$

Desarrollando el producto y despejando el sobrepotencial catódico de A.18, resulta una línea recta:

$$\eta_c = [2.303(4.18RT)] / [(1-\alpha)ZF \text{Log} | i_A | - 2.303(4.18RT) / (1-\alpha)ZF \text{Log} (i_{\text{corr}})] \quad \text{A.19}$$

De la ecuación A.19, la pendiente catódica de Tafel = $\beta_c = 2.303(4.18RT)/(1-\alpha) ZF$.

Rearreglando la ecuación A.18:

$$= [2.303(4.18RT)] / [(1-\alpha)ZF (\text{Log} | i_A | / \text{Log} (i_{\text{corr}}))] \quad \text{A.20}$$

Sustituyendo a la expresión de la pendiente catódica, β_c , dada en A.19 en A.20, y despejando el potencial catódico, resulta:

$$\eta_c = \beta_c \text{Log} (| i_A | / i_{\text{corr}}) \quad \text{A.21}$$

Expresando la ecuación A.10 como:

$$i_A = i_{\text{corr}} (i_A - i_c) \quad \text{A.22}$$

De A.16 y A.21:

$$\eta_a = \beta_a \text{Log} (i_A / i_{\text{corr}}) \quad (\text{A.16})$$

Reordenando la ecuación A.16:

$$\eta_a / \beta_a = \text{Log}(i_{\text{corr}} / i_A), \text{ sacando antilogaritmo, resulta:}$$

$$10^{(\eta_a / \beta_a)} = (i_A / i_{\text{corr}}), \text{ despejando } i_A:$$

$$i_{\text{corr}} (10^{(\eta_a / \beta_a)}) = i_A \quad \text{A.23}$$

$$\eta_c = \beta_c \text{Log} (| i_A | / i_{\text{corr}}) \quad (\text{A.21}), \text{ reordenando (A.21):}$$

$$\eta_c / \beta_c = \text{Log} (| i_A | / i_{\text{corr}}), \text{ Sacando antilogaritmo queda:}$$

$$10^{(\eta_c / \beta_c)} = (| i_A | / i_{\text{corr}}),$$

Despejando i_A :

$$i_{\text{corr}} (10^{(\eta_c / \beta_c)}) = i_A \quad \text{A.24}$$

Sustituyendo A.23 y A.24 en A.22

$$i_A = i_{\text{corr}} 10^{(\eta_a/\beta_a)} - i_{\text{corr}} (10^{(\eta_c/\beta_c)})$$

Factorizando la ecuación anterior.

$$i_A = i_{\text{corr}} [10^{(\eta_a/\beta_a)} - 10^{(\eta_c/\beta_c)}] \quad \text{Ecuación de Stern –Geary} \quad \text{A.25}$$

Donde: i_A = corriente total o neta, que fluye a un tiempo dado a un potencial específico aplicado.

Aplicación de la ecuación de Stern –Geary para medir la velocidad de corrosión utilizando la técnica electroquímica de Resistencia a la polarización, R_p :

Recordando que el sobrepotencial η , es el potencial E que hay que aplicar al sistema para desplazarlo del potencial de corrosión E_{corr} :

$$\text{En la región anódica, } \eta_a = (E - E_{\text{corr}}) / \beta_a$$

$$\text{Para la región catódica, } \eta_c = (E_{\text{corr}} - E) / \beta_c$$

Los términos que comprenden a la ecuación A.25 se pueden expresar como

$$10^X = 1 + 2.3 X + (2.3X)^2/2! + \dots + (2.3X)^n/n! \quad \text{A.26}$$

$$10^{-X} = 1 - 2.3X \quad \text{A.27}$$

Para el caso de que se utilice la técnica electroquímica de Resistencia a la polarización o R_p , los potenciales utilizados en la aplicación de esta técnica generalmente son voltajes muy bajos (25 mV) alejados del potencial de corrosión

Si η es muy pequeño, $\eta \ll \ll$, es decir, si $X \rightarrow 0$, $[(2.3X)^n/n!] \rightarrow 0$ para $n = 2, 3$, etc.

Aplicando A.26 y A.27 en A.25:

$$10^{(\eta_a/\beta_a)} = 1 + 2.3 (\eta_a/\beta_a),$$

$$10^{-(\eta_c/\beta_c)} = 1 - 2.3 (\eta_c/\beta_c)$$

En la sustitución A.25 Resulta

$$i_{TA} = i_{\text{corr}} [1 + 2.3(\eta_a/\beta_a) - (1 - 2.3(\eta_c/\beta_c))] \quad \text{A.28}$$

Efectuando la reducción de términos semejantes resulta A.28

$$i_{TA} = i_{\text{corr}} (2.3)[(\eta_a/\beta_a) - (\eta_c/\beta_c)] \quad \text{A.28}$$

Para R_p cuando $\eta \ll \ll$, entonces $\eta \rightarrow \eta_a \rightarrow \eta_c$, aplicando en A.28

$$i_A = i_{\text{corr}} (2.3) [(\eta/\beta_a) - (\eta/\beta_c)]$$

$$i_A = [i_{\text{corr}} (2.3) \eta (\beta_a + \beta_c)] / [\beta_a \beta_c]$$

$$\eta/i_A = [\beta_a \beta_c] / [i_{\text{corr}} (2.3) (\beta_a + \beta_c)] \quad \text{A.29}$$

De A.29 se puede despejar a la i_{corr} con la cual se puede obtener la V_c aplicando la ley de Faraday, ecuación A.30:

$$V_c = C. (P.E/\rho) (i_{\text{corr}}/A) \quad \text{A.30}$$

A.29 También se puede expresar como

$$\eta = [\beta_a \beta_c] / [i_{\text{corr}} (2.3) (\beta_a + \beta_c) i_A]$$

$$\eta = \Delta E = [\beta_a \beta_c] i_A / [(2.3) i_{\text{corr}} (\beta_a + \beta_c)]$$

$$\Delta E = E - E_{\text{corr}} \text{ por lo tanto}$$

$$E = [(\beta_a \beta_c) i_A] / [(2.3) i_{\text{corr}} (\beta_a + \beta_c)] + E_{\text{corr}} \quad \text{A.31}$$

La ecuación A.31 es de la forma: $y = mx+b$, a la pendiente de esta gráfica se le llama Resistencia a la polarización y se denota por R_p :

$$R_p = [\beta_a \beta_c] / [(2.3) i_{\text{corr}} (\beta_a + \beta_c)]$$

Al graficar $\Delta\eta$ vs. Δi se obtiene una línea recta cuya pendiente es R_p , por lo tanto la R_p , tiene unidades de Ohms. La pendiente de la curva potencial corriente casi es lineal, como se indica en la Figura 6.A.

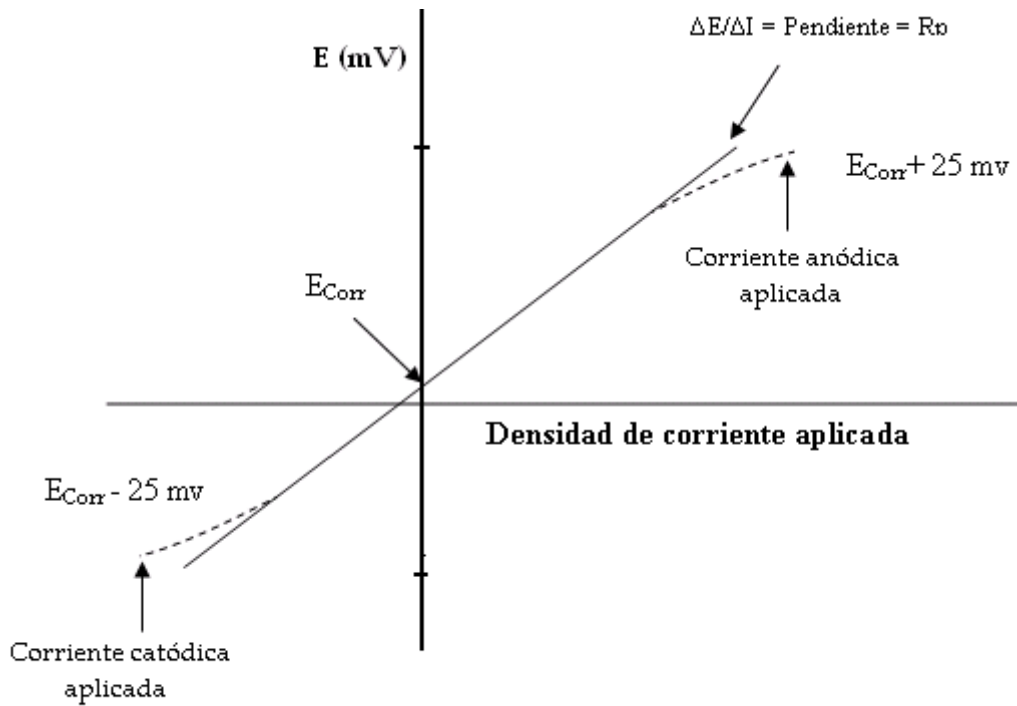


Figura 6.A Resistencia a la Polarización

La principal ventaja de la técnica de R_p que tiene sobre otras técnicas de medición de la velocidad de corrosión es que se trata de una prueba no destructiva debido a que trabaja en un intervalo de potencial no mayor a $25 \pm \text{mV}$ con respecto al potencial de corrosión.

De esta manera se pueden realizar varios experimentos con una misma muestra permitiendo así utilizarla para realizar monitoreo de la velocidad de corrosión por tiempos prolongados.

APENDICE B

Temperatura y Presión de Operación en Tanques Separadores				
Activo	Instalación	Presión Kg./Cm ²	Presión PSI	Temperatura de Operación Promedio de los TS (°C)
POZARICA	BATERIA DE SEPARACION POZA RICA II	1.0 - 3.9	14.23-55.5	34
POZARICA	BATERIA DE SEPARACION POZA RICA V	1.0 - 4.7	14.23-66.9	34
POZARICA	BATERIA DE SEPARACION POZA RICA X	1.8 - 3.5	25.6-49.8	34
POZARICA	BATERIA DE SEPARACION POZA RICA XVI	3.0	42.69	34
POZARICA	BATERIA DE SEPARACION POZA RICA XX	3.5 - 4.0	49.8-56.92	34
POZARICA	BATERIA DE SEPARACION TAJIN	4.05 - 5.0	57.6-71.15	34
CERRO AZUL	PLANTA DE SEPARACION TRES HERMANOS	1.8 - 50	25.6	34
CERRO AZUL	BATERIA DE SEPARACION AMATLAN	1.8	25.6	34
CERRO AZUL	BATERIA DE SEPARACION MORALILLO	1.8	25.6	34
CERRO AZUL	BATERIA DE SEPARACION	2.1	29.9	
CERRO AZUL	BATERIA DE SEPARACION RANCHO NUEVO	1.4	19.9	34
CERRO AZUL	BATERIA DE SEPARACION SOLEDAD NORTE	4.9	69.7	34

CERRO AZUL	BATERIA DE SEPARACION SOLIS	1.0	14.23	34
CERRO AZUL	BATERIA DE SEPARACION SUR	1.1	15.7	34
CERRO AZUL	BATERIA DE SEPARACION TIERRA BLANCA	1.0	14.23	34
CERRO AZUL	BATERIA DE SEPARACION TOTEKO	1.4	19.9	34

APENDICE C

Método de Mínimos Cuadrados

En el ámbito de la ciencia y de la tecnología durante la obtención de datos en la fase experimental es necesario hacer ajustes de los datos experimentales con la finalidad de disponer de ciertas ecuaciones que ayuden a explicar la teoría del fenómeno de la disciplina particular en la que se está experimentando. Esto significa la obtención de los mejores valores de los parámetros que aparecen en la definición de estas ecuaciones, y cuya determinación es precisamente el aporte experimental necesario para aplicar la teoría. El significado conciso de obtener los mejores valores de los parámetros en un ajuste de datos experimentales es determinar los valores de los parámetros (coeficientes de las variables que aparecen en la ecuación) que hacen que una determinada función-error, que relaciona los datos experimentales y los valores que toma la función resultante en los mismos puntos, y que representa el error cometido al aproximar los datos experimentales por la función de ajuste, y que este valor alcance su valor mínimo. La función-error y el proceso de ajuste son diferentes dependiendo del método elegido, pero ajustar un conjunto de datos a una función o familia de funciones es básicamente eso. La ayuda de programas de cómputo aplicado a las matemáticas es fundamental actualmente para poder elaborar los cálculos en forma accesible y cotidiana. Uno de los procedimientos de ajuste más usado por su flexibilidad y extensión de aplicación es el **método de los mínimos cuadrados**. En un estudio de regresión se observa la variable X en n puntos x_1, x_2, \dots, x_n , se supone que estos puntos se miden sin error, si los selecciona anticipadamente el experimentador, se habla de un *estudio controlado*, si se observan al azar, de un *estudio de observación*. Al elegir la funcionalidad particular representativa de la población bajo estudio es conveniente efectuar los diagramas de dispersión, representación de los puntos en el plano xy , para observar la tendencia de la funcionalidad y de esta forma postular como verdadera alguna función conocida, no se espera que todos los puntos se ubiquen exactamente en una función pero si que muestren una tendencia a cierta función. El razonamiento de este método de ajuste es el siguiente: supongamos que se tiene una recta como la que se muestra en la figura C.1:

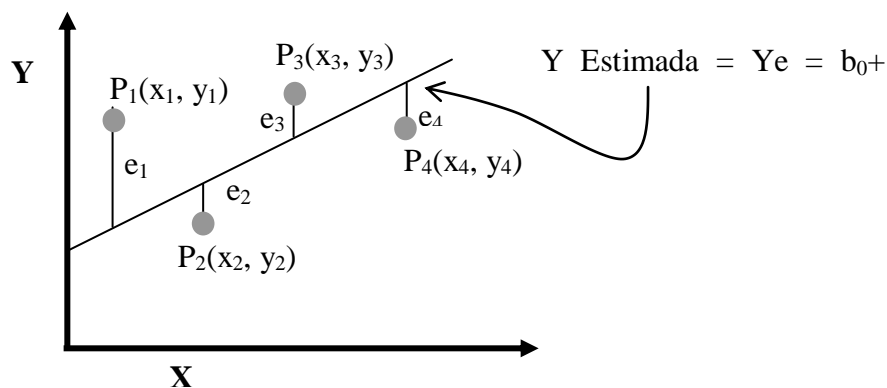


Figura C.1 Línea de regresión de Y sobre X

De las numerosas rectas que pueden trazarse en un diagrama de dispersión, se pretende elegir la que “mejor se adapte” a los datos. La adaptación es óptima en el sentido de que los valores de las estimaciones de los parámetros de β_0 y β_1 , b_0 y b_1 respectivamente sean los que minimicen la suma de los cuadrados de los residuos (e), se selecciona la recta que esté tan cercana como sea posible, simultáneamente, a todos los puntos. En el caso de la figura C.1, el procedimiento de mínimos cuadrados selecciona la línea con la que:

$e_1^2 + e_2^2 + e_3^2 + e_4^2$ Sea tan pequeña como sea posible. El término e_i se llama residuo o error residual

De igual forma que no todos los puntos de los datos se sitúan sobre la línea de regresión teórica tampoco lo hacen respecto de la línea de regresión estimada. Si e_i denota la distancia vertical del punto P (x_i , y_i) a la línea de regresión estimada, entonces cada punto satisface la ecuación:

$$y_i = b_0 + b_1 x_i + e_i \quad (C.1)$$

En este método interesa expresar la suma de los cuadrados de los residuos (**SSE**) como función de las dos variables b_0 y b_1 , diferenciar estas funciones con respecto a dichas variables, aplicar el método de máximos y mínimos y despejar b_0 y b_1 de estas ecuaciones.

La suma de los cuadrados de los errores concerniente a la línea de regresión, ecuación (C.2):

$$SSE = \sum_{i=1}^{i=n} e_i^2 = \sum_{i=1}^{i=n} (y_i - b_0 - b_1 x_i)^2 \quad (C.2)$$

Al diferenciar **SSE** con respecto a b_0 y b_1 , se obtiene (C.3) y (C.4) respectivamente:

$$\frac{\partial SSE}{\partial b_0} = -2 \sum_{i=1}^{i=n} (y_i - b_0 - b_1 x_i) = 0 \quad (C.3)$$

$$\frac{\partial SSE}{\partial b_1} = -2 \sum_{i=1}^{i=n} (y_i - b_0 - b_1 x_i) x_i = 0 \quad (C.4)$$

Aplicando las reglas de la sumatoria y despejando los términos sin parámetros

$$(n b_0) + b_1 \sum_{i=1}^{i=n} x_i = \sum_{i=1}^{i=n} y_i \quad (C.3')$$

$$b_0 \sum_{i=1}^{i=n} x_i + b_1 \sum_{i=1}^{i=n} x_i^2 = \sum_{i=1}^{i=n} x_i y_i \quad (C.4')$$

Las ecuaciones (C.3') y (C.4') se llaman ecuaciones normales y se pueden resolver por cualquier método algebraico por ejemplo por determinantes para obtener las estimaciones de β_1 y β_0 , b_1 y b_0 , ecuaciones (C.5) y (C.6) respectivamente)

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} x_i y_i - \left(\sum_{i=1}^{i=n} x_i \right) \left(\sum_{i=1}^{i=n} y_i \right)}{\left(n \sum_{i=1}^{i=n} x_i^2 \right) - \left(\sum_{i=1}^{i=n} x_i \right)^2} \quad (\text{C.5})$$

$$b_0 = \bar{y} - b_1 \bar{x} \quad (\text{C.6})$$

\bar{x} , \bar{y} = x media, y media.

C.1 Modelo Polinomial de Grado p

La variable de predicción única puede aparecer elevada a una potencia mayor que 1, el modelo general se muestra en la ecuación (C.7)

$$Y = \beta_0 + \beta_1(x) + \dots + \beta_p(x)^p \quad (\text{C.7})$$

El valor estimado de Y con un valor dado de x, la curva de regresión esta dada por la ecuación (C.8):

$$Ye = b_0 + b_1(x) + b_2(x)^2 + \dots + b_p(x)^p \quad (\text{C.8})$$

Procediendo como en el caso anterior: recordando que un residuo e, es la diferencia entre el valor observado y el valor estimado o teórico, por lo tanto se minimiza la expresión (C.9):

$$SSE = \sum_{i=1}^{i=n} e_i^2 = \sum_{i=1}^n \left[y_i - (b_0 + b_1 x_i + b_2 x_i^2 + \dots + b_p x_i^p) \right]^2 \quad (\text{C.9})$$

Esto se efectúa al encontrar las p+1 derivadas parciales:

$$\frac{\partial SSE}{\partial b_0}, \frac{\partial SSE}{\partial b_1}, \frac{\partial SSE}{\partial b_2}, \dots, \frac{\partial SSE}{\partial b_p}$$

Estas derivadas se igualan a cero para formar un sistema de p+1 ecuaciones normales, las cuales están dadas por las ecuaciones (C.10):

$$\begin{aligned} b_0(n) + b_1 \sum_{i=1}^n x_i + b_2 \sum_{i=1}^n x_i^2 + \dots + b_p \sum_{i=1}^n x_i^p &= \sum_{i=1}^n y_i \\ b_0 \sum_{i=1}^n x_i + b_1 \sum_{i=1}^n x_i^2 + b_2 \sum_{i=1}^n x_i^3 + \dots + b_p \sum_{i=1}^n x_i^{p+1} &= \sum_{i=1}^n x_i y_i \end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

$$b_0 \sum_{i=1}^n x_i^p + b_1 \sum_{i=1}^n x_i^{p+1} + b_2 \sum_{i=1}^n x_i^{p+2} + \dots + b_p \sum_{i=1}^n x_i^{2p} = \sum_{i=1}^n x_i^p y_i$$

De donde se despejan los coeficientes $b_0, b_1, b_2, \dots, b_p$.

C.2 Modelo de Regresión Múltiple

El modelo de regresión múltiple expresa a la variable de respuesta como función de una o mas variables de predicción distintas X_1, X_2, \dots, X_k , toma la forma de la ecuación (C.10):

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \dots + \beta_k x_k \quad (\text{C.10})$$

La curva de regresión estimada de Y sobre X_1, X_2, \dots, X_k (ecuación C.11)

$$Y_e = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + \dots + b_k x_k$$

Donde

b_0, b_1, \dots, b_k Son los estimadores de mínimos cuadrados de $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_k$

Para minimizar la suma de cuadrados de los residuos se requiere hacerlo con ecuación (C.11):

$$SSE = \sum_{i=1}^{i=n} e_i^2 + \sum_{i=1}^n [y_i - (b_0 + b_1 x_{1i} + b_2 x_{2i} + \dots + b_k x_{ki})]^2 \quad (\text{C.11})$$

Efectuando las $k+1$ derivadas parciales:

$$\frac{\partial SSE}{\partial b_0}, \frac{\partial SSE}{\partial b_1}, \frac{\partial SSE}{\partial b_2}, \dots, \frac{\partial SSE}{\partial b_k}$$

Al igualar cada una a cero, se obtienen las ecuaciones normales (C.12)

$$\begin{aligned} b_0(n) + b_1 \sum_{i=1}^n x_{1i} + b_2 \sum_{i=1}^n x_{2i} + \dots + b_k \sum_{i=1}^n x_{ki} &= \sum_{i=1}^n y_i \\ b_0 \sum_{i=1}^n x_{1i} + b_1 \sum_{i=1}^n x_{1i}^2 + b_2 \sum_{i=1}^n x_{1i} x_{2i} + \dots + b_k \sum_{i=1}^n x_{1i} x_{ki} &= \sum_{i=1}^n x_{1i} y_i \\ b_0 \sum_{i=1}^n x_{2i} + b_1 \sum_{i=1}^n x_{2i} x_{1i} + b_2 \sum_{i=1}^n x_{2i}^2 + \dots + b_k \sum_{i=1}^n x_{2i} x_{ki} &= \sum_{i=1}^n x_{2i} y_i \end{aligned} \quad (\text{C.12})$$

Estas ecuaciones se resuelven simultáneamente para b_0, b_1, \dots, b_k

Para reducir considerablemente la dificultad de estimación de parámetros se utiliza el enfoque matricial de mínimos cuadrados, utilizando software de matrices estándar, o cualquier otro paquete estadístico.

Relación con otros tipos de ajustes: Cuando se tiene un conjunto discreto de valores, por ejemplo, obtenidos experimentalmente, que tienen errores de redondeo apreciables debidos a diversas razones, entre ellas las debidas a los aparatos de medición, no es conveniente aplicar un ajuste por una función que pase exactamente por todos los puntos obtenidos como sucede con el polinomio interpolador. En estos casos es mejor utilizar un ajuste por mínimos cuadrados eligiendo una combinación de funciones adecuadas a los datos obtenidos: una recta (C.L. $\{1, x\}$), un polinomio de cierto grado n (C.L. $\{1, x, \dots, x^n\}$), exponenciales, trigonométricas (para funciones periódicas), etc.

C.3 Enfoque Matricial de Mínimos Cuadrados

Distante de ser sencilla la estimación de parámetros en modelos complejos, este problema se reduce con el empleo del álgebra matricial. El modelo lineal general puede escribirse como:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{1i} + \beta_2 x_{2i} + \dots + \beta_k x_{ki} + E_i, \quad i = 1, 2, \dots, n$$

La fórmula Matricial del modelo escrito en forma expandida es:

$$y_1 = \beta_0 + \beta_1 x_{11} + \beta_2 x_{21} + \dots + \beta_k x_{k1} + E_1$$

$$y_2 = \beta_0 + \beta_1 x_{12} + \beta_2 x_{22} + \dots + \beta_k x_{k2} + E_2$$

$$y_n = \beta_0 + \beta_1 x_{1n} + \beta_2 x_{2n} + \dots + \beta_k x_{kn} + E_n$$

Hay que definir 3 vectores columna:

$$Y = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_k \end{pmatrix}, \quad \text{Vector de respuestas,} \quad \beta = \begin{pmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \\ \vdots \\ \beta_k \end{pmatrix}, \quad \text{Vector de parámetros del modelo}$$

$$E = \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ \vdots \\ E_k \end{pmatrix}, \quad \text{Vector de errores aleatorios.}$$

También es necesario definir una matriz de dimensión $n \times (k+1)$, denotada con \mathbf{X} . El primer miembro de cada fila de la matriz es 1, los elementos restantes de la i -ésima fila para cada i consisten de los valores que asumen las k variables de predicción que originan la respuesta y_i , es decir, la i -ésima fila tiene la forma: 1, x_{1i} , x_{2i} , x_{3i} , ..., x_{ki} . La matriz entera está dada por:

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} 1 & x_{11} & x_{21} & \dots & x_{k1} \\ 1 & x_{12} & x_{22} & \dots & x_{k2} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & x_{1n} & x_{2n} & \dots & x_{kn} \end{pmatrix}$$

La matriz \mathbf{X} es llamada matriz de especificación del modelo, llamada así porque para cambiar de un modelo a otro basta cambiar \mathbf{X} .

El sistema de ecuaciones puede expresarse en la forma matricial del modelo como:

$$Y = X\beta + E.$$

C 3.1 Ecuaciones Normales

El sistema de ecuaciones normales C.12 están dadas en forma matricial por:

$$(X^T X)b = X^T y$$

$$X^T X = \begin{pmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1n} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2n} \\ \cdot & & \dots & \\ x_{k1} & x_{k2} & \dots & x_{kn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & x_{11} & x_{21} & \dots & x_{k1} \\ 1 & x_{12} & x_{22} & \dots & x_{k2} \\ 1 & x_{13} & x_{23} & \dots & x_{k3} \\ \cdot & & \dots & & \\ 1 & x_{k2} & \dots & & x_{kn} \end{pmatrix} =$$

$$\begin{pmatrix} n & \sum_{i=1}^n x_{1i} & \sum_{i=1}^n x_{2i} & \dots & \sum_{i=1}^n x_{ki} \\ \sum_{i=1}^n x_{1i} & \sum_{i=1}^n x_{1i}^2 & \sum_{i=1}^n x_{1i} x_{2i} & \dots & \sum_{i=1}^n x_{1i} x_{ki} \\ \sum_{i=1}^n x_{2i} & \sum_{i=1}^n x_{1i} x_{2i} & \sum_{i=1}^n x_{2i}^2 & \dots & \sum_{i=1}^n x_{ki} x_{2i} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \sum_{i=1}^n x_{ki} & \sum_{i=1}^n x_{ki} x_{1i} & \sum_{i=1}^n x_{ki} x_{2i} & \dots & \sum_{i=1}^n x_{ki}^2 \end{pmatrix}$$

También hay que considerar el vector $X^T y$. Éste asume la forma:

$$\begin{bmatrix} 1 & x_{11} & x_{21} & \dots & x_{k1} \\ 1 & x_{12} & x_{22} & \dots & x_{k2} \\ 1 & x_{13} & x_{23} & \dots & x_{kn} \\ \cdot & & \dots & & \\ 1 & x_{k2} & \dots & & x_{kn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ \dots \\ y_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^n y_i \\ \sum_{i=1}^n x_{1i} y_i \\ \sum_{i=1}^n x_{2i} y_i \\ \dots \\ \sum_{i=1}^n x_{ki} y_i \end{bmatrix}$$

Si \mathbf{b} denota el vector de los parámetros estimado, entonces:

$$\mathbf{b} = \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \\ \dots \\ b_k \end{bmatrix}$$

El sistema de ecuaciones normales C.12 están dadas en forma matricial por:

$$(\mathbf{X}^T \mathbf{X}) \mathbf{b} = \mathbf{X}^T \mathbf{y} \quad \text{C.13}$$

C.3.2 Solución de las Ecuaciones Normales

Resolver las ecuaciones normales para \mathbf{b} requiere multiplicar ambos miembros de la ecuación 13 por la inversa de $(\mathbf{X}^T \mathbf{X})$, o sea por $(\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1}$, para obtener:

$$\hat{\mathbf{b}} = \mathbf{b} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{y} \quad \text{C.14}$$

La ecuación C.14 da la estimación de los mínimos cuadrados de $\hat{\mathbf{b}}$.

C 3.3 El Modelo Polinomial: Formulación Matricial

El modelo polinomial es un caso especial del modelo lineal general, por lo que para su análisis basta encontrar la matriz de especificación del modelo apropiado. Las ecuaciones que definen el modelo son:

$$\begin{aligned} Y_1 &= \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_1^2 + \beta_3 x_1^3 + \dots + \beta_p x_1^p + E_1 \\ Y_2 &= \beta_0 + \beta_1 x_2 + \beta_2 x_2^2 + \beta_3 x_2^3 + \dots + \beta_p x_2^p + E_2 \\ Y_3 &= \beta_0 + \beta_1 x_3 + \beta_2 x_3^2 + \beta_3 x_3^3 + \dots + \beta_p x_3^p + E_3 \\ &\cdot \\ &\cdot \end{aligned}$$

$$Y_n = \beta_0 + \beta_1 x_n + \beta_2 x_n^2 + \beta_3 x_n^3 + \dots + \beta_p x_n^p + E_n$$

A partir de estas ecuaciones se establece la matriz:

$$\begin{bmatrix} 1 & x_1 & x_1^2 & \dots & x_1^p \\ 1 & x_2 & x_2^2 & & x_2^p \\ 1 & x_3 & x_3^2 & & x_3^p \\ \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot \\ 1 & x_n & x_n^2 & & x_n^p \end{bmatrix} = \mathbf{X}$$

Desde este punto, el análisis es idéntico al modelo lineal general.

Como puede verse de las ecuaciones mostradas anteriormente, para efectuar los cálculos de ajuste por el método de mínimos cuadrados, así como el procedimiento para efectuar la búsqueda de modelos y los ajustes correspondientes en forma manual consume gran cantidad de tiempo, por lo que para hacer la búsqueda de modelos y los ajustes correspondientes, es necesario auxiliarse de programas estadísticos comerciales que efectúen estos cálculos de una manera más rápida. Para efectuar las gráficas de los perfiles, las gráficas de superficie, buscar las ecuaciones correspondientes y realizar el ajuste por mínimos cuadrados se utilizaron los programas, Excel V.2007, SigmaPlot V8.0 y TableCurve 3D V.4.