

EVALUACIÓN DE LIQUIDOS IONICOS DERIVADOS DE VINILIMIDAZOL COMO INHIBIDORES DE CORROSIÓN EN ACERO.

Ayde Torres-Galindo¹, J. Diego Guzman-Lucero², Natalya V. Likhanova², Octavio Olivares-Xometl^{1*},
M.G. Tita Vazquez¹

¹Facultad de Ingeniería Química de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Av. San Claudio, Ciudad Universitaria, Puebla Pue., CP 72580 México. E-mail: edyat222@hotmail.com,
oxoctavio@yahoo.com.mx

²Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas No. 152 México D.F., CP 00730, México.

RESUMEN

En la actualidad la industria petrolera enfrenta graves problemas debido a que la mayor parte de los yacimientos de petróleo se encuentran en una fase avanzada de explotación, como resultado el crudo extraído contiene cada vez mayores concentraciones de contaminantes que son promotores de la corrosión de las partes metálicas. Esto ha originado que la industria petrolera tenga la necesidad de desarrollar nuevos inhibidores de la corrosión; que cumplan con las exigencias actuales, pero además que sean amigables al medio ambiente, por tal motivo, los líquidos iónicos (LI's) son buenos candidatos, debido a sus propiedades físicas y químicas. Los LI's fueron evaluados como inhibidores de la corrosión para acero AISI 1018 en solución de H₂SO₄ 1.0 M usando la técnica de pérdida de peso. Estos compuestos fueron dosificados a concentraciones de 10, 25, 50, 100 ppm, por un lapso de tiempo de 1 y 3 h a las temperaturas de 25 y 40 °C. Con el análisis de resultados se encontró que la velocidad de corrosión es función del tiempo y temperatura. Los análisis superficiales de SEM de los testigos metálicos confirmaron que en presencia de LI's el daño superficial por corrosión es menor, que en ausencia de compuesto, sin embargo, no se obtienen eficiencias mayores a 90 % debido a que la distribución de los compuestos no es completamente uniforme, como resultado los procesos de corrosión no pueden ser mitigados totalmente.

Palabra Clave: Inhibidor de corrosión, Líquidos Iónicos, Medio Ácido.

I. INTRODUCCIÓN

El proceso de corrosión puede ser definido como “el deterioro que sufren los materiales metálicos por el ataque químico o electroquímico de agentes que se encuentran en el medio ambiente que los rodea” (Corrosion Cost, 2002). Dicho proceso ha llamado la atención de gran parte de la comunidad científica a nivel mundial, tanto por sus implicaciones económicas, como por los riesgos de seguridad industrial, humana y ecológica provocados por el mismo.

El fenómeno de corrosión es de particular interés en la Industria Petroquímica en sus diferentes etapas, como son la extracción, transportación y procesamiento de hidrocarburos, donde compuestos con nitrógeno, azufre, sales presentes en el crudo y ciertas condiciones de operación, dan origen a la formación de ácido cianhídrico, sulfhídrico, clorhídrico y carbónico (Walker, 1984), aunque principal subproducto que resulta de la producción del crudo y el gas natural es el agua, el Instituto Americano del Petróleo estima una producción de agua a nivel mundial de 8 barriles de agua por cada barril de crudo producido (EPA/310-R-99-006). A su vez todos estos compuestos son promotores de diferentes tipos de corrosión (ampollas, picadura, intragradular, uniforme,

entre otras), donde los materiales metálicos son los más afectados por estos medios corrosivos generando así pérdidas económicas en este sector. Prueba de ello es el estudio realizado por los Laboratorios CC Technologies con soporte de la FHWA (*Federal Highway Administration*) bajo el nombre de “*Corrosion Cost and Preventive Strategies in U.S.*”, (1999-2001), (Corrosion Cost, 2002). en el que dan a conocer los costos directamente asociados con la corrosión metálica en el sector industrial estadounidense, desde infraestructura y transportación hasta producción y manufactura. Los resultados muestran que el costo directo anual estimado es de 276 billones de dólares, aproximadamente el 3.1% del PIB. De este estudio se deslindan los costos destinados a la industria de refinación del petróleo que ascienden a un monto aproximado de 3.7 billones de dólares. Las industrias químicas y petroquímicas (manufactura de sustancias a partir del crudo como aceites y gas natural), revelaron un costo anual de 1.7 billones de dólares. Aunque quizás nunca se podrá tener una cifra exacta del monto real debido a la corrosión, estos números nos dan una idea de la magnitud del problema, así como, una muy buena justificación para destinar recursos humanos y económicos hacia la investigación de nuevas técnicas que permitan disminuir el impacto de este fenómeno.

Para prevenir el ataque en los metales durante el proceso de corrosión, los inhibidores son ampliamente utilizados (la selección apropiada depende principalmente del medio a estudiar), para ello se requiere encontrar nuevos inhibidores o mejorar la eficiencia de los ya existentes; desafortunadamente, muchos de los inhibidores utilizados son muy caros y peligrosos para la salud, sus propiedades tóxicas limitan el campo de sus aplicaciones, por eso es importante encontrar nuevos inhibidores que sean amigables tanto para el medio ambiente, como para la salud, y a un costo menor, es por eso que se han sintetizado algunos IC orgánicos a partir de la polialquil poliamina, derivados del ácido de amino-isobutírico, quinolinas, ácido carboxílico, aminas, anilinas, alquiltriazoles, bencilmidazoles, aminoamidas, imidazolines, benzotriazoles, triazoles, piridinas, entre otros (Lyons y col., 2005; Beavers y col. 2007; French y col., 1989; Selvi y col., 2003).

En las últimas décadas se han encontrado que los LI's poseen interesantes propiedades físicas, y por ello se han aplicado con éxito como disolventes mostrando propiedades excepcionales en síntesis orgánica, catálisis, biocatálisis, separaciones líquido-líquido, extracción, disolución, síntesis de nanomateriales, reacciones de polimerización y electroquímica. En la actualidad los compuestos anfífilos y LI's se emplean en un buen número de procesos industriales; en la industria química están entrando a jugar un papel muy importante porque ha permitido desarrollar tecnologías más limpias y amigables al ambiente, por ejemplo como disolventes, catalizadores o codisolventes en diferentes procesos y reacciones químicas, en la síntesis de compuestos orgánicos y polímeros, en procesos de extracción de metales, en fotoquímica, química nuclear, en desarrollo de membranas soportadas para la extracción de gases, etc. (Pernak y col., 2003; Pringle y col., 2004; Wilkes y col., 1982; Welton 2002; Wu, M y col., 2002; Jensen, J. y col., 2002; Blanchard y col., 1999). Por tal motivo, el interés del estudio de estos compuestos.

Sin embargo, el punto más importante que sustenta esta investigación es que la aplicación LI's en procesos relacionados con la Industria Petrolera en general son aún incipientes, más aún su uso como inhibidores de la corrosión directamente en la industria petrolera de acuerdo a la búsqueda bibliográfica realizada, no tiene antecedentes de su aplicación. En este sentido este trabajo presenta una originalidad científica y tecnológica, que de realizarse impactará directamente en la industria petrolera.

II. OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo fue la evaluación de dos nuevos líquidos iónicos como inhibidores de corrosión del acero AISI 1018 en ambiente ácido característicos de la Industria Petrolera.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

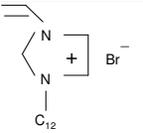
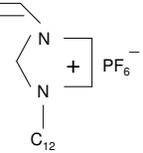
1. Evaluar y determinar la eficiencia de inhibición de los inhibidores prototipo en el acero AISI 1018, por pérdida de masa a diferentes concentraciones de compuestos, temperaturas y tiempos de exposición al medio corrosivo.
2. Calculo de la eficiencia a la inhibición de los compuestos evaluados en los medios corrosivos.

III. METODOLOGÍA

SÍNTESIS

La síntesis de los compuestos se realizó y su estructura molecular fue confirmada por resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C (los cuales no se reportan). La Tabla 1 muestra la estructura de los compuestos evaluados como inhibidores de la corrosión.

Tabla 1: Estructura de los líquidos iónicos evaluados.

Abreviatura	Nombre	Estructura
LI1	1-dodecil-3 vinilimidazolio de bromuro	
LI2	1-dodecil-3 vinilimidazolio de hexafluorofosfato	

EVALUACIÓN DE LOS INHIBIDORES

La evaluación de los LI's fue realizada con testigos de acero AISI 1018 de dimensiones 1.0 x 1.0 x 0.5 cm. Los testigos se pulieron previamente con lijas de papel de carburo de sílice No. 240, 400 y 600. Para la evaluación de los testigos se empleo el método de prueba de botella NACE ID-182 el cual es un procedimiento dinámico, que consiste en colocar los testigos metálicos dentro de celdas, las cuales contenían H_2SO_4 1.0 M sin y con inhibidor (10, 25,50, 75 y 100 ppm). Posteriormente, se evaluaron 1 y 3 h a la temperatura de 25 y 40 °C. El tratamiento de limpieza de los testigos se realizó de acuerdo a las normas ASTM G 01-03 y G 31-72. Para calcular la velocidad de corrosión (v_{corr}) se empleo el peso promedio de tres lecturas obtenidas antes y después de la prueba. La velocidad de corrosión reportada es el promedio de dos pruebas realizadas a las mismas condiciones.

IV. RESULTADOS

La pérdida de peso de los testigos fue determinada en ausencia y presencia de inhibidor de corrosión en una solución de H_2SO_4 1.0 M, a las temperaturas de 25 y 40 °C por un lapso de tiempo de 1 y 3 h. La velocidad de corrosión fue calculada de acuerdo a la siguiente expresión:(Sk. A. Ali y col., 2003)

$$v_{\text{corr}} = \left(\frac{3.45 \times 10^6 W}{ATD} \right) \quad (1)$$

donde v_{corr} es la velocidad de corrosión en milipulgadas por año (mpy), W la pérdida de peso (g), D la densidad del espécimen metálico (gcm^{-3}), A el área del cupón (cm^2) y T el tiempo de prueba (h).

La Figura 1 muestra los resultados de las velocidades de corrosión de los inhibidores derivados del vinilimidazol. En estas figuras se observa que la v_{corr} disminuye con el incremento de la concentración del inhibidor para todas las temperaturas, comportamiento que indica que estos compuestos si retardan la disolución del acero evaluado.

La eficiencia a la corrosión (P %) de los inhibidores fue calculada de acuerdo a la siguiente ecuación: (E. E. Oguzie y col., 2004).

$$P \% = \left[\frac{W_o - W_i}{W_o} \right] 100 \quad (2)$$

donde W_o y W_i son la velocidad de corrosión del acero debido a su disolución en H_2SO_4 1.0 M, en ausencia y presencia de inhibidor.

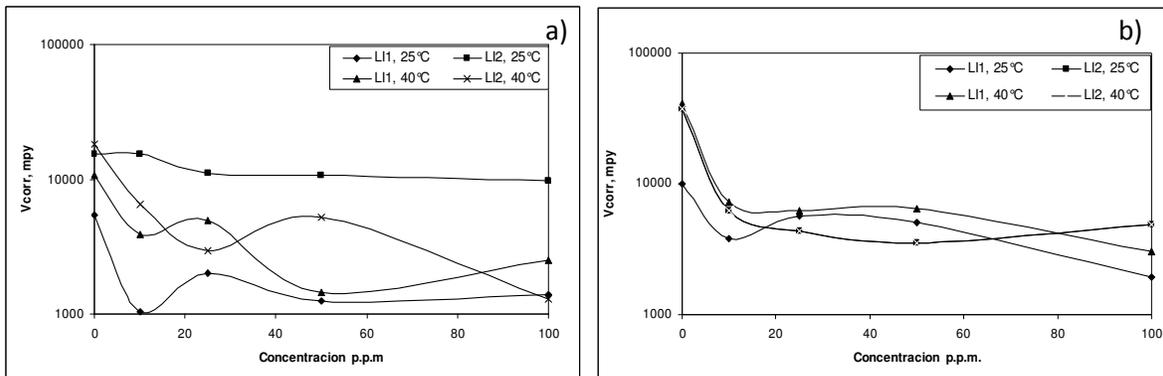


FIGURA 1: Velocidad de corrosión del acero AISI 1018 a diferentes concentraciones a)1h b)3h

La Figura 2 muestra las graficas de eficiencia a la inhibición (%) vs. concentración al tiempo de 1 y 3 h, estas figuras revelan que la eficiencia a la inhibición se incrementa con el incremento de la concentración de inhibidor. Sin embargo, se aprecia un comportamiento importante, debido a que la eficiencia incrementa con la temperatura y el tiempo, efecto que no se presenta con la mayoría de los compuestos de tipo orgánicos. En ambas figuras se observa que la máxima eficiencia a las diferentes temperaturas y tiempos de evaluación se tienen a la concentración de 100 ppm de inhibidor. Así como, la menor eficiencia es obtenida a la temperatura de 25 °C con ambos tipos de compuestos. Los resultados sugieren que estos LI's retardan la disolución del metal, el proceso inhibitorio se atribuye a la adsorción de estas moléculas en la interfase metal/solución ácida (R. Gasparac y col., 2000), la cual es función de la temperatura y concentración. Sin embargo, es importante destacar que el posible mecanismo de estos compuestos es mediante interacciones de carácter físico, mediante la formación de concentrados

micelares sobre la superficie del metal, la cual actúa como barrera física entre metal/medio corrosivo (F. Bentiss y col. 2004). Ya que de acuerdo a la estructura de los compuestos (forma de iones) difícilmente sería posible la formación de enlaces de coordinación entre Inhibidor/metal (W. Durnie y col., 1999, F. Bentiss y col. 2004).

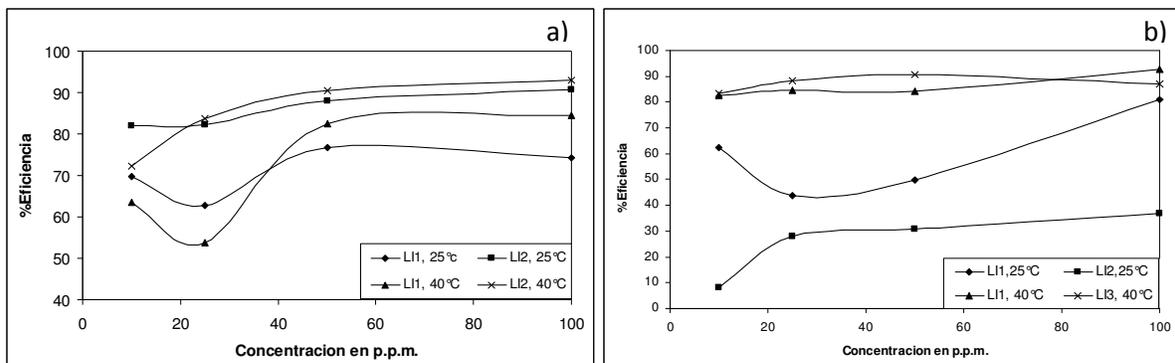


FIGURA 2: Eficiencia de inhibición del para el acero AISI 1018 a) 1h b) 3h

V. CONCLUSIONES

- Los resultados de las prueba gravimétricas del los LI's derivados de vinilimidazolio evaluados como IC, mostró que su eficiencia es función de su concentración y de la temperatura.
- La velocidad de corrosión del AISI 1018 en medio ácidos es menor con el LI 2, esto indica que el contra ión juega un papel importante en el proceso de inhibición de la corrosión.
- El efecto de inhibición de la corrosión de los compuestos se debe a la formación de concentrados micelares sobre su superficie del metal los cuales se adsorben físicamente, formando barreras físicas entre metal/medio corrosivo.

VI BIBLIOGRAFÍA

- ASTM G 31-72; "Standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals", ASTM book of standards Vol. 3.02, West Conshohocken, PA. 2004.
- ASTM G 01-03; "Standard practice for preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens", ASTM book of standards Vol. 3.02, West Conshohocken, PA. 2003.
- Beavers; J.A. y Thompson; N.G., (2007) External Corrosion of Oil y Natural Gas Pipelines, S.D. Cramer B.S. Covino, Jr., Editors, ASM Inter., New York, ASM Handbook, (13C) 1015 1025
- Blanchard, L. A.; Hancu, D.; Beckmann, E. J.; Brennecke, J. F. Nature (1999) Green processing using ionic liquids and CO₂. 1999, 399, 28.
- Cole, A. C.; Jensen, J. L.; Ntai, I.; Loan, K.; Tran, K. L.; Weaver, T. K. J.; Forbes, D. C.; Davis, J. H. Jr. J (2002). Novel Brønsted Acidic Ionic Liquids and Their Use as Dual Solvent-Catalysts. Am. Chem. Soc., vol., 5962.
- Corrosion cost and preventive strategies in the United States, Supplement to Materials Performance, July (2002) 1.
- E. E. Oguzie; C. Unaegbu; C. N. Ogukwe; B, N. Okolue; A. I. Onuchukwu, (2004) "Inhibition of mild steel corrosion in sulphuric acid using indigo dye and synergistic halide additives", Mater. Chem. Phys. 84, 36.3.

- EPA Office of Compliance Sector Notebook Project. Profile of the Oil and Gas Extraction Industry, EPA/310-R-99-006. Office of Enforcement and Compliance Assurance, Washington, D.C.
- F. Bentiss; M. Lebrini; H. Vezin; M. Legrenée, (2004) "Experimental and theoretical study of 3-pyridylsubstituted 1,2,4-thiadiazole and 1,3,4-thiadiazole as corrosion inhibitors of mild steel in acid media", *Mater. Chem. Phys.* 87, 18.
- French, E.C. ; Martin, R.L. ; Dougherty, (1989) J. A., Review of corrosion inhibitors for gas wells, *Mat Perform.* (28) (8) 46-49
- H. B. Walker, *Hydrocarbon Processing*, January (1984) 80
- Lyons; William C. y Plisga, Gary J.; (2005) *Standard Handbook of Petroleum y Natural Gas engineering*, Gulf Professional Publishing, Elsevier, New York, 4-540
- Sk. A. Ali; M. T. Saeed; S. U. Rahman, (2003) "The isoxazolidines: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic medium", *Corros. Sci.* 45, 353.
- Pernak, J.; *Przem Chem* . (2003) ,Ionic liquids in embalming and tissue preservation.: Can traditional formalin-fixation be replaced safely, 82, 521-524.
- Pringle, J. M.; MacFarlane (2004) *Ionic Liquids—An Overview*. Forsyth, S. A.;, D. R. *Aust. J. Chem.*, 57, 113-119.
- R. Gasparac; C. R. Martin; E. Stupnisek-Lisac, (2000) "In situ studies of imidazole and its derivatives as copper corrosion inhibitors", *J. Electro. Soc.* 147 (2) 548.
- S. Sayed; Abd El Rehim; Hamdi H. Hassan; Mohammed A. Amin, (2002) "The corrosion inhibition study of sodium dodecyl benzene sulphonate in 1.0 M HCl solution", *Mater. Chem. Phys.*
- Selvi, T.; Raman;; V. y Rajendran, N. (2003), Corrosion inhibition of mild steel by benzotriazole derivatives in acidic medium, *J. Appl. Electrochem.*, (33) 1175–1182
- W. Durnie; R. De Marco; A. Jefferson; B. Kinsella, (1999)"Developmet of a structure-activityrelationship for oil field corrosion inhibitors", *J. Electro. Soc.* 46 (5) (1999) 1751.
- Welton, T (1999) Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis.. *Chem. Rev.*, 99, 2071.
- Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson (1982) Dialkylimidazolium Chloroaluminate Melts: A New Class of Room-Temperature Ionic Liquids for Electrochemistry, Spectroscopy, and Synthesis., R. A.; Hussey, C. L. *Inorg. Chem.*, 21, 1263.
- Yang, C.; Sun, Q.; Qiao, J.; Li, Y. J. *Phys. Chem.* (2003) *Ionic Liquid Doped Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells B* , 107, 12981.
- Zhao, H.; Malhotra, S. V. *Aldrichimica* (2002) *Applications of Ionic Liquids in Organic Synthesis. Acta*, 35, 75.
- Zhao, D.; Wu, M.; Kou, Y.; Min, E. (2002) *Ionic liquids: applications in catalysis. Catalysis Today*, 74, 157.