

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

**FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA Y
MANUFACTURERA**



**"PROTECCION DE OLEODUCTOS CONTRA
ATAQUE POR ANHIDRIDO CARBONICO
MEDIANTE INHIBIDORES DE CORROSION"**

TESIS

PARA OBTENER EL TITULO PROFESIONAL DE

INGENIERO QUIMICO

JOSE GUIDO CARHUAZ TAYPE

PROMOCION 1983-I

LIMA - PERU

1992

PROTECCION DE OLEODUCTOS CONTRA ATAQUE DE CO₂
MEDIANTE INHIBIDORES DE CORROSION

	PAG.
1.- Introducción	1
2.- Planteamiento del Problema	4
2.1 Recopilación de Datos Historicos	6
2.2 Procesos de Corrosión	17
2.3 Variables que afectan la velocidad de corrosión	20
2.4 Corrosión por CO ₂ Mecanismo	27
2.5 Otros tipos de Corrosión	30
3.- Inhibidores de Corrosión	39
3.1 Tipos de Inhibidores de Corrosión	41
3.2 Problemas en la aplicación de Inhibidores	46
3.3 Mecanismos de protección	48
3.4 Complemento de Inhibidores: Biocidas	52
4.- Selección de Aplicación	
4.1 Aplicación de Inhibidor	56
4.2 Bombas de Inyección	59
4.3 inyección Discontinua	61
4.4 Inyección Continua	65
5.- Control y Evaluación del Programa	66
5.1 Cupones de Corrosión	67
5.2 Corrida de Raspatubos	70

	PAG.
5.3 Concentración de Residual	
Inhibidor	71
5.4 Concentración de Fierro	78
5.5 Inspecciones Visuales	79
5.6 Evaluación del Programa mediante:	81
5.6.1. Factor de Fricción	81
5.6.2. Factor de Eficiencia	83
5.7 Optimización	85
6.- Conclusiones	89
7.- Recomendaciones	91
8.- Bibliografía	93

INDICE DE GRAFICOS

PAG.

Gráfico 1 :	Velocidad de Corrosión de Pozo A	12
Gráfico 2 :	Velocidad de Corrosión de Pozo B	13
Gráfico 3 :	Velocidad de Corrosión de Pozo C	14
Gráfico 4 :	Velocidad de Corrosión de Pozo D	15
Gráfico 5 :	PH de Mezcla de CO ₂ y H ₂ O como una función de P y T	22
Gráfico 6 :	Velocidad de Corrosión del Acero al Carbono por Acido Carbónico ver- sus volúmenes de Agua	23
Gráfico 7 :	Velocidad de Corrosión del Acero al Carbono por Acido Carbónico ver- sus Presión Parcial del CO ₂	24
Gráfico 8 :	Esquema Simplificado del Sistema de Inyección	25
Gráfico 9 :	Aminias utilizado como Inhibidor	40
Gráfico 10:	Gráfico de Hackerman sobre Efici- encia del inhibidor de Aminias Cíclicas para la corrosión del Acero	45
Gráfico 11:	Efecto de la Concentración de un Inhibidor sobre la velocidad de Corrosión	50

Gráfico 12: Concentración de Hierro y Residual de I. Pozo A	73
Gráfico 13: Concentración de Hierro y Residual de I. Pozo B	74
Gráfico 14: Concentración de Hierro y Residual de I. Pozo C	75
Gráfico 15: Concentración de Hierro y Residual de I. Pozo D	76

INDICE DE TABLAS

Tabla 1 : Velocidad de corrosión de Pozo A	7
Tabla 2 : Velocidad de Corrosión de Pozo B	8
Tabla 3 : Velocidad de Corrosión de Pozo C	9
Tabla 4 : Velocidad de Corrosión de Pozo D	10
Tabla 5 : Características Físicas del Crudo	11
Tabla 6 : Ventajas y Desventajas de Diversos Tipos de Control de Corrosión	36
Tabla 7 : Procedimiento para determinar ocurrencia de Corrosión en Pozos de Petróleo	37
Tabla 8 : Datos sobre Selección de Inhibidores	57
Tabla 9 : Tabla de Calibración para el Inhibidor Seleccionado	72
Tabla 10: Cuadro de Costos Sector Nor-Oriente	87
Tabla 11: Cuadro de Costos Sector Oleoducto	88

1.- INTRODUCCION

La presente tesis está orientada al estudio de la protección, contra la corrosión por anhídrido carbónico de un oleoducto del área de producción de petróleo crudo en la región selvática del Perú mediante el uso de inhibidores de corrosión de tipo orgánico fílmico.

En el estudio se explican las técnicas de aplicación, control, evaluación y desifricación para conseguir un óptimo programa de protección interna del oleoducto cuyo material de fabricación es acero al carbono.

En las instalaciones de producción de petróleo la corrosión representa un grave problema que involucra

altas pérdidas por conceptos de reparaciones, cambio de equipos (tuberías, tanques, bombas, etc.), además de pérdidas de eficiencia por producción diferida o paralizada.

Para evitar los problemas anteriores mencionados se implementó un programa de protección con inhibidores, reduciéndose significativamente estos problemas.

El segundo capítulo, describe brevemente las operaciones que se realiza en las baterías de producción para extraer en crudo y separar las impurezas, los datos históricos, naturaleza del problema, variables que afectan la velocidad de corrosión, y mecanismo de ataque.

El Tercer capítulo, desarrolla el tema de los inhibidores de corrosión, describiendo los diversos tipos, problemas que presentan en su aplicación, mecanismo de protección y los biocidas como complemento del programa.

El cuarto capítulo, explica la selección y aplicación del inhibidor en el oleoducto, detallando los sistemas de bombeo, inyección continua y discontinua.

El capítulo quinto, trata sobre el control y evaluación del programa, utilizando cupones para medir la velocidad de corrosión; uso de raspatubos y

determinación del residual del inhibidor. También se muestra la forma de optimizar el dosaje y la evaluación económica.

En los capítulos sexto y séptimo, presentan las conclusiones y recomendaciones a las que llegó el presente estudio para lograr un óptimo programa de protección del alcantarillado contra la corrosión por H₂S utilizando inhibidores orgánicos.

EL AUTOR

2.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La Protección del Oleoducto y equipos contra la acción corrosiva de anhídrido carbónico presente en el crudo es el objetivo del presente estudio. La corrosión por CO₂; "Corrosión Dulce" como se conoce mas ampliamente, ocurre principalmente en los pozos productores de Petróleo en la Selva; El CO₂ está disuelto en el agua "de formación" que es extraída conjuntamente con el crudo y que fluye a través del sistema atacando a equipos y tuberías.

La Velocidad de corrosión promedio en la parte superior de los pozos de producción y tuberías de transporte en las instalaciones de la Selva Norte, alcanza un valor de 35 MPY (milésimas de pulgadas por año) sin tratamiento anticorrosivo. Después del programa de protección disminuye a valores 5 - 3 MPY. Por otro lado, la velocidad de corrosión en el oleoducto NOR-PERUANO de 36-24 pies de diámetro que parte de Saramuro y llega hasta Bayóvar (Mil kilómetros aproximadamente) es de 8 MPY y después del tratamiento con inhibidor y biocidas baja un promedio de 1 MPY. Esta disminución de la velocidad de corrosión y otros indicadores, reflejan la efectividad del uso de inhibidor orgánico.

Para tener una visión completa del problema, es necesario realizar una breve descripción de las diversas etapas de producción del crudo.

En las operaciones que Petroperú realiza en la Selva Norte se extrae el crudo, mediante diferentes sistemas: Pozos Surgentes (PS); bombeo electrocentrifugo (BEC) y bombeo hidráulico (BH). Se utilizan 65 pozos, en seis baterías de producción. En dieciséis pozos se aplica tratamiento anticorrosivo basado en inhibidores de corrosión. El cuadro A muestra estos datos

El crudo extraído por estos sistemas, es transportado mediante líneas de producción cuya inspección realizada de Marzo hasta Abril de 1984, se muestra en el cuadro B. Este cuadro indica un porcentaje alto de tubería en mal estado debido principalmente al deterioro por corrosión.

El tipo de corrosión más frecuente de las tuberías es por picaduras de la superficie metálica, provocadas por el anhídrido carbónico.

El crudo extraído de los pozos es bombeado a través de las líneas a las baterías, donde por una serie de operaciones de sedimentación y lavados en contracorriente, se reduce al mínimo el contenido de agua. Posteriormente es tratado en "desaladoras" para disminuir el contenido de sales.

El crudo es éstas condiciones es bombeado desde la selva hasta el terminal de Bayóbar en oleoductos, cuyo diámetro va de 12 - 36 pies.

2.1 RECOPIACION DE DATOS HISTORICOS

En esta sección presentaremos datos recopilados que durante constantes visitas se realizo por espacio de dos años a los centros de producción y transporte de crudo.

Las tablas 1,2,3 y 4 muestran la velocidad de corrosión de cuatro pozos. Estos datos se pueden dividir en dos secciones: Antes del tratamiento con inhibidores después del tratamiento (datos con asterisco).

La medida de la velocidad de corrosión se efectuó usando el método de cupones que fueron instalados en la cabeza de los pozos y las tuberías.

La tabla cinco: presenta las características del crudo en cuatro pozos escogidos. Se tomaron datos que no presentaba irregularidades; algunos valores en los análisis no mostraba esa secuencia, probablemente debido a conversiones de Fe^{+2} Fe^{+3} ó indiferencia de otros elementos en la pruebas.

Los datos de la tabla cinco corresponde a

diferen es flujos. porcentajes de CO₂, corte de agua. etc. Se puede observar que el pozo D tiene un alto porcentaje (16%) de anhídrido carbónico con respecto a los otros pozos: probablemente por su alto corte de agua, lo cual origina una velocidad de corrosión **más elevada.**

Las tablas 5,6,7 y 8 muestran **los datos** de análisis realizados que permitieron determinar la concentración óptima del inhibidor, durante el "monitoreo" del programa, mostrando también las concentraciones de fierro que indica la cantidad del metal corroído.

CUADRO A

AREA DE PRODUCCION	CON INYECCION DE I. DE C.	SIN TRATAMIENTO			TOTAL
		BEC	BH	PS	
CORRIENTES	12	3	0	17	32
PAVAYACU	4	9	1	0	14
YANAYACU	0	9	0	1	10
CAPIRONA	0	0	4	0	4
VALENCIA N.E.	0	2	0	3	5
TOTAL	16	23	5	21	65

CUADRO B

AREA DE PRODUCCION	LONGITUD TOTAL(N)	EN MAL ESTADO POR CORROSION	REENPLAZADO AL 31-10-84	POR REENPLAZAR 84 - 85
CORRIENTES	65830	138000	2221	11579
PAVAYACU	26900	13200	1340	11860
YANAYACU	16100	6000	900	5100
CAPIRONA	6800	300	100	2900
VALENCIA N.E.	6800	NUEVO	0	0

TABLA 1

VELOCIDAD DE CORROSION POZO A (Gráfico 1)

Inicio del Tratamiento Anticorrosivo: 18 de Junio de 1984

Datos: Campos de Corrientes PETROPERU

Fecha de Colocacion del Cupòn	Fecha de Retiro del Cupòn	Dias Expuestos	Velocidad de Corro- sion (MPY)
12 Enero 83	30 Mayo 83	77	23
30 Mayo 83	18 Junio 83	80	25
18 Junio 83	10 Oct. 83	114	27
10 Oct. 83	28 Enero 84	102	30
28 Enero 84	18 Mayo 84	112	33
*18 Mayo 84	17 Junio 84	30	35
*17 Junio 84	30 Set. 84	44	28
*30 Set. 84	31 Nov. 84	61	16
*31 Nov. 84	20 Dic. 84	111	5
*20 Dic. 84	15 Feb. 84	57	5

TABLA 2

VELOCIDAD DE CORROSION POZO B (Gráfico 2)

Inicio del Tratamiento Anticorrosivo: 24 de Julio de 1984

Datos: Campos de Corrientes PETROPERU

Fecha de Colocacion del Cupòn		Fecha de Retiro del Cupòn		Dias Expuestos	Velocidad de Corro- sion (MPY)
20 Enero	82	30 Abril	82	100	30
30 Abril	82	8 Set.	82	131	30
8 Set.	82	10 Ene.	83	125	32
10 Ene.	83	24 Mayo	83	134	35
24 Mayo	83	31 Agost.	83	99	35
31 Agost.	83	20 Dic.	83	111	35
20 Dic.	83	15 Marzo	84	86	38
15 Marzo	84	15 Mayo	84	57	42
15 Mayo	84	25 Agost.	84	102	42
*25 Agost.	84	10 Oct.	84	46	12
*10 Oct.	84	15 Dic.	84	66	6
*15 Dic.	84	8 Feb.	85	55	4

TABLA 3

VELOCIDAD DE CORROSION POZO C (Gráfico 3)

Inicio del Tratamiento Anticorrosivo: 10 de Octubre de 1983

Datos: Campos de Corrientes PETROPERU

Fecha de Colocacion del Cupòn	Fecha de Retiro del Cupòn	Dias Expuestos	Velocidad de Corro- sion (MPY)
2 Feb. 83	10 Mayo 82	97	25
10 Mayo 82	15 Junio 82	36	26
15 Junio 82	20 Set. 82	97	29
20 Set. 82	15 Dic. 82	86	32
28 Feb. 83	23 Junio 83	83	38
22 Junio 83	8 Oct. 83	108	41
* 8 Oct. 83	15 Dic. 83	68	16
*15 Dic. 83	20 Mayo 84	95	8
*20 Mayo 84	28 Junio 84	99	4
*28 Junio 84	30 Set. 84	94	4

TABLA 4

VELOCIDAD DE CORROSION POZO D (Gráfico 4)

Datos: Campos de Corrientes PETROPERU

Inicio del Tratamiento Anticorrosivo: 20 Setiembre 1983

Fecha de Colocacion del Cupòn	Fecha de Retiro del Cupòn	Dias Expuestos	Velocidad de Corro- sion (MPY)
10 Febrero 82	30 Mayo 82	119	29
30 Mayo 82	05 Julio 82	36	32
05 Julio 82	30 Setiembre 82	87	37
30 Setiembre 82	10 Enero 83	102	42
10 Enero 83	27 Junio 83	168	43
27 Junio 83	19 Setiembre 83	84	49
19 Setiembre 83	10 Noviembre 83	52	52
*10 Noviembre 83	07 Enero 84	58	18
*07 Enero 84	30 Abril 84	103	8
*30 Abril 84	15 Agosto 84	107	5
*15 Agosto 84	28 Noviembre 84	105	5

TABLA 5

CARACTERISTICAS FISICAS DEL CRUDO

Datos : Campos de Corrientes PETROPERU

<u>POZO</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
% CO2	10%	13%	10%	16%
% Aceite	78%	27%	34%	19%
BSW	30%	75%	70%	88%
Gravedad API	28	28	30	27
Presión PSI	130	100	120	80
Temp. F	150	120	140	120
Producción BPD	3,900	450	210	230
BS	0.3	0.2	0.2	0.2
Cloruros PPM	20,000	70,000	30,000	50,000
Salinidad PTB	120	100	120	150

GRAFICO 1

VELOCIDAD DE CORROSION POZO A

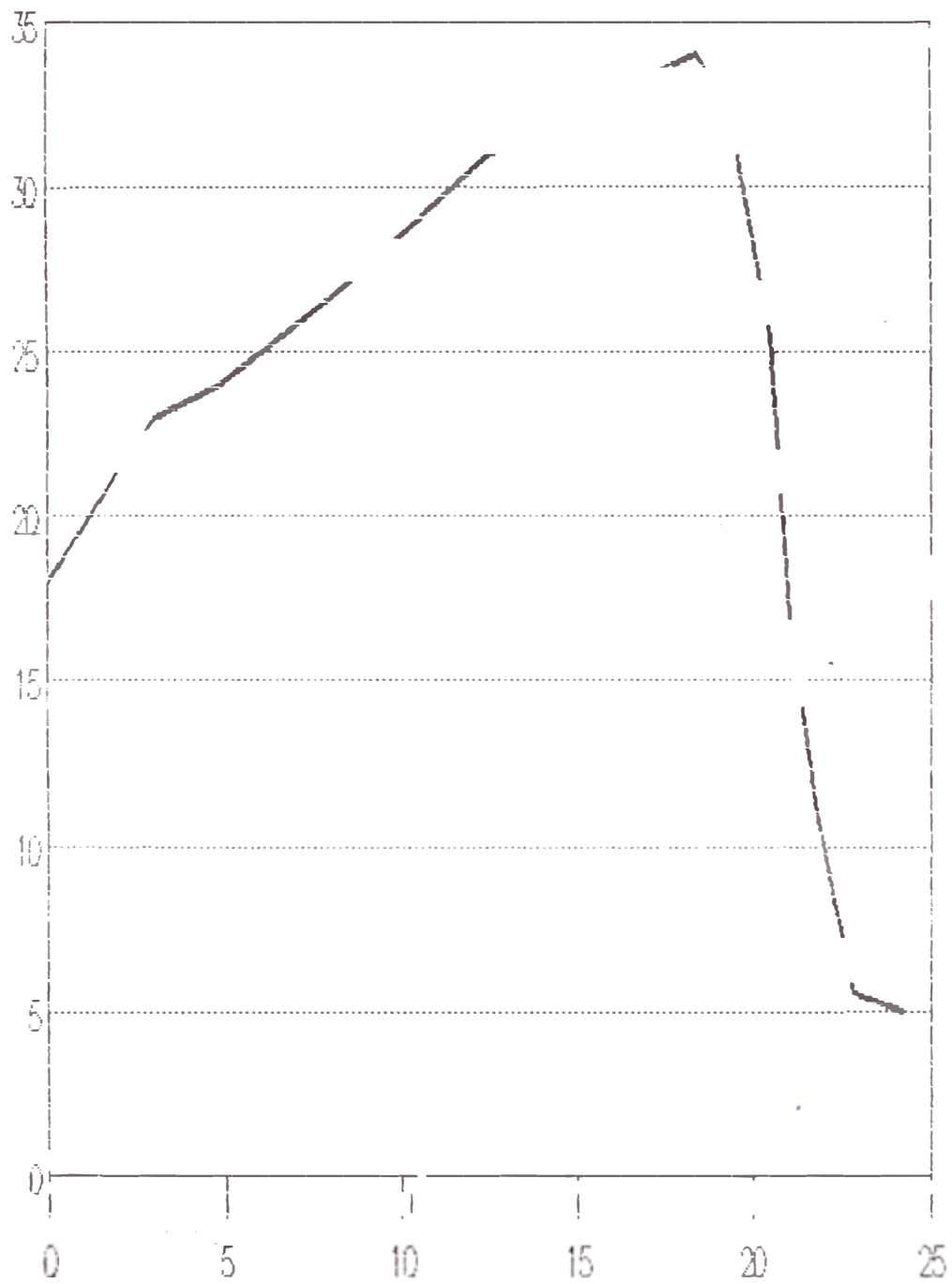


GRAFICO 2

VELOCIDAD DE CORROSION POZO B

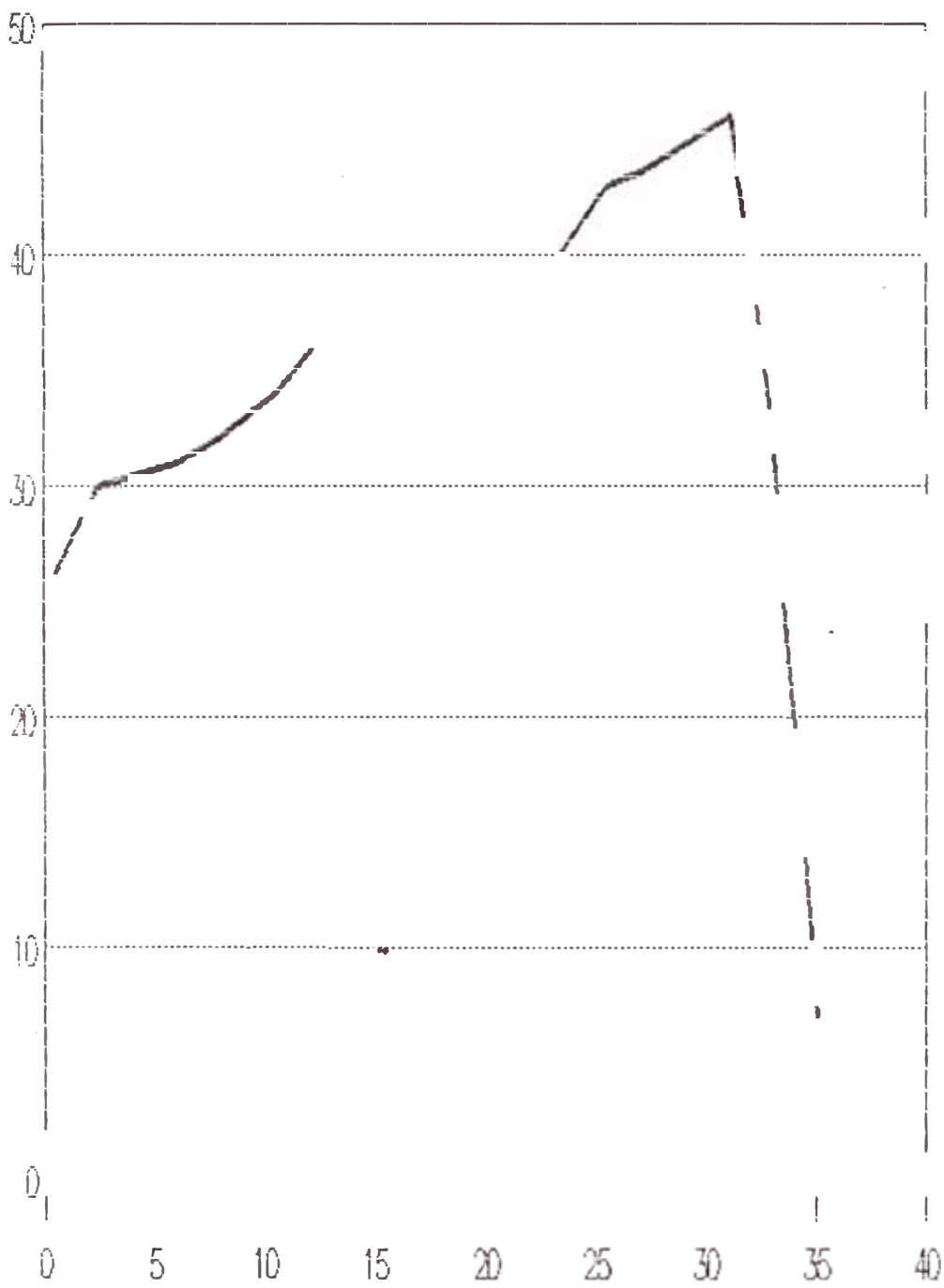


GRAFICO 3 - VELOCIDAD DE CORROSION

DEL POZO 3-TOMADO DE CAMPO DE CORRIENT.

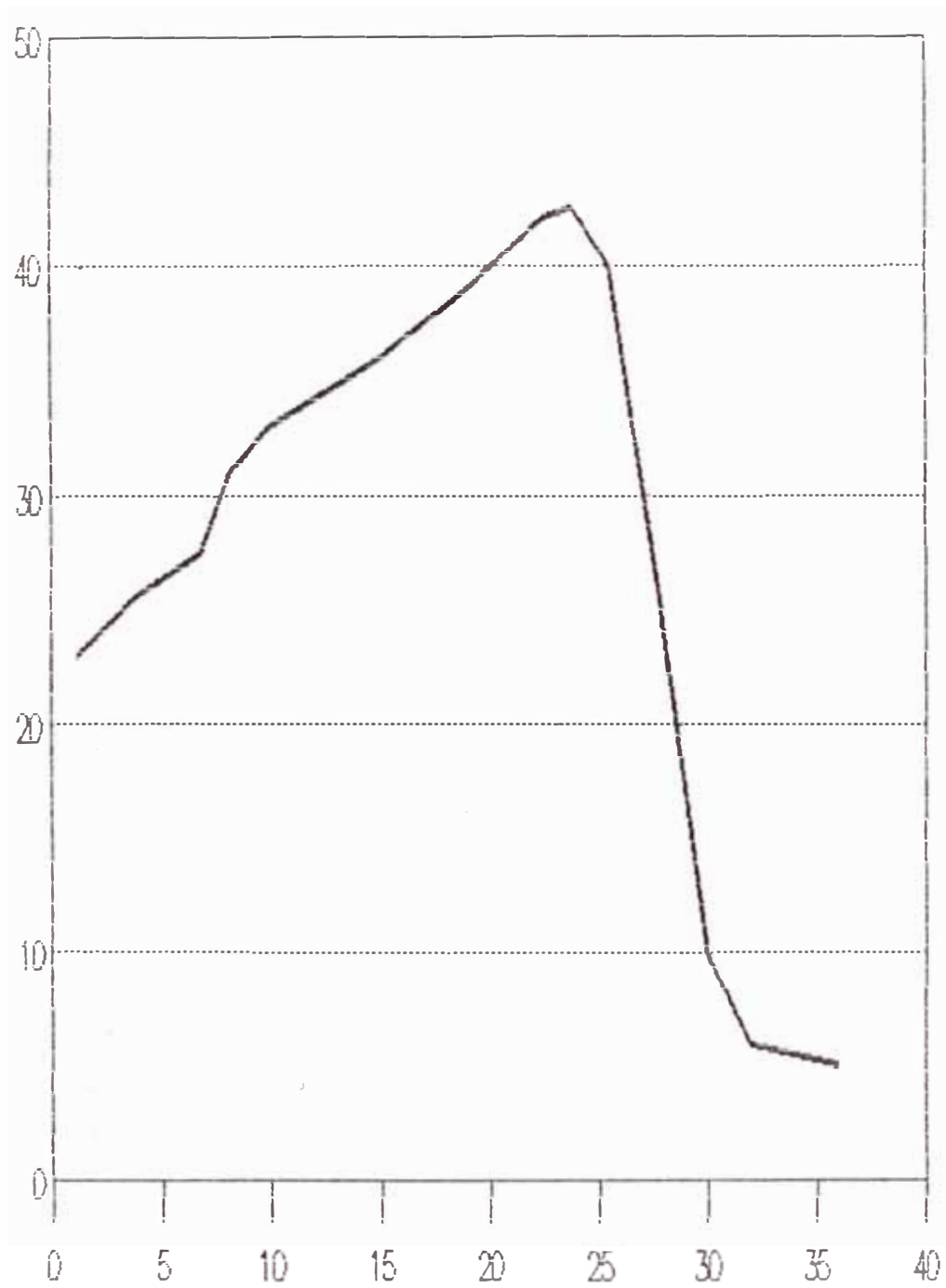
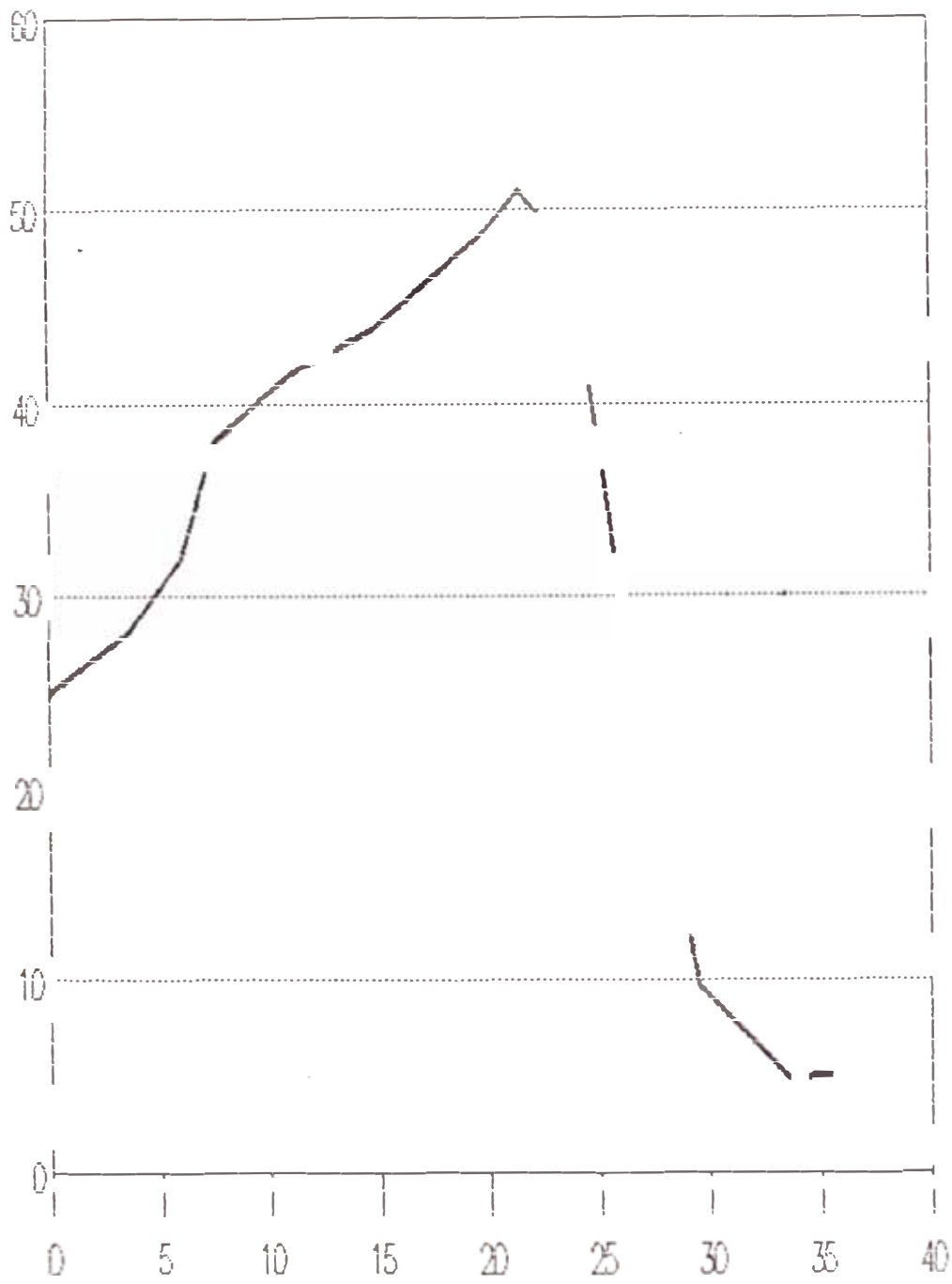


GRÁFICO 4

VELOCIDAD DE CORROSION DE POZO D.



2.2 PROCESO DE CORROSION

La corrosión de las tuberías de transporte de crudo, representa un grave problema que involucra altas pérdidas por concepto de reparación y/o cambios de equipos, tuberías, etc; pérdidas por producción diferidas otros. En los campos de operación de la selva Norte de Petro-Perù, la corrosión del sistema de tuberías tiene su origen principal en la elevada cantidad de Dióxido de Carbono y la presencia de Bacterias Sulfato Reductoras (BSR) presentes en el agua salina que acompaña al crudo.

La corrosión es la destrucción del metal (Fierro) causado por fenómenos electroquímicos, es decir, involucra un electrólito (Agua); una reacción Anódica y una reacción Catódica, formandose una pila galvánica. La mayoría de los problemas de corrosión en la producción del petróleo se debe a la presencia de agua. A una mayor conductibilidad del agua mas rápida serán las reacciones de corrosión. La cantidad de metal que se disuelve es proporcional a la corriente que fluye entre el ánodo y el cátodo. Se ha determinado que un amperio de corriente que fluye durante un año, produce una pérdida de 20 libras de fierro.

La continua extracción del crudo hace que el corte agua sea cada vez mayor por "depletación" del crudo lo que ocasiona un mayor contacto entre el agua y la superficie metálica de las tuberías. Esto ocasiona daños aun más graves por corrosión.

Para que exista corrosión, es necesaria la presencia de cuatro factores, la falta de algunos de ellos elimina el proceso de corrosión.

estos factores son:

I) Metal Activo.- Es el metal al cual el corroyente atacará, este tiene que ser activo, es decir vulnerable al ataque del medio, en nuestro caso es la superficie metálica del oleoducto, que es acero al carbono la cual es susceptible al ataque por ácido carbónico.

II) Medio Corrosivo.- Es el agente que ataca al metal, para nuestro caso son los iones hidrógenos, que provienen de la Hidrólisis del ácido carbónico.

Este ácido desarrolla el papel de cátodo en similitud con una pila galvánica.

III) Interface Metal .- Medio Corrosivo .- Es necesario que exista un contacto entre el metal y el medio corrosivo, para que ocurran las reacciones de corrosión, este es el principio de protección de los inhibidores filmicos.

IV) Electrolito.- Es el conductor iónico, el cual cierra el circuito transportando los iones Hidrógeno liberado de la Hidrólisis del ácido carbónico.

Si el agua esta ausente el problema de corrosión esta resuelto.

No es posible detectar la corrosión antes que cause daño en las instalaciones, aunque un análisis de agua emulsionada nos puede indicar el problema potencial. Nótese que la

adición de agua durante las perforaciones pueden dar lugar a falsas interpretaciones, debido a que estas aguas muchas veces no es tratada inicialmente y acarrea sustancias contaminates.

Asumiendo que no exista contaminación externa y la producción sea estable, el PH del agua debería ser 7 y sería poco probable el problema corrosivo.

Pero debido al Dióxido de carbono que reacciona con el agua; produciendo ácido carbónico que luego se hidroliza y acidifica el medio originando problemas de corrosión.

Un análisis de la cantidad de fierro perdido por día en los equipos, asumiendo que se está corroyendo. Pero en dicho análisis no se detecta las picaduras ni el lugar donde ocurren estos, debido a las pequeñas cantidades de fierro que se pierden por estas picaduras, y que no refleja en el análisis total.

2.3 VARIABLES QUE INFLUYEN EN LA VELOCIDAD DE CORROSION

Existen diversas variables que influyen en el proceso de corrosión :

2.3.1 CORROSIVIDAD Y CONDUCTIVIDAD DEL ELECTROLITO

En nuestro caso, el electrólito es agua.

A una mayor conductividad del agua, más rápida serán las reacciones de corrosión.

El agua realiza el papel de electrólito en la pila galvánica, y tiene caracter salina, su composición salina es similar al agua de mar con un alto

porcentaje de cloruro de sodio, cloruro de magnesio, carbonato de calcio, etc.

La corrosividad del electrólito, depende de la presencia o ausencia de los agentes oxidantes.

En nuestro caso los agentes oxidantes más importantes son : el oxígeno y los iones hidrógeno.

La concentración de iones hidrógeno se determina por el PH del medio, según la siguiente fórmula :

$$PH = \text{Log} \frac{1}{(H^+)}$$

2.3.2 EFEECTO DE LA VELOCIDAD DEL FLUIDO

Los crudos de baja velocidad o estancados **presentan** condiciones favorables para la corrosión por picaduras. Las altas velocidades y sus cambios y dirección producen corrosión-erosión en

sistemas libres de depòsito. La razòn de este fenòmeno es que el medio corrosivo H^+ , es suministrado

màs ràpido al àrea donde se produce la corrosiòn. Para Crudos que tienen depòsitos sobre su superficie, un incremento del flujo eleva la velocidad de corrosiòn, debido al rozamiento de las partículas con las paredes del oleoducto.

La acumulaciòn de depòsitos crean celdas de concentraciòn que origina corrosiòn galvànica en flujos de petròleo de baja velocidad o estancados, por eso se recomienda removerlos.

2.3.3 EFECTO DE CONCENTRACION DE SALES

una mayor salinidad, mayor es la conductividad del medio y elevado deterioro del metal. El crudo con elevado PTB (libras de sal por cada mil barriles de crudo) tiene mayor tendencia corrosiva que el de menor concentraciòn de sales.

En crudos con alto PTB, la concentraciòn de iones cloruros se incrementa, y se necesita mäs cantidad de inhibidor para proteger los equipos.

2.3.4 EFECTOS DEL PH

El pH en soluciones acuosas es extremadamente importante para determinar el problema de corrosión.

El agua emulsionada debería tener un pH alcalino, pero debido a la presencia del dióxido de carbono, tiene un pH de 6-6.5. Este pH ácido se debe al incremento de los iones hidrógeno provenientes de la hidrólisis del ácido carbónico.

El gráfico cinco; muestra que el grado de acidez aumenta cuando se incrementa la presión parcial del dióxido de carbono.

Del mismo gráfico, podemos deducir que el pH es más ácido a menor temperatura.

2.3.5 EFECTOS DE LA PRESION

La presión es variable través del oleoducto, pero a mayor presión total, mayor es la presión parcial del dióxido de carbono, por lo tanto, mayor es la agresividad del medio. La presión parcial del CO se calcula multiplicando la presión total del fondo del pozo que varia entre 3000-4000 psi por el porcentaje de CO que varia de 10% al 15% .

2.3.6 EFECTO DE LA TEMPERATURA

La temperatura promedio del crudo en los oleoductos esta entre 120 F y 200 F.

La temperatura disminuye la solubilidad del CO₂ en el agua. A mayor temperatura, la acidez disminuye por lo tanto, la corrosión es menor, esto se puede apreciar en el gráfico (5)

Se debe tener presente que los inhibidores orgánicos, como las aminas elevadas temperaturas (320 F) no son estables (11).

2.3.7 OTROS FACTORES MENORES

Otros factores que influyen en la velocidad de corrosión son las corrientes eléctricas extrañas ; a mayor cantidad de corrientes vagabundas, mayor es la velocidad de corrosión.

Tambien la presencia de sólidos abrasivos, contribuye a incrementar la velocidad de corrosión.

2.4 CORROSION POR CO₂

La corrosión por dióxido de carbono, denominada corrosión dulce, no se produce propiamente por el CO₂ que proviene de las formaciones petrolíferas.

El CO₂ reacciona con el agua de formacion producir Acido carbónico que en medio acuoso libera iones hidrònio que son los que realmente

Reaccion:



Ion Hidronio

El ion de Hidrógeno ataca el **fierro** en equipos y líneas de flujo, **mediante** las reacciones :



Aún cuando **no se encuentra en forma natural** en las aguas de formación, el oxígeno puede entrar al pozo por el **anular** ó a través del sello de la **bomba**, por bridas, válvulas defectuosas, etc. Cuando esto ocurre, el oxígeno en presencia del dióxido de carbono incrementa drásticamente el **poder** corrosivo del agua causando una picadura **más severa**, aún en concentraciones muy bajas, **menores** de 1 ppm de O₂.

Las siguientes reacciones están presentes :



Adicional.

Como primera aproximación, podemos guiarnos por la presión parcial del CO₂ en el pozo para predecir la corrosión :

I) Presión Parcial de CO2 menor de 7 psi :

medio considerado no corrosivo.

II) Presión Parcial de CO2 entre 7 y 30 psi :

medio corrosivo, requiere tratamiento químico.

III) Presión Parcial de CO2, mayor de 30 psi :

medio muy corrosivo, requiere tratamiento químico y mejores materiales en algunos casos.

La presión parcial del CO2, se puede calcular por la siguiente formula:

Presión Parcial de CO2= Presión en el fondo del pozo x % de CO2.

Ejemplo:

Presión Parcial de CO2 (pozo A) = 4300 x 0.1
= 430 PSI

Presión Parcial de CO2 (pozo B) = 2600 x 0.15
=390 PSI

Presión Parcial de CO2 (pozo C) = 3800 x 0.1
=380 PSI

Presión Parcial de CO2 (pozo D) = 2500 x 0.13
=325 PSI

La corrosión dulce, se puede conocer por que normalmente exhibe una delgada película de óxido negro, por el agua de formación de color rojizo; por las picaduras y ademas por que el medio corrosivo está en contacto con la superficie metálica. Estas son las características que se observan simple vista.

La reacción que tiene lugar :



Carbonato de Hierro

Producto de corrosión negro

Otro factor que indica la probable corrosión por dióxido de carbono, es la presión parcial del CO_2 y el pH del medio. Debido a que el agua de formación tiene similitud al agua de mar y tiene sales disueltas, su pH es alcalino (8-9), pero al tener gas de CO_2 disuelto se neutraliza.

A medida que el agua presenta mas gases disueltos se hace mas ácida, llegando su pH hasta 5 en algunos casos. Es por esta razón que un pH más bajo indica mayor porcentaje de CO_2 disuelto en el agua de formación (1).

2.5 OTROS TIPOS DE CORROSION PRESENTE EN OLEODUCTOS.

El transporte de crudos, presenta diversos casos de corrosión. Esta sección explicará brevemente cada uno de estos tipos:

2.5.1 CORROSION UNIFORME

Es el desgaste homogéneo o pérdida de espesor uniforme de la superficie metálica; esta pérdida de espesor se expresa en MPY (Mils per Year), milésimas de pulgadas por año. Este tipo de corrosión se mide a través de cupones, corrosómetro,

La intensidad del proceso por corrosión galvánica es función del área catódica expuesta. Ejemplos de esta forma de corrosión se presentan alrededor de soldaduras y conexiones de tuberías viejas con nuevas (La corrosión se acentúa en las tuberías nuevas).

2.5.2.2 CORROSION POR ESFUERZO - FATIGA

Las piezas metálicas presentan esfuerzos remanentes por su proceso de fabricación y al estar sometidas a elevadas presiones se incrementa estas Tensiones Internas; y al estar en contacto con el medio corrosivo se produce pequeñas grietas. Estas grietas o rajaduras avanzan y crecen mayormente bajo la superficie del metal, originando fallas que no son previsibles.

Este tipo de corrosión por Esfuerzo-Fatiga, es frecuente en sistemas de bombeo electrocentrífugo, debido a las tensiones a que están sometidas las bombas y tuberías sumergidas.

Como medida de prevención se debe reducir los esfuerzos por debajo del límite crítico. Una medida para reducir las tensiones remanentes o esfuerzos es templando el material.

Otra medida que se puede adoptar, es mejorar el diseño, haciendo la sección crítica más ancha ó seleccionando materiales mas resistentes.

También podría eliminarse el medio corrosivo y si no es posible, debería utilizarse inhibidores de corrosión para disminuir la agresividad del medio, o usar protección catódica.

2.5.2.3 EROSION - CORROSION.

Es la aceleración de la velocidad de destrucción ó ataque del metal debido al movimiento entre el fluido corrosivo y la superficie metálica.

Generalmente; este movimiento es rápido y produce desgaste mecánico. Los productos de corrosión son retirados constantemente dejando la superficie del metal expuesta a mayor ataque corrosivo.

Este tipo de corrosión se caracteriza por la presencia de surcos, cavidades, superficies onduladas, cráteres y valles que generalmente exhiben un patrón direccional.

Sobre las superficies del metal se forma; películas protectoras con los productos de la corrosión.

La protección de esta película depende de su velocidad de formación y la resistencia al pozo del fluido.

En flujos turbulentos, al haber mayor agitación del crudo sobre la superficie metálica aumentan las fallas por erosión-corrosión. Este tipo de corrosión se nota en los cambios de diámetro de la tubería, codos, reducciones, curvaturas, etc.

2.5.2.4 CORROSION MICROBIOLOGICA.

Esta forma de corrosión se presenta poco en los poros. Es común en lugares donde se deposita el crudo, como por ejemplo, tanques de almacenamiento, estancamiento del crudo en las tuberías, etc.

La corrosión microbiológica es causada por bacterias sulfato-reductoras que convierten los sulfatos del agua en ácido sulfhídrico. Estas bacterias son del tipo Anaerobicas (no requiere de oxígeno en su metabolismo), sus colonias se localizan debajo de depósitos en área estancadas, sin acceso de aire.

Las zonas donde se encuentran estas bacterias, presentan concentraciones altas de iones hidrógeno que producen picaduras en los equipos.

La corrosión producida por el H₂S y CO₂ es más agresiva que aquella causada por el H₂S:

Reacción de corrosión por H₂S:



Este **ataque** es sumamente peligroso por los esfuerzos internos **rajaduras** que ocasiona el hidrogeno molècular generado al introducirse al metal.

2.5.2.5 CORROSION POR GASE DISUELTOS EN EL CRUDO

Gran porcentaje de los casos de corrosiòn son causados por gases corrosivos disueltos en el agua:

Diòxido de carbono, àcido sulfhídrico oxígeno, **que pueden estar** presentes individualmente o en forma combinada. El H₂S CO₂ provienen de las formaciones petrolíferas; mientras que **el oxígeno** se introduce al sistema, por sellos defectuosos. Estos gases ocasionan corrosiòn del **tipo uniforme o localizada**. La corrosiòn por CO₂ causa severas picaduras corrosiòn por fatigas en diversas areas de las bombas; provocando fallas o erosionando el metal.

Los efectos de esta forma de corrosiòn se observan simple vista sobre la superficie del metal por su textura rugosa después de estar expuesto al medio.

3.- INHIBIDORES DE CORROSION.

GENERALIDADES.

Un inhibidor es una sustancia que agregada en pequeñas concentraciones a un medio corrosivo disminuye la velocidad de corrosión.

Para la protección de oleoductos y equipos cuyo material de fabricación es el acero al carbono, las Aminas orgánicas son los inhibidores más compatibles.

Estas aminas forman una película invisible que aísla al crudo del metal. Se conoce poco sobre los mecanismos de inhibición, ya que la mayoría son desarrollados en secreto y los laboratorios que los producen no revelan información.

El inhibidor es inyectado en la cabeza del pozo líneas de producción para obtener la concentración óptima y conseguir una máxima protección. Esta inyección se realiza mediante bombas reciprocantes, más adelante detallaremos sobre los sistemas de inyección.

En la aplicación de inhibidores se debe analizar los siguientes puntos:

- Su efecto sobre el proceso de corrosión: este debe cumplir con el papel de reducir la velocidad de corrosión.

Las Aminas orgánicas son los inhibidores más

apropiados para el sistema acero al carbono-crudo.

- Su interacción con el ambiente agresivo, debido a su mecanismo de protección, no deben existir reacciones colaterales con el medio corrosivo.
- Propiedades de los inhibidores: el sistema debe ser examinado antes de aplicar el programa para evitar propiedades adversas que el inhibidor pueda presentar en su función de protección.

3.1. TIPOS DE INHIBIDORES DE CORROSION

Los inhibidores pueden ser clasificados según su mecanismo y composición en cinco tipos:

- Inhibidores que reaccionan con el agente corrosivo.-

Estas sustancias actúan eliminando los agentes corrosivos de la solución. Ejemplo:

El sulfito de sodio y la hidrazina que eliminan el oxígeno en las soluciones acuosas.

- Inhibidores pasivadores .- Existen dos tipos: aniones oxidantes; que pasivan los aceros en ausencia del oxígeno, como los cromatos, nitritos, nitratos, etc y los aniones no oxidantes como los fosfatos, **molibdatos,** que requieren la presencia de oxígeno para pasivar el acero. El mecanismo de protección de los aniones oxidantes es por adsorción del óxido sobre la superficie del metal; la absorción ayuda a polarizar el

ciales bajos formando una capa delgada e invisible de óxido férricos hidratados que protege al acero.

- Inhibidores de precipitación:

Estos inhibidores son compuestos que forman una película de precipitados sobre la superficie del metal e interfieren directamente sobre el ánodo y el cátodo.

Los inhibidores más comunes de esta clase son los silicatos y fosfatos.

- Inhibidores en fase vapor.- Actúan en forma similar a los inhibidores orgánicos. Presentan una presión de vapor alta. El inhibidor se coloca cerca del metal a proteger para ser transferido por sublimación y condensación a la superficie metálica.

I) INHIBIDORES ORGANICOS.

Introducción: Estos compuestos orgánicos constituyen una clase amplia de inhibidores de corrosión que no pueden especificarse como catódicos o anódicos. Cuando están presentes en concentraciones altas afectan a la superficie entera de metal y probablemente inhiben ambas áreas catódica y anódica, pero en diferentes grados, dependiendo del potencial del metal, estructura química del inhibidor y tamaño de la molécula.

La reducción de la velocidad de corrosión al

aumentar la concentración del inhibidor, se debe al resultado de la adsorción de la amina sobre el metal formándose una capa invisible de pocas moléculas de espesor. Los Inhibidores catiónicos, como las aminas orgánicas, son adsorbidos preferencialmente si el metal está cargado negativamente, con respecto a la solución. El potencial al cual no son preferidas las moléculas catiónicas ni aniónicas es conocido como el punto de carga cero "ZPC". Por esto se recomienda usar en forma conjunta protección catódica e inhibición orgánica, para lograr mayor efectividad que empleando estos métodos por separado.

II) SINERGISMO CON LOS IONES HALOGENOS

La eficiencia de las aminas orgánicas como inhibidores de corrosión mejora con la presencia de iones halógeno. Los iones halógeno inhiben la corrosión en cierto grado en soluciones ácidas; el ion cloruro (Cl^-), disminuye la velocidad de ataque del ácido sobre el acero. Una combinación de aminas con yoduro resulta más inhibitoria que cualquiera de los productos por separado; a esto se denomina sinergismo. Una explicación del sinergismo es que el acero adsorbe iones yoduro a cuya carga vira el potencial de su superficie a una dirección negativa aumentando la adsorción de la amina catiónica

III) EFECTOS DE LA ESTRUCTURA MOLECULAR:

Se ha investigado como el **tamaño** de las moléculas influye en la efectividad de los inhibidores de corrosión. Sin embargo los resultados no son suficientemente consistentes **para** permitir la formulación de **una** regla general con respecto del aumento de peso molecular.

Las aminas primarias son **más** eficientes como inhibidores a medida que aumenta la longitud **de** su cadena, pero en contraste los mercaptanos alifáticos primarios y algunos aldehidos disminuyen su eficiencia a medida que aumenta la longitud de la cadena.

Estos resultados se deben a la interacción de **dos** factores que influyen en la absorción:

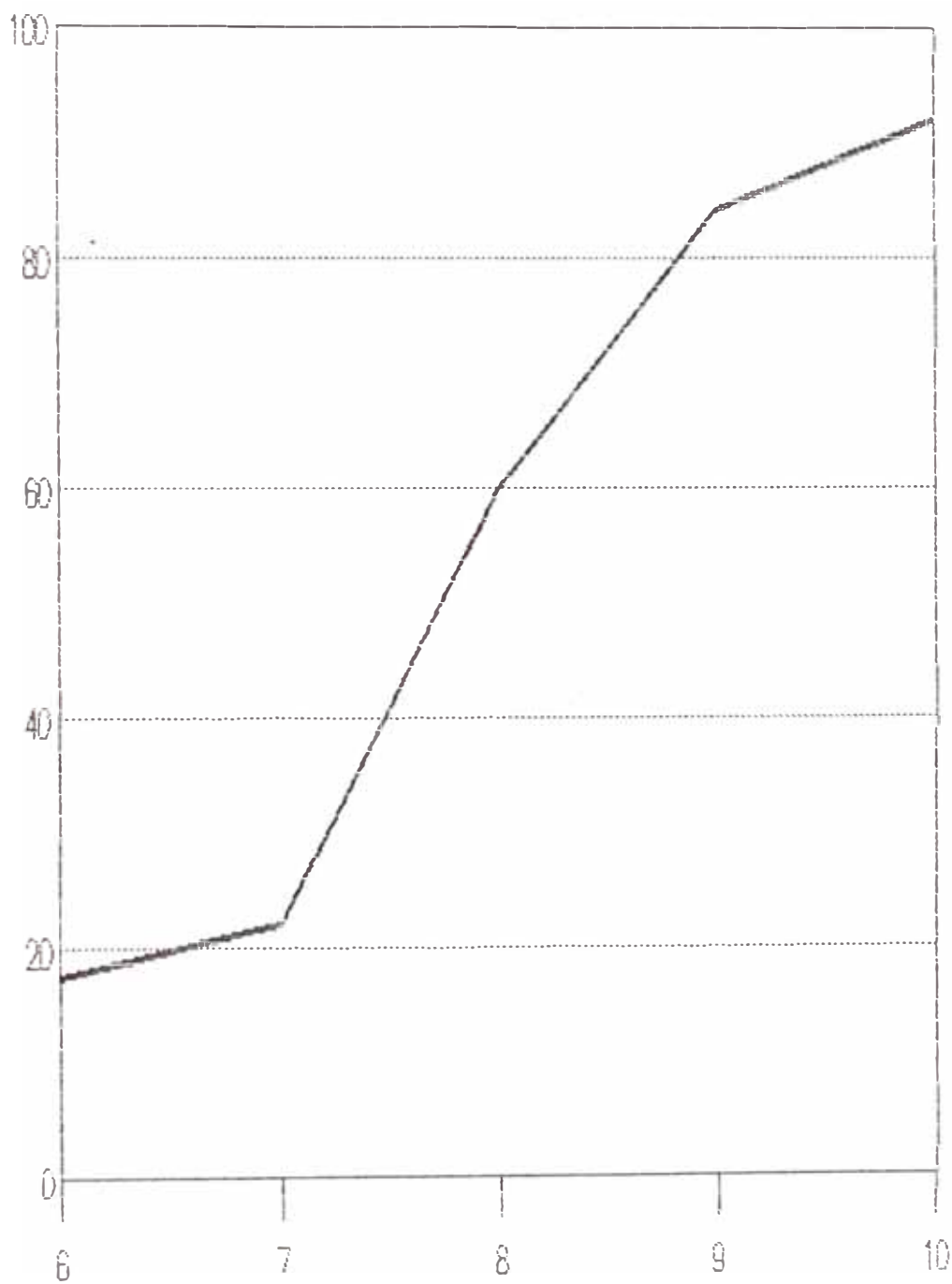
- Lo compacto de la película
- Las tendencias de las moléculas para interconectarse con la molécula **adyacente**.

Existe poca **duda** sobre si el enlace de la amina con la superficie metálica se efectúa a través del átomo de nitrógeno.

La eficiencia del inhibidor aumenta cuando se incrementa el **número** de átomos de carbono **en** la estructura química del anillo, esto se cumple por lo menos, hasta el décimo átomo de carbono. El gráfico diez muestra el porcentaje de eficiencia versus el número **de** átomos de carbono.

GRFICO 10: GRFICO DE HACKERMAN

DE INCL DE ANNAS CICLOS No DE ATOMOS CAR



NUMERO DE ATOMOS DE CARBONO

3.2 PROBLEMAS EN LA APLICACION DE INHIBIDORES.

El sistema debe ser examinado cuidadosamente antes de **implementar** un programa por inhibidores de corrosión. El **examen** debe abarcar un análisis de todo los factores y variables que controlan el proceso.

Como ejemplo se puede mencionar que **las** reacciones secundarias de inhibidor afectan su naturaleza polar impidiendo ser adsorbido por el metal y el inhibidor se podría comportar como un agente Tenso-Activo. En este caso el inhibidor presenta propiedades propias de un jabón o detergente provocando espuma, formando emulsiones o aflojando incrustaciones.

I) ESPUMA

La acción más apropiada para evitar dificultades por espuma, es determinar en que parte del sistema existen condiciones favorables para su formación.

Primero encontrar los lugares donde el fluido **con** inhibidor es agitado en presencia de gases; esto sucede comunmente en los separadores de gases y lavados en contracorriente. El paso siguiente es obtener una muestra de fluido y el gas, luego agrega el inhibidor a probar y ajusta r la temperatura a la de operación del oleoducto; agitar vigorosamente. Si este ensayo produce una espuma estable, existe un problema potencial. Se realizó este experimento y encontramos que la espuma en ciertos lugares presenta estabilidad.

Existen tres soluciones ó alternativas:

- Primero: agregar un agente anti-espumante.
- Segundo: seleccionar otro inhibidor que no origine espuma.

Tercero: el sistema puede ser separado parcialmente y tratado con un inhibidor más compatible.

II) EMULSIONES

Las emulsiones son similares a las espumas que consisten en una fase dispersa en otra. La condición favorable para la formación de emulsiones, es la presencia de dos fases líquidas, agitación y un estabilizador de emulsión; el inhibidor de corrosión puede comportarse como un estabilizador de emulsión. La forma de verificar este comportamiento es: sacudir las dos fases líquidas con el inhibidor y medir el tiempo necesario para la separación de ambas fases. Existe lugares en el oleoducto donde el flujo es turbulento formando emulsiones por lo que es necesario inyectar desemulsionante.

III) INCRUSTACIONES

Un sistema puede ser obstruido como resultado del ablandamiento y formación de incrustaciones por parte del inhibidor. La mejor manera para evitar este problema, es la limpieza periódica del oleoducto mediante raspatabos y la inyección esporádica de productos desincrustantes.

IV) PERDIDAS DE INHIBIDOR

Una causa frecuente de una inhibición defectuosa es la pérdida de inhibidor, antes que pueda estar en contacto con las superficies metálicas y efectuar la protección deseada en el sistema. Un inhibidor se pierde por precipitación, adsorción o reacción con un componente del sistema. También por ser demasiado lento o poco soluble en el solvente (Isopropanol, butanol) y no proporcionar la solubilidad adecuada de la amina en el crudo.

Para solucionar estos problemas, se ensayaron con diversos inhibidores; derivando pequeñas líneas del proceso y probando cual responde mejor a la prueba.

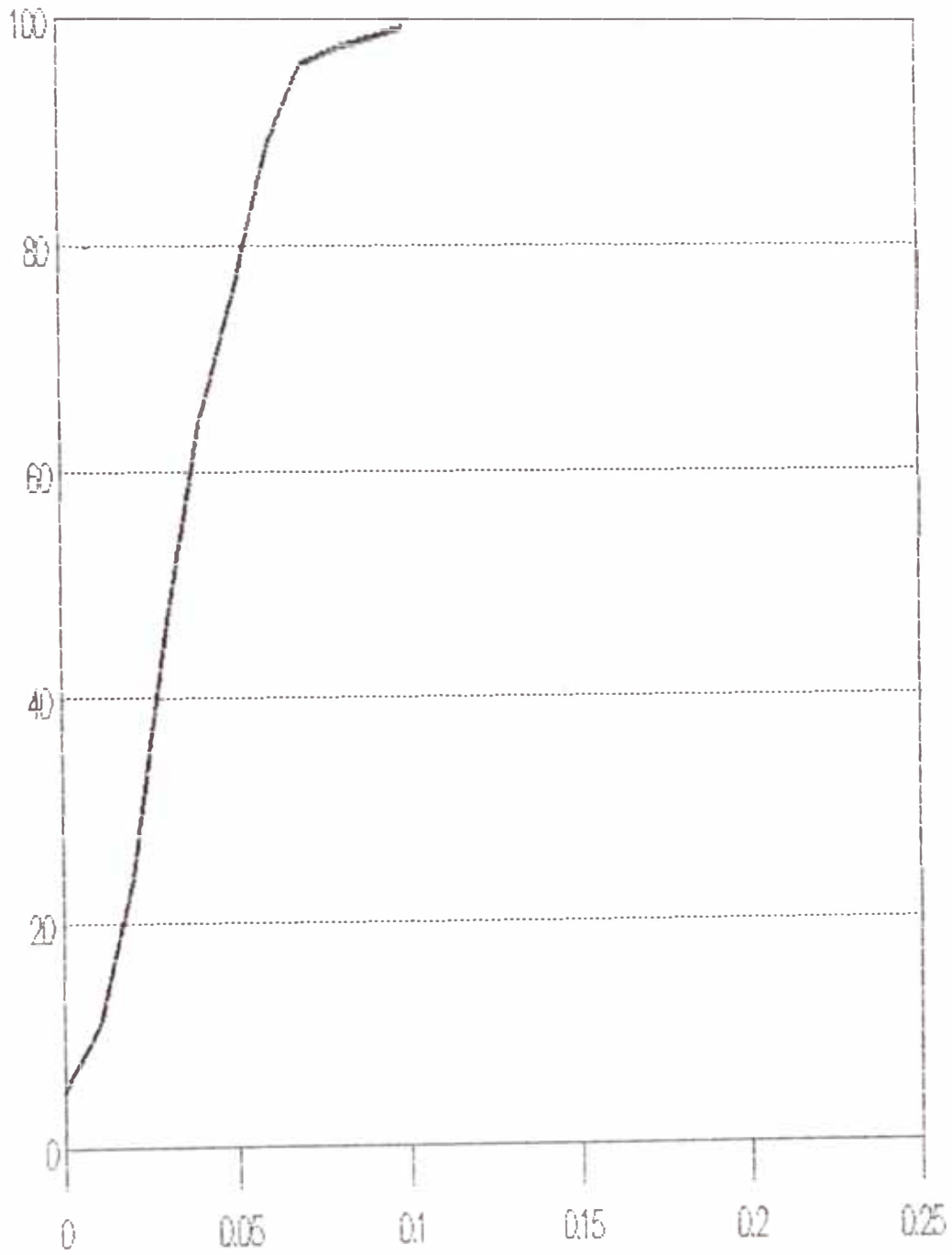
3.3 MECANISMO DE PROTECCION

El mecanismo de protección de los inhibidores orgánicos del tipo Aminas es la formación de una capa protectora con solo unas pocas moléculas de espesor. Esta capa protectora evita el contacto entre el metal (acero de carbono) y el medio corrosivo (ácido carbónico).

Los Inhibidores Orgánicos, como las aminas del tipo catiónicos son adsorbidos preferencialmente si el metal está cargado negativamente, con respecto a la solución.

GRAFICO 11

CONC. DE INHIB. VS REDUC. DE VEL. DE CORR.



CONCENTRACION DE INHIBIDOR (% PESO)

No está totalmente comprobado si el enlace de la Amina con la superficie metálica se efectúa a través del átomo de nitrógeno.

En la serie de Iminas Cíclicas saturadas, la eficiencia de inhibidor aumenta cuando se eleva el número de átomos de carbono en el anillo por lo menos hasta 10. Esto se puede observar en la figura diez.

La eficiencia del inhibidor aumenta con la concentración, hasta saturar la superficie, ocupando las moléculas todos los espacios disponibles.

Cuando el enlace de adsorción es más fuerte, se necesita menor dosaje para alcanzar el recubrimiento de la superficie.

Cuando se agrega un inhibidor por medio de una bomba de inyección, el espesor de la película aumenta en varias milésimas de pulgadas; esta película protectora presenta buena persistencia, por que continúa inhibiendo hasta después que se deja de inyectar.

La formación de la película es un fenómeno reversible, es el resultado de las fuerzas inter-

moléculares de atracción entre las moléculas de las aminas y el metal. La sustancia adsorbida no penetra la trama cristalina del metal, ni reacciona con él; solo permanece adherida sobre la superficie metálica.

3.4 COMPLEMENTO DE LOS INHIBIDORES.

Para un efectivo programa de protección del oleoducto, además del inhibidor orgánico, es necesario el uso de otros productos químicos que complementen este programa, entre ellos tenemos principalmente los Biocidas; para problemas de corrosión microbiológica por bacterias sulfato reductoras; el uso de desincrustantes antiespumantes y desemulsionantes.

BIOCIDA:

La presencia de ciertos microorganismos en el agua que acompaña al petróleo durante las operaciones de ensuciamiento y corrosión de los equipos, son las bacterias.

Esto conduce a pérdidas de petróleo, dificultades de operaciones; deterioro del equipo, etc. Por todo esto es necesario usar biocidas como complemento del programa anticorrosivo.

La bacteria **Sulfato-Reductora (BSR)** es la **principal** causante de la mayoría de problemas de **corrosión** microbiológica en el transporte del **petróleo**. Estas BSR se encuentran en número reducido en aguas superficiales que contienen oxígeno y su reproducción no es apreciable. En ausencia de oxígeno, su desarrollo es **vigoroso** hasta infestar el medio.

Estos organismos se introducen al sistema con los fluidos de perforación no tratados con bactericidas o en operaciones con agua no esterilizada. Las BSR se desarrollan en áreas de baja velocidad de flujo y zonas de estancamientos (fondo de tanques, líneas de bombeo intermitente, puntos de separación y decantación de agua).

La presencia de BSR se determina por :

- **Incremento** de la concentración del ácido sulfhídrico del sistema.
- Coloración oscura del agua (negra).
- Deterioro del material del sistema.
- Depósito de sulfato de hierro.
- Aumento de la corrosividad del sistema.

Cuando se establece la necesidad de un control **del crecimiento** de los microorganismos, se debe iniciar un programa de tratamiento químico con Biocidas

Los métodos **más** empleados son la inyección con-

tinua y por lotes. La dosificación por lotes consiste en adicionar concentraciones altas de biocida al sistema periódicamente.

El volumen del lote y el tiempo de contacto necesario puede estimarse a partir de pruebas de laboratorio (test NACE: time-kill).

La inyección del biocida se debe realizar lo mas cerca posible a la fuente del agua con el fin de anular la causa de la contaminación, y lograr una buena mezcla.

Las bacterias tienden a desarrollar inmunidad hacia los agentes biocidas después de cierto tiempo. Para evitar este fenómeno se recomienda seleccionar un mínimo de dos biocidas con diferente agente bactericida y alternar su aplicación.

El tratamiento debe ser "monitoreado" constantemente para verificar su efectividad en diversos puntos del sistema. Especial énfasis debe recibir el control en áreas alejadas de los puntos de inyección.

4.- SELECCION DE INHIBIDOR

Los compuestos orgánicos a base de sales de Aminas son **los** inhibidores más compatibles con el sistema acero al carbono-crudo.

Para seleccionar la Amina que mejor comportamiento **presenta** en el **programa de protección**, se realizó los experimentos recomendado por NACE.

- Primer caso: En una botella standar rotulada, se coloca un espécimen del metal en el medio **corrosivo**, y luego de un periodo de 90 días, se mide la velocidad de corrosión sin agitación, se cálculo un valor de 44 MPY.

TABLA 8

DATOS SOBRE SELECCIONADO DE INHIBIDORES

SIN INHIBIDOR

- VELOCIDAD DE CORROSION SIN AGITACION : 44 MPY
- VELOCIDAD DE CORROSION CON AGITACION : 55 MPY

Velocidad de corrosión	V.C. 20 PPM	V.C. 40 PPM	V.C. 60 PPM
I - 1	16 MPY	12 MPY	12 MPY
I - 2	12 MPY	10 MPY	8 MPY
I - 3	17 MPY	14 MPY	13 MPY

- Segundo caso: Es similar al primer caso, con la diferencia que se emplea un agitador mecánico para lograr una turbulencia. Se determinó una velocidad de corrosión de 55 MPY.

Estos dos datos sirven como referencia para después comparar con experimentos similares al anterior pero con inhibidor.

Para el tercer caso seleccionamos previamente tres inhibidores y evaluamos cual responde mejor ante nuestro problema.

- Tercer caso: Consiste en adicionar el inhibidor en diferentes concentraciones a las botellas experimentales, para comparar cual tiene mejor comportamiento filmico.

Analizando los resultados presentados en la tabla 8 podemos ver que el inhibidor (2) es el que mejor responde al experimento de reducción de la velocidad de corrosión.

Este método estandar se encuentra en los manuales de NACE y se usa con frecuencia para la selección a nivel de laboratorio de un inhibidor, además se observa la compatibilidad del inhibidor con el sistema, si forma emulsiones estables, espumas, precipitados, etc. En nuestro experimento se observó la compatibilidad de los tres inhibidores y la selección se realizó en base a la reducción de la velocidad de corrosión.

Para la selección del inhibidor, determinación de di-

versas velocidades de corrosión e identificación de productos se utilizaron los siguientes métodos NACE:

- *NACE TM-03-74
LABORATORY SCREENING TESTS OF DETERMINE
THE ABILITY OF INHIBITORS OF 4P.
- *NACE TM-02-70
CONDUCTING CONTROLLED VELOCITY
LABORATORY CORROSION TESTS METHOD OF 3P
- *NACE RP-01-73
COLLECTION AND IDENTIFICATION OF CORROSION
PRODUCTS 11P

4.1 APLICACION DE INHIBIDORES

La inyección de inhibidores al sistema es una operación importante. Mediante esta operación se adiciona el producto químico en el dosaje previamente calculado.

La inyección se realiza mediante bombas reciprocantes; estas bombas desplazan una cantidad definida de inhibidor a través del espacio anular en la bomba electrocéntrica y a lo largo del oleoducto.

Los inhibidores de corrosión se encuentran generalmente en forma sólida o líquida. Los inhibidores líquidos son los preferidos por la facilidad para el transporte, estos no son puros, por su naturaleza rara vez tiene características óptimas de viscosidad, punto de congelamiento o ebullición generalmente están disueltos en un solvente apropiado como 1-Butanol, isobutanol o

isopropanol; para que presenten propiedades compatibles con el sistema. Además es frecuente mezclar el inhibidor con un agente desemulsionante; dispersante, surfactante, antiespumante o medio sinérgico

La cantidad del inhibidor se expresa en términos de porcentaje activo. En nuestro sistema, un volumen de inhibidor tiene 20% de porcentaje activo. En climas fríos, donde se emplea los inhibidores están almacenados o se emplea a temperaturas por debajo del punto de congelamiento, resulta imposible utilizar soluciones concentradas; en climas cálidos se utiliza con solventes más apropiados, resultando algunas veces más costoso.

Los inhibidores de corrosión son comparados con respecto de su eficiencia inhibidora, que es el porcentaje en que disminuye la velocidad de corrosión en su presencia.

La eficiencia del inhibidor se calcula por la fórmula siguiente:

$$E = \frac{R_o - R_i}{R_o} \times 100$$

donde:

R₀ = Velocidad de corrosión en ausencia del inhibidor

R_i = Velocidad de corrosión en presencia del inhibidor.

E = Eficiencia del inhibidor.

Para nuestros sistemas, tenemos como ejemplo:

R₀ = 65 MPY

R_i = 15 MPY

Por lo tanto:

$$E = \frac{65 - 15}{65} \times 100 = 77\% \quad E=77\%$$

La concentración de los inhibidores se expresa en PPM (partes por millón). Para sólidos las unidades son en base a pesos, y para los líquidos se emplean volúmenes.

La cantidad de inhibidor requerido para un sistema se puede calcular por la fórmula:

$$Q = \frac{\text{Volumen}}{1000,000} \times \text{PPM}$$

donde:

Q = Cantidad del inhibidor requerido.

V = Volumen del fluido a inhibir.

PPM = Concentración requerida del inhibidor en ppm

4.2 BOMBAS DE INYECCION

Los inhibidores son dosificados mediante bombas de inyección. Estas bombas son de desplazamiento

El pistòn puede ser accionado por un motor elèctrico o por gases a presiòn. La cantidad descargada por carrera del pistòn, depende del volùmen del cilindro y el nùmero de veces que se mueve el pistòn a travès del cilindro.

La descarga real puede ser menor que el volùmen de dicho cilindro, debido a fugas o por no estar lleno.

La eficiencia de la bomba, se càcula por:

El trabajo efectuado sobre el fluido entre el trabajo que el motor entrega a la bomba (ENERGIA).

Es comùn utilizar bombas de doble acciòn para aprovechar el volùmen del cilindro en ambos lados del pistòn; la descarga en cada lado es aproximadamente igual.

En las bombas de doble acciòn el inhibidor entra al cilindro por la vòlvula de rotor, que se abre por la presiòn del líquido, siguiendo el movimiento del pistòn hacia atràs, luego regresa y abre la vòlvula de desacarga.

Se selecciona este tipo de bombas, por que descargan el inhibidor a presiones altas, que son necesarias por encontrarse el petròleo a estas presiones. Las bombas recíprocante operan en un rango de presiones de 80 -200 PSI.

4.3 INYECCION DISCONTINUA

Consiste en agregar una cantidad de inhibidor por vez para proteger el sistema durante un tiempo prolongado. Periódicamente puede agregarse inhibidor cuando la concentración disminuye, siendo necesario controlar continuamente la concentración para asegurar que se mantiene el dosaje adecuado.

En ocasiones se emplea tratamiento discontinuo en los pozos de petróleo y gas. Para esto se diluye el inhibidor con un solvente apropiado y se inyecta por el espacio anular a los pozos o al interior de las tuberías.

Cuando se adiciona el inhibidor es importante que esté en contacto con todas las superficies para que forme la película protectora. Conforme se desgaste dicha película y pierda continuidad se deberá adicionar otro lote de inhibidor.

Los pozos requieren un tratamiento discontinuo cada dos semanas aproximadamente; este tipo de inyección no es muy común en pozos y tuberías de petróleo. Se usa más para proteger tanques de almacenamiento, sedimentación y de lavados.

En el tratamiento por lotes, se usa una alta dosis inicial (hasta 500 ppm) y después dosis de mantenimiento de 200 a 500 ppm; cada quince días.

4.4 INYECCION CONTINUA

La inyección continua de inhibidor de corrosión se aplica a sistemas de un solo paso como, oleoductos, pozos de petróleo, etc. Se utiliza inyección continua en estos sistemas de un solo paso por la facilidad del inhibidor en distribuirse en forma uniforme.

Los inhibidores son inyectados mediante bombas, reciprocantes de desplazamiento positivo. Estas bombas son extremadamente seguras y requiere poco mantenimiento además la regulación de la dosificación y presiones son relativamente fácil.

Al iniciar la inyección del inhibidor, las primeras dosis deben ser altas (220 ppm), para formar una sólida película protectora, luego se aplica dosis continua (mantenimiento) que varía entre 20 - 40 ppm para reemplazar las moléculas perdidas.

5. CONTROL Y EVALUACION DEL PROGRAMA

Los métodos descritos en este capítulo son los más utilizados para evaluar los índices de corrosión y controlar el programa de protección por inhibidores.

Se debe señalar que no es posible obtener resultados confiables utilizando un solo método, cualquiera de los que se indica, por las limitaciones en su aplicación. Solo empleando una combinación de análisis, tendremos una visión mas clara del programa.

La medida de la velocidad de corrosión se realizó por dos métodos: Cupones y probetas de resistencia eléctrica. Los datos que proporcionaron estos métodos coinciden en algunas casos y en otros existe poca diferencia.

Por otro lado se realizan análisis químico como: Concentraciones de fierro, residual de inhibidor en fase acuosa, porcentaje de agua y sedimentos (BSW); determinación de cloruros, etc.

También se explicara el uso de raspatubos como una herramienta del mantenimiento de oleoductos que además

seguros que la corrosión en otros puntos del sistema interconectado por el mismo fluido; también se habrá reducido.

Los cupones también pueden indicarnos la clase de corrosión que presenta el sistema. Al retirar un cupón del servicio se debe estudiar la superficie para determinar que tipo de corrosión existe en el lugar instalado.

Los cupones retirados de las líneas presentan corrosión por picadura y depósitos. Esto se observa en la figura doce; Estos depósitos se analizaron y se determinó que mayormente esta formado de carbonato de calcio (80%); el resto por carbonato de magnesio y sulfato de calcio.

En las tablas 1,2,3 y 4 se muestran los datos de las velocidades de corrosión obtenidos de las cabezas de los pozos y líneas adyacentes de las instalaciones en la selva norte de PetroPerú.

Estos datos se presentan en los gráficos 1,2,3 y 4 donde se observa la tendencia lineal de los pozos A,B, y C. El pozo D muestra una tendencia logarítmica, debido al porcentaje mayor de anhídrido carbónico.

El procedimiento seguido para medir la velocidad de corrosión por el método de cupones se describe a continuación

El cupon previamente pesado, se coloca por lo general en el sistema por un lapso de 30-60 días, despues de su remoción es limpiado y vuelto a pesar. Los productos que se depositan sobre el cupón debe ser observado cuidadosamente porque proporciona información importante sobre el tipo de corrosión, depósitos, etc. Los datos proporcionado por los cupones varian, de acuerdo a su ubicación en el sistema, tiempo de Exposición, tipo de metalurgia del cupón, etc.

Ejemplo del cálculo de la velocidad de corrosión por cupones:

DIAS EXPUESTOS: 60 DIAS

PERDIDAS DE PESO: 882 mgr

FACTOR DE AREA : 1.11 (para acero suavizado)

(FACTOR DE AREA) (PERDIDA DE PESO)

FORMULA= $\frac{\text{-----}}{\text{DIAS EXPUESTOS}}$ = MPY

DIAS EXPUESTOS

$$\frac{(1.11) (882 \text{ mgr})}{60 \text{ DIAS}} = 16 \text{ MPY}$$

5.2 CORRIDA DE RASPATUBOS.

Los raspatabos son herramientas que ayudan al mantenimiento de los oleoductos.

Existen los siguientes tipos:

Raspatabos flexi-pig .- Tiene por función al pasar por el oleoducto de remover los depósitos de crudo y agua, impidiendo los estancamientos que producen picaduras.

Raspatabos de poliuretano con escobillas de fierro.- Su función principal es limpiar el oleoducto de las incrustaciones y sedimentos.

Raspatabos electrónicos.- Mide directamente los daños causados por corrosión, depósitos incrustaciones, etc. Estos raspatabos presentan multisensores que al deslizarse por el interior del oleoducto registran en un gráfico el espesor de la tubería e irregularidades (pits y depósitos) que se presentan sobre la superficie metálica.

Los inconvenientes del empleo de este tipo de raspatabos son: el costo de servicio, la dificultad para detectar pequeños pits y la necesidad de cumplir con ciertas tolerancias en cuanto a deformaciones y/o abolladuras de las tuberías.

para el mantenimiento del oleoducto Nor- Peruano, y se espera que en un futuro cercano se extienda a los oleoductos del sector selva-norte.

5.3 CONCENTRACION DEL RESIDUAL DE INHIBIDOR.

Este análisis se realiza con el propósito de asegurar que la concentración del inhibidor en el lugar de muestra es el adecuado para proteger el sistema. En instalaciones grandes, este análisis puede indicarnos la necesidad de instalar puntos adicionales de inyección.

Existen métodos para determinar la concentración del inhibidor químico (amina) en el hidrocarburo y soluciones acuosas.

A continuación se detalla de un modo general el método para determinar la concentración del inhibidor en agua. Se utilizan seis reactivos a los cuales llamaremos G1,G2,G3,G4,G5,G6 respectivamente.

El análisis se fundamenta en la extracción por solventes del compuesto aminico. El solvente utilizado es el cloroformo.

MARCHA ANALITICA:

- En una pera de decantación de 125 mlts se adiciona 25 mlts de agua, separada de la emulsión (agua-petróleo), añadir 25 mlts de G1 (estabilizante) y 25 mlts de agua destilada.
- Agregar de 3-5 grms de G2 (polvo indicador) la solución presenta un color azul verdoso.
- Agregar 15 mlts del solvente G3 (cloroformo) y agitar. Se forma dos fases, extraer la inferior y agregar otros 15 mlts de G3 y agitar, extraer la fase inferior.
- A ésta fase adicionar 25 mlts de G4 (surfactante), agitar hasta formar dos fases. Extraer la fase inferior.
- A la fase anterior adicionar 10 mlts de G5 (indicador), agitar. Si la solución presenta un color violeta, indica la presencia del inhibidor.
- Se transfiere esta fase a una celda para comparar con un blanco de referencia G6 (alcohol propílico).
- Estas dos celdas se lleva a un phototester o comparador de color y se lee la longitud de onda. Luego este valor se compara en tablas de

calibración (Tabla 9) obteniéndose la concentración del inhibidor.

Para cada inhibidor se debe confeccionar su respectiva tabla de longitud de onda versus concentración del inhibidor. La tabla 9 muestra estos valores para el inhibidor seleccionado.

5.4 CONCENTRACION DE FIERRO

Uno de los métodos más usados en la predicción de corrosión es la determinación de la concentración de fierro en el agua que acompaña al crudo.

Este método presenta algunas limitaciones, como en el caso de la corrosión por ácido sulfhídrico, donde no es recomendable el conteo de fierro para indicar el problema corrosivo, esto se debe a que el hierro disuelto en presencia de H₂S forma sulfuro ferroso (FeS) que precipita ocasionando lecturas bajas de hierro y proporciona una falsa visión de la magnitud del problema.

El conteo de fierro en aguas corrosivas puede fluctuar desde 5 ppm hasta varios cientos de ppm, en algunos casos se debe a un alto contenido de hierro de las formaciones petrolíferas, por lo que es recomendable establecer el contenido base

de hierro existente en el agua de "Formación".

La concentración de hierro es proporcional al volumen de agua, por esto es buena práctica convertir los valores de hierro a expresiones de cantidad de hierro perdido por día entre dos puntos de un sistema.

Se puede utilizar la siguiente fórmula:

$$W(\text{Lbs de hierro}) = (\text{PPM de Fe})(\text{BPD de agua})(0.00035)$$

Ejemplo : Para el pozo C.

- 60 ppm de fierro
- 66 % de corte de agua
- BPD de agua : 210 BPD de crudo x (0.66)
= 138.6 BPD de agua

$$W = (60) \times (138.6) \times (0.00035) = 3 \text{ Lbs de hierro/día.}$$

Se consume aproximadamente tres libras de hierro por día. El tipo de corrosión debe ser considerado en el análisis de hierro, por presentarse casos de alta concentración de hierro y daños relativamente insignificantes a los equipos, esto ocurre cuando existe corrosión uniforme. En los casos de corrosión por picaduras (pits), los conteos de hierro son más bajos pero el deterioro del equipo es más grave.

5.5 INSPECCIONES VISUALES.

La corrosión y las incrustaciones pueden ser fácilmente detectados y evaluados mediante inspecciones visuales; por

supuesto **que no es posible hacer** inspecciones de los equipos en forma regular, pero cuando ocurre fallas y el equipo es desmontado para su reparación, debe realizarse una **inspección cuidadosa** y llevar un registro del caso.

En estas inspecciones se encuentra que la **corrosión por picadura ocurre mayormente debajo de los depósitos.**

Además de observarse las características propias de la **corrosión uniforme, se observa también donde existe cambios de dirección** casos de corrosión-erosión.

Con respecto a los depósitos minerales se debe determinar el tipo de incrustaciones y los productos originados por la corrosión. Se realizaron análisis y se determinó que estos depósitos son: Carbonato de calcio y carbonato de magnesio.

Los productos originados por corrosión mayormente son:
Sulfuro ferroso, carbonato ferroso, etc.

Es importante llevar registro de las fallas por ser una herramienta importante para evaluar la efectividad de los programas de inhibición. Sin embargo, estos registros abarcan periodos extensos de tiempo. A partir de estos registros se puede determinar fácilmente los gastos en reparaciones y sustitución de equipos. Es importante también tomar notas de las causas de las fallas.

5.6 EVALUACION DE UN PROGRAMA ANTICORROSIVO (1)

i) Factor de Fricción : "C"

Una buena deshidratación y tratamiento anticorrosivo, daría los siguientes valores:

$$.00 < C < 1.50$$

$$C = \frac{162.04 \times Q \times S^{0.54}}{P^{0.54} D^{2.36}}$$

donde:

Q = BPH de Crudo

S = Gravedad Específica

P = Caída de Presión

D = Diámetro Interno (Pulgadas).

*Para el pozo A:

Q = 3900 BPD ÷ 24 = 162.5 BPH

S = 0.883

P = 18 psi/milla

D = 24 pulg.

$$C = \frac{162.04 \times 162.5 \times (0.883)^{0.54}}{18^{0.54} 24^{2.36}} = 1.14 \text{ OK.}$$

./.

* Para el pozo B:

$$Q = 450 \text{ BPD} = 18.75 \text{ BPH}$$

$$S = 0.883$$

$$F = 2 \text{ (millas/psi)}^{-1}$$

$$D = 16 \text{ pulg.}$$

$$162.04 \times 18.75 \times (0.883)^{0.54}$$

$$C = \frac{\quad}{2^{0.54} \quad 16^{2.36}} = 1.33 \text{ OK}$$

Para el pozo C:

$$Q = 210 \text{ BPD } 24 = 8.75 \text{ BPH}$$

$$S = 0.874$$

$$F = 3 \text{ psi/milla}$$

$$D = 12 \text{ pulg.}$$

$$162.04 \times 8.75 \times (0.874)^{0.54}$$

$$C = \frac{\quad}{3^{0.54} \quad 12^{2.63}} = 1.06 \text{ OK}$$

* Para el pozo D:

$$Q = 230 \text{ BPD } 24 = 9.54 \text{ BPH}$$

$$S = 0.888$$

$$F = \text{psi/milla}$$

$$D = 12 \text{ pulg.}$$

$$162.04 \times 9.54 \times (0.888)$$

$$C = \frac{\quad}{3^{0.54} \quad 12^{2.63}} = 1.16 \text{ OK}$$

NOTA: El factor de fricción indica las restricciones que tiene el crudo al paso por el oleoducto, estas restricciones son debido a las deformaciones internas de las paredes del tubo, debido a incrustaciones por productos de corrosión y/o rugosidades de la pared por defecto de la corrosión.

EFICIENCIA "E" (1)

Para evaluar la eficiencia de un programa anticorrosivo, utilizaremos la fórmula :

$$E = \frac{6 Q}{\frac{D^{5P}}{2} \log \frac{D^3 S P}{Z^2} + 4.35}$$

donde:

Q = Flujo en BPH

D = Diámetro interno en Pies

P = Caída de Presión psi/milla a P y T de operación

S = Gravedad Específica

Z = Viscosidad Absoluta (Centipoise) a P y T de operación.

Para el pozo A:

Q = 162.5 BPH

D = 2 pies

P = 18 psi/milla

S = 0.883

Z = 3 cp.

$$E = \frac{6 \times 162.5}{\frac{2^{5 \cdot 18}}{0.883} \log \frac{2^3 \cdot 0.0083 \times 18}{9} + 4.35} = 0.84$$

Para el pozo B:

Q = 18.75 BPH

D = 16/12 pies

P = 2 psi/milla

S = 0.883

Z = 3 cp.

$$E = \frac{6 \times 18.75}{\frac{16^5}{12} \frac{2}{0.883} \frac{1}{2} \log \frac{16/12)^3 (0.883)^2}{(3)^2} + 4.35} = 1.0$$

Para el pozo C:

Q = 8.75 BPH

D = 2 pies = 12 pulg.

P = 3 psi/milla

S = 0.874

Z = 3 cp.

$$E = \frac{6 \times 8.75}{\frac{(1)^5}{0.874} \frac{3}{2} \frac{1}{2} \log \frac{(1)^3 (0.874)^3}{9} + 4.35} = 0.98$$

Para el pozo d:

Q = 9.58 BPH

D = 12 pulg. = 1 pie

P = 3 psi/milla

S = 0.888

Z = 3 cp.

5.7 OPTIMIZACION

Las observaciones experimentales indican que el principal factor, para la optimización del dosaje es la resistencia al enlace y adsorción del inhibidor con el metal.

Se debe cumplir el siguiente equilibrio:

$$I (\text{solución}) = I (\text{superficie})$$

donde : I concentración del inhibidor orgánico

Es característica de un equilibrio que el cambio de concentración en una variable, cambia la concentración de la otra. De la ecuación anterior se observa que la cantidad de inhibidor sobre la superficie aumentará con el incremento de la concentración del inhibidor en la solución.

Para lograr el dosaje óptimo, que garantice una protección eficiente, se tiene que comprobar que la concentración inyectada sea igual a la concentración calculada por el análisis del residual de inhibidor. Si la concentración inyectada indica que todavía no se logra recubrir toda la superficie metálica. El caso contrario indica que la superficie metálica está saturada y el inhibidor se está desperdiciando. Para obtener el dosaje óptimo se tiene que alcanzar este equilibrio.

Los gráficos 13,14,15, y 16 muestran resultados de los análisis del residual de inhibidor y el resultado del cálculo del dosaje inyectado, además se observa que el óptimo es cuando se logre la igualdad .

TABLA 11

CONSIDERACIONES ECONOMICAS

SECTOR OLEODUCTO :

CONSIDERACIONES :

- Existe solo 32 puntos de inyección
- Volúmen de Inhibidor : 180 Barriles Anualmente
- Concentración Promedio de inhibidor : 20 PPM
- Costo de unidad de bombeo (U.B.) : \$ 4500
- Costo de inhibidor (Barril) : \$ 3000

CALCULO :

Costo total de Inhibidor	: 180 (3000) \$ 540,000
Costo de unidad de Bombeo	: 4500 (6) \$ 27,000
Costo de Instalación	: (15% de U.B.)
4500 x (6) x 0.15	: \$ 4,000
Costo de Accesorio (20% U.B.)	
6 x 0.20 x 4,500	: \$ 5,400
Costo de Transporte (10% U.B.)	
6 x 0.1 x 4,500	: \$ 2,700
Costo de Mantenimiento (10% U.B.)	
4,500 x 6 x 0.1	: \$ 2,700
Otros gastos (controles, etc)	
(30% U.B.) 4,500 x 6 x 0.3	: \$ 8,100
TOTAL DE GASTOS	: \$ 589,900

TABLA 10

CUADRO DE COSTOS: Sector Nor-Oriente

CONSIDERACIONES :

- 1.- Existe 16 puntos de inyección
- 2.- Consumo aprox. de Inhibidor : 220 Barriles Anuales
- 3.- Concentración Promedio de Inhibidor : 25 PPM
- 4.- Costo de una unidad de Bombeo (U.B.) : \$ 4500
- 5.- Costo de Inhibidor : \$ 3000 Barril (55 gal)

CALCULO :

Costo total del Inibidor	
220 x 300	: \$ 660,000 Anual
Costo de Unidad de Bombeo (U.B.)	
4500 x 20	: \$ 90,000
Costo de Instalaciones (20% de U.B.)	
4,550 x 20 x 0.2	: \$ 18,000
Costo de Accesorios (15% U.B.)	: \$ 13,500
Costo de Trnsporte (20% U.B.)	: \$ 18,000
Costo de Mantenimiento (10% de U.B.)	: \$ 9,000
Otros gastos (control, etc.) (15% U.B.)	: \$ 13,500
TOTAL DE GASTOS	: \$ 822,000 Anual.
Total de Gastos Sector Nor-Oriente en programa	: \$822,00 Anual

TABLA 12

EVALUACION ECONOMICA DE COSTOS POR EFECTOS DE CORROSION

SECTOR : NOR-ORIENTE PETROPERU

I) Tuberias en mal estado por corrosión
(del cuadro B pag. 4A) Obtenemos:

- Corrientes	:	13,800 mts.
- Favayacu	:	13,200 mts.
- Yanayacu	"	6,000 mts.
- Capirona	:	300 mts.
- Valencia	"	0 mts.
<hr/>		
TOTAL		33,300 mts.

Tuberias API 5L de 4 Pulgadas Diametro

- Costo por metro \$ 60
- Costo Total de Tuberia
(33,330)(60) = \$ 1'998,00

II) Costo de Bombas Electrocentrífugas
se considera solo 10 B.E.C.

Costo unitario : \$ 60,000
Costo Total por B.E.C.
(\$60,000) (10) = \$600,000

III) Otros Costos

- Instalaciones B.E.C. (20% U.B.)	=	\$ 120,000
- Cambio de Tuberias (10%)	=	200,000
- Otros gastos (15% U.B.)	=	120,000
Accesorios	=	\$ 200,000
<hr/>		
TOTAL	=	\$ 3'238,000

NOTA: No se considera gastos por deterioros de otros equipos.

6.- CONCLUSIONES

- La corrosión en las instalaciones de producción de petróleo esta relacionado por la presencia del anhídrido carbónico
- Los problemas de corrosión son directamente **proporcionales** al porcentaje de agua y CO2 presentes en la emulsión petróleo-agua
- La corrosión se acentúa mayormente en las instalaciones

del subsuelo por el porcentaje elevado de CO₂ y el esfuerzo al que están sometidos los equipos.

- La velocidad de corrosión por CO₂ en los pozos de petróleo es del orden de 60 - 70 mpy, después de implementarse el programa de protección se reduce a valores de 5-10 mpy.
- Los problemas de corrosión se incrementan significativamente, conforme se extiende el uso de bombas electrocentrifugas de subsuelo principalmente por el aumento del porcentaje de agua y anhídrido carbónico.
- La velocidad de corrosión en oleoductos y equipos es evaluado empleando cupones y probetas eléctricas, estos métodos son eficientes y sus mediciones se pueden considerar iguales.

El mecanismo de protección es mediante la formación de una capa protectora que aísla las paredes del oleoducto del fluido corrosivo.

- No es posible obtener resultados confiables utilizando un solo método de evaluación debido a las limitaciones en su aplicación. Solo empleando una combinación de ellos se puede tener una idea más clara de cada situación.
- Encontrar el equilibrio entre la cantidad de inhibidor inyectado y la concentración determinada por el método del residual, resulta ser lo óptimo. Al aplicar una cantidad menor, que el óptimo se deja ciertas partes del oleoducto sin protección y una dosis mayor incrementa los costos.

7.- RECOMENDACIONES

- Incrementar los puntos de medición de la velocidad de corrosión (cupones y probetas) con la finalidad de obtener mayor cantidad de información, que permita optimizar el programa.
- Completar las instalaciones de bombas de inyección de

inhibidores de corrosión en todos los pozos. Actualmente solo el 20% de los pozos tienen este equipo.

- Efectuar ensayos con materiales más resistentes a la corrosión para evaluar y seleccionar el mejor, por ejemplo acero al 13% de Cr. , acero ferrítico al 9%, etc.
- Complementar el programa anticorrosivo con tratamiento por biocidas, debido a la presencia de bacterias sulfato-reductores que ocasionan serios daños a los equipos.
- Mantener e incrementar la evaluación por los diferentes métodos de control para mejorar la eficiencia y reducir costos.
- Adoptar medidas preventivas, en la etapa de diseño y construcción de las instalaciones de producción.
- Capacitar en forma intensiva y permanente al personal a cargo del programa en todos los niveles.

8.- BIBLIOGRAFIA

- 1.-American Petroleum Institute Dallas Texas "First of Oil and gas Production", Cap.3 "Well Treatmetn" Cap. 10.
- 2.-"Treating Oil Field Emulsions", Third Edition, Issued by Petroleum Extension Service, Cap. I, Cap VI, Cap. VIII American Petroleum Institute.
- 3.-H.H. Uhling Corrosion and Corrosion. Jhon Wiely & Sons, New York, P232, 1963.
- 4.-Frank N. Speller Corrosion causes and prevention Mc Graw Hill, Book Company Inc. New York 1961.
- 5.-Perry Jonh H. "Manual del Ingeniero Quimico", Editorial Uthea tomo II, III Mexico.
- 6.-Treybal E. Robert "Operaciones con transferencia de Masa", Editorial Uthea, Mexico.
- 7.-J.J. Berman Corrosion Inhibitors, Mac Millan Company, New York 1963.
- 8.- Material Performance, January 84, Volumen 23, Publicado por NACE, "Economic Evalue".
- 9.- Material Performance, January 83.
- 10.- Manual de corrosiòn, editado por Centro de Capacitacion de Petro-Perù, Febrero de 1974.