



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS
DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**“DESARROLLO DE MOLÉCULAS INHIBIDORAS
DE CORROSIÓN BASE 1-METILIMIDAZOL PARA
MEDIOS ALCALINOS-AMARGOS
CARACTERÍSTICOS DEL PROCESO DE
FRACCIONAMIENTO CATALÍTICO FCC”**

Tesis

Presenta:

Ing. Mercedes Bazaldúa Domínguez

Para Obtener el Grado de:

Maestra en Ciencia de Materiales

ASESOR INTERNO:

Dr. Víctor Manuel Orozco Carmona

ASESOR EXTERNO:

Dr. Jesús Marín Cruz

CHIHUAHUA, CHIH.

Diciembre 2016

Dedicatoria

Para mi Familia Alfredo Bazaldúa Torres, Ramona Domínguez García, María Margarita, Leonardo Alfredo Bazaldúa Domínguez y Arnold González Vázquez que son mi motor y respaldo

Agradecimientos

Primeramente a Dios por haberme puesto en este camino, al Centro de Investigación en Materiales Avanzados, CIMAV, al Laboratorio de Corrosión y Protección así como al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT).

A mis padres, hermanos y mi familia por su apoyo incondicional, en particular a Julissa Báez y Miguel Onofre.

Al Dr. Jesús Marín Cruz por su conocimiento y ayuda incondicional así como el Dr. Víctor Manuel Orozco Carmona por su infinito apoyo y amistad.

Gracias a todos los amigos que me tendieron la mano en esta etapa del estudio de maestría: Verónica Sánchez García (mi amiga incondicional), Dr. Salvador Castillo Cervantes, Dr. Luis Quej Ake, Dra. Araceli Vega Paz, Dr. José Manuel Martínez Magadan, Dra. Carolina Zuriaga Monroy y Dra. Roció Cartas Rosado.

En especial a mis compañeros del laboratorio de Corrosión M.C Roberto Gómez, M.C. Denisse Lozoya, Karime Carrera, Aarón Mendoza, Oscar Anchondo, al M.C. Adán Borunda Terrazas y a la M.C. Paola Cárdenas.

-No puedes guiar al Viento,
pero puedes cambiar la
dirección de tus velas.

Proverbio chino

Índice

1. Introducción	5
2. Justificación Y objetivos.....	8
2.1 Objetivo General.....	8
2.2 Objetivos Particulares.....	8
2.3 Justificación	9
3. Hipotesis	11
4. Antecedentes.....	12
5. Marco Teórico.....	15
5.1 Proceso FCC y su Problemática por Procesos de Corrosión	15
5.3 Mecanismo de Corrosión del Acero al Carbono en Presencia de Medios Alcalinos-Amargos	17
5.4 Inhibidores de Corrosión Empleados en la Industria Petrolera	20
5.5 Imidazoles.....	22
5.6 Aminas.....	24
5.7 Cálculos cuánticos	27
6. DESARROLLO Experimental	29
6.1 Síntesis Molecular y Caracterización Química.....	29
6.2 Caracterización Electroquímica del acero API 5L X60 expuesto en el medio alcalino-amargo propuesto.	33
6.2.1 Preparación del electrolito	33
6.2.2 Celda Electroquímica	34
6.2.3 Caracterización electroquímica de la interface acero/electrolito (voltamperometría cíclica).....	35
6.3 Evaluación electroquímica de los productos de síntesis.....	36
6.3.1 Adición del inhibidor	36
6.3.2 Análisis de curvas de polarización potenciodinámicas	36

7. Resultados y Discusión	38
7.1 Análisis cuantitativo de reacción	38
7.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	39
7.2.1 Analisis del producto de la reacción de la butilamina con 1-metilimidazol (BMI).....	40
7.2.2 Analisis del producto de la reacción de la decilamina con 1-metilimidazol (DMI).....	45
7.2.3 Análisis del producto de la reacción de la octadecilamina con 1-metilimidazol (ODAMI).....	50
7.3 Caracterización energética cuántica de las moléculas resultantes	55
7.4 Pruebas Electroquímicas	57
7.4.1 Voltamperometría cíclica del blanco.....	60
7.4.3 Evaluación de las moléculas como inhibidores de la corrosión mediante curvas de polarización..	65
8. Conclusiones	74
9. Recomendaciones y trabajo futuro	75
10. Referencias	76

Índice de figuras

Figura 1. Esquema de la interface acero/Sulfuro de hierro no- estequiométrico/medio amargo.....	20
Figura 2. Esquema de acción de los inhibidores de corrosión en el campo petrolero.....	22
Figura 3. Aromaticidad del imidazol.....	23
Figura 4. Estructura de resonancia del imidazol.....	23
Figura 5. Aminoimidazoles.....	24
Figura 6. Clasificación de las aminas.....	24
Figura 7. Reacciones de las Aminas.....	25
Figura 8. Potencial electrostático de CH ₃ NH ₂ y (CH ₃) ₃ N.....	25
Figura 9. Polaridad de las Aminas.....	26
Figura 10. Reacciones esperadas a) BMO, b) DMI y c) ODAMI.....	30
Figura 11. Procedimiento de la Síntesis propuestas para las moléculas inhibidoras de corrosión. ...	32
Figura 12. Celda electroquímica empleada.....	35
Figura 13. Avance de reacción para la reacción BMI, comparación de espectros de ¹ H RMN.....	41
Figura 14. Avance de reacción para la reacción BMI, comparación de espectros de ¹³ C RMN.....	42
Figura 15. Patrón de 3-hidrazino-1-metil-1H-imidazol-3-io a) ¹ H RMN y b) ¹³ C RMN.....	43
Figura 16. Ruptura de la butilamina.....	44
Figura 17. Formación del enlace tipo hidracina.....	44
Figura 18. Avance de reacción para la reacción DMI, comparación de espectros de ¹ H RMN.....	46
Figura 19. Avance de reacción para la reacción DMI, comparación de espectros de ¹³ C RMN.....	47
Figura 20. Patrón de 3-decilidenamino-1-metil-1H-imidazol-3-io a) ¹ H y b) ¹³ C RMN.....	48
Figura 21. Resonancia de la 3-decilidenamino-1-metil-1H-imidazol-3-io.....	49
Figura 22. Avance de reacción para la reacción ODAMI, comparación de espectros de ¹ H RMN.....	51
Figura 23. Avance de reacción para la reacción ODAMI, comparación de espectros de ¹³ C RMN... ..	52
Figura 24. Patrón de 1-metil-3-octadecilidenamino-1H-imidazol-3-io a) ¹ H y b) ¹³ C RMN.....	53
Figura 25. Mecanismo de reacción propuesto para la molécula de 10 y 18 carbonos de largo de cadena.....	54
Figura 26. Estructura optimizada (izquierda) y distribución del HOMO (centro) y LUMO (derecha) 3-hydrazinyl-1-methyl-1H-imidazol-3-ium.....	55
Figura 27. Estructura optimizada (izquierda) y distribución del HOMO (centro) y LUMO (derecha) 3-decilidenamino-1-metil-1H-imidazol-3-io.....	56

Figura 28. Estructura optimizada (izquierda) y distribución del HOMO (centro) y LUMO (derecha) 1-metil-3-octadecilidenamino-1H-imidazol-3-io.....	56
Figura 29. Voltamperometría cíclica típica obtenida sobre un electrodo de acero API 5L X60 en el sistema de 35000 ppm de NH ₃ , 250 CN ⁻ a pH 8.5 y 40°C, v = 1 mV/s en un rango de potencial de -1.7 V a 0.35V.....	62
Figura 30. Voltamperometría cíclica típica obtenida sobre un electrodo de acero API 5L X60 en el sistema de 35000 ppm de NH ₃ , 250 CN ⁻ a pH 8.5 y 40°C, v = 1 mV/s en un rango de potencial de -1.65 V a -1.15 V.	64
Figura 31. Análisis por ajuste a la ecuación de Butler-Volmer del Diagrama de Evans obtenido sobre un electrodo de acero API 5L X60 en el sistema de 35000 ppm de NH ₃ , 250 CN ⁻ a pH 8.5 y 40°C, v = 1 mV/s en un rango de potencial de -1.65 V a -1.15 V.	66
Figura 32. Comparación de los diagramas de Evans obtenidos sobre un electrodo de acero API 5L X60 en el sistema de 35000 ppm de NH ₃ , 250 CN ⁻ a pH 8.5 y 40°C, v = 1 mV/s, modificado con 5, 25, 50 ppm de la molécula 3-hidrazino-1-metil-1H-imidazol-3-io.....	67
Figura 33. Electrodo de acero API 5L X60 expuestos sistema de 35000 ppm de NH ₃ , 250 CN ⁻ a pH 8.5 y 40°C, v = 1 mV/s, a) blanco, b) 5, c) 25 y c) 50 ppm de la molécula 3-hidrazino-1-metil-1H-imidazol-3-io.....	68
Figura 34. Comparación de los diagramas de Evans obtenidos sobre un electrodo de acero API 5L X60 en el sistema de 35000 ppm de NH ₃ , 250 CN ⁻ a pH 8.5 y 40°C, v = 1 mV/s, modificado con 5, 25, 50 ppm de la 3-decilidenamino-1-metil-1H-imidazol-3-io.....	69
Figura 35. Electrodo de acero API 5L X60 expuestos sistema de 35000 ppm de NH ₃ , 250 CN ⁻ a pH 8.5 y 40°C, v = 1 mV/s, a) blanco, b) 5, c) 25 y c) 50 ppm de la molécula 3-decilidenamino-1-metil-1H-imidazol-3-io.....	70
Figura 36. Comparación de los diagramas de Evans obtenidos sobre un electrodo de acero API 5L X60 en el sistema de 35000 ppm de NH ₃ , 250 CN ⁻ a pH 8.5 y 40°C, v = 1 mV/s, modificados a diferentes concentraciones de la molécula 1-metil-3-octadecilidenamino-1H-imidazol-3-io.....	72
Figura 37. Electrodo de acero API 5L X60 expuestos sistema de 35000 ppm de NH ₃ , 250 CN ⁻ a pH 8.5 y 40°C, v = 1 mV/s, a) blanco, b) 5, c) 25 y c) 50 ppm de la molécula 1-metil-3-octadecilidenamino-1H-imidazol-3-io.	73

Índice de tablas

Tabla 1. Principal Moléculas usadas como inhibidor en la industria petrolera.....	21
Tabla 2. Cantidades de reactivo necesarios según los Cálculos Estequiométricos	30
Tabla 3. Unidad FCC. Análisis del agua condensada en las partes superiores del reactor	34
Tabla 4. Composición del acero API 5L X60.....	35
Tabla 5. Resultados para síntesis de 5 gramos.....	38
Tabla 6. Porcentaje de separación de los productos BMI, DMI, ODAMI mediante cromatografía de líquidos HPLC.....	39
Tabla 10. Resultados de los cálculos realizados mediante la teoría del DFT.	57
Tabla 11. Resultado del análisis por extrapolación de Tafel, del Diagrama de Evans obtenido sobre un electrodo de acero API 5L X60 en el sistema de 35000 ppm de NH_3 , 250 CN^- a pH 8.5 y 40°C , $v = 1 \text{ mV/s}$ en un rango de potencial de -0.75 V a -0.15 V	66
Tabla 12. Resultado del análisis del Diagrama de Evans obtenido sobre un electrodo de acero API 5L X60 en el sistema de 35000 ppm de NH_3 , 250 CN^- a pH 8.5 y 40°C , $v = 1 \text{ mV/s}$, modificado con 5, 25, 50 ppm de la molécula 3-hidrazino-1-metil-1H-imidazol-3-io.....	68
Tabla 13. Resultado del análisis del Diagrama de Evans obtenidosobre un electrodo de acero API 5L X60 en el sistema de 35000 ppm de NH_3 , 250 CN^- a pH 8.5 y 40°C , $v = 1 \text{ mV/s}$, modificado con 5, 25, 50 ppm de la molécula 3-decilidenamino-1-metil-1H-imidazol-3-io	70
Tabla 14. Resultado del análisis, del Diagrama de Evans obtenido sobre un electrodo de acero API 5L X60 en el sistema de 35000 ppm de NH_3 , 250 CN^- a pH 8.5 y 40°C , $v = 1 \text{ mV/s}$, modificado con 5, 25, 50 ppm de la 1-metil-3-octadecilidenamino-1H-imidazol-3-io.....	71

Abreviaturas

2-BZMBI	2-Benciltiobencimidazol
2-BZMI	2-Benciltioimidazol
AE	n-amino éter
API	American Petroleum Institute
BPE	Perdew-Burke-Ernzerhof
DFT	Density Functional Theory
E_{corr}	potencial de corrosión
F	Constante de Faraday
FCC	Fracking Catalytic Cracking
GGA	Aproximación del Gradiente Generalizado
HI	imidazolina hidroxioleica
HOMO	Highest occupied molecular orbitals
HPLC	High-Performance Liquid Chromatography
I_0	corriente de intercambio
I_{corr}	Corriente de corrosión
i_{corr}	corriente de corrosión
LDA	Aproximación de Densidad Local
LUMO	lowest unoccupied molecular orbitals
M	molar
mM	mili moles
n	número de electrones transferidos
OBS	Observable
pH	Potencial de hidrogeno
ppm	Partes por millón
RMN	Espectroscopia de resonancia magnética nuclear
SSE	Electrodo de Sulfuros Saturado
Vel. Corr	velocidad de corrosión
VWN	Funcional Vosko-Wilk-Nusair

β	coeficiente de transferencia
b_a	pendiente anódico
b_c	pendiente catódico
η_a	corriente anódica
η_b	corriente catódica
η	sobre potencial

Resumen

En la presente tesis, se determinaron los procesos electroquímicos del acero API 5L X60 al ser sometido en un ambiente denominado alcalino amargo característico de la unidad FCC en la refinación del petróleo, así como el efecto de inhibición de 3 moléculas base 1-metilimidazol sintetizados con tres aminas primarias de diferentes largos de cadena. La solución sintética se preparó con 35000 ppm NH₃, 250 ppm CN⁻ y una concentración de H₂S tal que ajustara un pH de 8.5.

La síntesis de las estructuras propuestas se llevó a cabo en un equipo convencional de química orgánica y los productos obtenidos después de su purificación fueron caracterizados mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN). Los resultados mostraron la reacción de las aminas y el imidazol en un enlace Nitrógeno-Nitrógeno, en la posición 3 del 1-metilimidazol, proponiéndose una resonancia tipo Y para la estabilidad del enlace resultante.

En cuanto a los protocolos de síntesis, la diferencia fundamental fue el tiempo de reacción, observándose una relación inversa en función del largo de cadena, siendo el más corto de 15 horas y el más largo de 50 horas. El mayor porcentaje de recuperación después de la destilación fue de 89.98%, asociado al producto de cadena más larga.

Los resultados de velocidad de corrosión del acero al carbono API 5L X 60 expuesto en el medio alcalino-amargo utilizando una concentración de 50 y 25 ppm de la molécula con el mayor largo de cadena, mostraron una disminución de la I_{corr}, de 7.3446x10⁻⁴ A/cm² (I_{corr} del blanco) a 4.52287.3446x10⁻⁶ y 6.1152 x10⁻⁶ A/cm² respectivamente. Ambas dosificaciones con un 99% de eficiencia; dado que la concentración de 25 ppm presentó un mejor comportamiento, lo cual, indica una relación no lineal entre la dosificación y la eficiencia.

La molécula con largo de cadena intermedio obtuvo una eficiencia del 99% con una dosificación de 50ppm; mientras que el producto con cadena más corta, no presenta resultados favorables en cuanto a inhibición en ninguna de las dosificaciones utilizadas.

Con la finalidad de definir si existe una correlación entre el resultado experimental en cuanto al porcentaje de inhibición y la caracterización teórica de las moléculas, las moléculas previamente descritas se caracterizaron cuánticamente en base a su energía, orbitales moleculares

(HOMO y LUMO) y brecha energética, utilizando la teoría de funcionales de la densidad (Density Functional Theory, DFT).

1. INTRODUCCIÓN

Corrosión es el ataque destructivo a un metal asociado a una reacción electroquímica, involucrando intercambio de carga entre una zona anódica y una catódica. La diferencia de potencial creada entre el ánodo y el cátodo provoca una migración de electrones desde el ánodo hasta el cátodo.

Existen tres importante razones para el estudio de la corrosión: La primera es económica, cuyo objetivo involucra el disminuir la pérdida de material en tuberías, tanques, componentes metálicas de máquinas, barcos, puentes estructuras metálicas, etc. La segunda razón es implementar medidas de seguridad en la operación del equipo en el cual, a través de la corrosión, puede provocar fallas con catastróficas consecuencias. La tercera y última es la conservación de los recursos naturales, debido a que el suministro en el mundo de metal es limitado y el desgaste de éste, incluye su correspondiente pérdida de energía asociadas con la producción y fabricación de estructuras metálicas.[1]

En el caso específico de la industria petrolera, el petróleo por la naturaleza de su formación se encuentran presentes impurezas corrosivas tales como sales disueltas, arcillas, sedimentos solidos suspendidos, etc., esto aunado a que en todo su procesamiento el rompimiento de cadenas que trae consigo subproductos que dañan la estructura metálica de la cual están hechas las refinerías.

En el sistema nacional de refinerías de México, a partir del año de 1994 se han presentado severos daños causados por corrosión. La principal evidencia de este problema, se manifiesta por una disminución drástica en la vida útil de los equipos y accesorios de las refinerías [2].

El ambiente corrosivo denominado alcalino-amargo se presenta típicamente en el área de la torre de Fraccionamiento Catalítico en Lecho Fluidizado, FCC (por su nombre en inglés: Fluid Catalytic Cracking), específicamente donde el agua condensa. Ésta contiene gran cantidad de contaminantes como amoniaco, compuestos amoniales, sulfuro de hidrógeno, bisulfuros y cianuros; los sulfuros son producidos durante el proceso de desintegración de los hidrocarburos que contienen azufre; los cianuros y el amoniaco son creados a partir de los compuestos que contienen Nitrógeno. Los compuestos amoniales mantendrán el pH alto y generarán iones bisulfuros de amonio. La corrosión del acero por el ion bisulfuro (HS^-) es común en sistemas de refinación.

Los inhibidores de corrosión son agregados a medios corrosivos para mitigar el deterioro del metal frente a soluciones a las cuales están expuestos; como es bien sabido son compuestos orgánicos que contienen en su estructura molecular grupos polares como átomos de nitrógeno, sulfuro y/o oxígeno; compuestos heterocíclicos con grupos funcionales polares y dobles enlaces. En la industria petrolera son típicamente mezclas complejas de compuestos orgánicos que en su mayoría contienen nitrógeno y son clasificados en los siguientes grupos:

- Amidas e Imidazolininas
- Moléculas de sales de nitrógeno con ácidos carboxílicos
- Cationes de amonio cuaternario
- Aminas polioxiladas, amidas e imidazolininas
- Heterocíclicos nitrogenados

En el caso particular de la Unidad FCC, la inyección al agua de lavado de polisulfuros de amonio[2], carbohidrazida[3] e imidazolininas [4], las cuales contiene moléculas de nitrógeno en su estructura química, han sido favorables para el control de la difusión de hidrógeno y velocidad de corrosión en dicha torre, pero a pesar de ser métodos comúnmente empleados, presentan algunas desventajas en su aplicación: los polisulfuros de amonio a un pH mayor de 7.8 se descontrolan y producen más oxidación del hierro mientras que las carbohidrazidas e imidazolininas requieren concentraciones muy altas para un buen desempeño, haciendo costoso su uso.

Las reacciones de adición y sustitución en imidazoles y sus derivados, continúan siendo atractivas para la preparación de nuevos materiales y síntesis orgánicas aplicadas en el campo de la corrosión, debido al rol tan importante que ha tomado en el desarrollo de nuevos inhibidores de corrosión.

Diversos estudios muestran la importancia de la alquilación de los imidazoles para mejorar la eficiencia en la absorción metálica (teoría en la cual está basada la eficiencia de un inhibidor); estos proponen, que la cadena unida al anillo imidazólico funciona como una barrera hidrofóbica contra los agentes corrosivos [5].

El nivel de protección del medio ambiente, el costo, la toxicidad y la disponibilidad de inhibidores de corrosión requieren esfuerzos continuos para desarrollar nuevos productos químicos.

Debido a las propiedades anfotéricas que presenta las moléculas de imidazol, las cuales actúan como ácido o como base, y al poco estudio del comportamiento de la capa de protección hacia el acero que proporcionan las moléculas en cuestión bajo condiciones de medios alcalinos, resulta de interés estudiar el desarrollo de capas protectoras a base de imidazoles evaluados en medios básicos-amargos como los procesos FCC.

En base a lo antes descrito, la presente tesis pretende proponer alternativas en el desarrollo de nuevos productos que ayuden al control del fenómeno de corrosión que se presenta en las torres fraccionadoras FCC, por lo cual, se llevará a cabo la síntesis química y caracterización (molecular y electroquímica) de estructuras en base imidazol para determinar sus propiedades inhibitorias, no solo con el propósito de contrarrestar los efectos de la corrosión en medios básicos-amargos, si no que al mismo tiempo generar conocimientos referidos a tecnología.

2. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

Proponer nuevas estructuras moleculares para el control de la corrosión en medios alcalinos-amargos característicos del fraccionamiento (cracking) catalítico en lecho fluidizado.

2.2 Objetivos Particulares

- Propuesta de estructuras moleculares con propiedades de inhibición a la corrosión en medios alcalinos-amargos.
- Caracterización electroquímica del proceso de corrosión del acero API 5L X60 en un medio alcalino-amargo.
- Propuesta y síntesis química de moléculas base a imidazol con diferentes largos de cadena.
- Caracterización mediante HPLC y RMN de las estructuras moleculares sintetizadas.
- Determinación del efecto inhibitorio de las estructuras sintetizadas sobre el fenómeno de corrosión del acero API 5L X60 en medio alcalino amargo empleando curvas de resistencia a la polarización lineal.
- Identificación de la dosificación óptima en cada caso.

2.3 Justificación

La economía mundial aún depende y dependerá del petróleo hasta encontrar otro recurso natural que lo sustituya como materia prima y proveedor de energía. De acuerdo con la Sociedad Canadiense de Recursos No Convencionales (Calgary, Alberta, Canadá) existen más de 6000 productos en el mundo hechos de petróleo. Estos involucran shampoos, lentes de contacto, fármacos, ropa, muebles y accesorios de computación, teléfonos, materiales de construcción, pesticidas, neumáticos y combustibles.

Actualmente el petróleo sufre una crisis en su precio, debido a un exceso en la oferta de hidrocarburos sobre el consumo mundial, reportando 94.04 millones de barriles diarios en el 2016 por la Organización de Países Exportadores de Petróleo (OPEP). Esta cifra parecen injustificable para explicar el desplome del 75 por ciento de los precios, pero el problema radica en que el principal consumidor de crudo a nivel global, Estados Unidos, elevó al doble su extracción petrolera pasando de 5 millones a 10 millones de barriles diarios, en un periodo del 2005 al 2014, dejando de comprar crudo a países como Venezuela y México, aunado al crecimiento de la economía China y su aumento en la exportación de petróleo.

La economía de México se ha soportado en la explotación de los yacimientos petrolíferos de su territorio, hasta el 2014 cuando comenzó la crisis del costo del crudo. Aún y con el panorama actual que presenta la industria del petróleo, la realidad es que dependemos esencialmente de su refinación no solo a niveles económicos si no también energéticos, debido a que no se han podido remplazar del todo los combustibles fósiles provenientes de éste.

Las refinerías, son típicamente grandes complejos que comprenden diversos procesos unitarios que operan a elevadas temperaturas y presiones; estas condiciones las hacen particularmente vulnerables a diversos escenarios corrosivos, los cuales pueden desembocar en pérdidas de producción, contaminación de productos o accidentes con pérdidas humanas.

Uno de los procesos más importantes dentro de los esquemas modernos de refinación a nivel mundial, debido a su capacidad de convertir las fracciones pesadas del petróleo de bajo valor comercial a productos de mayor valor comercial, es el denominado FCC. Debido a su alta rentabilidad, éste proceso ha obtenido recientemente un gran interés en áreas tales como optimización y control. Este proceso es también considerado clave en la rentabilidad del proceso de refinación del petróleo y determina la competitividad de las refinerías dentro del mercado actual.

Las principales virtudes del proceso son la adaptación a cambios continuos en las demandas de sus productos y la capacidad para el procesamiento de cargas pobres y pesadas [3].

En el caso particular del ataque corrosivo en la unidad de fraccionamiento catalítico a pesar de contar con tratamientos establecidos, estos aún no han sido suficientes, debido a las diferencias en calidades de crudo existentes, entre una refinería y otra, provocando que los tratamientos desarrollados para un sistema en particular muestren un pobre desempeño para resolver la problemática existente en algún otro.

Es por eso que se vuelve relevante proponer nuevos desarrollos tecnológicos para el control y prevención de la corrosión en medios alcalinos-amargos, que respondan a las necesidades en el control de la corrosión en las condiciones de operación actuales.

3. HIPOTESIS

La modificación estructural de una molécula típicamente utilizada para inhibir la corrosión del acero al carbono en medios alcalinos-amargos, permite identificar qué largo de cadena ofrece un mejor control del fenómeno.

4. ANTECEDENTES

Diversos medios han sido propuestos para el estudio y control del fenómeno de corrosión en la torre FCC. Para minimizar el deterioro del acero al carbono expuesto a este ambiente, H.B. Walker et. al. propusieron la adición de polisulfuros de amonio al agua de lavado para controlar la tasa de difusión de hidrógeno a través del metal.

R. Cabrera-Sierra et. al. estudiaron las condiciones de las aguas amargas que se producen en las plantas catalíticas de las refinerías de PEMEX (Petróleos Mexicanos), proponiendo para dicho estudio una solución al 0.1 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y 10 ppm de NaCN con pH 9.2. Por su parte E. Sosa et. al. [6][7][8] estudiaron el comportamiento del acero al carbono 1018, expuesto a una solución 1M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, 0.4 mM NaCN (10ppm CN^-) con pH 8.8, a condiciones ambientales, utilizando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica; el objetivo de dicho estudio fue estudiar la interface electrolito/metal; demostrando que una película homogénea se forma instantáneamente al introducir el acero limpio y pulido en el medio alcalino amargo, con ésta el proceso de corrosión comienza, y aumenta la resistencia a la transferencia de carga a través de la interface; este mismo acero se ha expuesto a una solución 1M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, 500 ppm CN^- con pH 8.8, siendo algunos componentes del producto de corrosión la pirrotita ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$) [9] y triolita (FeS), esta última de naturaleza porosa [10] [11] [12][13]. En este último medio, Policarpo et. al. [4] probaron como inhibidores de corrosión la imidazolina hidroxioleica ($\text{C}_{12}\text{H}_{42}\text{ON}_2$), HI y el n-amino éter ($\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{N}_2$), AE; la formación de productos se caracterizó mediante espectroscopia de impedancia electroquímica y microscopía electrónica de barrido, la película formada en presencia de HI tiene una topografía homogénea no porosa, que interfiere con el proceso de difusión de H_0 , además, su conductividad electrónica es superior a la observada en la película formada con AE. Se determinó que la película formada con inhibidores, presenta algunas características distintivas de componentes que interactúan de manera complementaria a la mejora de la pasividad en la película.

Otras moléculas probadas en los ambientes básicos-amargos como inhibidores de corrosión, han sido algunos derivados de imidazolinas, éstas requieren de concentraciones del orden 10^{-2} a 1M para favorecer el desempeño del inhibidor, siendo esta concentración mucho mayor a la requerida por la industria [4].

Russell C. Strong et. al. [3] evaluaron la carbohidrazida, en una solución 1% de NH_4S_2 y 0.68% KCN, adicionando el gas H_2S para ajustar el pH a 9.5; proponiendo que la concentración óptima para disminuir la cinética corrosiva es de 100ppm.

Debido a lo planteado se hace evidente que el fenómeno de corrosión en las torres FCC es sumamente complejo, ya que está influenciado por todos los factores antes descritos, esta complejidad se refleja en los tratamientos propuestos para su control, siendo estos no suficientes, por lo que, se vuelve relevante el proponer métodos alternos para minimizar y contrarrestar los efectos de la corrosión en medios alcalinos-amargos.

En lo que se refiere a estructuras base imidazol, algunos Imidazoles como 2-Benciltioimidazol (2-BZMI) y 2-Benciltiobencimidazol (2-BZMBI) utilizados como inhibidores de corrosión han presentado un valor de la eficiencia alrededor del 94-96% en HCl 1M a concentraciones de 30 y 200 ppm [14]. A. Popova evaluó el indol, bencimidazol, benzotriazol, benzotiazol y benzotiadiazol, fusionado con benceno, como inhibidores de corrosión del acero dulce en HCl 1N, utilizando métodos de impedancia y resistencia de polarización lineal. Cuatro de estos presentaron propiedades de inhibición, mientras que uno de ellos, el benzotiadiazol, estimula el proceso de corrosión [15].

El 2-amino,5-oleil-1,3,4-tridiazol se sintetizó por ciclación de ácido oleico, evaluándose como inhibidor de corrosión para el acero dulce en una solución de ácido clorhídrico 1 M. Los resultados obtenidos muestran que este tiene buen desempeño en dicho sistema [16].

Mohammad A. J. Mazumder et. al. demostraron que la presencia de un anillo aromático rico en electrones, en conjunción con amidina y longitudes de cadena hidrófobas crecientes, proporcionan un aumento de inhibición de la corrosión del acero dulce en CO_2 0.5 M NaCl (40°C, 1 atm; 120°C, 10 bar). La formación de una película de imidazolina cubre la superficie del metal antes de llegar a sus concentraciones molares críticas [17].

Según Anton Kokalj et al, el mecanismo de acción de las moléculas imidazol y sus derivados, como inhibidores de corrosión, resulta en la adsorción del inhibidor sobre la superficie del metal, lo cual describe mediante cálculos de teoría de funcionales de la densidad (Density Functional Theory, DFT) [18]. En este estudio se concluye que esta molécula es propensa a la desprotonación (deshidrogenación), lo cual conduce a su forma neutra. Termodinámicamente las estructuras más estables identificadas en su estudio, consisten en fuertes enlaces de paquetes densos de moléculas

de imidazol deshidrogenadas, que forman una película protectora, esta misma capa protectora se ha reportado en medios ácidos, con diferentes moléculas de imidazoles, con buena eficiencia, pero debilitadas con el aumento de la temperatura como lo reporta Matjaz Finšgar et. al. [19].

Todos los estudios descritos previamente se realizaron en medios ácidos y básicos por separado, lo cual, abre la posibilidad de utilizar los imidazoles en medios alcalinos, por los resultados tan favorables que desempeña en su papel en contra de la corrosión.

5. MARCO TEÓRICO

5.1 Proceso FCC y su Problemática por Procesos de Corrosión

El proceso de Fraccionamiento Catalítico en lecho Fluidizado, consiste en convertir hidrocarburos pesados a productos más ligeros y valiosos; contactando una mezcla de gasóleos ligero/pesados de vacío con un catalizador, bajo condiciones controladas de tiempo, temperatura y presión. Una unidad FCC típica se muestra en la Figura 1.

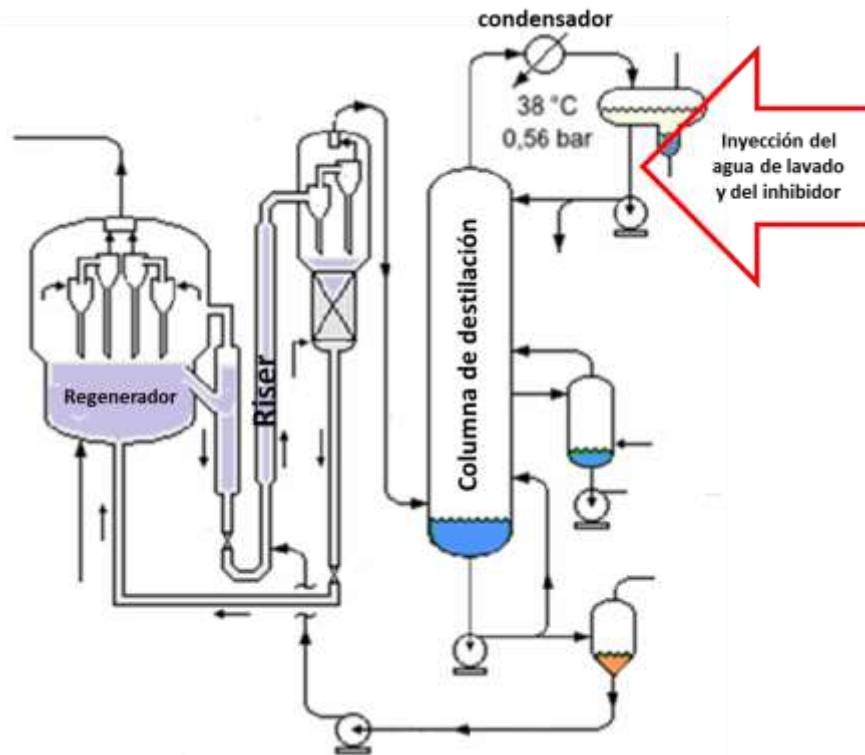


Figura 1. Unidad FCC

La carga o alimentación de un proceso FCC es una porción pesada de crudo que consiste en una mezcla de parafinas, aromáticos, naftenos y en ciertos casos olefinas. Esta carga puede ser gasóleo proveniente de la destilación atmosférica, torre de vacío, coquizadora o bien una mezcla de estas corrientes con residuos atmosféricos o de vacío. La alimentación se calienta entre 400 y 630K.

La fuente de calor se asocia al intercambio de calor con los fondos de la columna de destilación fraccionada o con hornos directos.

La unidad FCC se compone normalmente de tres secciones:

- Sección de reactor regenerador: Es el corazón del proceso FCC, el cual tiene la función de proporcionar espacio para la separación del catalizador y los productos del proceso FCC a través de separadores tipo ciclón, adicionalmente sirve como hogar para la etapa de agotamiento y la de regeneración donde se restaura la actividad del catalizador y suministra el calor para la desintegración y conversión, el cual ocurre en el tubo vertical denominado riser.
- El fraccionador principal: Una vez que los productos del proceso FCC abandonan al convertidor catalítico, éstos son enviados a una planta de recuperación de gas constituida principalmente por una torre de absorción y una columna de destilación fraccionada. La columna de destilación fraccionada es conocida como fraccionador principal, su función es separar físicamente los productos del proceso FCC de acuerdo a sus puntos de ebullición; posteriormente estos son trasladados a otras partes de la refinería para su uso interno o bien hacia alguna otra etapa para que los productos alcancen las características necesarias para su comercialización [20].
- La sección de concentración de gas: Los productos del domo de la torre fraccionadora (gas y gasolina inestabilizada) se separan y concentran en esta sección.

Las áreas de principal interés para el control de corrosión son donde el agua condensa y además tiene una alta concentración de contaminantes. El fraccionador principal y la unidad de procesamiento de gas tienen problemas de corrosión severa, debido a la presencia de amoniaco, compuestos amoniacales, sulfuro de hidrógeno, bisulfuros, sulfuros y cianuros que se formaron durante el proceso de desintegración y condensación. Por lo tanto, el contenido de nitrógeno y azufre en la carga juega un papel importante en la severidad de la corrosión y en la penetración de hidrógeno; cuando la gravedad API de las cargas disminuye, existe un correspondiente aumento en los compuestos de nitrógeno y azufre dentro del sistema.

El problema se agrava en la unidad de procesamiento de gases, con el aumento de la presión lo que conlleva un aumento de pH, causando una acelerada disociación de los agentes corrosivos más peligrosos (la disociación del ácido sulfhídrico y cianhídrico en ion bisulfuro y cianuros respectivamente). El bisulfuro, envenena la superficie metálica de las unidades FCC, permitiendo que el hidrógeno atómico generado por la reacción de corrosión se difunda en las paredes del recipiente y tuberías, este se combina de tal manera que forma hidrógeno molecular dentro del metal causando ampollamiento por hidrógeno (fragilización por hidrógeno).

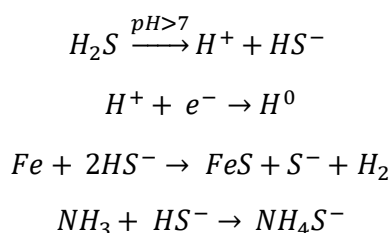
El ampollamiento por hidrógeno generalmente se manifiesta en los pos-enfriadores y en el sistema de compresión de dos etapas.

Como tratamientos para el control de la corrosión y el ampollamiento por hidrógeno, se utilizan varios procesos de pre-tratamientos para reducir el contenido de nitrógeno y azufre de la carga a la unidad FCC, así como tratamientos de lavado para diluir el condensado y disminuir la concentración de los iones corrosivos. La aplicación de inhibidores de corrosión, también se llevan a cabo en las plantas de refinería, las cuales son sustancias capaces de reducir significativamente el fenómeno de corrosión proporcionando un incremento de la vida útil de la estructura metálica empleada en las unidades FCC.

5.3 Mecanismo de Corrosión del Acero al Carbono en Presencia de Medios Alcalinos-Amargos

La corrosión del acero por el ion bisulfuro (HS^-) es común en sistemas de refinación. Como se mencionó anteriormente, los sulfuros son producidos durante el proceso de desintegración de los hidrocarburos que contienen azufre, y los cianuros y el amoníaco son creados a partir de los compuestos que contienen Nitrógeno.

Los compuestos amoniacales mantendrán el pH alto y generarán iones bisulfuros de amonio en base a las siguientes reacciones químicas:



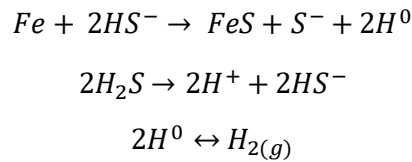
El sulfuro de Hierro (FeS) formará una capa parcialmente protectora sobre la superficie corroída. Si a esta capa se le permite fortalecerse reducirá gradualmente el grado de corrosión. Esta película de productos de corrosión de naturaleza no estequiométrica es típica del medio amargo y está constituida de una mezcla de diferentes sulfuros de hierro, óxidos e hidróxidos con diferente estequiometría (siendo predominantes los sulfuros en la interface metal-película y los óxidos e hidróxidos en la interface película-solución), cuya estabilidad depende del medio y de la presencia de defectos puntuales en la estructura de la película de sulfuros. Estos defectos puntuales consisten de dos tipos: deficientes de aniones (o exceso de cationes) con respecto a la composición estequiométrica, o deficientes de cationes (o exceso de aniones) con respecto al compuesto estequiométrico [21].

El papel del cianuro es el de un acelerador que no interviene directamente en la reacción de corrosión. Los cianuros remueven la película parcialmente protectora de sulfuro de hierro para formar el complejo soluble ferrocianuro $[FeCN_6]^{4-}$, el cual reacciona más adelante con los iones férricos formando el azul de Prusia, el cual está asociado con la corrosión de domos en plantas catalíticas.

El comportamiento de esta capa parcialmente protectora, ha sido estudiada por Cabrera Sierra et. al. [6], haciéndola crecer en acero al carbono 1018, expuesto a una solución 1M $(NH_4)_2S$, 19.2mM NaCN con pH 8.8 a condiciones ambientales, caracterizándose por espectroscopia de impedancia electroquímica en un medio de 0.1M $(NH_4)_2S$, 0.4mM NaCN (10 ppm CN^-) con pH 8.8 y microscopia electrónica de barrido. Con estas condiciones ha propuesto el mecanismo de corrosión[22] se acelera por una difusión de iones Fe^{2+} y H^0 a través de la película de óxido, producto de la corrosión (teoría de defectos puntuales). Así mismo observaron que al sumergir en el medio una superficie de acero 1018 limpia y pulida, la cual presenta una alta resistencia a la oxidación, instantáneamente se forma una película homogénea de óxido. Siendo algunos componentes de esta capa no estequiométrica la pirrotita ($Fe_{(1-x)}S$) [9] y triolita (FeS) esta última de naturaleza porosa [10]. Con respecto al comportamiento de esta capa protectora a través de diferentes tiempos de crecimiento, mediante caracterización por Voltamperometría Cíclica e Espectroscopia de Impedancia Electroquímica se determinaron dos comportamientos diferentes que dependen del tiempo de crecimiento. Para las películas crecidas a tiempos menores de 15 min, la película continuó siendo oxidada al evaluarla, mientras que la capacidad de oxidación para la película formada en tiempos mayores a 15 min fue menor. Estas características de la película se dedujeron a partir de

los diagramas de Nyquist, los cuales muestran bucles depresivos con valores de alta impedancia para las películas crecidas a tiempos mayores; el análisis por microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos x, muestra una composición abundante de pirrotita para las capas crecidas a tiempos largos [11]. R. Cabrera-Sierra mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica encontró que a valores de E_{A+} de -0.7 y -0.6 V vs SSE los primeros productos de corrosión se forman, siendo muy compactos (0.047 μ m) y pasivos; en cambio con potenciales más anódicos (E_{A+} > -0.5 V vs SSE) los segundos productos de corrosión se forman siendo porosos y activos. El coeficiente de difusión de hidrógeno para estas películas productos de corrosión varió entre 10^{-15} y 10^{-12} cm²/s [12].

Por otro lado, parte del hidrógeno que se genera por el fraccionamiento catalítico se absorbe en la estructura metálica como hidrógeno atómico; como ya se mencionó, dentro del metal el hidrógeno atómico se recombina generando hidrógeno molecular y con ello una gran presión, lo que provoca que se incrementen los esfuerzos superficiales en la estructura metálica y se manifieste el fenómeno de ampollamiento [23].



La intensidad de estos fenómenos, está en función de la presión parcial, la temperatura y el pH del vapor de agua condensado, y se ven favorecidos en los lugares que se encuentren húmedos [2].

En la Figura 1, se esquematiza el modelo del proceso de corrosión en la interface acero-medio amargo propuesto en la literatura [24][25][22][8].

Este modelo considera los siguientes fenómenos: la transferencia de carga de la reacción de oxidación que se lleva a cabo en la interface acero/película de sulfuros y la difusión de iones Fe²⁺ desde esta interface hacia el medio acuoso. Además, el proceso de corrosión considera la difusión del hidrógeno atómico producido en la interface película de sulfuros/medio amargo a través de la película de sulfuros de hierro.

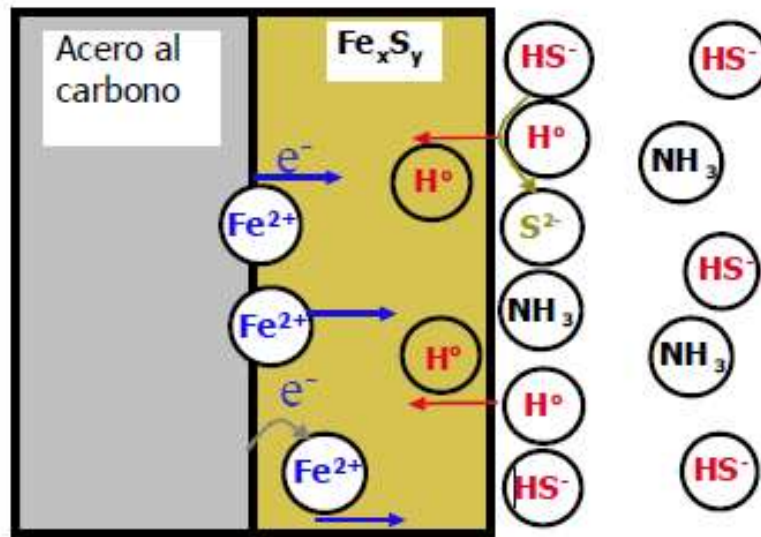


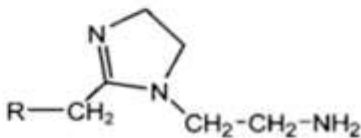
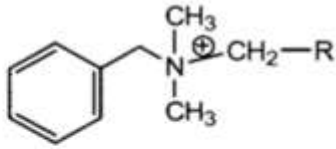
Figura 1. Esquema de la interfase acero/Sulfuro de hierro no- estequiométrico/medio amargo.

5.4 Inhibidores de Corrosión Empleados en la Industria Petrolera

Los inhibidores de corrosión utilizados en la industria petrolera son típicamente compuestos orgánicos y se emplean en concentraciones menores a 0.1%. A menudo se clasifican como inhibidores mixtos, ya que se adsorben sobre la superficie de acero e inhiben tanto la reacción anódica y catódica. Otros tantos se clasifican como anódicos puesto que tienden a polarizar el acero anódicamente. Algunos compuestos inhibidores de la corrosión desplazan las moléculas de agua adsorbidas de la superficie y se conocen como inhibidores formadores de película.

La mayoría de las moléculas orgánicas utilizadas para la síntesis de inhibidores de corrosión, contienen compuestos fuertemente polares, muchos de ellos basados en nitrógeno como aminas, amidas, imidazolininas o sales de amonio cuaternaria, e incluyen sales de moléculas nitrogenadas con ácidos carboxílicos, que contienen nitrógeno polioxialquilado compuestos heterocíclicos de nitrógeno, y compuestos que contienen P, S y O. Algunas estructuras moleculares típicas de los inhibidores en la industria petrolera se ilustran en la Tabla 1.

Tabla 1. Principal Moléculas usadas como inhibidor en la industria petrolera

Nombre químico	Estructura
Amina primaria	$R-CH_2-NH_2$
Amida	$R_1-CH_2-C(=O)-NH-R_2$
Imidazolinás	
Ion de amonio cuaternario	
Aminas polietoxiladas	$R-N \begin{cases} (O-CH_2-CH_2)_n-OH \\ (O-CH_2-CH_2)_n-OH \end{cases}$

Típicamente, las moléculas también tienen una cadena de hidrocarburo unida, la longitud de las cuales varía entre 12 y 18 carbonos. El grupo activo de la molécula proporciona la funcionalidad de desplazar el agua y anclarse sobre la superficie del metal.

La cadena hidrocarbonada de la molécula de inhibidor hace que la molécula sea parcialmente soluble en aceite y también atrae a las moléculas de aceite crudo de la corriente de proceso. Las moléculas inhibidoras proporcionan una barrera entre la fase de agua corrosiva y la superficie de

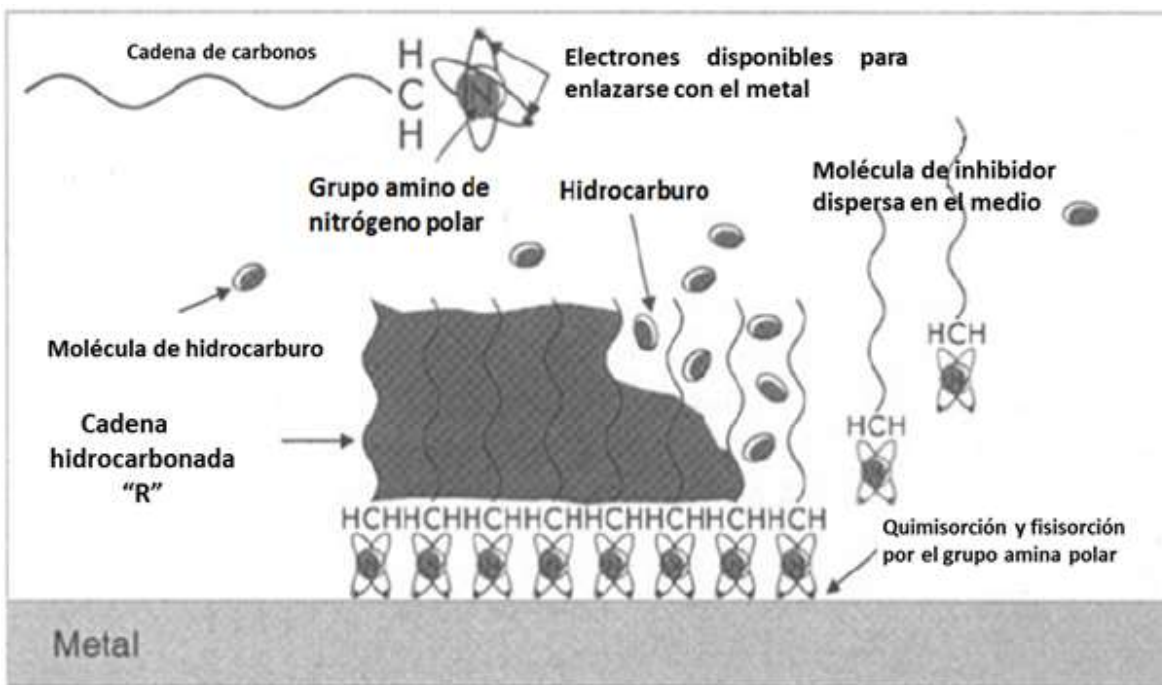


Figura 2). El vehículo puede ser agua, alcohol o hidrocarburo. Se requiere un bajo punto de congelación del disolvente (por ejemplo etilenglicol) para los productos utilizados en condiciones muy frías. Especies desmenuzantes (por ejemplo etoxilados, resinas de fenol-formaldehído) también pueden ser incluidos con el fin de reducir cualquier impacto sobre la separación de agua/aceite en condiciones de campo [26].

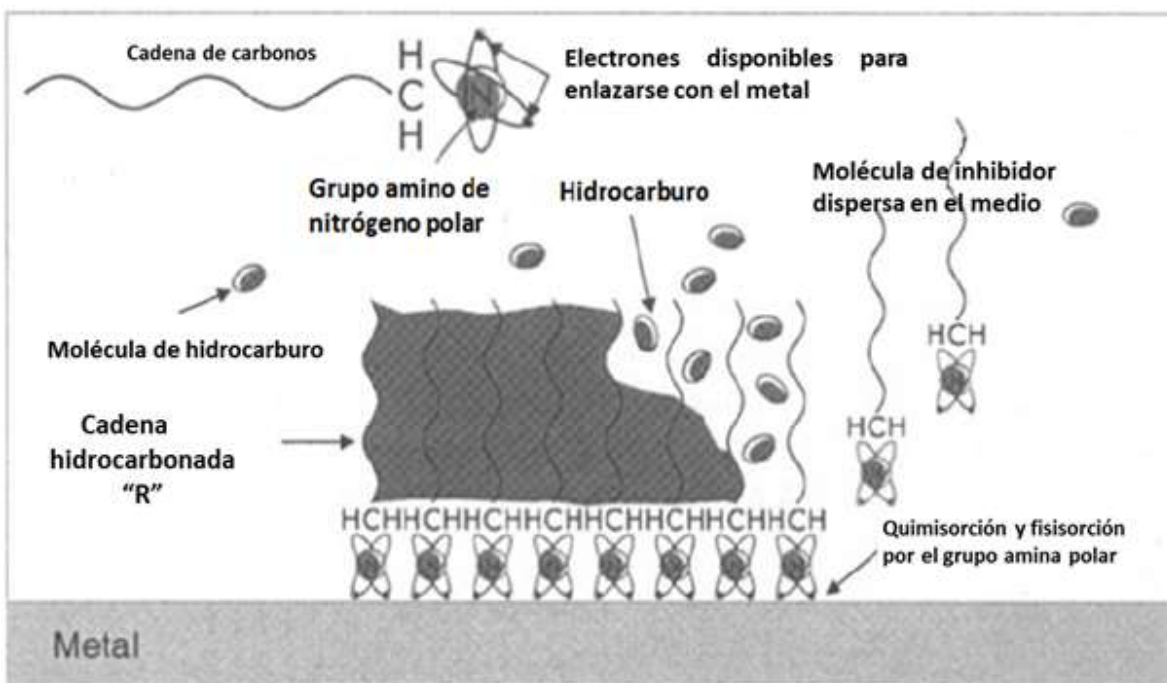


Figura 2. Esquema de acción de los inhibidores de corrosión en el campo petrolero

5.5 Imidazoles

Los imidazoles (iz) pertenecen al grupo orgánico denominado azoles, heterocidos aromáticos de cinco átomos en el anillo, dos de ellos heteroátomos. En el caso del imidazol el anillo contiene dos átomos de nitrógeno, en la posición 1 (grupo amina –NH–) y 3 (grupo imina –N=).

Tiene propiedades anfóteras frente a ácidos y bases de Lewis (es decir tiene capacidad de ceder o aceptar electrones para formar nuevos enlaces), las cuales pueden ser consideradas similares a las del pirrol y piridina, debido a la presencia del grupo amina e imina, presentes también en éstos [27].

Es considerado un compuesto aromático debido a que su arreglo electrónico produce una capa estable de 6 electrones π deslocalizados como se muestra en la Figura 3.

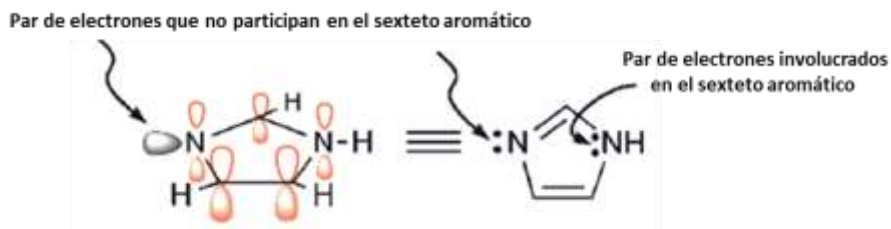


Figura 3. Aromaticidad del imidazol

Como consecuencia de su aromaticidad estas moléculas no se pueden describir adecuadamente mediante estructuras de enlace de valencia simple, sino que se consideran como híbridos de resonancia de diversas estructuras contribuyentes (Figura 4).

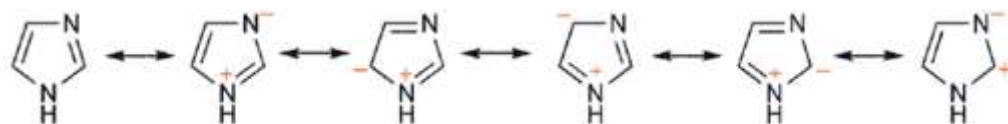


Figura 4. Estructura de resonancia del imidazol

Esta es la razón de la alta estabilidad del anillo imidazólico, la formación de numerosas estructuras resonantes, no su aromaticidad. Cuando éste es substituido, la aromaticidad es reducida debido a que la donación- π es parcialmente bloqueada por impedimento estérico. La influencia en las propiedades químicas del imidazol por la adición de sustituyentes en los nitrógenos del anillo es un tema que aún no es muy claro como lo es su sustitución en los carbonos [28].

Se ha reportado que el 1-metilimidazol tiene mayor estabilidad molecular que el imidazol, debido a una hiperconjugación del enlace σ del metilo y el nitrógeno, adyacentes a los enlaces π presentes en anillos aromático; el sustituyente además modifica la polarización en las formas catiónicas. J. Catalan y colaboradores [29], demostraron experimental y teóricamente que el metilo confiere mayor estabilidad a los isómeros que la sustitución en las demás posiciones del anillo, además de proponer que el sustituyente activa la posición tres (el segundo nitrógeno) para una segunda sustitución.

Una de las características del 1-metilimidazol en su reactividad, es que puede formar sales de imidazolio o sales cuaternarias estables frente a ácidos fuertes. Se forman al reaccionar el 1-metilimidazol con un halogenuro de alquilo, quedando el nitrógeno con una carga debido a 4 enlaces.

Respecto al efecto de una amina como grupo sustituyente en el anillo del imidazol, existen los Amino-azoles como tautómeros estables, los cuales protonan a los nitrógenos del anillo (Figura 5), estabilizándose por una simetría resonante de un sistema de tipo guanidino (un sistema que posee tres tipos de resonancia equivalente donde una es una carga libre) [30].

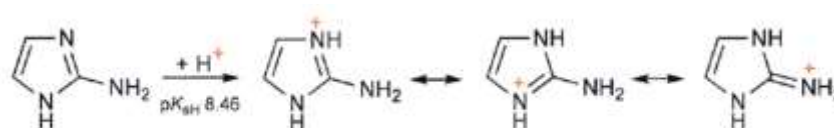


Figura 5. Aminoimidazoles

5.6 Aminas

Muchos productos naturales interesantes y fármacos ampliamente utilizados son aminas, por lo que sus síntesis son de gran interés científico.

Se pueden considerar a las aminas como compuestos nitrogenados derivados del amoniaco (:NH₃) en el que uno o más grupos alquilo o arilo están unidos al nitrógeno, se clasifican como 1°, 2°, 3° o por el número de grupos alquilo unidos al átomo de nitrógeno (Figura 6).



Figura 6. Clasificación de las aminas

La química de aminas está dominado por el par de electrones no enlazantes en el átomo de nitrógeno como se ve en la Figura 7 .

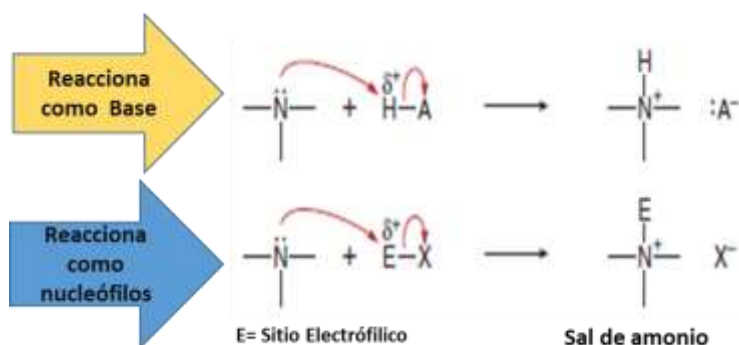


Figura 7. Reacciones de las Aminas.

El átomo de nitrógeno de la molécula de amoniaco contiene un par electrónico libre, lo que la hace tanto una base y un nucleófilo. La forma de esta molécula, es tetraédrica ligeramente distorsionada.

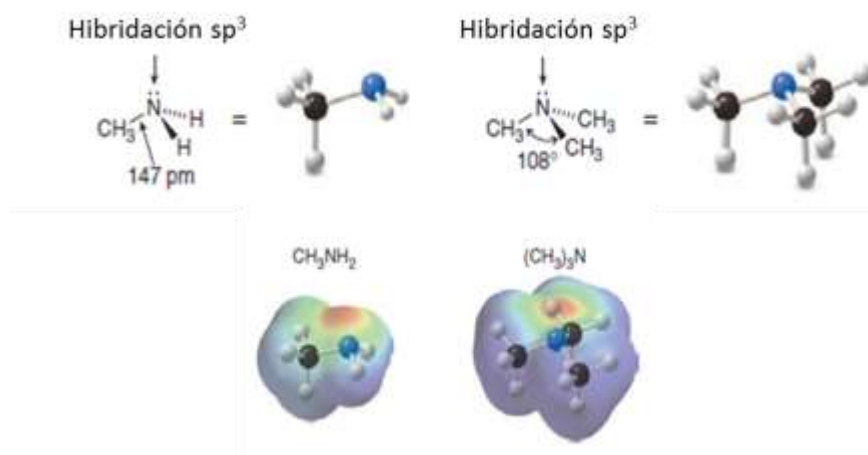


Figura 8. Potencial electrostático de CH_3NH_2 y $(CH_3)_3N$

El par aislado de electrones no enlazantes ocupa una de las posiciones tetraédricas. El ángulo del enlace H-N-H del amoniaco es aproximadamente de 109° , y tanto la forma de la molécula como el valor anterior se pueden explicar admitiendo una hibridación sp^3 en el átomo de nitrógeno.

El par electrónico libre provoca una compresión del ángulo que forman entre sí los orbitales híbridos sp^3 , reduciéndolo de 109° a 107° grados (Figura 8).

Las aminas son muy polares porque el momento dipolar del par aislado de electrones se suma a los momentos dipolares de los enlaces C-N y H-N. Además, las aminas primarias y secundarias tienen enlaces N-H que les permiten formar puentes de hidrógeno. Las aminas terciarias, como no tienen enlace N-H, no pueden formar este tipo de enlaces intermoleculares. Sin embargo, pueden aceptar puentes de hidrógeno con moléculas que tengan enlaces O-H o N-H (Figura 9) [31].

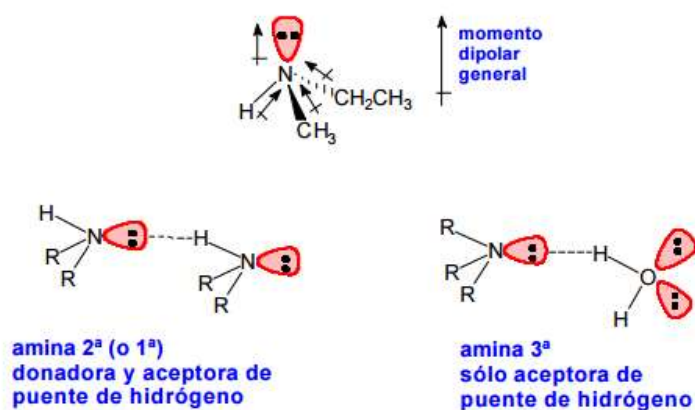


Figura 9. Polaridad de las Aminas.

Como el nitrógeno es menos electronegativo que el oxígeno, el enlace N-H está menos polarizado que el enlace O-H, por lo tanto, las aminas forman puentes de hidrógeno más débiles que los alcoholes de pesos moleculares semejantes, presentando puntos de ebullición menores que los de los alcoholes análogos. Las aminas terciarias, que no pueden formar puentes de hidrógeno, tienen puntos de ebullición más bajos que los de las aminas primarias o secundarias de pesos moleculares semejantes.

Todas las aminas, incluso las aminas terciarias, forman puentes de hidrógeno con disolventes hidroxílicos como el agua y los alcoholes. Por esta razón, las aminas de bajo peso molecular (hasta 6 átomos de carbono) son relativamente solubles en agua y en alcoholes.

5.7 Cálculos cuánticos

En las últimas décadas, la química cuántica se ha convertido en un camino efectivo para el estudio de la correlación de la estructura molecular y propiedades inhibitorias en las moléculas, llegando a proponer a nivel microscópico un mecanismo de inhibición, acorde a datos experimentales [32].

En 1971, Vasta fue el primero en estudiar la relación existente entre los parámetros en Química Cuántica y la eficiencia de los inhibidores usando la teoría de orbitales moleculares de Huckel (HMO); desde entonces y hasta la fecha muchos autores han tratado de relacionar los diversos parámetros obtenidos como HOMO (Highest occupied molecular orbitals), LUMO (lowest unoccupied molecular orbitals), geometría molecular, energía molecular y de ionización, etc., empleando diversas teorías de cálculo cuántico, para predecir y explicar el comportamiento de las moléculas frente a medios corrosivos.

Estudios sobre la absorción de las moléculas sobre superficies metálicas, han proporcionado resultados los cuales han dado orientación teórica para el diseño molecular de inhibidores [33]. Por otra parte, en la mecánica molecular se han adoptado las propiedades geométricas del inhibidor, para el auto-ensamblado de una capa monomolecular en la superficie de metal, como longitud de la cadena, el ángulo de incidencia (ataque), el espesor de la monocapa, etc. En general, aunque ha sido muy grande el logro obtenido por medio de modelado molecular, este aún tiene limitaciones, como por ejemplo la carga de trabajo para el cálculo de las interacciones electrónicas es enorme y requiere mucho tiempo [34].

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés), aplicada a sistemas electrónicos, es un procedimiento variacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, donde el funcional de la energía electrónica es minimizado con respecto a la densidad electrónica. Es uno de los métodos más utilizados en los cálculos cuánticos de la estructura electrónica de la materia, tanto en la física de la materia condensada como en la química cuántica [35].

La principal ventaja de la Teoría del Funcional de la Densidad es que las ecuaciones son mucho más simples de resolver que las ecuaciones de muchos cuerpos de mecánica cuántica u otras

aproximaciones, por lo que permiten tratar sistemas más grandes y calcular más propiedades. Por lo general es posible llegar a hacer simulaciones con unos pocos miles de átomos.

En este estudio solo se modelaran las moléculas sintetizadas, dándoles una caracterización cuántica en cuanto su comportamiento singular, es decir sin interacción con el medio ni con la superficie, con la finalidad de tener una caracterización completa en cuanto a su reactividad y medir variables como su energía y Brecha energética (GAP).

6. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental consta de tres partes:

1. Síntesis molecular y caracterización química de la misma.
2. Caracterización Electroquímica del acero API 5LX60 expuesto en el medio alcalino-amargo propuesto.
3. Evaluación electroquímica del desempeño de los productos de la síntesis química como inhibidores de corrosión agregados al sistema propuesto.

6.1 Síntesis Molecular y Caracterización Química

Tomando en cuenta las propiedades químicas del imidazol descritas anteriormente, así como su empleo como inhibidor de corrosión en medios ácidos, se consideró estudiar tres diferentes estructuras base metil imidazol para observar su comportamiento inhibitorio en un medio alcalino-amargo.

La base molecular fue el 1-metilimidazol, promoviéndose la reacción con 3 aminas primarias de tres largos de cadena distintos (1-butilamina, 1-decilamina y 1-octadecilamina).

Para la obtención de 5 gramos de producto, el resultado de los cálculos estequiométricos se presentan en la Tabla 2. En los tres casos se supuso una conversión total, asumiendo que la reacción es equimolar y que existe la pérdida de un protón en cada molécula del producto. Las tres reacciones se representan en la Figura 10.

Tabla 2. Cantidades de reactivo necesarios según los Cálculos Estequiométricos

	1-Metilimidazol(g)	Amina (g)
Butilamina (BMO)	2.706	2.398
Decilamina (DMI)	2.123	4.238
Octadecilamina (ODAMI)	1.200	4.333

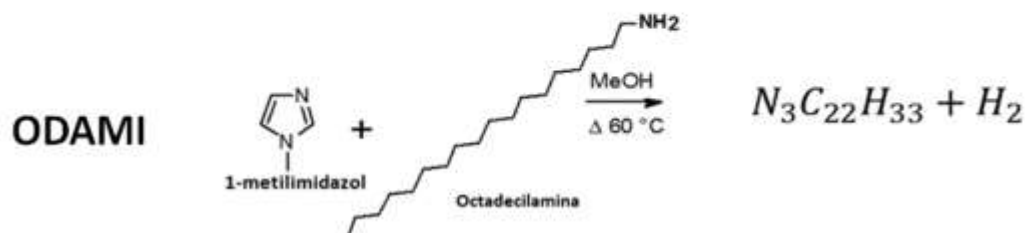
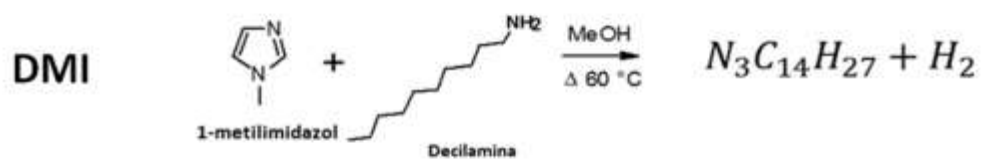
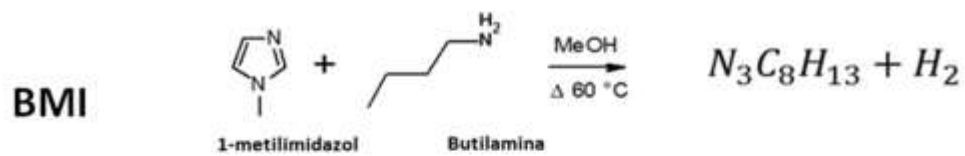


Figura 10. Reacciones esperadas a) BMO, b) DMI y c) ODAMI

Los reactivos empleados fueron: 1-metilimidazol (PM 82.098^g/_{gmol}, pureza del 99%, número cas 616-47-7), butilamina (PM 73.13^g/_{gmol}, pureza 99.5%, número cas 109-73-9), decilamina (PM 157.277^g/_{gmol} con 95% de pureza y número cas 2016-57-1) y metanol (número CAS: 67-56-1), todos marca sigma-aldrich.

La reacción se llevó a cabo en un matraz de tres bocas, en las cuales se colocaron un termómetro, un adicionador y un condensador de rosario, por donde se recircula agua a 5°C (Figura 11).

Las condiciones óptimas se determinaron mediante varios ensayos; el metanol por su acidez fue el solvente usado como medio. Se varió la temperatura desde 25°C hasta 60°C (la temperatura de evaporación del metanol), siendo esta última la adecuada para el proceso.

Para dar seguimiento a la reacción se usó el criterio de placa cromatográfica. El producto final se obtuvo después de separar el excedente de metanol mediante rota vapor. Las condiciones de recuperación fueron 60°C con un vacío de 80 mbar y una velocidad de rotación de muestra de 90 rpm.

Las sustancias obtenidas se nombraron BMI para la reacción 1-metilimidazol butilamina, DMI para la reacción 1-metilimidazol decilamina y ODAMI para el 1-metilimidazol reaccionando con octadecilamina; estas se purificaron y se cuantificaron mediante cromatografía de líquidos, HPLC (por sus siglas en inglés High-performance liquid chromatography) marca DIONEX ULTIMATE 3000 autosample utilizando una columna C18THR termo ACCLAIM 12.

En la caracterización molecular se empleó espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) con un Espectrómetro Bruker Avance 300 (300 MHz) para ¹H y para ¹³C, a una temperatura de 293 °K, los desplazamientos químicos (δ) se dan en ppm y se hace referencia a la señal interna del disolvente D₂O.



Figura 11. Procedimiento de la Síntesis propuestas para las moléculas inhibidoras de corrosión.

Para la caracterización cuántica se empleó el software Materials Studio, usando el método empleado por Carolina Zuriaga-Monroy et. al. [5]; se modelaron cada una de las estructuras moleculares que se adecuaron a los espectros de RMN, éstas se colocaron en una celda muy grande debido a que el modelo está desarrollado para sistemas periódicos; se optimizaron los ángulos de enlaces y las distancias atómicas, basándose en la teoría del funcional de la densidad (DFT), utilizando el paquete computacional MS DMol3. La optimización de la molécula se llevó a cabo en dos pasos: uno grueso y uno fino, comenzando con el funcional LDA / VWN estableciendo el conjunto base DN y usando el método OBS para la corrección de la dispersión del DFT. El cálculo fino se hizo mediante el funcional GGA / PBE, el conjunto a las bases DNP, y el método TS para la corrección de la dispersión del DFT, hasta lograr los criterios de convergencia de la optimización geométrica: tolerancia energética $1 \cdot 10^{-4}$ (Ha), máxima fuerza de tolerancia 0.02 (Ha/Å), máxima tolerancia al esfuerzo 0.5 (Å) Máxima.

La reactividad de las moléculas fue medida mediante la energía de la brecha prohibida (band gap), la cual es definida como:

$$E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$$

Un valor alto de gap indica una reactividad química pobre mientras que valores pequeños de gap indican una buena reactividad por parte de las moléculas orgánicas.

6.2 Caracterización Electroquímica del acero API 5L X60 expuesto en el medio alcalino-amargo propuesto.

6.2.1 Preparación del electrolito

La Tabla 3 muestra las concentraciones típicas encontradas en el agua condensadas en las partes superiores de la unidad FCC en una refinería típica, tomando de referencia estas concentraciones y las consultadas en la bibliografía [36], se propuso la preparación de una muestra sintética con 35000 ppm NH_3 , 250 ppm CN y una concentración de H_2S tal que ajustara un pH de 8.5. El procedimiento fue el siguiente:

- Para lograr la concentración de 35000 ppm de NH_3 , 120 gr de NH_4OH (marca Sigma-Aldrich pureza 30%) se disolvieron en 1 litro de agua destilada, luego se ajustó la temperatura a 2°C.
- Se tomaron 450 ml de esta solución en un reactor electroquímico de 3 bocas, en el cual se aplicó un flujo de nitrógeno por 30 minutos para purgar el oxígeno presente.
- Terminado el tiempo de purga, se inició el suministro de H_2S , hasta alcanzar un pH de 8.5.
- Luego se adicionaron 0.2115 gr de NaCN (marca Sigma-Aldrich pureza 95%) y se agitó la solución hasta lograr una disolución completa.
- La solución fue calentada hasta 40°C.

Tabla 3. Unidad FCC. Análisis del agua condensada en las partes superiores del reactor

Fraccionador principal		Separador de alta presión		Desbutanizador		Despropanizador	
pH	8.7	pH	8.8	pH	8.8	pH	8.7
NH ₃	5800ppm	NH ₃	Alto*	NH ₃	Alto*	NH ₃	Alto*
H ₂ S	9600ppm	H ₂ S	Alto*	H ₂ S	Alto*	H ₂ S	Alto*
CN/SCN	1300ppm	CN/SCN	Alto*	CN/SCN	Alto*	CN/SCN	Alto*
Fe	1.2ppm	Fe	1.8ppm	Fe	0.8ppm	Fe	1ppm

*Excede el límite de detección de la técnica utilizada.

6.2.2 Celda Electroquímica

El estudio se realizó en una celda electroquímica con una arreglo experimental típico de tres electrodos (Figura 12), empleando un electrodo de referencia saturado de sulfatos (SSE), un alambre de platino como contra electrodo y un electrodo de trabajo de acero API 5L X60, estos dispuestos en un reactor de tres bocas donde se vertió el electrolito antes descrito, además de suministrarse nitrógeno durante la prueba (adicionalmente se desahogaron los gases generados a dos trampas con una solución NaOH saturada) se controló la temperatura mediante el acondicionamiento de una parrilla eléctrica y un termómetro.

Las mediciones electroquímicas se hicieron con un potenciostato galvanostato Metrohm Autolab, con un software Nova 1.7.8. Todos los potenciales son reportados con respecto al SSE.

Los electrodos de trabajo se maquinaron a partir de una barra de acero al carbono API 5L X60 cuya composición se muestra en la Tabla 4. El maquinado de los electrodos se realizó en forma de un cilindro, de tal forma que el área expuesta al electrolito después de la fabricación fue de 3.331 cm². La superficie de acero se preparó por medio de un pulido mecánico finalizando con lija de carburo de silicio No.600, limpiándose posteriormente en un baño de ultrasonido por 30 minutos en metanol.

Tabla 4. Composición del acero API 5L X60

Acero	C	Mn	P	S	Si	Nb	V
API 5L X60 HA	0.10	1.05	0.025	0.005	0.35	0.050	0.050

Los especímenes de prueba se montaron en la flecha de un dispositivo de cilindro rotatorio (Figura 12), evaluándose a una velocidad de rotación de 600 rpm.

6.2.3 Caracterización electroquímica de la interface acero/electrolito (voltamperometría cíclica).

Para conocer los diferentes procesos que ocurren en los sistemas de condensación del sistema FCC, se realizó una prueba preliminar por voltamperometría cíclica. El barrido se inició desde E_{corr} , tanto en dirección positiva como en dirección negativa, a una velocidad de barrido de 1 mV/s, empleando un barrido de potencial de $-0.8 V$ a $0.6V$; los valores del espectro de potencial se eligieron, con la finalidad de cubrir todos los fenómenos presentes en el sistema y para elegir el potencial con el cual se trabajarían posteriormente los inhibidores, mismos que también se caracterizaron con esta misma técnica.



Figura 12. Celda electroquímica empleada.

En cada experimento luego de alcanzar la temperatura deseada se le dio un tiempo de estabilización de 30 minutos, en el cual se alcanzó el potencial de corrosión (E_{corr}) de -0.44 V.

Debido a que el principal proceso de oxidación se presentó en una ventana de potencial menor a la utilizada inicialmente (es decir de $-0.8 V$ a $0.6V$), el efecto inhibitorio de las moléculas en comparación con un blanco (sistema sin inhibidor) se evaluaron comparativamente utilizando un barrido de ± 300 mV a partir del potencial de corrosión, con una velocidad de barrido de 1 mV/s , empleando la técnica electroquímica de Curvas de Polarización Potenciodinámica.

6.3 Evaluación electroquímica de los productos de síntesis

Cada producto de la síntesis se diluyó a 10,000 ppm en una mezcla 20% metanol - 80% xileno. De esta dilución se tomó la cantidad necesaria para agregar 5, 25 y 50 ppm al medio electroquímico antes descrito (estas dosificaciones se eligieron siguiendo la norma NRF 005 PEMEX 2000 [37]).

6.3.1 Adición del inhibidor

Posterior a que los tres electrodos se sumergieron en el electrolito, el inhibidor se adiciono y comenzó el calentamiento hasta alcanzar la temperatura de 40 °C.

La eficiencia de cada inhibidor a las diferentes dosificaciones se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ eficiencia} = \frac{I_{corrbl} - i_{corr inh}}{I_{corrbl}} * 100$$

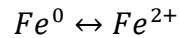
Donde $I_{corr del bl}$ es la corriente de corrosión del blanco e $I_{corrinh}$ es la corriente de corrosión del inhibidor.

6.3.2 Análisis de curvas de polarización potenciodinámicas.

Debido a que en ninguno de los experimentos se observó un comportamiento típico de Tafel, lo cual implica una complicación importante para establecer la pendiente anódica b_a , ya que prácticamente podría escogerse cualquier punto tangente a ésta. Para estimar la i_{corr} de cada

experimento y con la finalidad de realizar una comparación objetiva del efecto de los inhibidores propuestos en el fenómeno de corrosión estudiado, se tomó como criterio principal el sobrepotencial de activación para obtenerlo a partir del comportamiento lineal, en los diagramas de $\log i$ vs E en el proceso catódico [38].

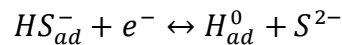
Tomando en cuenta lo propuesto por P. Galicia et. al. [4] y R. Cabrera-Sierra et. al. [21], para el proceso de oxidación del Hierro se propone:



En las condiciones de experimentación utilizadas (i.e. ± 300 mV), muy difícilmente se logrará oxidar el hierro hasta Fe^{3+} por lo que, para el caso de la oxidación (rama anódica), el sobre potencial correspondiente a su activación es:

$$\eta = \frac{0.12 V}{2} = 0.06V$$

Y para el proceso de reducción:



Por lo tanto, para la rama catódica será:

$$\eta = \frac{0.12 V}{2} = 0.060V$$

Y por último para el análisis de cada curva, se hizo un ajuste a la ecuación de Butler-Volmer:

$$i = i_{corr} \left[\left(e^{\frac{\beta n F (E - E_{eq})}{ba}} \right) - \left(e^{\frac{(1-\beta) n F (E - E_{eq})}{bc}} \right) \right] = 2i_{corr} * \sinh \left(\frac{n\eta}{2K_B T} \right)$$

*Para esta aproximación se hizo la suposición que $\beta = 1/2$

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Análisis cuantitativo de reacción

En la Tabla 5, se muestra el volumen de alcohol utilizado y el tiempo requerido para llevar a cabo la reacción hasta una pureza optima, determinada mediante el criterio de placa cromatográfica; cada hora se tomaron pequeñas alícuotas de la solución en reacción y se colocaron en la fase estacionaria, ésta se puso en contacto con la fase móvil, metanol, para luego revelarse mediante vapores de yodo; la reacción se concluyó al observar un solo producto en la placa.

Tabla 5. Resultados para síntesis de 5 gramos.

Molécula	CH ₃ OH(ml)	Tiempo (hr)	gr obtenidos	% de recuperación
BMI	15	50	2.132	42.64
DMI	20	42	3.7304	74.60
ODAMI	15	15	4.4991	89.98

Como se puede ver en la Tabla 5, los tiempos de reacción son prolongados, el más corto de los tres fue el del producto ODAMI con 15 horas, mientras los otros dos productos tardaron 50 y 42 horas respectivamente. El mayor porcentaje de recuperación después de la destilación por rota vapor fue de 89.98% también del producto ODAMI.

El rendimiento molar fue determinado mediante cromatografía de líquidos (HPLC), la cual consiste en una fase estacionaria (columna) y una fase móvil, en donde la fase móvil actúa de portador de la muestra. Los componentes de la solución emigran de acuerdo a las interacciones no-covalentes de los compuestos con la columna, estas interacciones químicas determinan la separación de los contenidos en la muestra a diferentes tiempos.

A continuación se muestran los diferentes tiempos de retención de los componentes de las mezclas obtenidas, así como el porcentaje en que se encuentran en el producto obtenido:

Tabla 6. Porcentaje de separación de los productos BMI, DMI, ODAMI mediante cromatografía de líquidos HPLC.

BMI			DMI			ODAMI		
No.	Tiempo Ret. min	Retención %	No.	Tiempo Ret. min	Retención %	No.	Tiempo Ret. min	Retención %
1	3.45	86.22	1	3.38	37.49	1	3.40	1.96
2	5.51	3.88	2	7.02	55.91	2	3.91	3.53
3	7.03	9.90	3	15.03	6.60	3	7.03	94.51
Total:		100.00	Total:		100.00	Total:		100.00

Las tres moléculas o productos se separaron en tres componentes, lo que indica que esta reacción no forma gran cantidad de subproductos. Esto no se explicara en este trabajo, debido a que no es el fin de la investigación.

El producto principal, en la reacción BMI (el No. 1) obtuvo un 86.22% de conversión, para el DMI el (No. 2) 55.91% y finalmente para el ODAMI 94.51%.

7.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

La resonancia magnética nuclear es un método espectral basado en las propiedades magnéticas de los núcleos, es la técnica que mayor información estructural proporciona. Ello se debe a que se observan los núcleos de los átomos y se puede conocer la influencia de cada entorno molecular sobre cada uno de los átomos; algunos núcleos atómicos sometidos a un campo magnético externo absorben radiación electromagnética en la región de las frecuencias de radio o radiofrecuencias. Como la frecuencia exacta de esta absorción depende del entorno de estos núcleos, se puede emplear para determinar la estructura de la molécula en donde se encuentran éstos.

Bajo los principios de este análisis se presentan los espectros obtenidos para cada especie química sintetizada, primeramente comparadas con los reactivos utilizados en el caso de ^1H y ^{13}C RMN con la finalidad de corroborar que la reacción se llevo a cabo, posteriormente se realizó el análisis proponiéndose una estructura molecular acorde a la interpretación de ambas técnicas.

A continuación se analizan por separado cada uno de los productos principales de las reacciones obtenidas mediante cromatografía de líquidos HPLC.

7.2.1 Análisis del producto de la reacción de la butilamina con 1-metilimidazol (BMI).

En la Figura 13 y Figura 14 se presenta la comparación de los espectros de reactivos (línea verde señal emitida por el 1-Metilimidazol y azul por la butilamina) y el producto principal BMI de la reacción de butilamina y 1-metilimidazol (línea de color rojo) en ^1H y ^{13}C RMN respectivamente.

La línea azul es el espectro ^1H RMN típico de la butilamina, como ya se mencionó fue utilizado como reactante, analizando el espectro de izquierda a derecha, es decir de campo alto a campo bajo, las primeras señales aparecen con un triplete a 2.75 ppm provocado por los 2 hidrógenos enlazados al nitrógeno; la siguiente señal pertenece a los hidrógenos unidos al carbono que sigue al grupo amino, siendo un multiplete a 1.4 ppm, continuando con las señales de los protones unidos a los dos carbonos intermedios a 1.11 ppm, para finalizar con un triplete provocado por los hidrógenos enlazados al carbono más alejado del grupo amina a 0.9 ppm.

En el caso del 1-metilimidazol las señales a campo alto son: δ 6.88, 7.02 y 7.4 (ppm) pertenecientes a los hidrógenos de las posiciones 4, 5 y 2 respectivamente del anillo aromático; y una señal muy grande en δ 3.66 ppm del grupo sustituyente metilo.

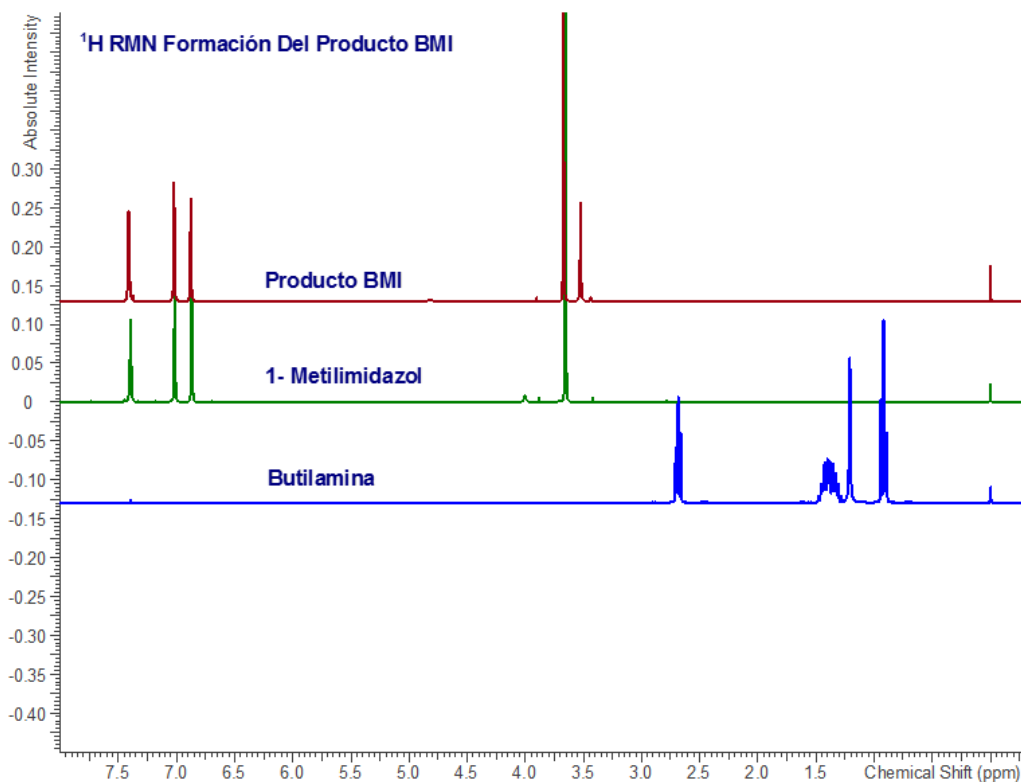


Figura 13. Avance de reacción para la reacción BMI, comparación de espectros de ^1H RMN

Comparando los dos reactivos con la línea roja perteneciente al producto BMI, se puede observar que las señales de los hidrógenos provocados por la butilamina desaparecen, mientras que las señales del 1-metilimidazol se conservan, apareciendo una nueva señal no presente en ninguno de los dos reactantes, lo que nos indica la formación de un nuevo producto.

En las señales emitidas para la resonancia de ^{13}C del 1-metilimidazol (Figura 14) los carbonos unidos al anillo aromático se encuentran en las posiciones δ 138, 130, 120 ppm y el grupo metilo emite una señal a δ 33 ppm.

Analizando los espectros de ^{13}C RMN de esta misma reacción, las posiciones de las señales del 1-metilimidazol coinciden con los del espectro del producto; el anillo del imidazol junto con su grupo metilo se conservan, ver figura 15.

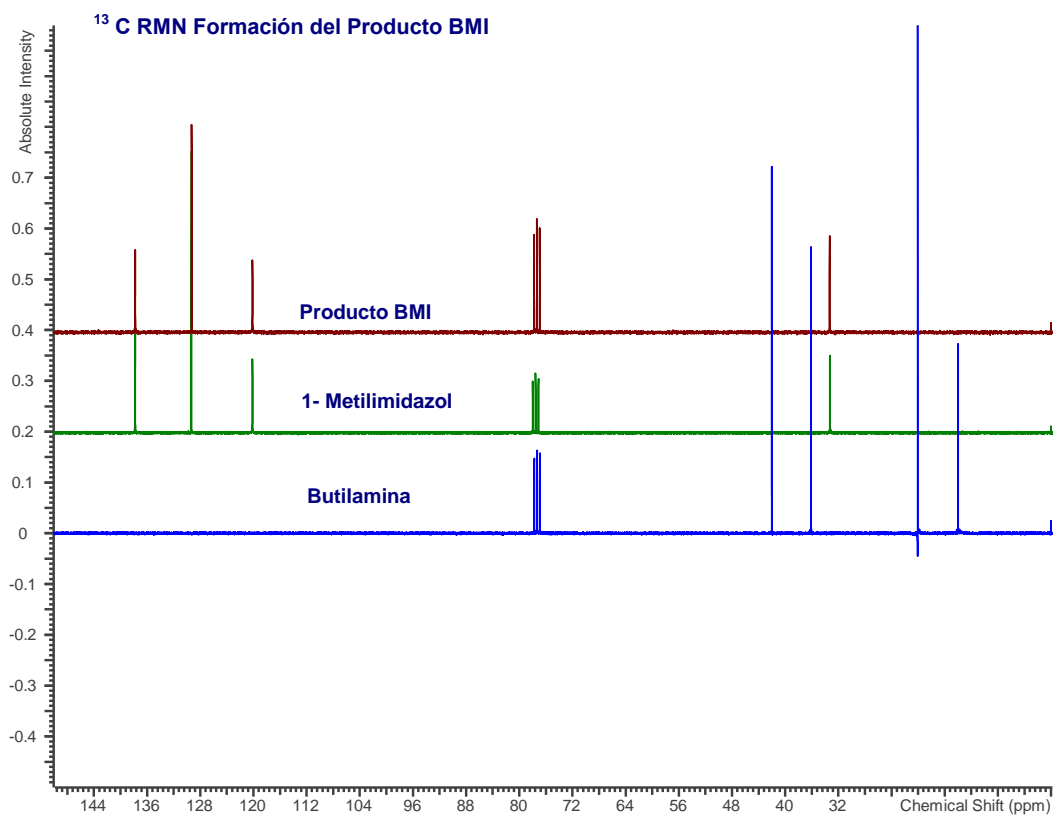


Figura 14. Avance de reacción para la reacción BMI, comparación de espectros de ¹³C RMN

En la Figura 15 se muestra la estructura propuesta de la estructura molecular del producto obtenido, después del análisis de los patrones de ¹H RMN y ¹³C RMN y la asignación de los desplazamientos químicos (δ) tomando en cuenta las constantes de acoplamiento (J) y multiplicidad a cada protón y carbono.

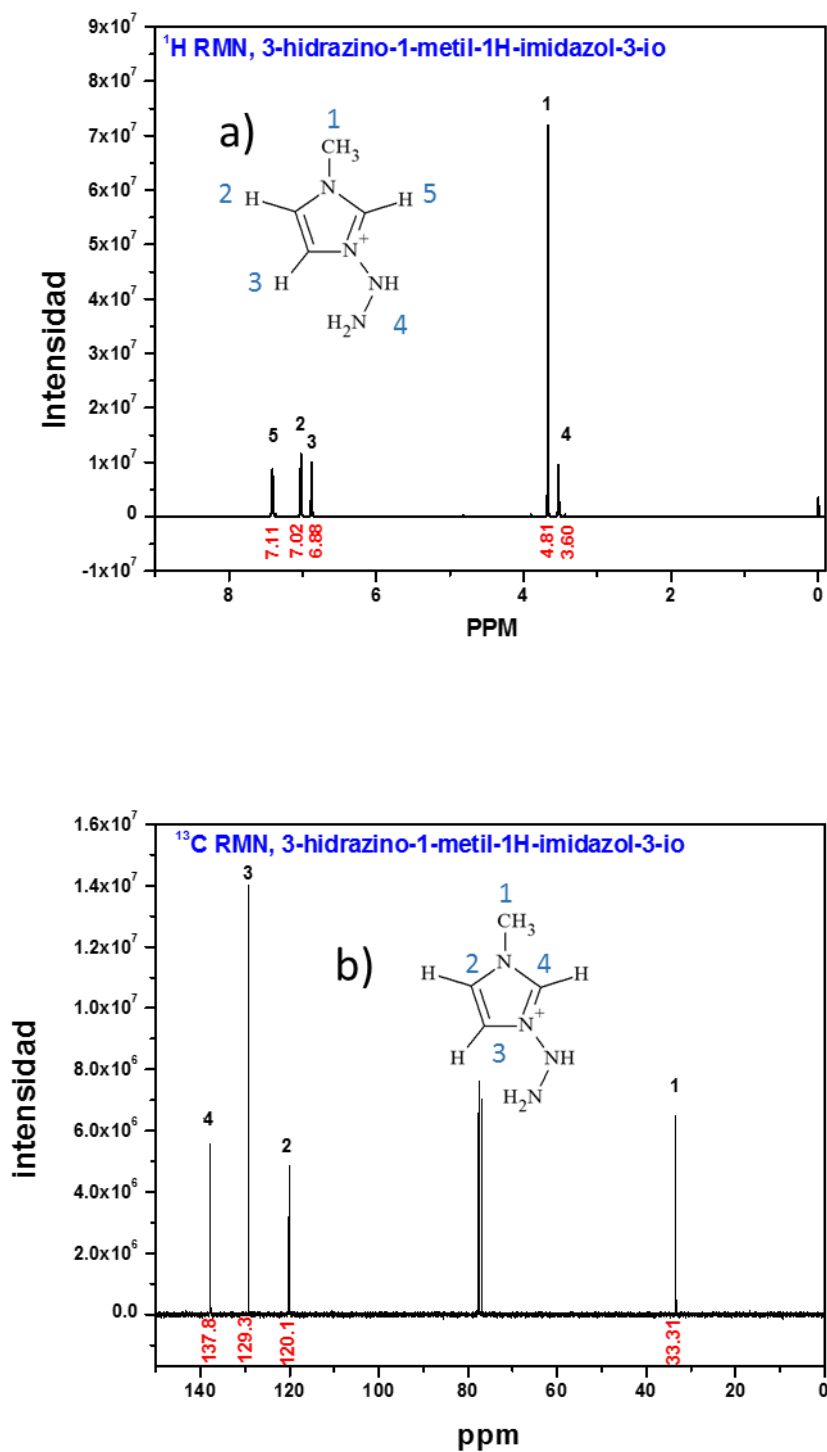


Figura 15. Patrón de 3-hidrazino-1-metil-1H-imidazol-3-io a) ^1H RMN y b) ^{13}C RMN

La molécula resultante tiene 3 carbonos, los cuales según sus señales forman la estructura del Imidazol, esto se deduce a partir de la comparación con el patrón del reactivo. Como en el producto se perdieron las señales de los carbonos de la butilamina, puede suponerse que ésta se rompió como se muestra en la Figura 16, dejando el grupo amino por reaccionar.

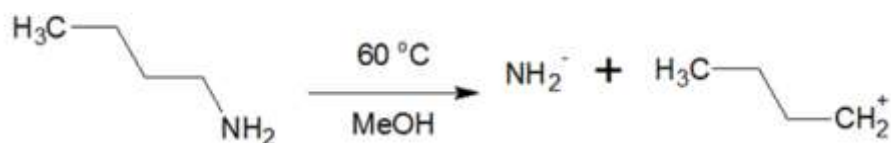


Figura 16. Ruptura de la butilamina

Con respecto a los hidrógenos, al igual que en el caso anterior se conservan las señales del imidazol intactas, y aparece una nueva señal encontrada en la posición δ 3.53 ppm, la cual no es provocada por un protón enlazado a un carbono, debido a que según el patrón ^{13}C RMN no se forma en enlace con el resto de la cadena hidrocarbonada, pero si se conservó el anillo de imidazol.

Debido a esta evidencia se propone que el enlace molecular se llevó a cabo entre los nitrógenos libres que se formaron en la ruptura de la molécula butilamina y el nitrógeno con los electrones libres del imidazol, debido a que, el grupo metilo unido al anillo del imidazol polariza la molécula hacia el nitrógeno con el par de electrones libres, provocando las condiciones óptimas para la cuaternización de éste mediante un enlace tipo hidracina; Jan H. Kirchhoff et. al. reportan haber conseguido un enlace tipo hidracina, a partir de la nitración del divinilbenceno tratado con un exceso de n-butilamina en dimetilformamida, reduciendo el producto con hidruro de diisobutilaluminio, en THF/ CH_2Cl_2 [39] (Figura 17).

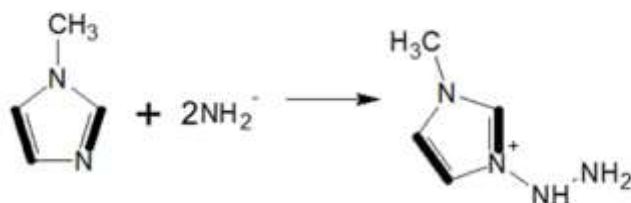


Figura 17. Formación del enlace tipo hidracina

Para dar estabilidad al anillo, sus dobles enlaces se encuentran en resonancia en el anillo, como se explicó en la sección de marco teórico, el sistema resonante es de tipo guanidino o configuración "Y", indicada con un signo más en la estructura molecular (ver Figura 15), en esta estructura se distorsiona con el movimiento de los dos "brazos" (donde se generó la carga, en este caso con los 4 enlaces del nitrógeno) provocando una degeneración de los orbitales no enlazantes, lo que permite el apareamiento entre los electrones en orbitales ligeramente enlazados, mientras que el orbital vacío se convierte en un antienlace. Dicho comportamiento se describe por el efecto Jahn-Teller [40].

Según el patrón obtenido, el nombre de la molécula formada, utilizando el criterio de la IUPAC, es 3-hidrazino-1-metil-1H-imidazol-3-io.

7.2.2 Análisis del producto de la reacción de la decilamina con 1-metilimidazol (DMI).

Así como en el 3-hidrazino-1-metil-1H-imidazol-3-io, para el producto DMI se realizó el análisis comparativo con los espectros de resonancia de los reactivos.

En la Figura 18 y Figura 19, la línea de color azul, representa las señales emitidas por la decilamina en ^1H y ^{13}C RMN respectivamente, la línea verde corresponde al 1-Metilimidazol y la línea roja al producto DMI.

Los señales de ^1H RMN para la decilamina son: δ 3.99, un triplete 2.7, 2.68, 2.65ppm, singuletes a 1.61, 1.44, 1.27 ppm y por último un triplete a 0.88ppm; y para el espectro de ^{13}C RMN las señales son: 49.61, 42.28, 33.85, 31.97, 29.61, 26.96 22.75 y 14.16 ppm.

Lo que podemos notar en los espectros ^1H NRM, es que las primeras señales del producto DMI a δ = 7.43, 7.042 y 6.881 ppm, mismas que se observan en la línea verde en mayor intensidad, pertenecientes a los hidrógenos del anillo aromático Imidazol, de igual manera la posición del sustituyente metilo aparece intacta.

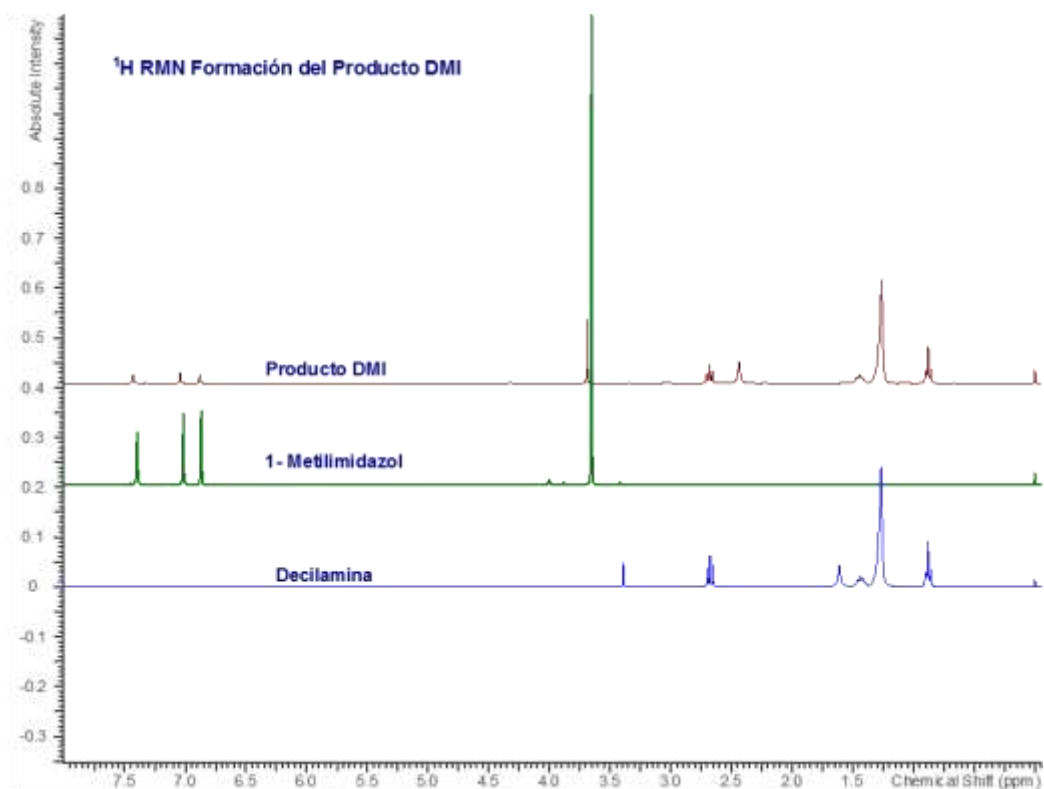


Figura 18 .Avance de reacción para la reacción DMI, comparación de espectros de ^1H RMN

Con respecto a las señales provocadas por los hidrógenos de la decilamina desaparecen la señales 3.99 y 1.61 ppm, conservándose las restantes y apareciendo una nueva señal en el producto a δ 2.43 ppm; a diferencia del producto analizado anteriormente, no hubo ruptura de la cadena de la amina, debido a que se conservan sus señales.

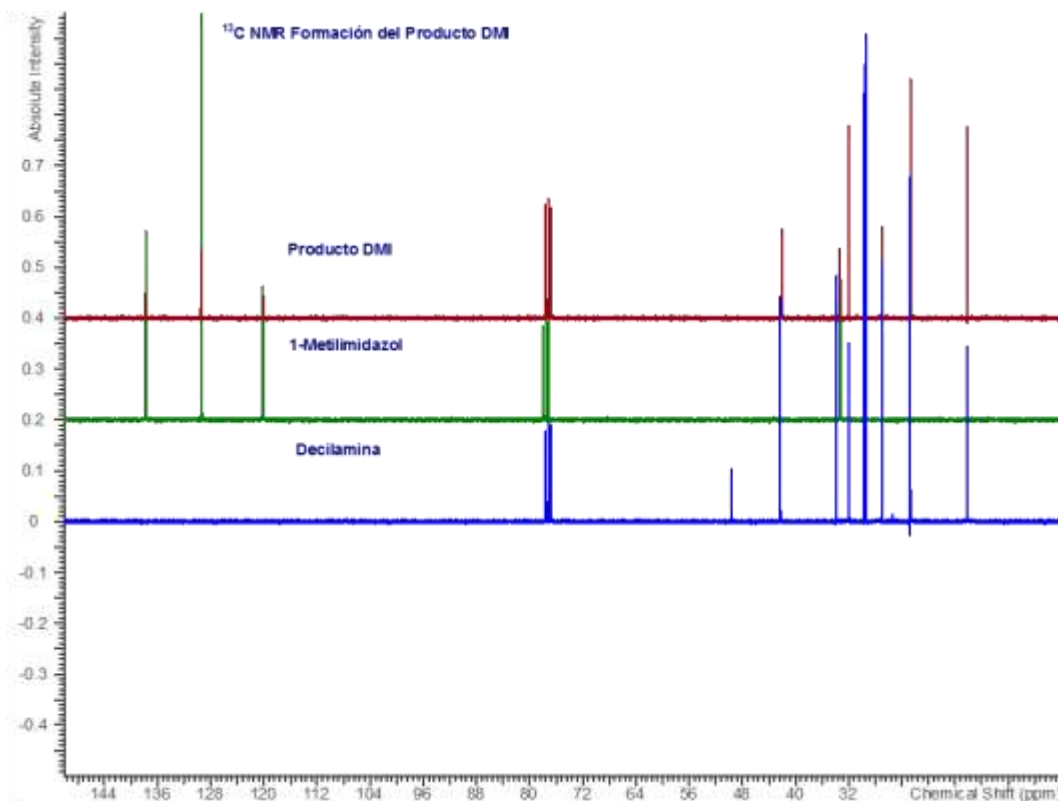


Figura 19. Avance de reacción para la reacción DMI, comparación de espectros de ^{13}C RMN

En el espectro de ^{13}C RMN aparece la suma de la totalidad de las señales de los carbonos presentes en el 1-metilimidazol y todos los carbonos de la decilamina, a excepción del pico a 49.61 ppm, así mismo se nota una disminución considerable en las señales del anillo del Imidazol provocado por el apantallamiento de la cadena de la amina.

Con estos resultados, se propone una estructura acorde al análisis antes hecho del producto DMI (Figura 20), enfatizando que los hidrógenos del imidazol se conservan, así como el sustituyente metilo y la cadena en este producto no se perdió.

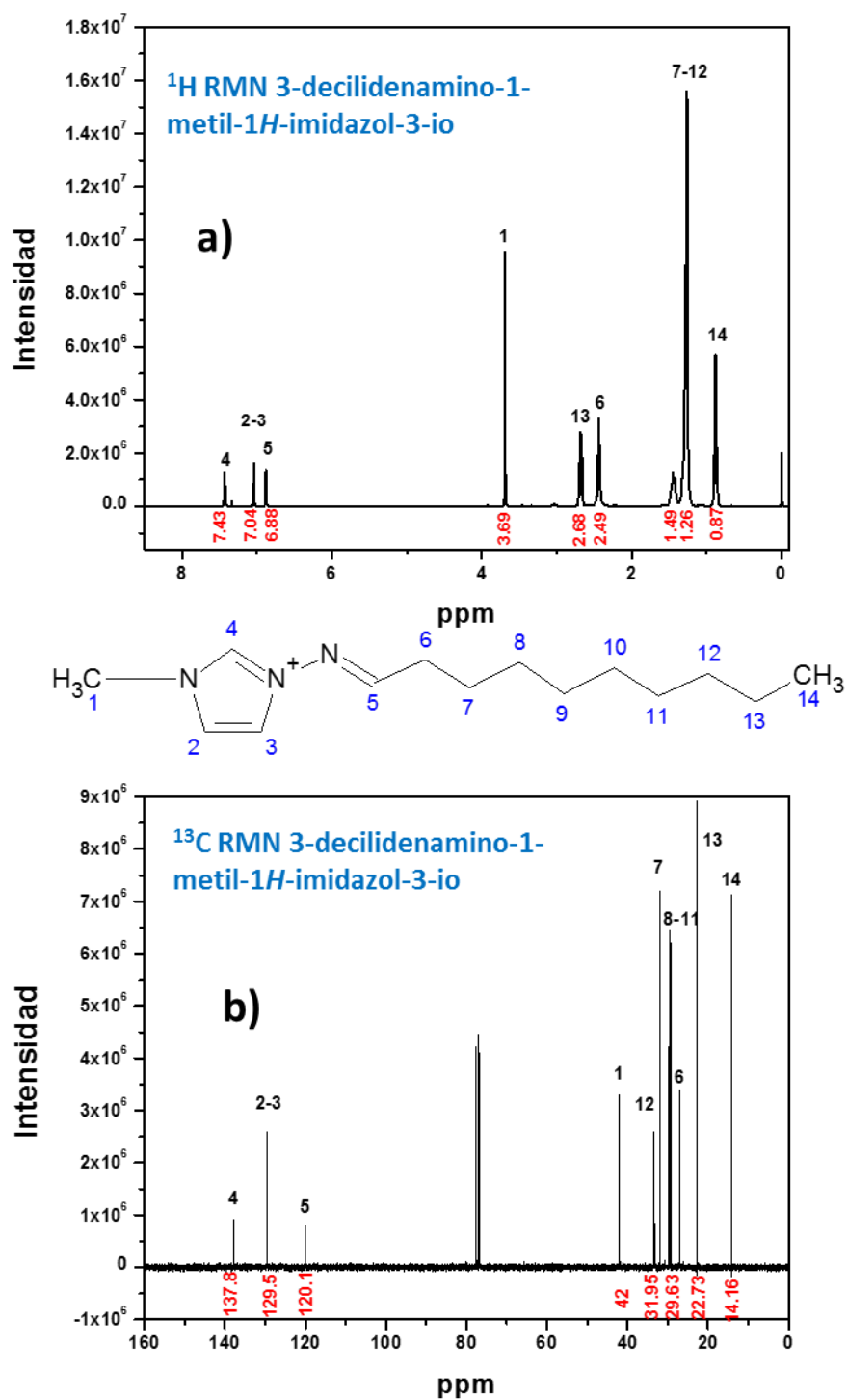


Figura 20. Patrón de 3-decilidenamino-1-metil-1*H*-imidazol-3-io a) ^1H y b) ^{13}C RMN

Con la evidencia de los espectros se propone que al igual que en la butilamina el enlace de la reacción se realizó directamente al nitrógeno de la posición 3 del anillo, llevándose a cabo un enlace N-N, dejando al nitrógeno del anillo con cuatro enlaces, lo cual no resulta del todo desconocido, ya que la cuaternización de este mismo átomo se presenta en los líquidos iónicos [44]–[46]. Dando como resultado la molécula, nombrada según la nomenclatura de la IUPAC 3-decilidenamino-1-metil-1H-imidazol-3-io.

A diferencia del enlace guanidino del 3-hydrazinyl-1-methyl-1H-imidazol-3-ium, la estabilidad de la resonancia del anillo imidazólico de esta molécula deberá extenderse hasta el doble enlace del primer carbono después de los nitrógenos como se muestra en la Figura 21:

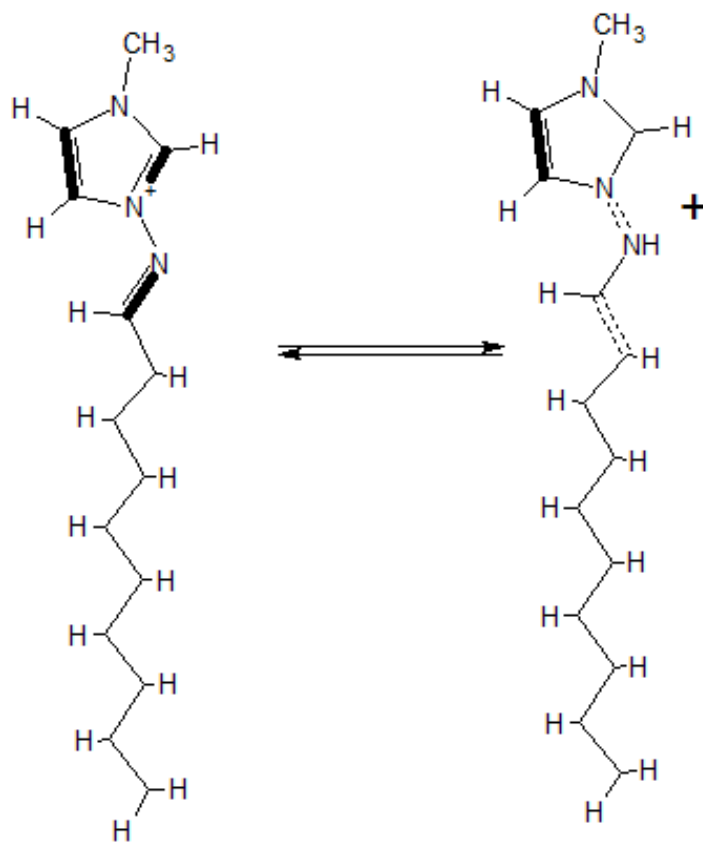


Figura 21. Resonancia de la 3-decilidenamino-1-metil-1H-imidazol-3-io.

7.2.3 Análisis del producto de la reacción de la octadecilamina con 1-metilimidazol (ODAMI).

Para el producto resultante de la reacción de la octadecilamina y 1-metilimidazol, en las Figura 22 y Figura 23 se presenta la comparación de los espectros de resonancia magnética nuclear en protón y en carbono 13, como en los casos anteriores.

Haciendo un análisis del espectro ^1H RMN de la octadecilamina se pueden encontrar solo 4 señales $\delta=2.8$ (triplete), 1.5 (singulete), 1.25 (singulete), 0.9 (triplete), siendo la de 1.5 ppm la más intensa, debido a que engloba la respuesta de los espines de todos los hidrógenos del centro de la molécula al campo magnético aplicado, es decir los enlazados desde el carbono 3 hasta el carbono 17.

Esta señal se conserva en el producto y opaca las demás líneas del espectro, algunas haciéndolas ver poco significativas.

En la comparación de los espectros de protón en RMN (Figura 22) de reactivos y producto, se puede notar que en posición los picos coinciden y solo se transforma la señal 1.5 de la octadecilamina de un singulete a un triplete.

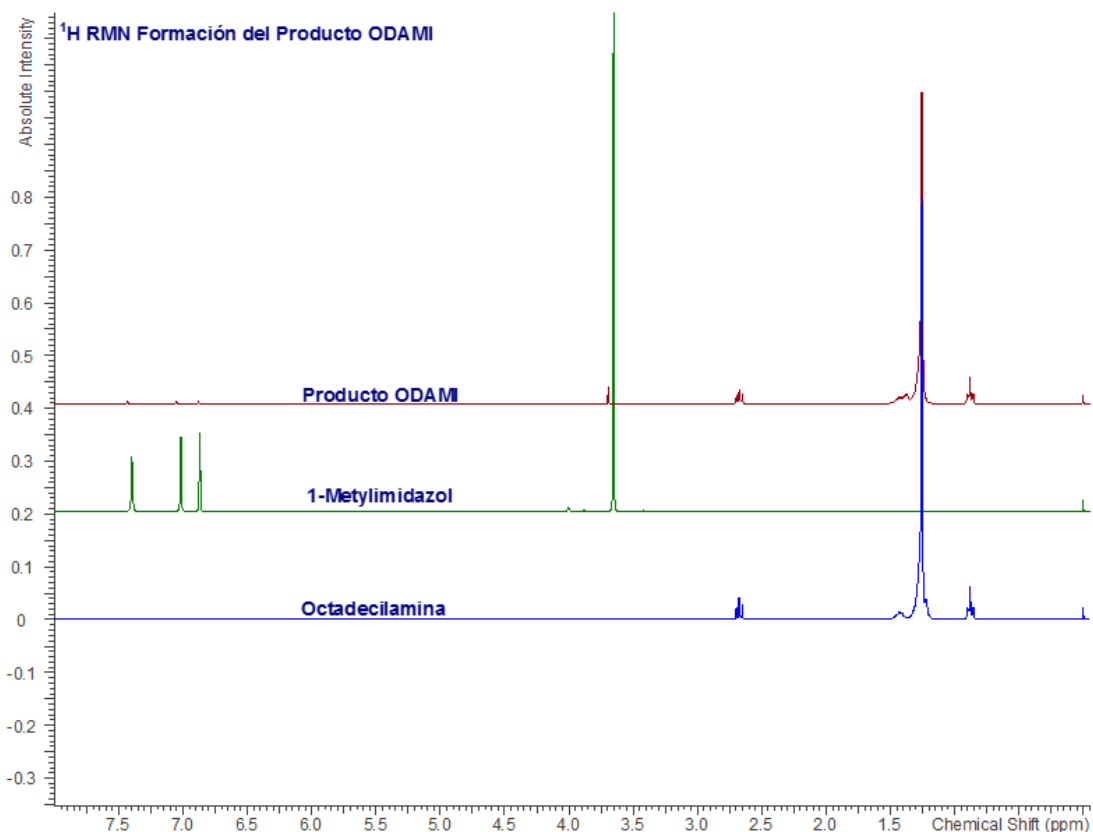


Figura 22. Avance de reacción para la reacción ODAMI, comparación de espectros de ^1H RMN

Como en el espectro de ^1H NMR, en el de ^{13}C RMN sucede algo similar con la señal más intensa a 31 ppm, que engloba los carbonos del 15 al 3. En el producto de ven opacadas las señales de campo alto.

Al igual que en las moléculas anteriores, las señales tanto de protón como de carbono del imidazol junto con su grupo sustituyente aparecen, cabe destacar que en menor intensidad, debido a lo explicado anteriormente; otra característica importante que se debe de tomar en cuenta, es que las señales de la cadena de la octadecilamina se conservan en ambos espectros. Estas características tienen similitud con los espectros analizados del producto DMI.

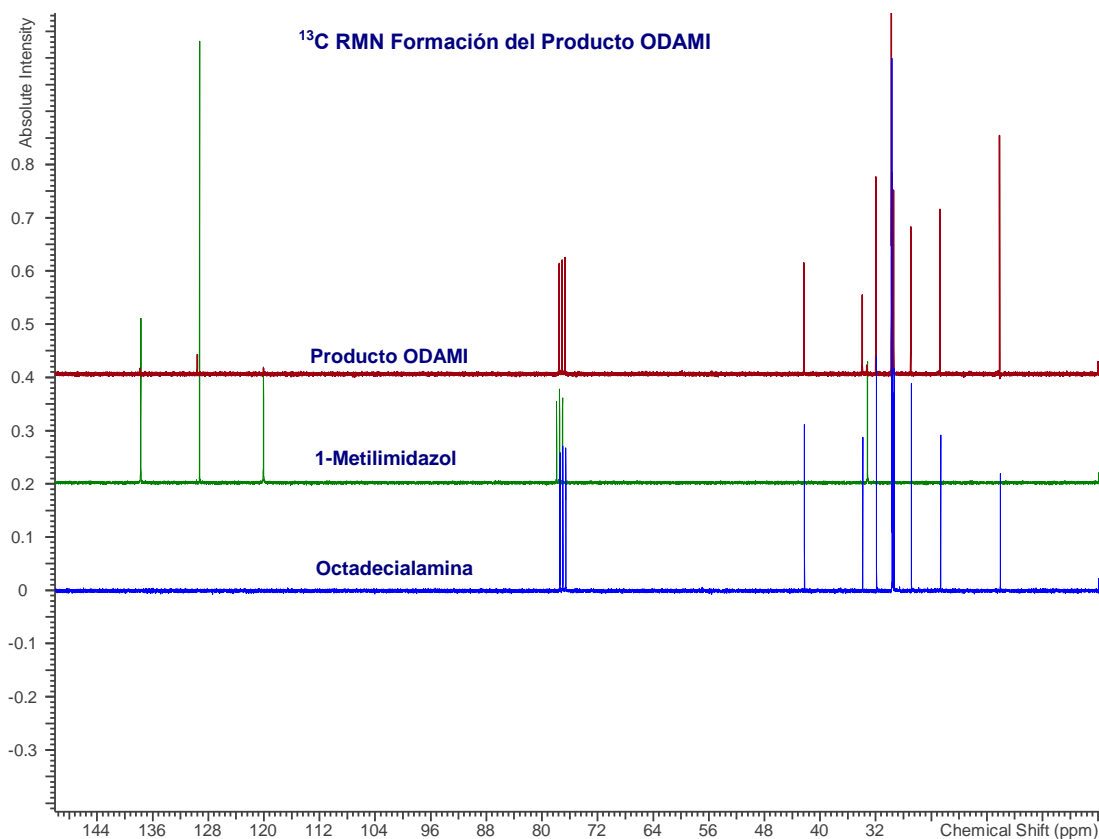


Figura 23. Avance de reacción para la reacción ODAMI, comparación de espectros de ^{13}C RMN

En base a esto puntos se propone una estructura molecular, tomando el mismo criterio que en los casos anteriores. En la Figura 24 se presenta el análisis del patrón de ^1H y ^{13}C RMN del producto ODAMI, así como la asignación de protones y carbonos a cada señal de los espectros emitidos en la molécula propuesta. El enlace de ésta, al igual que en las otras dos moléculas resultantes de las reacciones con las aminas primarias, se propone en el nitrógeno con el par de electrones libres. Proponiendo una resonancia igual a la 3-decilidenamino-1-metil-1H-imidazol-3-io, extendida hasta el doble enlace del carbono.

Así pues el nombre resultante de la molécula de esta reacción según la nomenclatura de la IUPAC es 1-metil-3-octadecilidenamino-1H-imidazol-3-io.

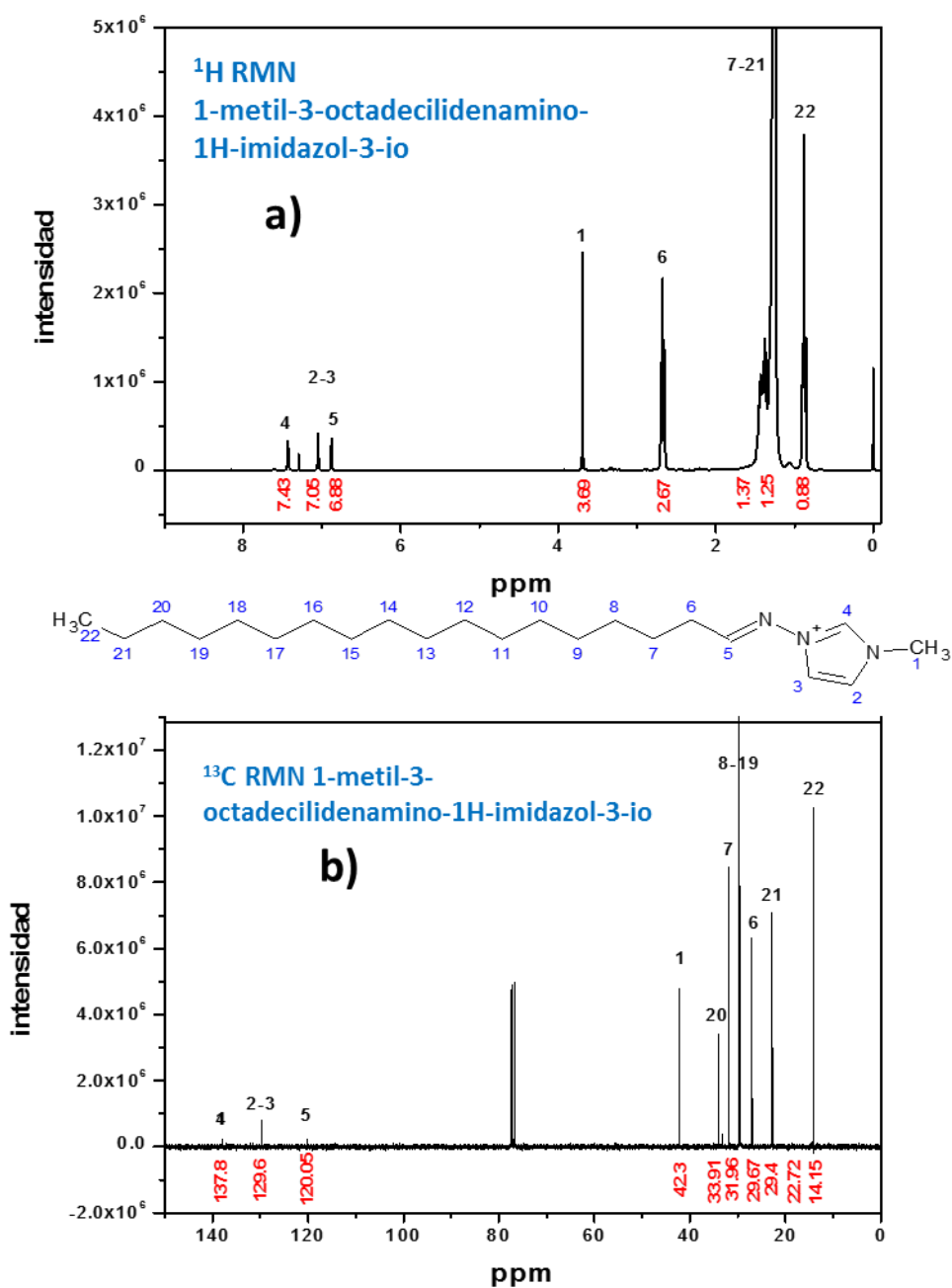


Figura 24. Patrón de 1-metil-3-octadecilidenamino-1H-imidazol-3-io a) ^1H y b) ^{13}C RMN

El mecanismo de reacción propuesto para la molécula de 10 y 18 carbonos de largo de cadena, se presenta a continuación:

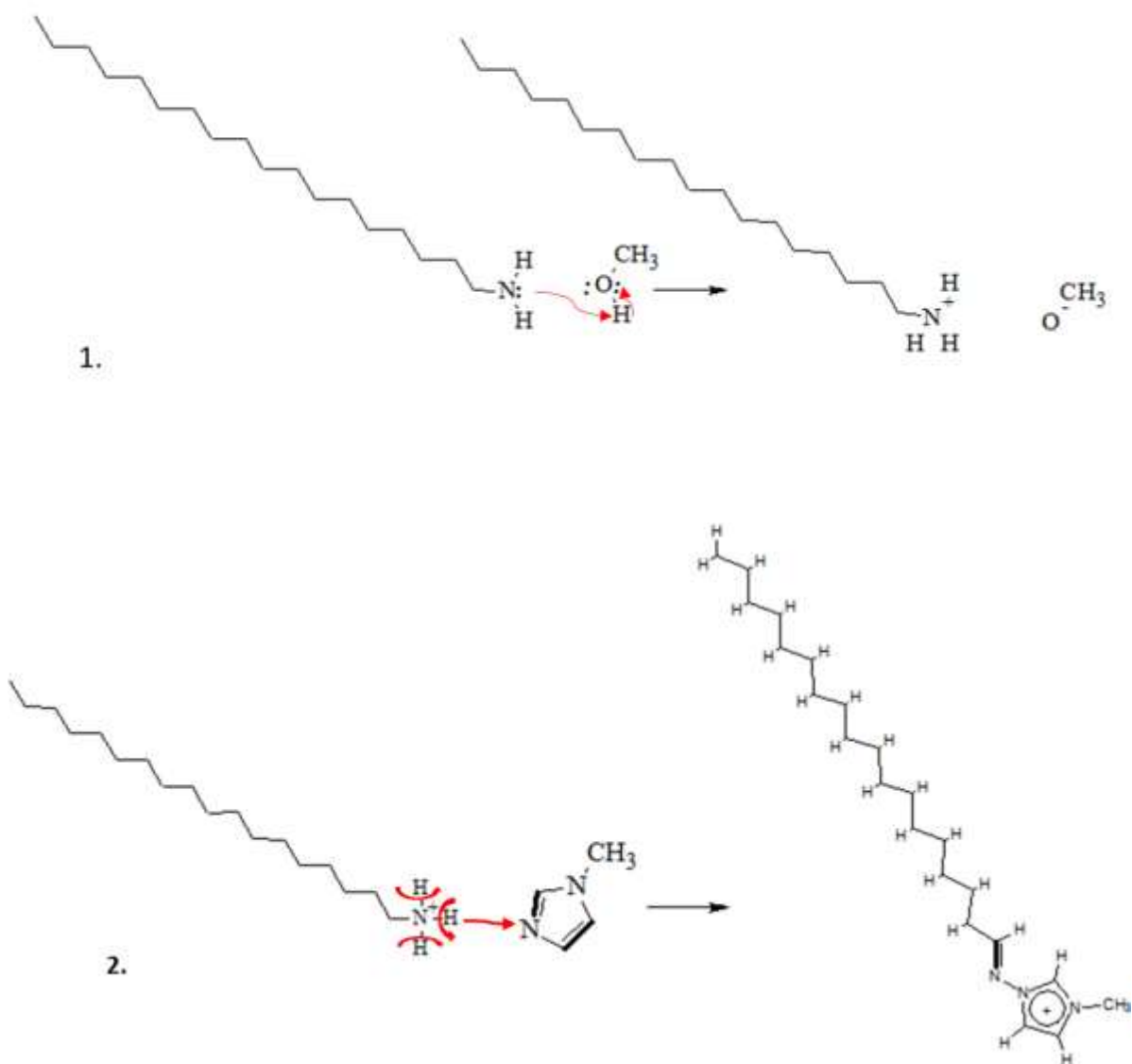


Figura 25. Mecanismo de reacción propuesto para la molécula de 10 y 18 carbonos de largo de cadena

En el primer paso, el metanol protona a la amina y la convierte en ion amonio, luego en el segundo paso el ion amonio se enlaza al nitrógeno del imidazol, perdiendo 3 protones, formando el enlace N-N.

7.3 Caracterización energética cuántica de las moléculas resultantes.

Para estudiar el efecto de la estructura molecular en desempeño de la efectividad como inhibidor en el medio básico-amargo, la cual según la teoría está relacionada con su distribución espacial molecular y con su estructura electrónica. Los cálculos químicos cuánticos se hicieron mediante DFT.

Las estructuras moleculares optimizadas, HOMO y LUMO de las 3 moléculas sintetizadas se presentan en las Figura 26, Figura 27 y Figura 28, mientras que en la Tabla 7 se presentan los resultados de los cálculos llevados a cabo.

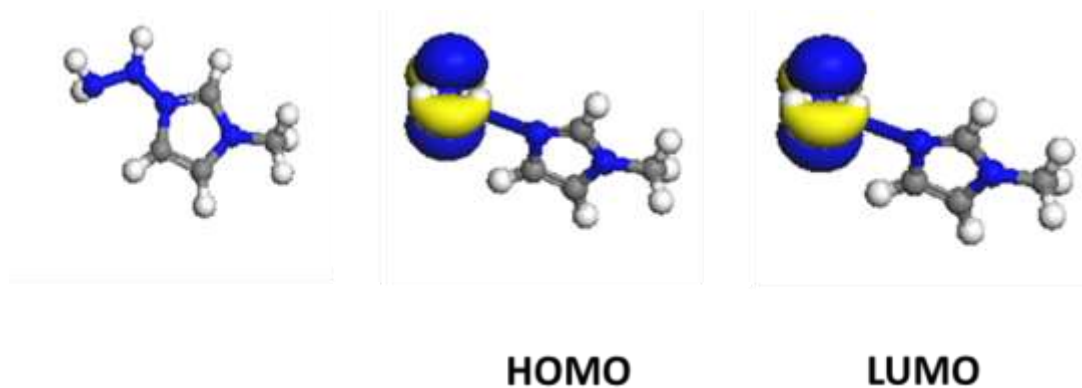


Figura 26. Estructura optimizada (izquierda) y distribución del HOMO (centro) y LUMO (derecha) 3-hydrazinyl-1-methyl-1H-imidazol-3-ium

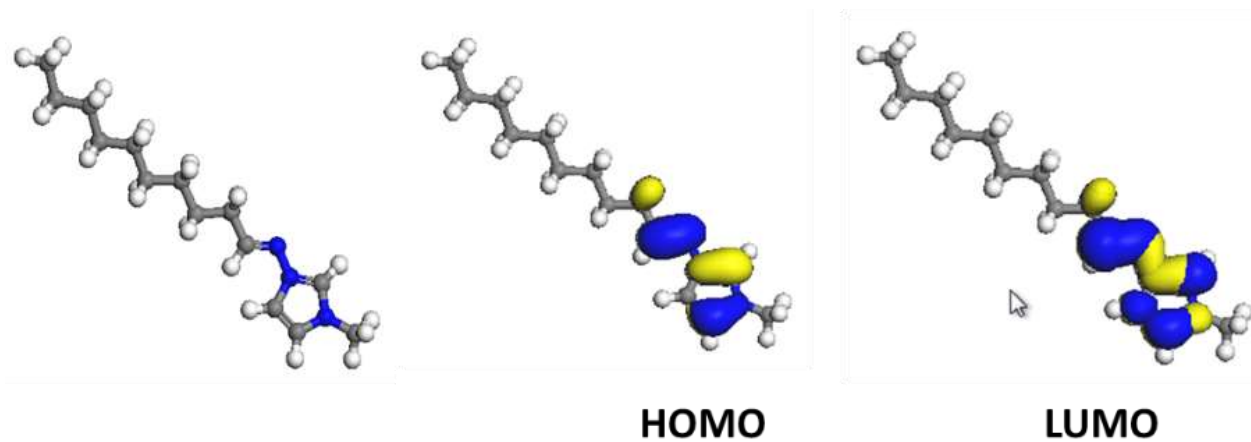


Figura 27. Estructura optimizada (izquierda) y distribución del HOMO (centro) y LUMO (derecha) 3-decilidenamino-1-metil-1H-imidazol-3-io.

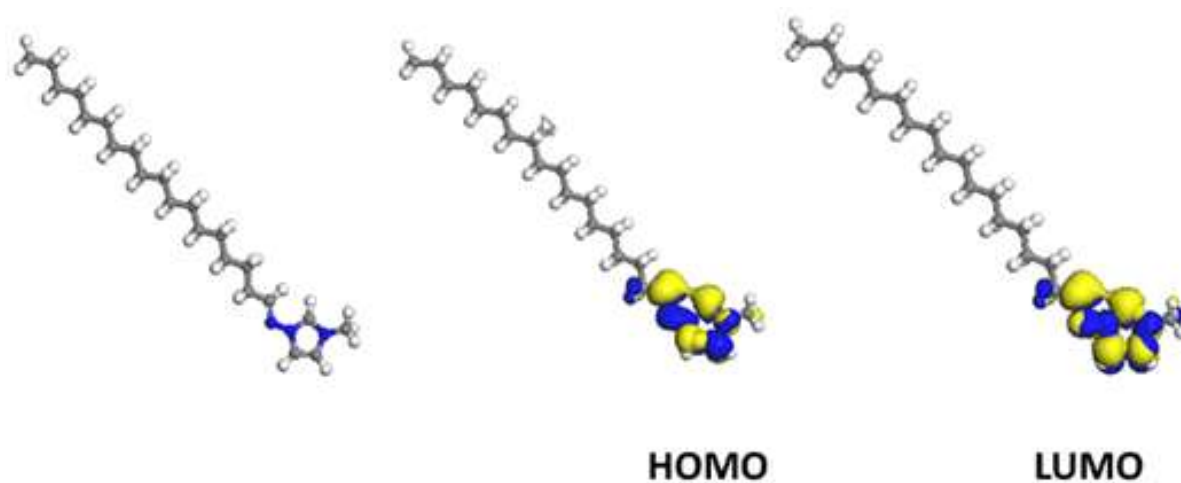


Figura 28. Estructura optimizada (izquierda) y distribución del HOMO (centro) y LUMO (derecha) 1-metil-3-octadecilidenamino-1H-imidazol-3-io.

La distribución del HOMO y el LUMO en las moléculas de 10 y 18 carbonos de largo de cadena son similares, se encuentra localizado en la cabeza, es decir en el anillo de imidazol, mientras que la molécula más pequeña se encuentran en la cadena.

En la molécula que no presenta cadena de carbonos sino dos nitrógenos unidos al anillo de imidazol, los orbitales moleculares se mueven hacia los nitrógenos.

Tabla 7. Resultados de los cálculos realizados mediante la teoría del DFT.

Molécula	HOMO (eV)	LUMO (eV)	GAP (eV)	ENERGIA (eV)
3-hidrazino-1-metil-1H-imidazol-3-io	-2.533	-0.363	2.17	-10243.152
3-decilidenamino-1-metil-1H-imidazol-3-io	-1.491	-0.321	1.171	-19389.41
1-metil-3-octadecilidenamino-1H-imidazol-3-io	-1.526	0.009	1.535	-27928.875

Según los resultados obtenidos, la molécula 3-decilidenamino-1-metil-1H-imidazol-3-io producto de la reacción metilimidazol-decilamina, presenta el gap más pequeño. En cuanto el resultado de la energía, ésta es función inversa del largo de cadena.

7.4 Pruebas Electroquímicas

Debido a la naturaleza electroquímica de la corrosión, existe la posibilidad del estudio y control de los procesos de corrosión a través de la medición de variables eléctricas, donde los métodos electroquímicos empleados (con fundamento en las leyes de Faraday las cuales relacionan el flujo de masa por unidad de área y el tiempo con el flujo de corriente) se basa en la excitación eléctrica exterior del sistema para analizar su respuesta.

Las bases teóricas de los ensayos electroquímicos en los estudios de corrosión se encuentran en la "teoría del potencial mixto", propuesta por Wagner y Traud, la cual ofreció un significado electroquímico a la determinación de la velocidad de corrosión. El potencial en el cual

todas las reacciones de oxidación que ocurren en el metal, las cuales, están balanceadas por la velocidad de los procesos de reducción donde el intercambio total de electrones es igual a cero, es el potencial de corrosión, lo cual genera una corriente de intercambio (i_0), de tal manera que:

$$V_{ox} = V_{red} = \frac{i_0}{nF}$$

Donde n es el número de electrones intercambiados y F es equivalente a 96 500 C; esta ecuación representa un equilibrio dinámico, sin que exista una transformación neta. De esta manera, cada equilibrio está definido por su potencial estándar (E_{corr}) y la corriente de intercambio que le corresponda [47]. Si este potencial es perturbado, por una transferencia neta de carga (y por lo tanto por el flujo de corriente) se denomina polarización. La medida de la polarización, es decir, la magnitud que indica cuán alejado está el sistema del equilibrio se denomina sobrepotencial, y se determina como la diferencia entre el potencial del electrodo cuando circula una densidad de corriente (i) y el potencial cuando no circula corriente:

$$\eta = -F\Delta E = -F E - E_{corr}$$

La aparición de un sobrepotencial implica un apartamiento del estado de equilibrio. Para que se produzca la reacción electroquímica deben darse una serie de fenómenos que pueden agruparse en principio en cuatro categorías:

- transferencia de carga (que involucra la reacción de transformación)
- transferencia de masa hacia y desde el electrodo
- reacciones químicas anteriores o posteriores a la transferencia de carga
- “fenómenos de superficie” que incluyen fenómenos de formación o ruptura de una red cristalina, formación de óxidos, formación de burbujas en desprendimientos de un gas.

El sobrepotencial total será la suma de todos estos.

Tafel de manera teórica estableció la relación existente entre la corriente (i) y el potencial (η) del electrodo, para una reacción irreversible en un electrodo polarizado. Esta ley se expresa por las relaciones siguientes:

-para una reacción anódica:

$$(i > 0): \eta_a = a + b \log i \quad (b > 0)$$

- para una reducción catódica:

$$(i < 0): \eta_c = a' + b' \log|i| \quad (b' > 0)$$

Estas fórmulas son válidas solamente para una corriente i suficientemente grande, es decir para un sistema bastante alejado del equilibrio [48].

Existen una serie de relaciones útiles en la interpretación de los experimentos electroquímicos. Todas coinciden en el supuesto de que la reacción de electrodo es un proceso de un solo paso, la transferencia de carga. Por ejemplo la ecuación de Butler-Volmer en la cual la densidad de corriente total (o corriente de intercambio, i_0) tendrá la forma:

$$i_0 = i_{corr} \left[\left(e^{\frac{\beta n F (E - E_{eq})}{ba}} \right) - \left(e^{\frac{(1-\beta) n F (E - E_{eq})}{bc}} \right) \right]$$

Donde i_{corr} es la corriente de corrosión, β es el coeficiente de transferencia, n el número de electrones transferidos.

Conocida como Ecuación fundamental de la Electródica, vincula la densidad de corriente que tiene lugar en una reacción electroquímica en función del sobrepotencial que se genera para la misma por la contribución catódica y anódica. Puesto que los efectos de transferencia de masa no se incluyen aquí, el sobrepotencial asociado con cualquier corriente dada sirve únicamente para proporcionar la energía de activación necesaria para conducir el proceso heterogéneo. Cuanto menor es la corriente de intercambio, más lenta es la cinética. Para esta ecuación el cálculo del sobre potencial es[38]:

$$\eta = \frac{0.12 \text{ Vdec}^{-1}}{n}$$

Otra interpretación es la propuesta por Stern y Geary en 1957, con la ecuación [49]:

$$\left(\frac{d\eta}{di}\right)_{\eta \rightarrow 0} = \frac{b_a * b_c}{2.3i_{corr}(b_a + b_c)}$$

Donde η es el sobre potencial de activación, b_a y b_c son las pendientes de Tafel anódica y catódica respectivamente e i_{corr} la densidad de corriente neta de corrosión, esta ecuación funciona para calcular la velocidad de corrosión para una medición de polarización en la proximidad al potencial de corrosión, y el método en el cual se basa es llamado “polarización lineal”, debido a que representa una aproximación lineal a la función de Butler-Volmer aplicada al concepto de Wagner-Traud para el proceso de corrosión, válido cuando $\eta \rightarrow 0$, es decir en el equilibrio.

El uso de la ecuación de Stern – Geary presenta ciertas dificultades las cuales pueden clasificarse en dos:

La primera, está relacionada con la dificultad del cálculo de la resistencia a la polarización R_p o $\left(\frac{d\eta}{di}\right)_{\eta \rightarrow 0}$, esto es porque cuando $b_a \neq b_c$, $\eta \rightarrow 0$ no se cumple, es decir la parte lineal, se asume erróneamente, generando una línea tangente a $\eta = 0$ [47].

Y la segunda dificultad está relacionada con el hecho de que se necesitan b_c y b_a para la ecuación. Para obtener b_a experimentalmente, es necesario polarizar anódicamente a un valor de sobrepotencial relativamente alto la superficie del metal, esto puede cambiar las propiedades de la superficie, o puede inducir la penetración de hidrógeno durante la polarización catódica.

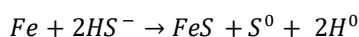
7.4.1 Voltamperometría cíclica del blanco

En la Figura 29, se muestra un voltamperograma cíclico típico, obtenido en un electrodo de acero API 5L X60 inmerso en el medio alcalino amargo que contiene, como se indicó previamente, NH_3 y iones HS^- y CN^- , con velocidad de barrido de 1 mV/s . Puede observarse que el potencial de corriente nula E_{corr} , se ubica en un valor de -1.34 V vs SSE , iniciando el barrido de potencial en dirección positiva, se aprecia un primer proceso de oxidación (indicado en la Figura 29 con el número 1), que alcanza un valor máximo de corriente de aproximadamente 2.0 mA a un valor

de potencial de alrededor de -1.30V; este proceso puede asociarse con la oxidación del Fe del acero en el medio amargo. A valores de potencial más positivos, se aprecia la disminución de la corriente, hasta un valor de potencial de -1.25 V, donde se puede asumir un comportamiento pasivo, el cual se asocia con la formación de una capa de productos de corrosión, presumiblemente sulfuros de hierro de naturaleza poco conductora; este comportamiento se mantiene hasta -0.96 V, donde el incremento brusco en la corriente, permite suponer la ruptura del depósito pasivo de sulfuro de hierro o una oxidación ulterior de este depósito, en cualquier caso se asume una transpasivación en el sistema a partir de este valor de potencial (-0.96 V); la oxidación continúa hasta alcanzar, en el intervalo de -0.6 a -0.3 V vs SSE, un comportamiento típico de un proceso controlado por difusión (esto es, la oxidación persiste de manera independiente al desplazamiento del potencial). En el barrido inverso, se observa que en la zona transpasiva, la superficie se muestra de manera general más activa que en el barrido directo, lo cual es evidente por los valores mayores de la corriente en la zona de -0.3 a -1.05 V vs SSE. Continuando con el barrido inverso y hasta -1.34 V, claramente se pueden apreciar dos procesos de reducción los cuales pueden corresponder principalmente a la reducción de algunos de los productos de corrosión que se encuentran sobre la superficie. A potenciales más negativos, se observa un tercer proceso de reducción con un máximo de corriente negativa alrededor de un potencial de -1.45 V vs SSE, el cual, se asigna a la reducción del ion bisulfuro (HS^-) y finalmente, se aprecia una cuarta reducción que por el potencial a la que ocurre se puede inferir que se debe a la evolución del hidrógeno del agua.

La inversión del potencial en la zona catódica, permite ver que la reducción continúa llevándose a cabo aunque con valores de corriente menores que los observados en el barrido directo.

Una descripción razonable de los procesos de oxidación que se presentan puede consultarse en la literatura [22]. A partir de E_{corr} (-1.34 V vs SSE) el primer proceso que se lleva a cabo en estos sistemas es la oxidación del hierro, ocasionada por la presencia del ion HS^- , como indica la siguiente reacción:



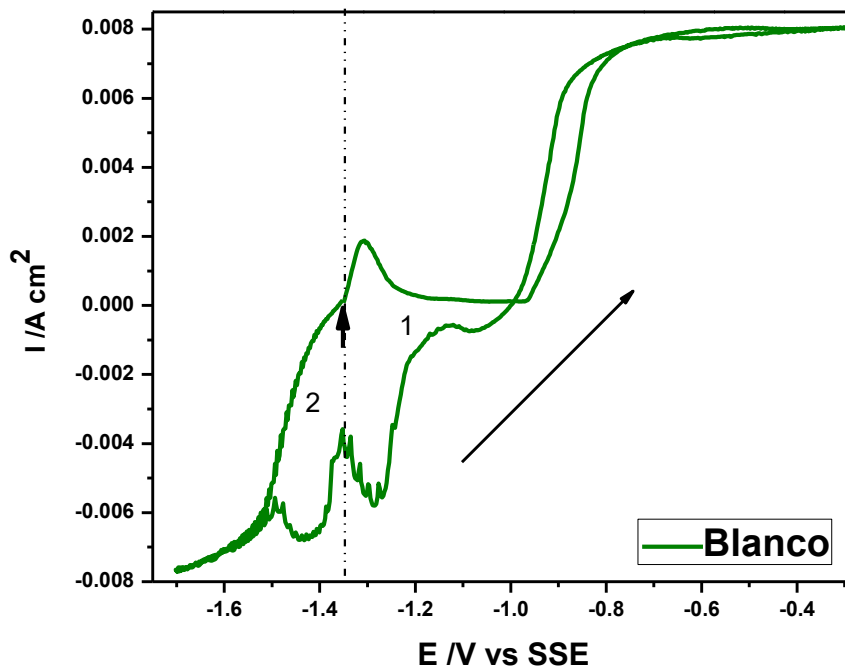
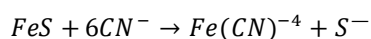


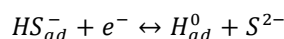
Figura 29. Voltamperometría cíclica típica obtenida sobre un electrodo de acero API 5L X60 en el sistema de 35000 ppm de NH_3 , 250 CN^- a pH 8.5 y 40°C , $v = 1 \text{ mV/s}$ en un rango de potencial de -1.7 V a 0.35V .

El sulfuro de hierro forma una capa parcialmente protectora sobre la superficie, pero la presencia de cianuros, remueve esta película, formando el complejo ferrocianuro de hierro constituyendo el segundo proceso de oxidación de acuerdo con la siguiente reacción:

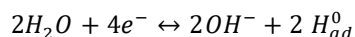


Al invertir el barrido de potencial, el primer proceso de reducción que se observa a un potencial de -0.96 V vs SSE aproximadamente, puede deberse a una reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} de una especie depositada sobre la superficie del electrodo; el segundo proceso catódico, correspondería así a la reducción del ión ferricianuro a ferrocianuro observándose en el intervalo de -1.2 a -1.4 V vs SSE.

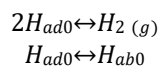
El tercer proceso de reducción, se lleva a cabo de -1.4 a -1.5 V y corresponde a la reducción del ión bisulfuro de acuerdo con la reacción:



Finalmente de -1.5 a -1.7 V se lleva a cabo la reducción del agua.



Con la consiguiente evolución de hidrógeno molecular, negativos hasta regresar a -0.44V.



Donde *ad* significa adsorbido y *ab* absorbido en el metal.

Debido a que el principal proceso de oxidación, asociado con la corrosión, se presenta en una ventana de potencial menor a la utilizada en la caracterización inicial, se obtuvo una curva voltamperométrica utilizando un barrido de ± 300 mV a partir del potencial de corrosión y una velocidad de barrido de 1 mV/s (Figura 30).

De la misma manera que en el voltamperograma anterior (figura 33), iniciando el barrido en la dirección positiva, se aprecia el proceso de oxidación asociado a la oxidación del hierro del acero según la descripción anterior (zona 1); nuevamente se aprecia la zona de pasivación, la cual se mantiene hasta la inversión del barrido al potencial de -1.05 V vs SSE, cuando el barrido inverso alcanza el valor de potencial donde se observó la oxidación del hierro en el barrido directo, nuevamente ocurre un incremento en la corriente, lo que indica que la superficie del electrodo se oxida nuevamente; esto se puede deber a una oxidación parcial del hierro en el barrido directo, la cual continua al mismo valor de potencial en el barrido inverso. Resulta interesante e ilustrativo, el hecho de que los dos primeros procesos de reducción que se observaron en el voltamperograma inicial (figura 33) ahora no se presentan, lo que se debe principalmente a que, como en este experimento no se alcanzó la zona transpasiva, entonces no se formaron los óxidos que se discutieron en la caracterización inicial y por lo tanto, los procesos de reducción asociados con éstos, ahora no se presentan.

En la zona catódica se aprecia un proceso de reducción en el intervalo de -1.35 a -1.45 V vs SSE que corresponde a la reducción del ion bisulfuro y, a potenciales menores de -1.4V nuevamente se presenta la reducción del agua, Figura 30.

Debido a que en esta ventana de potencial (± 300 mV), se llevan a cabo los principales procesos involucrados en el fenómeno de corrosión en estos medios, el efecto inhibitorio de las moléculas sintetizadas se evaluará comparativamente utilizando la misma ventana de potencial de ± 300 mV, a partir del potencial de corrosión que se establezca al utilizar el medio con la adición de moléculas propuestas.

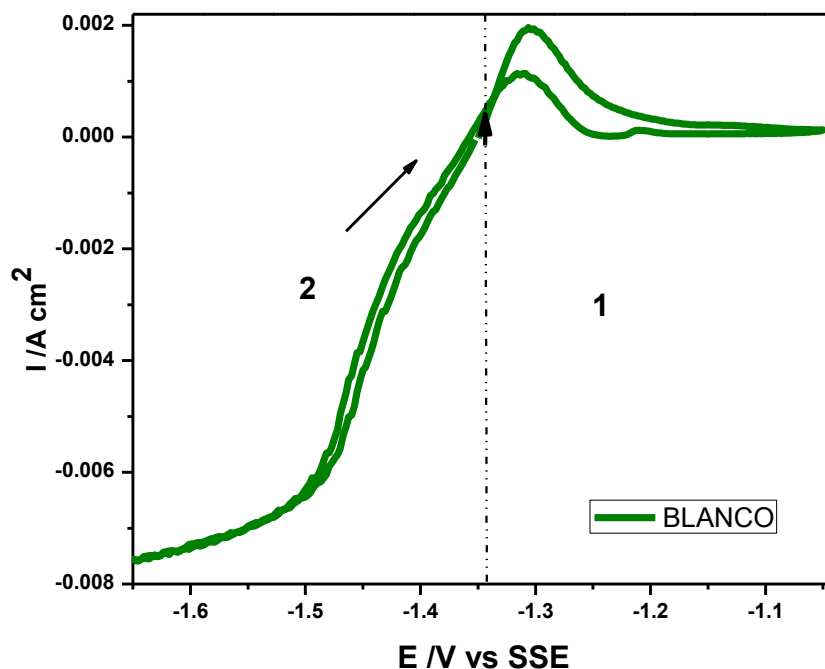


Figura 30. Voltamperometría cíclica típica obtenida sobre un electrodo de acero API 5L X60 en el sistema de 35000 ppm de NH_3 , 250 CN^- a pH 8.5 y 40°C , $\nu = 1 \text{ mV/s}$ en un rango de potencial de -1.65 V a -1.15 V.

7.4.3 Evaluación de las moléculas como inhibidores de la corrosión mediante curvas de polarización.

El cálculo de la velocidad de corrosión de los experimentos realizados en ausencia y en presencia de los inhibidores se obtuvo, indistintamente, utilizando el siguiente procedimiento.

- a) En el potencial de corrosión E_{corr} , se traza una línea vertical. Ver ejemplo en la Figura 31 $E_{corr} = -1.34$ V.
- b) En la rama catódica y anódica, se identifica el valor de potencial que corresponde al sobre potencial de activación descrito en el capítulo anterior (6). Se trazan dos líneas sobre éste y en la intersección se toma el valor de la corriente correspondiente.
- c) Se calculan las pendientes de ambas ramas
- d) Se toman todos los valores para hacer el ajuste a la ecuación de Butler-Volmer y calcular la i_{corr} .

En este caso, la rama anódica es la única que muestra el comportamiento lineal que exige la ecuación de Butler-Volmer; debido a esto, de inicio se considera esta rama para el trazado de la primera línea recta; en la intersección de ésta con el E_{corr} , y con el valor del sobre potencial identificado para la reacción anódica, se tienen dos puntos que permiten el trazo de la recta que describe la aportación de la reacción anódica en el proceso de corrosión; y con ambas rectas, las pendientes que correspondan.

Los cálculos para las velocidades de corrosión en este medio se hicieron de la siguiente manera:

$$vel. corr = \frac{10^{i_{corr}}}{Area} * \frac{C}{s * A} * \frac{1 eq}{96500C} * \frac{1 mol}{3eq} * \frac{27.925 g}{mol} * \frac{cm^2}{7.87g} * \frac{10mm}{1cm} * \frac{3600s}{1hr} * \frac{8760hr}{1año}$$

El área expuesta de cada electrodo fue 3.31 cm^2 , el peso equivalente gramo 27.925 g/mol y la densidad 7.87 g/cm^2

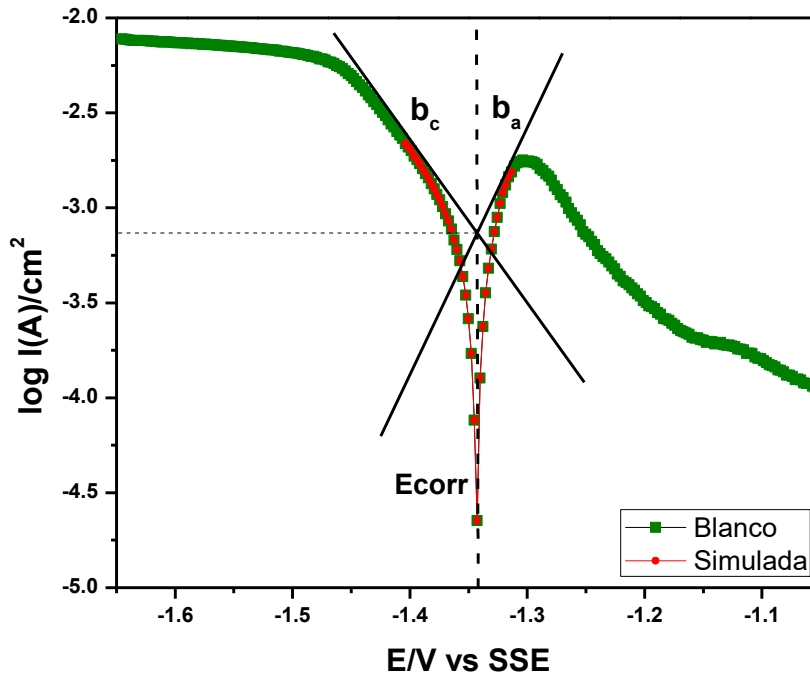


Figura 31. Análisis por ajuste a la ecuación de Butler-Volmer del Diagrama de Evans obtenido sobre un electrodo de acero API 5L X60 en el sistema de 35000 ppm de NH_3 , 250 CN^- a pH 8.5 y 40°C , $v = 1 \text{ mV/s}$ en un rango de potencial de -1.65 V a -1.15 V.

En la Tabla 8 se muestran los valores de densidad de corriente I_{corr} , E_{corr} y velocidad de corrosión para este sistema sin inhibidor al cual llamaremos blanco, en milímetros por año (mm/año).

Tabla 8. Resultado del análisis por extrapolación de Tafel, del Diagrama de Evans obtenido sobre un electrodo de acero API 5L X60 en el sistema de 35000 ppm de NH_3 , 250 CN^- a pH 8.5 y 40°C , $v = 1 \text{ mV/s}$ en un rango de potencial de -0.75 V a -0.15 V.

Blanco	E_{corr} (V)	Log i_0 (A/dec)	i_0 (A)/ cm^2	Vel. Corr (mm/Año)
	-1.34	-3.21	0.000734466	2.849752036

La comparación de los diagramas de Evans del efecto de cada una de las concentraciones del producto de la reacción de la butilamina con el 1-metilimidazol agregada al medio, se muestra en la Figura 32.

Al analizar el efecto de la molécula 3-hidrazino-1-metil-1H-imidazol-3-io a diferentes concentraciones, haciendo una comparación con el blanco, podemos observar que solo tiene efecto en las corrientes, desplazándolas a valores positivos, siendo a 5ppm la de mayor efecto, aun así quedando en el mismo rango de corriente que el blanco con $0.000794168 \text{ A/cm}^2$. El potencial no sufre modificaciones significativas.

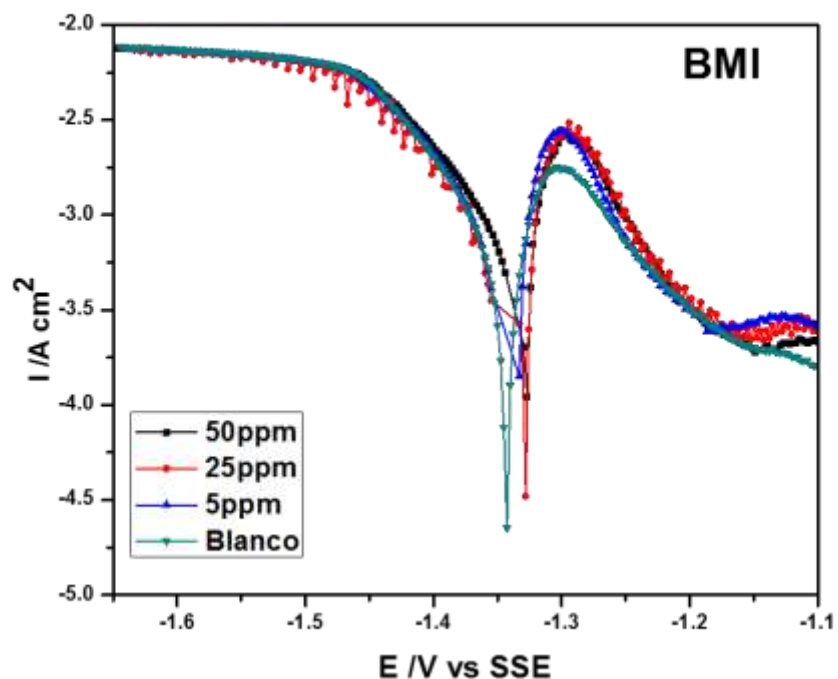


Figura 32. Comparación de los diagramas de Evans obtenidos sobre un electrodo de acero API 5L X60 en el sistema de 35000 ppm de NH_3 , 250 CN⁻ a pH 8.5 y 40°C, $v = 1 \text{ mV/s}$, modificado con 5, 25, 50 ppm de la molécula 3-hidrazino-1-metil-1H-imidazol-3-io.

La Figura 33, muestra los electrodos de trabajo después de ser sometidos al experimento electroquímico, haciendo una comparación entre el blanco y los electrodos sometidos al medio con

5, 25, y 50 ppm del producto BMI, todas las probetas muestran un daño similar, una capa homogénea de óxido que se presume está formada de sulfuros de hierro y ferrocianuros. En la Tabla 9, se muestra el análisis hecho mediante la extrapolación de Tafel de la cinética de corrosión, donde se muestra que la molécula 3-hidrazino-1-metil-1H-imidazol-3-io, no causo efecto positivo en el medio, al contrario, aumento velocidad de corrosión.

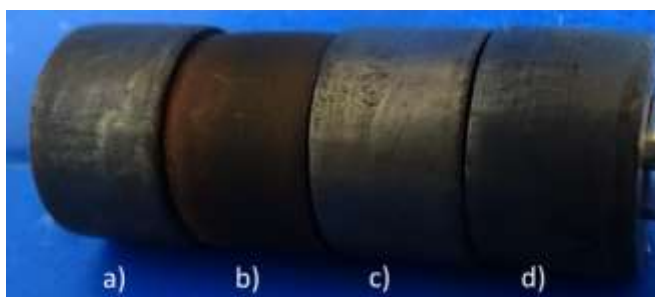


Figura 33. Electrodo de acero API 5L X60 expuestos sistema de 35000 ppm de NH_3 , 250 CN a pH 8.5 y 40°C , $v = 1 \text{ mV/s}$, a) blanco, b) 5, c) 25 y c) 50 ppm de la molécula 3-hidrazino-1-metil-1H-imidazol-3-io.

Tabla 9. Resultado del análisis del Diagrama de Evans obtenido sobre un electrodo de acero API 5L X60 en el sistema de 35000 ppm de NH_3 , 250 CN a pH 8.5 y 40°C , $v = 1 \text{ mV/s}$, modificado con 5, 25, 50 ppm de la molécula 3-hidrazino-1-metil-1H-imidazol-3-io.

Molécula	ppm	E_{corr} (V)	$\text{Log } i_0$ (A/dec)	i_0 (A)/ cm^2	Vel. Corr (mm/año)	% eficiencia
BMI	0	-1.34	-3.21	0.000734466	2.849752036	-----
	5	-1.34	-3.10	0.000794168	3.081394889	0
	25	-1.34	-3.16	0.000787793	3.056661578	0
	50	-1.33	-3.15	0.000806143	3.127860371	0

El resultado de dosificar la molécula 3-decilidenamino-1-metil-1H-imidazol-3-io se muestra en la Figura 34. Las concentraciones de 5 y 25 ppm en el diagrama de Evans aparecen, como en el caso anterior en la misma zona del blanco, es decir, no muestran un cambio considerable en cuanto a potencial y corriente.

En cambio a 50 ppm (curva negra) el sistema se desplaza a potenciales del orden de -1.12V y se ve un decremento importante en la corriente, llevándola a valores cercanos de $1.7018E-06$ A/cm² (Tabla 10), lo que nos indica un efecto importante en la cinética de corrosión.

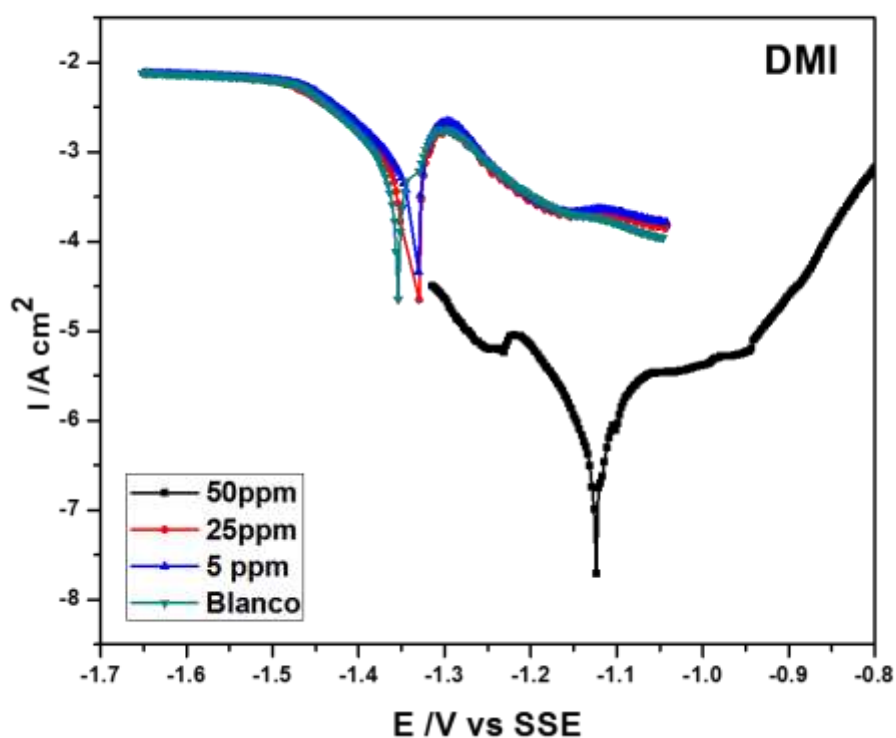


Figura 34. Comparación de los diagramas de Evans obtenidos sobre un electrodo de acero API 5L X60 en el sistema de 35000 ppm de NH₃, 250 CN⁻ a pH 8.5 y 40°C, $v = 1$ mV/s, modificado con 5, 25, 50 ppm de la 3-decilidenamino-1-metil-1H-imidazol-3-io.

Observando la Figura 35 inciso d, el electrodo de trabajo que se utilizó en el experimento con 50 ppm de esta molécula, no presenta productos de corrosión ni daños notables, corroborando

lo observado en el diagrama de Evans, a diferencia del blanco y las pruebas a 5 y 25 ppm, que al igual que en el producto BMI muestran una capa de sulfuros homogénea.

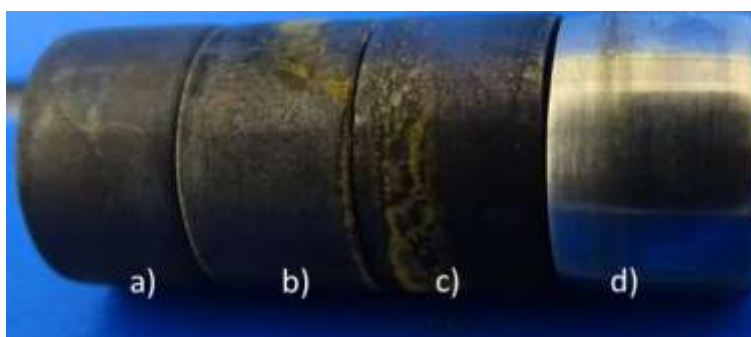


Figura 35. Electrodo de acero API 5L X60 expuesto sistema de 35000 ppm de NH_3 , 250 CN a pH 8.5 y 40°C , $v = 1 \text{ mV/s}$, a) blanco, b) 5, c) 25 y c) 50 ppm de la molécula 3-decilidenamino-1-metil-1H-imidazol-3-io.

Con respecto a la cinética de corrosión (Tabla 10), se obtuvo que para dosificaciones menores a 50ppm, la eficiencia obtenida es nula, alcanzando un 10% a 25ppm, logrando bajar la velocidad de corrosión de 2.8497 mm/año a solo 2.5635 mm/año, lo cual no es útil. A una dosificación de 50 ppm la velocidad de corrosión cae hasta 0.0006603 mm/año obteniendo un 99% de eficiencia.

Tabla 10. Resultado del análisis del Diagrama de Evans obtenido sobre un electrodo de acero API 5L X60 en el sistema de 35000 ppm de NH_3 , 250 CN a pH 8.5 y 40°C , $v = 1 \text{ mV/s}$, modificado con 5, 25, 50 ppm de la molécula 3-decilidenamino-1-metil-1H-imidazol-3-io

Molécula	ppm	E_{corr} (V)	$\text{Log } i_0$ (A/dec)	i_0 (A)/ cm^2	Vel. Corr (mm/año)	% eficiencia
DMI	0	-1.34	-3.21	0.00073446	2.84975203	---
	5	-1.29	-3.18	0.00074767	2.90099752	0
	25	-1.35	-3.23	0.00066071	2.56358285	10
	50	-1.25	-5.60	1.7018E-06	0.00660303	99

A diferencia de las otras dos moléculas, la resultante de la reacción 1-metilimidazol con octadecilamina, 1-metil-3-octadecilidenamino-1H-imidazol-3-io, a partir de 25ppm, comienza a tener un impacto importante en la cinética de corrosión; este análisis se presenta en la Tabla 11. Los diagramas de Evans de las pruebas potenciodinámicas, sin y con diferentes dosificaciones de la molécula se presentan en la Figura 36; mientras que las probetas sometidas a los experimentos con este producto se presentan en la Figura 36.

Los resultados de 50 y 25 ppm de la molécula 1-metil-3-octadecilidenamino-1H-imidazol-3-io en lo que respecta al I_{corr} , fue disminuir de 0.00073446 A/cm² del blanco a 4.5228E-06 y 6.1152E-06 A/cm² respectivamente. Ambas dosificaciones presentaron un 99% de eficiencia, siendo más eficiente el resultado a 25 ppm; no siguiendo una relación lineal entre la dosificación y la eficiencia.

Una propuesta para justificar el comportamiento de la molécula ODAMI, respecto a la eficiencia de la concentración de 25 ppm superior a la de 50 ppm, puede deberse a un comportamiento micelar; las moléculas propuestas presentaron un comportamiento anfifílico, al diluirse solo en una mezcla de un solvente polar y uno no polar, metanol y xileno respectivamente, es decir tienen una parte hidrofóbica y una hidrofílica. Para este tipo de moléculas existe una concentración límite (concentración micelar crítica), a la cual, ocurre un proceso específico de asociación molecular en disolución, evitando que las moléculas cumplan la función de proteger al metal [51].

Tabla 11. Resultado del análisis, del Diagrama de Evans obtenido sobre un electrodo de acero API 5L X60 en el sistema de 35000 ppm de NH₃, 250 CN⁻ a pH 8.5 y 40°C, $v = 1$ mV/s, modificado con 5, 25, 50 ppm de la 1-metil-3-octadecilidenamino-1H-imidazol-3-io.

Molécula	ppm	E_{corr} (V)	Log I_o (A/dec)	I_o (A/cm²)	Vel. Corr (mm/año)	% eficiencia
ODAMI	0	-1.34	-3.21	0.00073446	2.8497520	---
	5	-1.34	-3.15	0.00080614	3.1278603	0
	25	-1.15	-5.34	4.5228E-06	0.0175487	99
	50	-1.13	-5.27	6.1152E-06	0.0237272	99

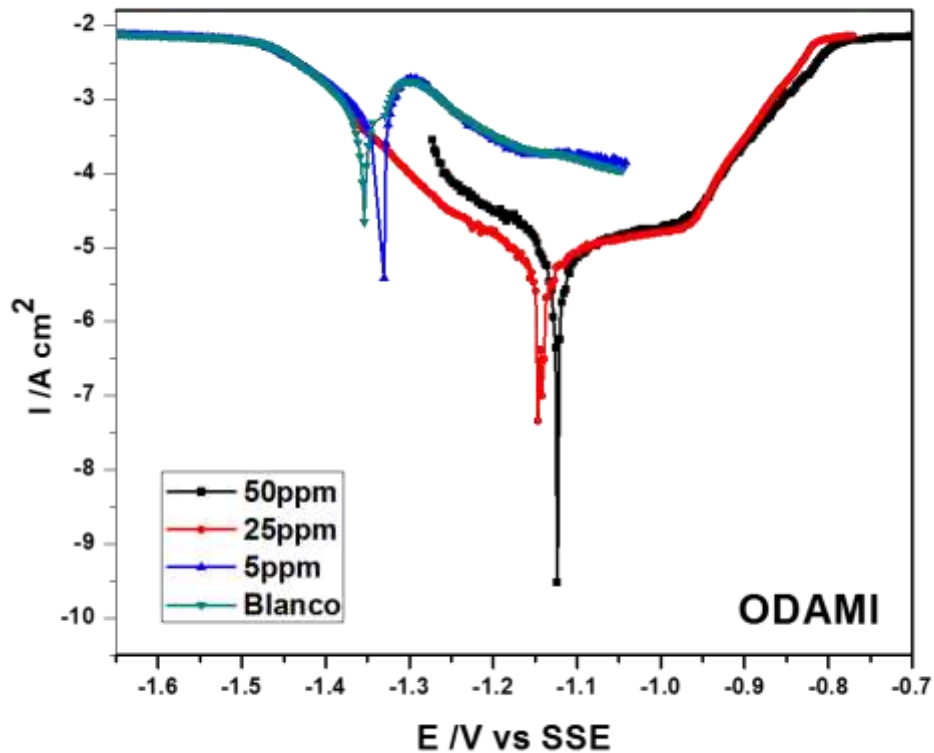


Figura 36. Comparación de los diagramas de Evans obtenidos sobre un electrodo de acero API 5L X60 en el sistema de 35000 ppm de NH_3 , 250 CN^- a pH 8.5 y 40°C , $v = 1 \text{ mV/s}$, modificados a diferentes concentraciones de la molécula 1-metil-3-octadecilidenamino-1H-imidazol-3-io.

Las probetas utilizadas en las pruebas con este inhibidor se muestran en la Figura 37, donde es claro que el daño de la pieza b) ya no es similar a la del blanco, teniendo los daños más notables en las orillas de la probeta; la pieza c) presenta menos daño que la d), en la cual solo se forman dos franjas separadas de productos de corrosión.

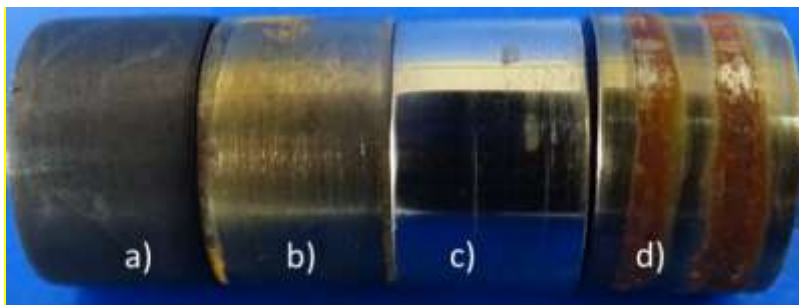


Figura 37. Electrodos de acero API 5L X60 expuestos sistema de 35000 ppm de NH_3 , 250 CN^- a pH 8.5 y 40°C , $v = 1 \text{ mV/s}$, a) blanco, b) 5, c) 25 y d) 50 ppm de la molécula 1-metil-3-octadecilidenamino-1H-imidazol-3-io.

Revisando los resultados y haciendo una comparación entre todos, la que tiene mayor impacto en el sistema es la molécula de 10 largos de cadena, 3-decilidenamino-1-metil-1H-imidazol-3-io, resultado de la reacción del 1-metilimidazol con la decilamina, esto contradice los resultados obtenidos por E. L. Cook y Xormss Hackerman, los cuales establecieron que el porcentaje de absorción y con esto la eficiencia de inhibición de un compuesto orgánico es función de su peso molecular [50], Jun Zhang et. al. reportaron que la absorción de las moléculas 1- (2-aminoetil) -2- alquil-imidazol en las superficies metálicas era proporcional a la elongación de sus cadenas alquiladas [34].

8. CONCLUSIONES

- Las rutas de síntesis ensayadas mostraron tener un rendimiento aceptable con respecto al producto deseado, es decir, la formación de subproductos fue baja en términos generales.
- De acuerdo con la caracterización de los productos de síntesis, se obtuvieron las moléculas de 10 y 18 átomos de carbono, mientras que la de 4 átomos de carbono sufrió un rompimiento de cadena.
- La molécula 3-hidrazino-1-metil-1H-imidazol-3-io correspondiente al producto BMI que en la reacción no logro ligar a la butilamina, no tuvo impacto relevante en la modificación de la cinética de esta reacción, esto puede atribuirse a la distribución de sus orbitales moleculares, que al no encontrarse en el imidazol, no lograron interactuar con el metal como en el caso de las otras moléculas.
- Con respecto a la molécula 1-metil-3-octadecilidenamino-1H-imidazol-3-io de 18 carbonos de largo de cadena correspondiente al producto ODAMI, su eficiencia mayor fue alcanzada a una dosificación de 25ppm, mostrando un menor impacto sobre la cinética de corrosión que la molécula 3-decilidenamino-1-metil-1H-imidazol-3-io de 10 carbonos de largo de cadena correspondiente al producto DMI.
- En el producto ODAMI, la concentración de 25 ppm mostró un mejor desempeño como inhibidor que la concentración de 50 ppm, esto puede deberse a que a esta última dosificación, el producto haya alcanzado su concentración micelar crítica.
- Para el caso de los productos DMI y ODAMI, la caracterización teórica de las moléculas y los resultados experimentales, muestran que a la dosificación de 25 ppm, los valores de energía se correlacionan de manera aceptable con la cinética observada; mientras que a 50 ppm el parámetro que mejor correlaciona es la brecha energética entre el HOMO y LUMO (GAP).
- Finalmente, el largo de cadena en este tipo de moléculas presenta un impacto significativo en la cinética de corrosión en un medio alcalino-amargo representativo de un proceso FCC.

9. RECOMENDACIONES Y TRABAJO FUTURO

- Caracterización por Espectroscopia de Infrarrojo de las moléculas sintetizadas, para corroborar el enlace.
- Estudiar el comportamiento de las moléculas sintetizadas frente al fenómeno de ampollamiento por hidrógeno.
- Caracterizar los productos de corrosión
- Proponer un modelo teórico que describa de manera más apropiada el fenómeno de corrosión y su inhibición en este medio, este modelo podría establecer correlaciones más contundentes.
- Desarrollo de un inhibidor de corrosión para medios alcalinos-amargos utilizando como componente básico, alguna de las moléculas sintetizadas en la presente tesis y en su caso, optimizar su protocolo de síntesis.

10. REFERENCIAS

- [1] M. P. H. Gerhardus H. Koch and N. G. T. Y. P. V. J. H. P. Brongers, "Corrosion costs and preventive strategies in the United States," *Summ. Shute. Inst.*, pp. 1–12, 2002.
- [2] H. B. WALKER, "Reduce FCC corrosion," *Hydrocarb. Process.*, vol. 63, no. 1, pp. 80–84, 1984.
- [3] R. Russell C. Strong and M. V. K., "CARBOHYDRAZIDE TO PREVENT HYDROGEN BLISTERING AND CORROSION OF METAL SURFACES IN CONTACT WITH REFINERY OVERHEAD CONDENSATES," 5078966, 1992.
- [4] P. Galicia and I. González, "Modification of 1018 carbon steel corrosion process in alkaline sour medium with a formulation of chemical corrosion inhibitors," *Electrochim. Acta*, vol. 50, no. 22, pp. 4451–4460, 2005.
- [5] C. Zuriaga-Monroy, R. Oviedo-Roa, L. E. Montiel-Sanchez, A. Vega-Paz, J. Marin-Cruz, and J. M. Martinez-Magadan, "Theoretical Study of the Aliphatic-Chain Length's Electronic Effect on the Corrosion Inhibition Activity of Methylimidazole-Based Ionic Liquids," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 55, no. 12, pp. 3506–3516, 2016.
- [6] E. Sosa, R. Cabrera-Sierra, I. García, M. T. Oropeza, and I. González, "The role of different surface damages in corrosion process in alkaline sour media," *Corros. Sci.*, vol. 44, no. 7, pp. 1515–1528, 2002.
- [7] R. Cabrera-Sierra, E. Sosa, M. a. Pech-Canul, and I. González, "The impedance characteristics of protective corrosion films on carbon steel in an alkaline sour medium," *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 8–9, pp. 1534–1540, 2006.
- [8] E. Sosa, R. Cabrera-Sierra, M. T. Oropeza, and I. Gonzalez, "The influence of different surface conditions in the corrosion process of carbon steel in alkaline sour media," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 32, no. 8, pp. 905–913, 2002.
- [9] E. Sosa, R. Cabrera-Sierra, M. . Oropeza, F. Hernández, N. Casillas, R. Tremont, C. Cabrera, and I. González, "Electrochemically grown passive films on carbon steel (SAE 1018) in alkaline sour medium," *Electrochim. Acta*, vol. 48, no. 12, pp. 1665–1674, 2003.
- [10] T. A. RAMANARAYANAN, J. D. MUMFORD, H. VEDAGE, and S. N. SMITH, *High Temperature Corrosion of Advanced Materials and Protective Coatings*. Elsevier, 1992.

-
- [11] E. Sosa, R. Cabrera-sierra, and M. E. Rinco, "Evolution of non-stoichiometric iron sulfide film formed by electrochemical oxidation of carbon steel in alkaline sour environment," *Electrochem. acta*, vol. 47, pp. 1197–1208, 2002.
- [12] R. Cabrera-Sierra, M. Miranda-Hernandez, E. Sosa, T. Oropeza, and I. Gonzalez, "Electrochemical characterization of the different surface states formed in the corrosion of carbon steel in alkaline sour medium," *Corros. Sci.*, vol. 43, no. 12, pp. 2305–2324, 2001.
- [13] R. Cabrera-Sierra, "Electrochemical behavior of carbon steel in alkaline sour environments measured by electrochemical impedance spectroscopy," *Electrochim. Acta*, vol. 46, no. 4, pp. 487–497, 2000.
- [14] H. H. H. 2* D. Y. Cruz González 1, G. E. Negrón Silva 1, M. E. Palomar Pardavé 2, M. Romero Romo 2, "USO DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA (EIS) PARA EL ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE INHIBICIÓN DEL 2-(BENCILTIO)IMIDAZOL Y 2- (BENCILTIO)BENCIMIDAZOL EN HCl," *XXV Congr. LA Soc. Mex. ELECTROQUÍMICA 3RD Meet. Mex. Sect. ECS USO*, pp. 448–460, 2010.
- [15] A. Popova and M. Christov, "Evaluation of impedance measurements on mild steel corrosion in acid media in the presence of heterocyclic compounds," *Corros. Sci.*, vol. 48, no. 10, pp. 3208–3221, 2006.
- [16] S. Junaedi, A. A. H. Kadhum, A. a Al-amiery, and A. B. Mohamad, "Synthesis and Characterization of Novel Corrosion Inhibitor Derived from Oleic Acid : 2-Amino 5-Oleyl-1, 3 , 4-Thiadiazol (AOT)," *Perform. Eval.*, vol. 7, pp. 3543–3554, 2012.
- [17] M. a. J. Mazumder, H. a. Al-Muallem, and S. a. Ali, "The effects of N-pendants and electron-rich amidine motifs in 2-(p-alkoxyphenyl)-2-imidazolines on mild steel corrosion in CO₂-saturated 0.5M NaCl," *Corros. Sci.*, vol. 90, pp. 54–68, 2015.
- [18] A. Kokalj, "Formation and structure of inhibitive molecular film of imidazole on iron surface," *Corros. Sci.*, vol. 68, pp. 195–203, 2013.
- [19] M. Finšgar and J. Jackson, "Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review," *Corros. Sci.*, vol. 86, pp. 17–41, Sep. 2014.
- [20] J. Hernandez, "Simulación dinámica del proceso FCC: una propuesta cinética basada en la distribuciones de la probabilidad.," Instituto Tecnológico de Celaya, 2003.

-
- [21] R. Cabrera-Sierra, "Electrochemical characterization of the different surface states formed in the corrosion of carbon steel in alkaline sour medium," *Corros. Sci.*, vol. 43, no. 12, pp. 2305–2324, 2001.
- [22] R. Cabrera-Sierra, E. Sosa, M. T. Oropeza, and I. González, "Electrochemical study on carbon steel corrosion process in alkaline sour media," *Electrochim. Acta*, vol. 47, no. 13–14, pp. 2149–2158, 2002.
- [23] "Materials Selection for Petroleum Refineries and Gathering Facilities - Knovel." [Online]. Available:
http://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpMSPRGF04/viewerType:toc/root_slug:materials-selection-petroleum/url_slug:kt007YIOQ1?b-q=fluid catalytic cracking reactors corrosion&b-subscription=TRUE&b-group-by=true&b-search-type=tech-reference&b-sort-on=default.
[Accessed: 26-May-2015].
- [24] I. G. E. Sosa Hernández, M. Oropeza, "Caracterización por técnicas electroquímicas y espectroscópicas de productos de corrosión (FexSy) formados sobre el acero al carbono en medios amargos alcalinos." 2002, Mexico, D.F., 2002.
- [25] P. Galicia, N. Batina, and I. González, "The relationship between the surface composition and electrical properties of corrosion films formed on carbon steel in alkaline sour medium: an XPS and EIS study.," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 29, pp. 14398–405, 2006.
- [26] W. H. A. J. L. D. J. W. Palmer, "2 Inhibition Concepts and Issues," in *European Federation of Corrosion Publications*, First., London: in 2004 by Maney Publishing 1 Carlton House Terrace.
- [27] A. Richaud, N. Barba-Behrens, and F. Méndez, "Chemical reactivity of the imidazole: A semblance of pyridine and pyrrole?," *Org. Lett.*, vol. 13, no. 5, pp. 972–975, 2011.
- [28] C. Curutchet, J. Poater, M. Solà, and J. Elguero, "Analysis of the effects of N-substituents on some aspects of the aromaticity of imidazoles and pyrazoles," *J. Phys. Chem. A*, vol. 115, no. 30, pp. 8571–8577, 2011.
- [29] and R. W. T. J. Catalán, J. L. G. de Paz, M. Ydiez, R. M. Claramunt, C. Gpez, J. Elguero, f F. Anvia, J. H. Quian, II M. Taagepera, "A Theoretical and Experimental Study of the Intrinsic Basicities of Methyl diazoles," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 112, no. 4, pp. 1303–1312, 1990.
- [30] J. a. Joule and K. Mills, *Heterocyclic Chemistry*, vol. 66, no. 4. 2010.

-
- [31] J. G. Smith, "Organic Chemistry," p. 1284, 2010.
- [32] S. Xia, M. Qiu, L. Yu, F. Liu, and H. Zhao, "Molecular dynamics and density functional theory study on relationship between structure of imidazoline derivatives and inhibition performance," vol. 50, pp. 2021–2029, 2008.
- [33] A. S. Founda, H. M. Abu-elnader, and E. Soliman, H.M. (Despartament of Chemistry, Faculty of science, mansoura University, Mansoura, "Study on Corrosion Inhibition from Aspect of Quantum Chemistry," *Bull. korean Chem. Soc.*, vol. 7, no. 2, p. 97, 1986.
- [34] J. Zhang, J. Liu, W. Yu, Y. Yan, L. You, and L. Liu, "Molecular modeling of the inhibition mechanism of 1-(2-aminoethyl)-2-alkyl-imidazoline," *Corros. Sci.*, vol. 52, no. 6, pp. 2059–2065, 2010.
- [35] C. Fiolhais, F. Nogueira, M. Marques, and E. Engel, "A Primer in Density Functional Theory," *A Prim. Density Funct. Theory*, pp. 56–122, 2003.
- [36] P. R. H. Barreda, N. Pasos, "Principios Sobre Tratamiento Integral del Petroleo Crudo.pdf," Mexico, D.F., 2000.
- [37] Pemex, "Protección interior de ductos con inhibidores," *Norma Pemex*, no. NRF 005 PEMEX 2000, 2009.
- [38] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications*, 2nd ed. New York USA, 1944.
- [39] J. H. Kirchhoff, S. Bräse, and D. Enders, "A novel hydrazine linker resin and its application for the solid-phase synthesis of α -branched primary amines," *J. Comb. Chem.*, vol. 3, no. 1, pp. 71–77, 2001.
- [40] P. Gund, "Guanidine, trimethylenemethane, and 'Y-delocalization.' Can acyclic compounds have 'aromatic' stability?," *J. Chem. Educ.*, vol. 49, no. 2, p. 100, 1972.
- [41] A. Kumar, S. P. Sarma, and A. G. Samuelson, "Mechanistic studies on the diazo transfer reaction," *Tetrahedron Lett.*, vol. 55, no. 18, pp. 2917–2920, 2014.
- [42] J. M. Ramos, R. S. Rianelli, M. C. B. V. De Souza, and V. F. Ferreira, "Vibrational normal modes of diazo-dimedone : A comparative study by Fourier infrared / Raman spectroscopies and conformational analysis by MM / QM," vol. 67, pp. 1080–1087, 2007.

-
- [43] H. Maekawa, S. Sul, and N. Ge, "Vibrational correlation between conjugated carbonyl and diazo modes studied by single- and dual-frequency two-dimensional infrared spectroscopy," *Chem. Phys.*, vol. 422, pp. 22–30, 2013.
- [44] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, and D. Morvan, "Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 373, no. 1–2, pp. 1–56, 2010.
- [45] V. Calvino Casilda, E. Pérez-Mayoral, M. A. Bañares, and E. Lozano Diz, "Real-time Raman monitoring of dry media heterogeneous alkylation of imidazole with acidic and basic catalysts," *Chem. Eng. J.*, vol. 161, no. 3, pp. 371–376, 2010.
- [46] Y. Chaker, H. Ilikti, M. Debdab, T. Moumene, E. H. Belarbi, A. Wadouachi, O. Abbas, B. Khelifa, and S. Bresson, "Synthesis and characterization of 1-(hydroxyethyl)-3-methylimidazolium sulfate and chloride ionic liquids," *J. Mol. Struct.*, vol. 1113, pp. 182–190, 2016.
- [47] D. M. Dražić, "Iron and Its Electrochemistry in an Active State," in *Modern Aspects of Electrochemistry*, B. E. Conway, J. O. Bockris, and R. E. White, Eds. Boston, MA: Springer US, 1989, pp. 69–192.
- [48] Y. Meas, "Técnicas electroquímicas para la medición de la velocidad de corrosión," *Línea]. Dispon. En Http//Depa. Pquim. Unam. Mx/ ...*, no. 1, 2003.
- [49] M. Stern and A. L. Geary, "Electrochemical Polarization," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 104, no. 9, p. 559, 1957.
- [50] P. O. Compounds, "s. 16, 839 (1929). (20)," vol. 549, no. 17, 1943.
- [51] M. A. Novelo-Torres and J. Gracia-Fadrique, "Concentración micelar crítica mediante la ecuación de absorción de Gibbs," *Educ. química*, vol. 16, no. 1, pp. 63–67, 2005.