



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

81
Res

FACULTAD DE QUIMICA

COMPARACION DE INHIBIDORES DE
CORROSION DE TIPO FILMICO

T E S I S

PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

LUIS HUMBERTO LOPEZ ZAVALA



MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

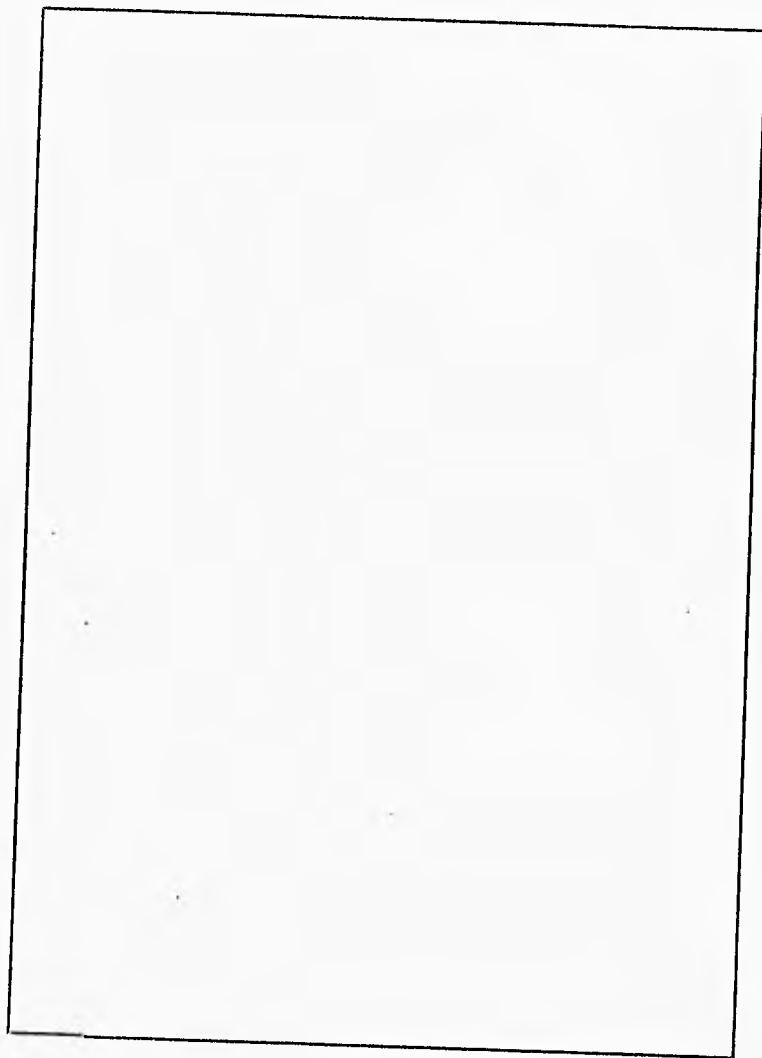
Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

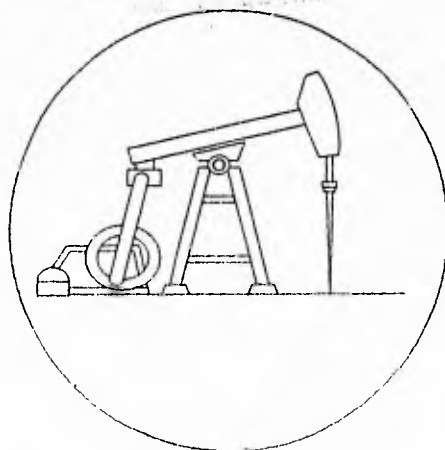
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**TUS SUEÑOS NUNCA MORIRAN
PUEDES DISTINGUIR ENTRE LA REALIDAD Y LA
FANTASIA Y ESTA ES LA GRAN REALIDAD
SI ESTAS SATISFECHO DE LO QUE ESTAS HACIENDO
ENTONCES SERAS EXITOSO
SI NO LO ESTAS
FRACASARAS CON SEGURIDAD EN TU COMETIDO.**

L. W.

DEDICATORIAS.





JURADO ASIGNADO:

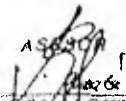
PRESIDENTE: PROF. MIGUEL SALOMA TERRAZAS.
VOCAL: PROF. LUIS FARRERA GAMBOA.
SECRETARIO: PROF. JOAN GENESCA LLONGUERAS
1ER SUPLENTE: PROF. CARLOS RODRIGUEZ RIVERA.
2DO SUPLENTE: PROF. TEZOZOMOC PEREZ LOPEZ.

LUGAR EN QUE SE DESARROLLO EL TRABAJO.

PEREZ, DISTRITO ALTAMIRA, TAMPS.

PEREZ, OCOSINGO, TAB.


MIGUEL SALOMA TERRAZAS


JOAN GENESCA LLONGUERAS



JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: PROF. MIGUEL SALOMA TERRAZAS.
VOCAL: PROF. LUIS FARRERA GAMBOA.
SECRETARIO: PROF. JOAN GENESCA LLONGUERAS
1ER SUPLENTE: PROF. CARLOS RODRIGUEZ RIVERA.
2DO SUPLENTE: PROF. TEZOZOMOC PEREZ LOPEZ.

LUGAR EN QUE SE DESARROLLO EL TRABAJO.

PEMEX, DISTRITO ALTAMIRA, TAMPS.

PEMEX, OCOSINGO, TAB.

SUSTENTANTE.

ASESOR

LUIS HUMBERTO LOPEZ ZAVALA.

JOAN GENESCA LLONGUERAS.

COMPARACION DE INHIBIDORES DE CORROSION DE TIPO FILMICO

	TEMA	PAGINA
I	INTRODUCCION.	1
II	ANTECEDENTES.	
	1.- Celdas Electroquímicas de Corrosión.	3
	2.- Gases disueltos que tienen efecto en la corrosión.	5
	3.- Corrosión bimetalica.	11
	4.- Formas de ataque de la corrosión.	14
	5.- Factores que influyen en la velocidad de corrosión.	26
	6.- Problemas de corrosión en la industria petrolera.	29
III	INHIBIDORES DE CORROSION.	
	1.- Tipos de inhibidores de corrosión.	32
	2.- Etapas de Tratamiento de los Inhibidores de Corrosión.	41
	3.- Formas de Selección de los Inhibidores de Corrosión.	43
	-Pruebas Estáticas.	43
	-Pruebas de Ión Cobre.	46
	-Tendencia a la emulsión.	46
	-Pruebas de rueda.	47
	-Sistemas de Recirculación (Loop)	48
	4.- Formas de evaluación de los inhibidores de corrosión.	49
	-Cupones de Corrosión.	49
	-Pruebas de resistencia Eléctrica.	50
	-Probetas de Polarización Lineal.	51
	-Métodos Químicos.	54
	*Determinación de Hierro	54
	*Determinación de Oxígeno.	55
	*Determinación de pH	55
	-Cuantificación de Bacterias.	56
	-Determinación de residual.	57
	-Análisis de depósitos.	57
	-Estadísticas de Fugas y Fallas de Equipos.	58
	5.- Formas de aplicación.	58

T E M A	P A G I N A
---------	-------------

VI COMPARACION DE INHIBIDORES DE CORROSION DE TIPO FILMICO

1.- Introducción	65
2.- Descripción del sistema.	65
3.- Características generales de los inhibidores comparado	66
4.- Desarrollo de la prueba.	72
5.- Presentación de resultados.	77
6.- Análisis de resultados.	80
7.- Tablas de Resultados y Graficas.	84

V CONCLUSIONES. 91

VI BIBLIOGRAFIA. 95

VII GLOSARIO 97

I INTRODUCCION

En el campo petrolero en la gran mayoría de los procesos que van desde la extracción hasta la distribución de los productos hacia los lugares donde estos van a ser usados o transformados, la CORROSION es uno de los problemas mas comunes con las que los ingenieros se enfrentan.

Dia con dia el estudio y la prevención de la corrosión se ha hecho mas importante, dado a que los efectos devastadores en superficies metalicas de equipos, tuberias y tanques principalmente, ocasionan perdidas de grandes cantidades de dinero en mantenimiento y reemplazo de los mismos.

Dentro de la prevención de la corrosión se han desarrollado una gran cantidad de técnicas tales como la protección catódica, recubrimientos e inhibidores de corrosión, que cumplen en gran parte con las necesidades de prevención, optimizando costos y operaciones.

El conocimiento del funcionamiento, implementación y monitoreo de cada una de las anteriores técnicas, se hace imprescindible para el ingeniero de corrosión, ya que el conjunto de estas conformaran un programa integral que prevenga desde la corrosión externa hasta la interna.

En materia de inhibidores de corrosión la información referente a estos es muy limitada, ya que la investigación referente a estos es generada en su gran mayoría por compañías que se dedican a comercializar estos productos para las diferentes areas y procesos de la industria.

Este trabajo surge precisamente de la necesidad de información referente a inhibidores de corrosión, presentando desde conceptos básicos que ayudan al entendimiento del funcionamiento de estos materiales hasta el monitoreo de su funcionamiento apoyado en pruebas industriales efectuadas con el fin de aprobar dos productos (C-7-7730 y C-7-6005) para su comercialización en dos distritos de PEMEX.

De tal manera los objetivos de esta tesis son: a) presentar el procedimiento seguido para la selección de un inhibidor de corrosión para un sistema a partir de las propiedades de solubilidad y funcionamiento de una serie de productos; b) técnicas de aplicación de estos materiales y c) monitoreo del exito o fracaso del programa de inhibidores de corrosión.

Aun que los datos e información presentadas en este trabajo fuerón desarrollados en sistemas petroleros, estos se pueden aplicar igualmente para otros tipos de sistemas en diversos campos de la industria.

El procedimiento de selección presentado es uno de los mas exitosos y mas usados por las compañías que se dedican a comercializar estos materiales en la industria petrolera, ya que ademas de proporcionar una rapida selección de un producto pocas veces falla.

La selección del inhibidor correcto, no solo es de gran importancia sino esencial, ya que en la mayoría de las ocasiones el uso de un producto no adecuado, puede provocar desde problemas operativos hasta daños irreparables a los equipos y/o líneas de transmisión. Es por eso que es muy importante tener un procedimiento adecuado que permita una selección rapida y segura.

En el capítulo dos se presenta el fundamento teórico del proceso de corrosión. Se expone en forma breve los efectos de los agentes corrosivos, formas de ataque y factores que influyen la velocidad de corrosión, finalizando con los problemas mas frecuentes de corrosión en la industria petrolera.

El capítulo tres inicia con la teoria básica en relación a los inhibidores de corrosión. En seguida se presenta las etapas de tratamiento con inhibidores asi como formas de selección y evaluación, y finalmente las formas de aplicación.

El capítulo cuatro presenta las pruebas industriales efectuadas con el fin de aprobar dos inhibidores de corrosión en dos sistemas diferentes, comparandolos con productos ya aprobados. En esta sección se presenta la descripción de cada una de las etapas seguidas.

Los textos de fisicoquímica y corrosión que se llevan en los cursos de licenciatura, desarrollan los temas y los conceptos del capítulo uno de una manera mas detallada, pero se incluyen para dar un marco teorico general para el desarrollo del tema principal.

Para finalizar solo mencionare que la información presentada en los capítulos siguientes fue obtenida en base a experiencia con inhibidores de corrosión directamente en campo por lo que la hace de una manera muy difícil de encontrar en textos de licenciatura.

II ANTECEDENTES.

El presente capítulo tiene como objetivo presentar un marco teórico que permita entender al lector los conceptos básicos referentes a los procesos de corrosión tratados en este trabajo. Es importante mencionar que los textos de licenciatura de electroquímica, fisicoquímica y corrosión los tratan con mayor detalle.

1.- Celdas Electroquímicas de Corrosión.

Muchos de los metales que están en la naturaleza se encuentran en forma de óxidos y sales metálicas. Cuando estos se extraen de su medio y se refinan, es necesario invertir una cierta cantidad de energía que dependerá del metal en cuestión. Cuando este metal refinado es puesto de nuevo en su medio, toda la energía que se invirtió en el proceso de refinación, actuará como una energía promotora en el metal para regresarlo a su estado inicial (estado de mínima energía). Este proceso electroquímico a través del cual un metal regresa a su estado de mínima energía es lo que denominamos **CORROSION**. Los procesos descritos anteriormente, se pueden describir por medio de las siguientes ecuaciones:



Técnicamente la corrosión puede definirse como la destrucción del metal por medio de una reacción electroquímica entre este y el medio ambiente.

Si hablamos de una reacción electroquímica quiere decir que la reacción química que se está llevando a cabo es por causa de un movimiento de iones y electrones. Durante el proceso de corrosión la corriente eléctrica fluye, por lo que deberá haber una fuerza conductora (fuente de voltaje) y que el circuito eléctrico sea completado. La fuente de voltaje es suministrada por la energía almacenada en el metal durante el proceso de refinación.

El circuito eléctrico está compuesto de cuatro partes:

- * **Cátodo.**
- * **Anodo.**
- * **Paso Metálico (Conductor ó unión entre el cátodo y ánodo).**
- * **Electrolito.**

A continuación se presentan los detalles de la forma en que intervienen cada uno de los componentes.

El **CATODO** es el sitio donde se lleva a cabo una reacción de reducción y termina en una ganancia de electrones. El cátodo por lo tanto no es un sitio donde ocurre la corrosión. La reacción que balancea está se lleva a cabo en el ánodo. Por otro lado el **ANODO** es el sitio donde se lleva a cabo la disolución del metal o proceso de corrosión. El metal disolviéndose entra en solución como iones metálicos (desplazando protones). La reacción anódica es un proceso de oxidación cuyo resultado es la liberación o pérdida de electrones. Los electrones son conducidos desde el ánodo al cátodo por medio del **PASO METALICO**. Este paso o "puente" puede ser extenso en longitud o bien puede ser de solo átomos que separa al ánodo y al cátodo. Finalmente con el fin de cerrar el "circuito" es necesario un **ELECTROLITO**; el electrolito es un medio ambiente conductivo tal como el agua o la humedad. Tanto los océanos como la tierra funcionan como electrolitos y soportan el proceso de corrosión. El requerimiento esencial son iones disponibles en el medio ambiente que rodea al metal con el objeto de soportar la conducción. El electrolito conductivo conecta al ánodo y al cátodo. Lo anterior combinado con el paso metálico completa la celda de corrosión tanto en el aspecto eléctrico como el químico.

Para ilustrar mejor este proceso, véase la figura 1

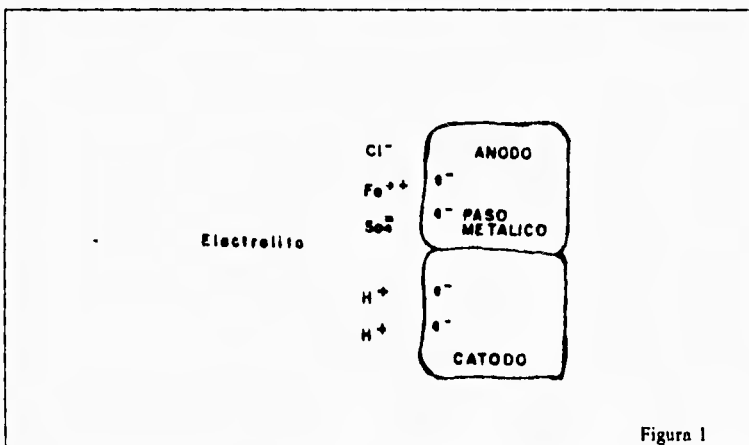


Figura 1

La figura 1 muestra esquemáticamente los componentes del proceso de corrosión.

2.- Gases Disueltos y sus Efectos en la Corrosión.

Los gases disueltos juegan un papel muy importante en el proceso de corrosión. Los gases corrosivos encontrados en el campo petrolero son el dióxido de carbono (CO₂), sulfuro de hidrógeno (H₂S) y el oxígeno (O₂). Tanto el dióxido de carbono como el sulfuro de hidrógeno son encontrados en los yacimientos de petróleo y gas, en tanto el oxígeno es normalmente introducido al sistema.

Corrosión Debida al Dióxido de Carbono.

El dióxido de carbono, el cual produce la corrosión dulce, está asociado con la producción de dióxido de carbono o ácidos orgánicos. La corrosión dulce existe tanto en la producción de gas como de petróleo.

Cuando el dióxido de carbono esta disuelto en agua, éste tiende a formar ácido carbónico (H₂CO₃) el cual, disminuye el pH del agua y aumenta la corrosividad del medio. Al igual que todos los gases la solubilidad del dióxido de carbono en agua es una función de la presión parcial del dióxido de carbono en la atmósfera sobre el agua. Esto quiere decir que a mayor presión, la solubilidad es mayor, teniendo así un aumento en la corrosividad del sistema.

Los factores mas importantes dentro de un sistema donde se localiza la corrosión dulce son:

- % CO₂ presente.
- La presión parcial de CO₂ en el medio de producción.
- Volumen de agua producida.
- Composición del agua.

La presión parcial del CO₂ en muchos casos nos da una medida de la corrosividad del sistema. La presión parcial puede ser determinada multiplicando la presión total del sistema por el % de CO₂ y dividiéndolo entre 100.

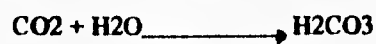
$$P(\text{CO}_2) = (P_t \cdot \% \text{CO}_2) / 100 \quad (*)$$

- * Una presión parcial inferior a 7 psi es usualmente un sistema no corrosivo.
- * Una presión parcial de 7 a 30 psi puede indicar problemas de corrosión.
- * Una presión parcial mayor a 30 psi es normalmente un sistema corrosivo.

(*) Oil Field Chemicals Training Technical Skills, Corrosion Inhibitors, Exxon Chemical.

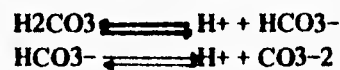
A continuación analizaremos el proceso por medio del cual el CO₂ actúa para producir corrosión.

Como estado inicial tenemos que el CO₂ reacciona con el agua para formar ácido carbónico (H₂CO₃) el cual hace disminuir el pH del agua. El ácido carbónico disuelve o corroe el acero cuando éste entra en contacto con él.



El ácido carbónico, por medio de la reducción del pH del agua, el cual es el electrolito, aumenta su habilidad para conducir la corriente eléctrica, la cual aumenta aún más la tendencia corrosiva en el sistema.

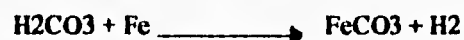
En aguas que contengan bicarbonatos (HCO₃⁻), la cantidad de CO₂ presente en solución es una función del pH, debido a que el equilibrio bicarbonato - carbonato es:



Como el pH disminuye, el número de iones hidrógeno aumenta. Los iones bicarbonato se transforman en ácido carbónico. Mas dióxido de carbono se genera y por lo tanto el proceso de corrosión se acelera.

Cualquier presencia de oxígeno en el agua aumentará la corrosividad del CO₂.

La reacción del ácido carbónico con el hierro es:



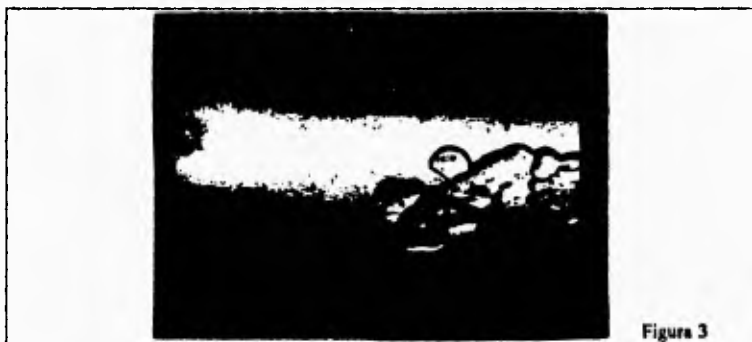
La figura 2 muestra los efectos corrosivos del CO₂ en un tramo de tubería de acero al carbono.

Corrosión Debida al Sulfuro de Hidrógeno.

La acción del sulfuro de hidrógeno o corrosión amarga es generalmente una condición corrosiva que existe donde el sulfuro de hidrógeno (H₂S) puede ser detectado por medios analíticos o bien por el olor. Cualquier sistema que contenga H₂S es denominado como un sistema de corrosión amarga, aun si nosotros también detectamos CO₂ y/o O₂ en mayores concentraciones. Esto es debido a que el H₂S controla el proceso de corrosión.

El sulfuro de hidrógeno es muy soluble en agua y éste actúa como un ácido débil cuando se disuelve en agua. El ataque del tipo "picaduras" es una característica de la corrosión por H₂S.

El sulfuro de hidrógeno puede estar presente tanto en sistemas de gas como de petróleo, y puede ser producido por medio de una degradación térmica de los aditivos orgánicos o bien por la acción de las bacterias sulfato reductoras.

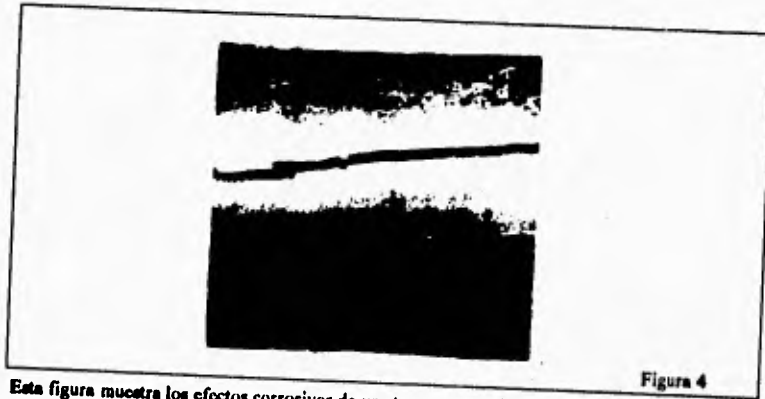


La figura 3 muestra un ataque típico de H₂S, producido por bacterias sulfato reductoras en un tramo de tubería de acero.

Normalmente, la exposición al H₂S se traduce en una disminución del pH del agua, aumentando la velocidad de disolución o corrosión del metal. La reacción de del H₂S con el acero en soluciones acuosas se presenta en la siguiente reacción.



Como se puede ver, en la anterior reacción se produce sulfuro de hierro (FeS) que es un precipitado de color negro, insoluble en agua.



Esta figura muestra los efectos corrosivos de un ataque por tensión con H₂S en una tubería de acero.

De igual manera, la existencia de CO₂ en conjunción con el H₂S aumenta la corrosividad del medio respecto a si nada mas tuvieramos H₂S en el medio. Los resultados de este medio corrosivo pueden ser desastrosos para el equipo y la tubería. (Figura 5)



Esta figura muestra los efectos del ataque corrosivo del dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno en un sistema con alto contenido de agua.

Las Figuras 6, 7, 8 y 9 muestran los efectos debidos a la corrosión por tensión en conjunción con CO₂, H₂S y H₂. Es importante remarcar las fisuras y resquebrajamientos en el metal.

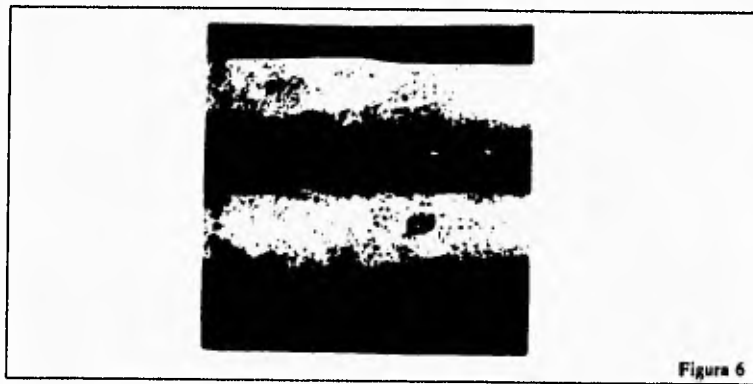


Figure 6

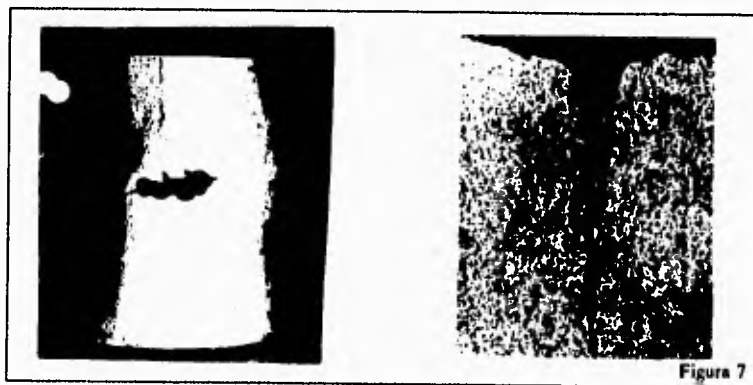


Figure 7

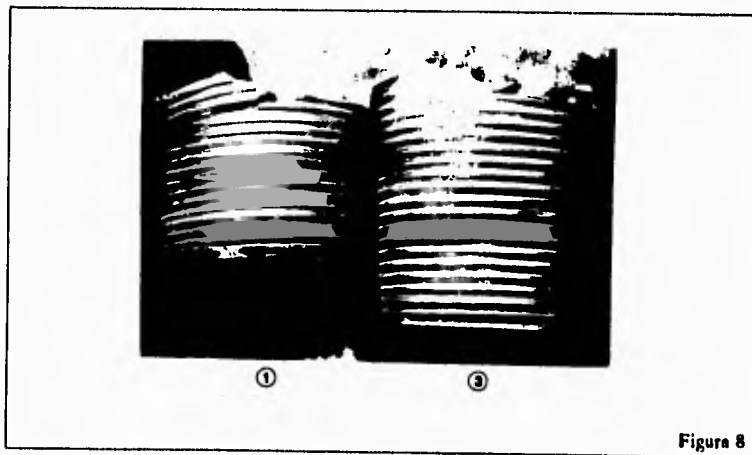


Figure 8



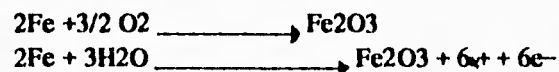
Figura 9

Corrosión Debida al Oxígeno

De los tres gases disueltos, el oxígeno es el más agresivo por su carácter más oxidante. El oxígeno disuelto en agua puede causar severos daños aún a muy bajas concentraciones.

La solubilidad del oxígeno en el agua es una función de la temperatura, presión y concentración de cloruros. A mayor temperatura y contenido de cloruros, será menor la solubilidad de oxígeno.

La forma más común de corrosión por oxígeno es la herrumbre. El oxígeno reacciona con el acero para formar óxido de hierro. (Figura 10)



El oxígeno actúa como un depolarizador, removiendo los electrones del cátodo y acelerando la reacción de corrosión. Con el oxígeno presente, éste actúa como un aceptor adicional de electrones en el cátodo reduciendo así los requerimientos de energía y permitiendo que la reacción aumente de velocidad.

La oxidación (pérdida de electrones) de los iones ferroso (Fe^{++}) a iones férrico (Fe^{+3}) también causa que la velocidad de corrosión aumente si el pH del agua es mayor a 4. La razón es que cuando el hidróxido férrico [$\text{Fe}(\text{OH})_3$] precipita, la reacción de corrosión aumenta de velocidad proveyendo más iones ferroso en la solución manteniendo el equilibrio. Cuando los iones ferroso son rápidamente oxidados a iones férrico, se dificulta el estado de equilibrio y la velocidad de corrosión aumenta dramáticamente.

Cuando está presente el oxígeno suficiente en el agua, el proceso de oxidación puede ocurrir antes de que los iones ferroso tengan la oportunidad de difundirse en la superficie metálica corroída. Cuando esto ocurre, el hidróxido férrico $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ puede precipitar sobre la superficie metálica y actúa como una barrera protectora resultando en una reducción en la reacción de corrosión.

Si un electrolito tiene una diferencia en la concentración de oxígeno en dos áreas de un sistema, la corrosión ocurre en el área con la menor concentración. Las celdas de concentración y las celdas de aereación diferencial son ejemplos de las áreas donde este tipo de reacción puede suceder. El resultado de todo esto es un ataque localizado (picaduras) sobre la superficie del metal.



3.- Corrosión Bimetálica.

La corrosión bimetalica es aquella que ocurre debida a dos metales no similares cuando están en presencia de un electrolito. Este proceso es también conocido como corrosión galvánica.

La tendencia de un metal a disolverse y entrar en solución como un ión es medido por el potencial de electrodo del metal y este ión. El listado de los potenciales de electrodo de varios metales constituye la serie electromotriz.

Al potencial del electrodo del hidrógeno se le asigna un valor de cero por convención. Los metales que tengan un potencial mayor tenderán a desplazar a aquellos que tengan uno menor. Por lo tanto, cualquier metal que tenga un potencial mayor que otro y que además este en contacto podrá formar un par galvánico o celda de corrosión, causando que el metal que tenga el menor potencial tienda a corroerse en presencia de un electrolito. El metal con menor potencial se convertirá en el ánodo y este se "sacrificará" por el metal con mayor potencial (el cátodo), sufriendo el proceso de corrosión.

La siguiente tabla muestra, estos tipos de tablas que ayudan a predecir la corrosión galvánica.

Metal - Ión	Potencial de Electrodo vs. Potencial de Electrodo del Hidrogeno a 25C
Metálico	Volts
Au ³⁺ /Au	+1.498
Ag+/Ag	+1.200
Cu ²⁺ /Cu	+0.337
H ₂ /H ₂	0.000
Ni ²⁺ /Ni	-0.250
Fe ²⁺ /Fe	-0.440
Zn ²⁺ /Zn	-0.763
Al ³⁺ /Al	-1.662
Mg ²⁺ /Mg	-2.363

Convención IUPAC

Si el cobre y el acero están en contacto eléctrico en un mismo electrolito, el acero sufrirá la corrosión protegiendo así al cobre. Este proceso es conocido como corrosión galvánica y es usado como un método para proteger al acero y disminuir la velocidad de corrosión. Acoplado el magnesio con el acero en una celda de corrosión, el ánodo de sacrificio será el magnesio.

Una tabla de series galvánicas mas funcional y mostrando lo anterior se presenta a continuación.

SERIES GALVANICAS DE ALGUNOS METALES COMERCIALES

+Nobles o Catódicos	Platinio
	Oro
	Grafito
	Titanio
	Plata
	Clorimet 3 (62Ni, 18Cr, 18Mo)
	Hastelloy C (62Ni, 17Cr, 15Mo)
	18-8 Mo Acero inoxidable (pasivo)
	18-8 Acero inoxidable (pasivo)
	Acero inoxidable cromado 11-30% Cr (pasivo)
	Inconel (80Ni, 13Cr, 7Fe)
	Niquel
	Cuproniquel (60-90 Cu, 40-10 Ni)
	Bronces (Cu-Sn)
	Cobre
	Clorimet 2 (66Ni, 32Mo, 1Fe)
	Hastelloy B (60Ni, 30Mo, 6Fe, 1Mn)
	18-8 Mo Acero inoxidable (activo)
	18-8 Acero inoxidable (activo)
	Acero inoxidable cromado 13% Cr (activo)
	Acero o Hierro
	Aluminio 2024 (4.5Cu, 1.5Mg, 0.6Mn)
	Cadmio
Aluminio comercial	
Zinc	
+Activos o anódicos	Magnesio

Cabe mencionar que este fenómeno puede aparecer en metales similares pudiendo ocurrir asimismo en una misma pieza de metal. La reacción puede ser causada por muchos factores, tales como:

- * Impurezas en el metal.
- * Orientación de las partículas del metal.
- * Diferencias en los tamaños de las partículas del metal.
- * Tratamientos térmicos.
- * Las superficies rugosas.
- * Esfuerzos en el metal
- * Composición del metal

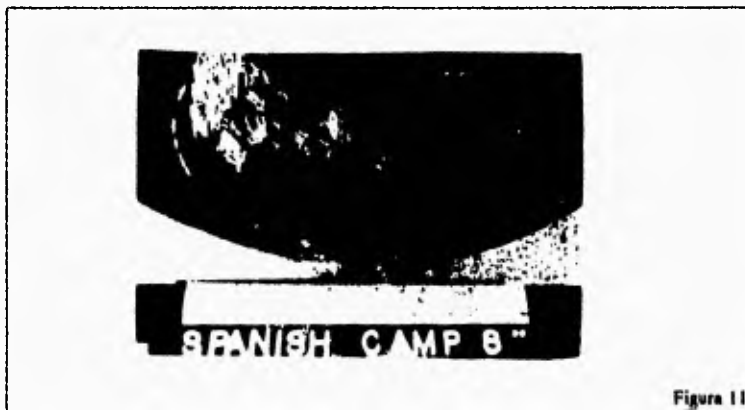


Figura 11

Esta figura muestra los efectos corrosivos del tipo galvanico debidos a incrustaciones metálicas.



Figura 12

Esta figura muestra los efectos corrosivos del tipo galvanico debidos a durezas.

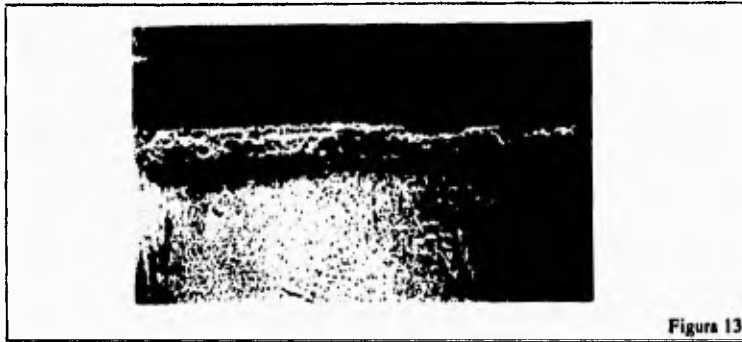


Figura 13

Esta figura muestra un acercamiento de una miliincrustación en proceso de corrosión adherida a las paredes de un tubo.

La corrosión bimetalica normalmente sucede en forma localizada produciendo "picaduras". A continuación analizaremos la corrosión bimetalica por medio de un ejemplo muy cotidiano.

El acero es una aleación del hierro con el carbón. El hierro puro es un metal dúctil. Cuando se efectua la aleación con pequeñas cantidades de carbono, para crear así al acero que es un metal mas fuerte, si observamos la distribución de estas pequeñas cantidades de carbono en un microscopio, observaremos pequeñas islas, las cuales presentan una baja tendencia a la corrosión, por lo tanto esta aleación tendra una mayor tendencia a la corrosión, comparada con un hierro puro. En este caso el hierro sera el ánodo y el carbono el cátodo, cuando ambos estén en contacto en un electrolito o en un ambiente corrosivo.

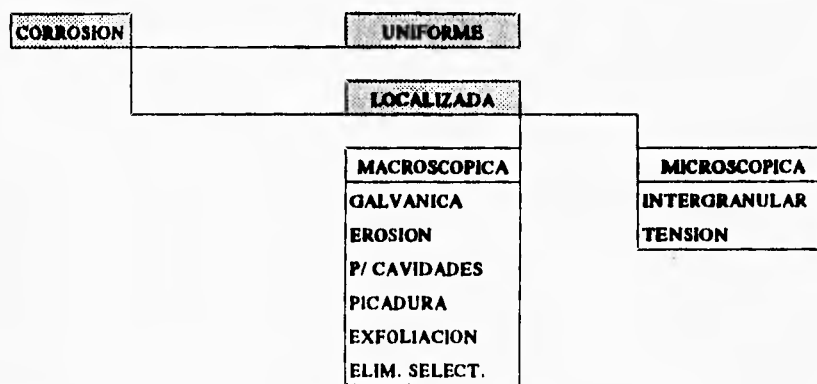
4.- Formas de Ataque Corrosivo.

Los procesos de corrosión se manifiestan en el metal en diversas formas. El conocer que tipo de ataque es el que se tiene es muy valioso para el ingeniero ya que el saberlo le permitirá evaluar la severidad del problema y los pasos que se requieren para reducir la corrosión a un nivel aceptable.

Generalmente la clasificación de las formas en que ocurre el ataque corrosivo esta basado en tres factores:

- a) Naturaleza del agente corrosivo.- La corrosión puede ser humeda o seca; en la corrosión humeda es necesario un liquido o por lo menos humedad; en la seca generalmente estan involucradas reacciones con gases a altas temperaturas.
- b) Mecanismo de corrosión.- Involucra tanto reacciones electroquímicas como reacciones químicas directas.

c) Apariencia del metal.- La corrosión puede ser uniforme o localizada. En relación a la corrosión localizada esta puede ser macroscópica (daños visibles al ojo generalmente en la superficie del metal) y microscópica (daños que ocurren generalmente en la estructura del metal).



Corrosión Uniforme

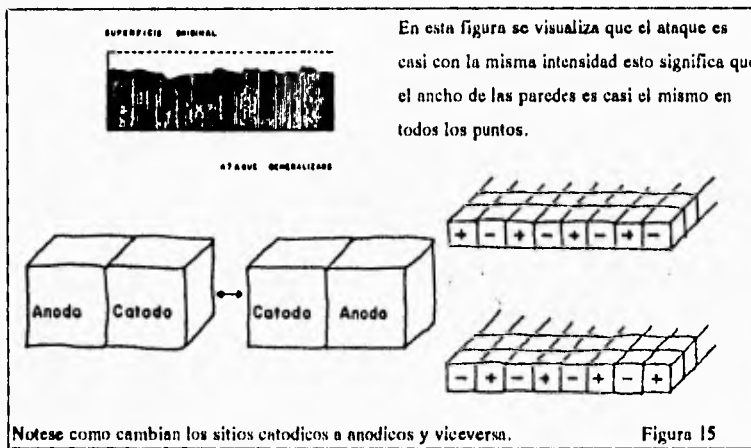
El ataque uniforme o generalizado es la forma más común de ataque de la corrosión. El ataque generalizado es de muy baja actividad, y por lo tanto es el ataque más deseado en un ambiente corrosivo. En este caso la reacción electroquímica se desarrolla uniformemente a lo largo de toda la superficie expuesta. El metal por consiguiente experimentará una reducción en el ancho de sus paredes, el cual resulta en muchos años de servicio del metal. (Figura 14)



Figura 14

Esta figura muestra una tubería antes y después de un ataque de corrosión uniforme.

La corrosión uniforme puede suceder por una reacción química o electroquímica entre el metal y su medio ambiente. Los sitios catódico y anódico continuamente está cambiando de lugar, por lo tanto la corrosión es mas o menos igual a lo largo de la superficie de contacto. En este caso la velocidad de corrosión puede calcularse fácilmente y por lo tanto se puede predecir el tiempo de vida del equipo. (Figura 15)



Corrosión Galvánica o Bimetálica

Como se vio anteriormente este tipo de corrosión ocurre cuando dos metales diferentes están en contacto o conectados por un conductor eléctrico y están expuestos en una solución conductiva.

A mayor diferencia de potencial entre estos dos metales, será mayor la probabilidad de que ocurra este tipo de corrosión.

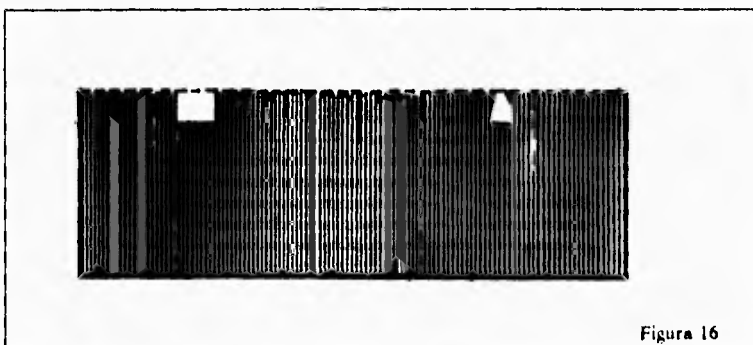
La corrosión galvánica frecuentemente puede ser reconocida por el incremento en la cantidad de productos de corrosión en los sitios donde los metales están en contacto.

Este tipo de corrosión puede ser evitada usando materiales aislantes que eviten el contacto entre los metales disimilares o bien restringiendo el uso de metales con grandes diferencias de potencial (ver tabla de series galvánicas).

Picaduras.

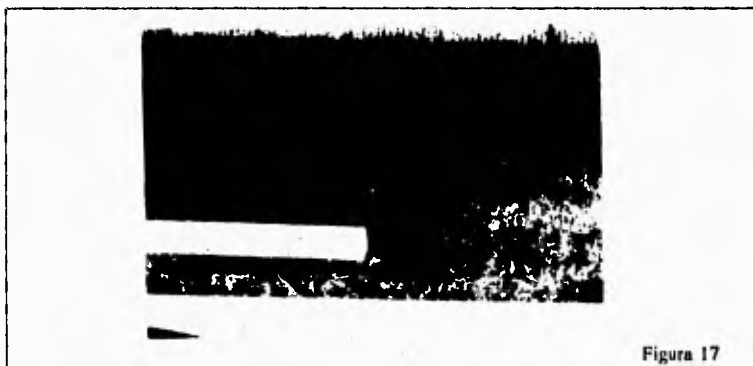
Las picaduras son una forma de ataque corrosivo que se caracteriza por un daño localizado en el metal. Las picaduras son por mucho la forma de ataque menos deseable. La velocidad de corrosión en este tipo de ataque es extremadamente alta y por lo tanto puede perforar rápidamente las paredes de la tubería. Este tipo de ataque

es extremadamente localizado ya que incluso solo puede afectar un milésimo de la superficie total. Como un ejemplo de la peligrosidad de este ataque, puede mencionarse que una simple picadura puede ocasionar la deshabilitación de todo un equipo. (Figura 16)



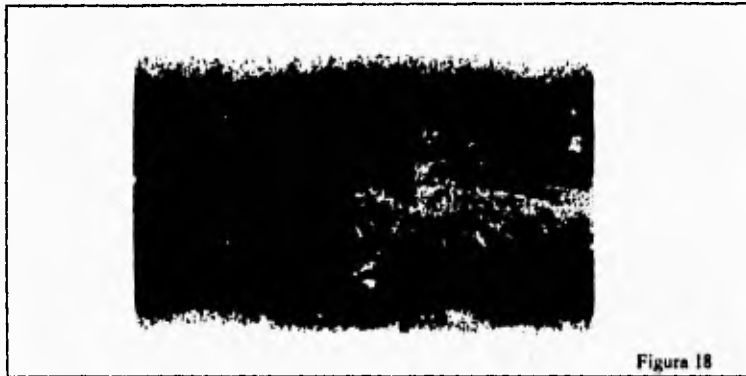
En esta figura se muestra esquemáticamente como es el ataque por picaduras, que como se puede apreciar es extremadamente localizado.

Las picaduras se localizan generalmente en zonas que presentan: celdas de concentración (electrolito con diferentes concentraciones) y en pares galvánicos (metales diferentes en la misma aleación). El ataque bacteriano es otra de las causas que pueden causar "picaduras".



Esta figura muestra la superficie externa de un ducto perforado por la actividad bacteriana. Note que la superficie que tiene el ataque es muy pequeña.

La incrustación de sales en la superficie del metal también puede ocasionar este tipo de corrosión, si: a) los depósitos formados no cubren la superficie entera del metal y b) los depósitos son semiporosos. Algunas de las condiciones para que este tipo de corrosión se presente son los films porosos que forma el sulfuro de hierro y el óxido de hierro o los depósitos de hidróxidos. (Figura 18)



Esta figura muestra el acercamiento de una picadura en un tubo de acero al carbón causada por incrustaciones metálicas.

Resumiendo, los productos formados por la corrosión, la corrosión bimetalica, las celdas de concentración y la incrustación localizada son algunos de los factores que provocan el ataque del tipo "picadura".

Celdas de Concentración.

Una celda de concentración puede formarse por una diferencia en el medio ambiente de la superficie del metal causando una diferencia de potencial (voltaje) en la superficie de éste. Entre las causas mas comunes para que se den estas diferencias se tienen: La celda de concentración de oxígeno y la celda de concentración de los iones metálicos que existen simultáneamente. En cada caso, el ambiente es la causa y no el metal. (Figura 19)

Las celdas de concentración están asociadas con depósitos tales como la incrustación, arenas y productos de la misma corrosión. Los depósitos crean una diferencia en el ambiente. El agua entrampada bajo los depósitos se convierte en el electrolito para la celda de concentración.

En una celda de concentración de oxígeno, el oxígeno bajo los depósitos es consumido por el proceso de corrosión resultando así un contenido menor de oxígeno bajo los depósitos con respecto a la solución superior. Contrariamente a lo que podría esperarse la corrosión es mayor en el área de menor concentración de oxígeno. En este caso el oxígeno actúa como depolarizador exponiendo la superficie del metal convirtiendo esta área en un sitio catódico, forzando así al metal de las capas inferiores al depósito, a convertirse en sitios anódicos, causando así picaduras en estos sitios.

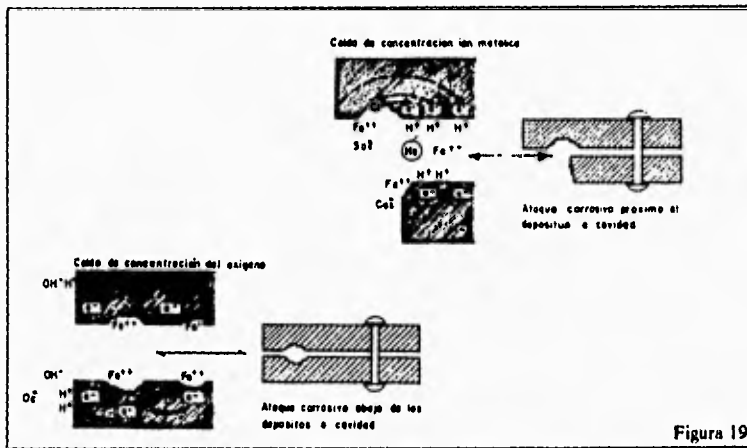


Figura 19

En el caso de una celda de concentración de los iones metálicos, estos pueden ser concentrados en los depósitos formados por la incrustación y en las cavidades del metal, ocasionando un desbalanceo en el equilibrio de los iones metálicos causando una diferencia de potencial en la superficie del metal, produciendo así picaduras en estos sitios. (Figura 20)

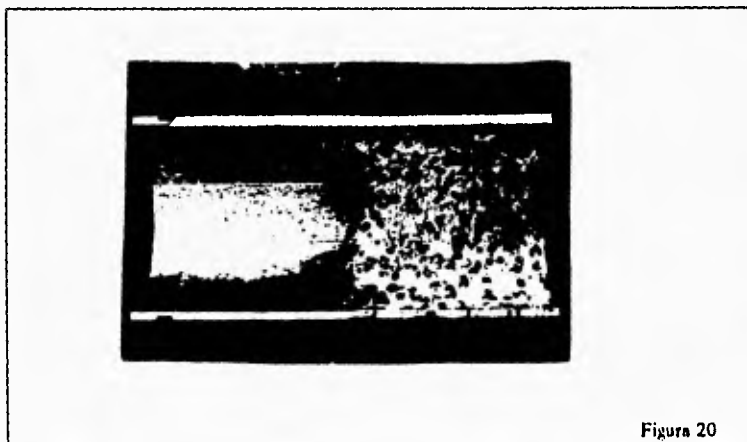


Figura 20

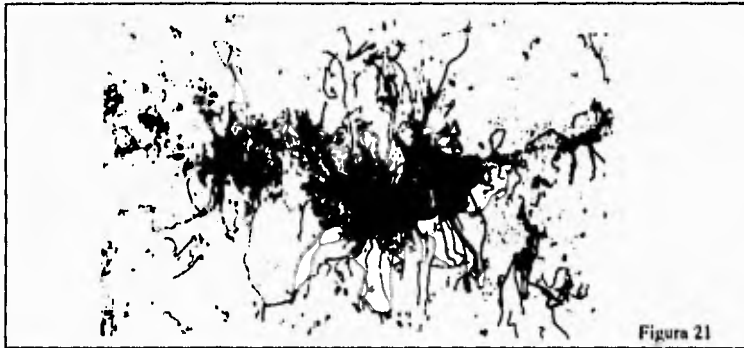
Corrosión por Cavidades.

Las condiciones ambientales existentes en una cavidad pueden desarrollar con el tiempo corrosión localizada. Las cavidades comunmente existen en uniones, imperfecciones en la superficie e incluso estas pueden ser creadas por depósitos de productos de corrosión y recubrimientos mal aplicados. (Figura 25a)

La corrosión por cavidades usualmente es atribuida a uno o mas de los siguientes factores:

- Cambios de acidez en la cavidad.
- La creación de celdas de concentración de oxígeno o iones metálicos.
- Falta de inhibidor de corrosión en la cavidad.

Como todas las formas de corrosión localizada, la corrosión por cavidades no se lleva a cabo en todo el metal. Algunos metales son mas susceptibles que otros y dependera de sus características de dureza y/o procesos de laminación. (Figura 21)

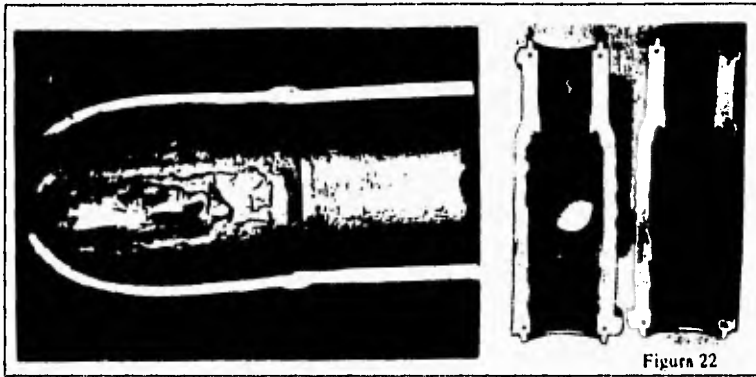


Esta figura muestra los efectos de la corrosión por cavidades; en este caso corresponde a la corrosión bajo un recubrimiento.

Erosión.

Muchos metales resisten el proceso de corrosión por medio de la formación de películas de óxidos u otros productos producidos por la corrosión. Cuando estas superficies pelliculares son expuestas a turbulencias debidas al fluido que es transportado, en muchos sitios, las películas son removidas por el efecto de erosión, por lo tanto al ser removidas se vuelve a tener expuestas las superficies metálicas. Lo anterior ocasionara que en estos sitios, nuevamente se vuelva a formar una nueva película teniendo como consecuencia un nuevo ataque corrosivo en este sitio del tipo localizado. En este proceso de corrosión se combina un efecto mecánico y otro electroquímico.

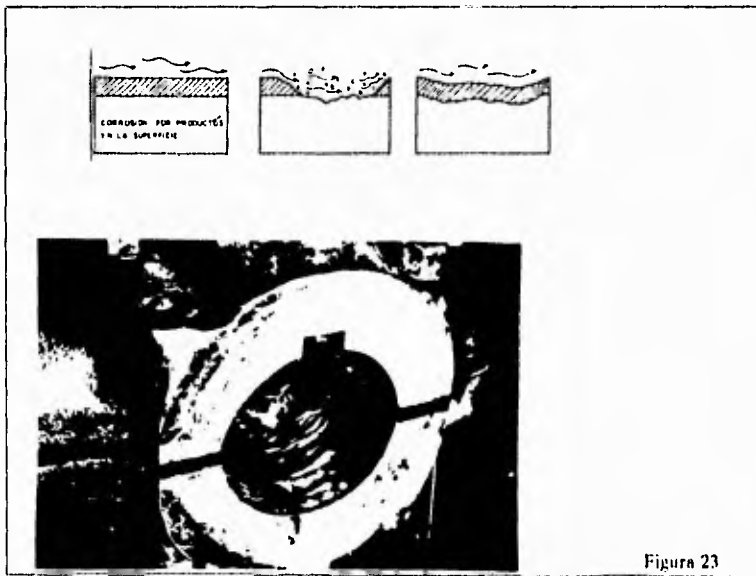
Practicamente todos los metales son susceptibles a este efecto de erosión - corrosión y por lo tanto todos los tipos de equipos expuestos a un movimiento de fluidos o gases estaran expuestos a este tipo de ataque. La erosión - corrosión esta caracterizada por superficies ondeadas o redondeadas y normalmente se encuentran en dirección al flujo del fluido transportado. (Figura 22)



En esta figura se muestra los efectos de la corrosión por erosión en un codo y en una reducción; en ambos casos la erosión es causado por la velocidad del fluido.

La corrosión por erosión generalmente involucra condiciones de alta velocidad, turbulencias, cambios de dirección, etc.

La cavitación y la corrosión por productos en la superficie son formas especiales de este tipo de corrosión. (Figura 23 y 24).



En esta figura se ve como ocurre la corrosión por productos en la superficie, que causan daños en la superficie por la fricción y choque de estos en el metal, después se puede ver en el interior de un tubo dañado por este tipo de corrosión.

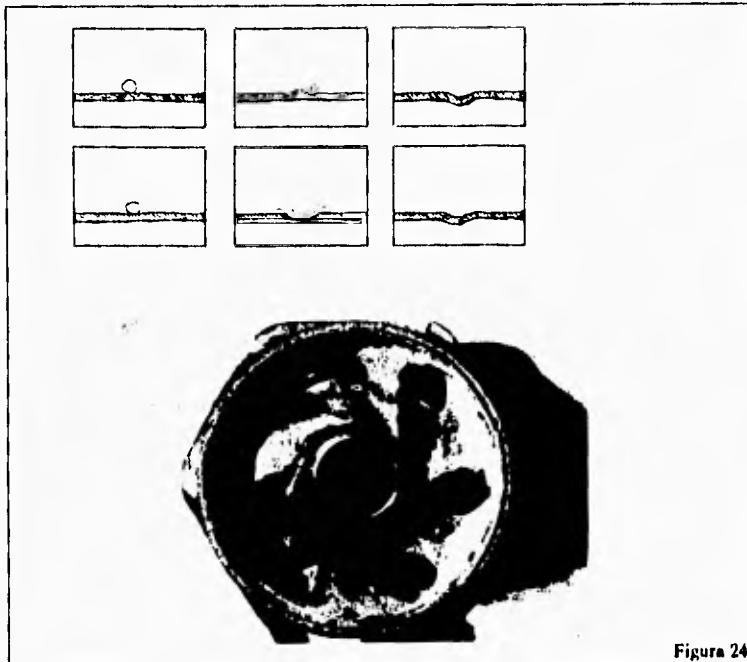


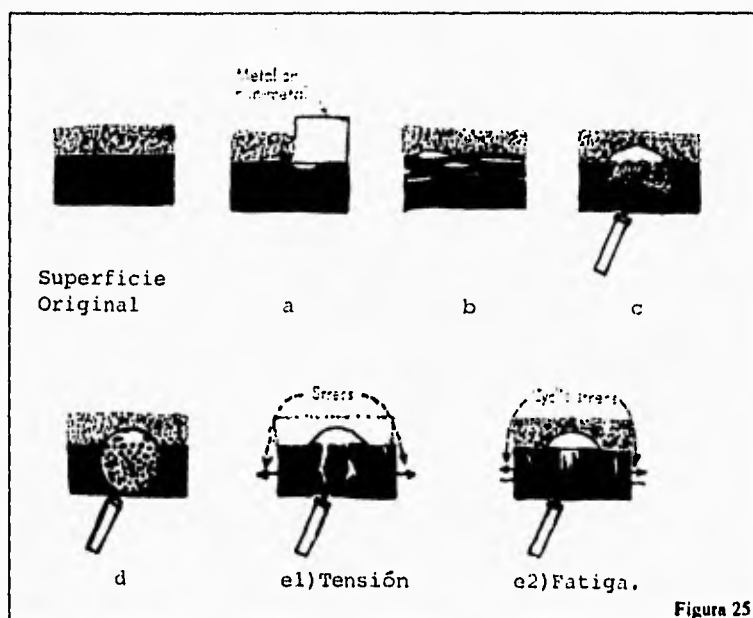
Figura 24

En esta figura, primero se ve un esquema de como ocurre la corrosión por cavitación que es causada por la formación y colapsación de burbujas de vapor en la superficie del metal. Las altas presiones producidas por este colapsado pueden deformar las superficies y remover películas protectoras. Después se puede ver la foto de una bomba dañada por la cavitación.

Exfoliación y Eliminación Selectiva.

La corrosión por exfoliación es la que ataca las subcapas del metal sin afectar la superficie del mismo. Este tipo de ataque difiere de la picadura por su apariencia laminar (Figura 25b) y se reconoce usualmente por la formación de ampollas (blisters) sobre la superficie (Figura 26a)

La eliminación selectiva de componentes, es la pérdida de uno de los elementos en la mezcla, provocando un metal poroso y con pobres propiedades mecánicas (Figura 25c). El remedio para eliminar este tipo de corrosión es emplear metales no susceptibles. El ejemplo más común de este tipo de corrosión es la pérdida de zinc en mezclas de cobre - zinc (deszincificación). (Figura 26b).



(a) Corrosión por cavidades. (b) Corrosión por exfoliación. (c) Corrosión por eliminación selectiva. (d) Corrosión Intergranular. (e) Corrosión por tensión.



La figura "a" muestra un blister en las paredes de un contenedor de acero. La figura "b" muestra un tubo afectado por la dezincificación, problema muy común en sistemas de condensación de agua.

Corrosión Intergranular.

Este tipo de corrosión está relacionado con la segregación de elementos específicos o de la formación de compuestos entre los granos que forman las capas del metal. La corrosión generalmente se lleva a cabo porque un agente corrosivo ataca un grano y zonas adyacentes ocasionando la pérdida de un elemento(s) necesario(s) para obtener sus características anticorrosivas (Figura 25d). Este tipo de corrosión es frecuente en sistemas donde existen operaciones de transferencia de calor.

La figura 27 muestra un metal atacado por corrosión intergranular visto en un microscopio. En este caso el metal afectado pertenece a una de las paredes de un intercambiador de calor.



Figura 27

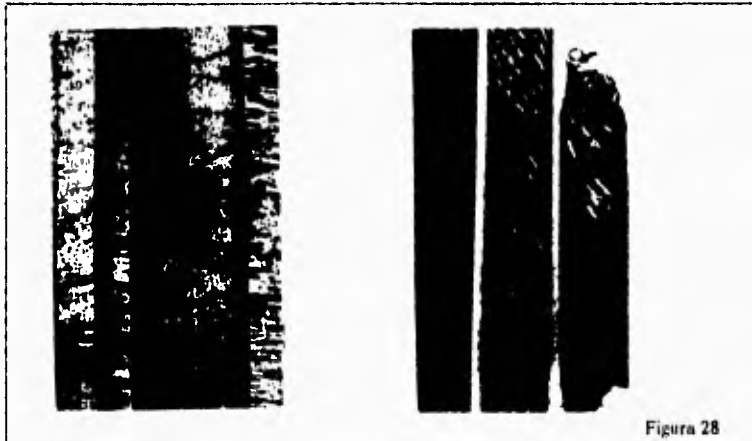
Corrosión por Tensión.

La conjunción de una fuerza de tensión y la acción de un agente corrosivo se traduce en un resquebrajamiento del metal que inclusive pueden llegar a inhabilitar completamente un equipo (Figura 25e).

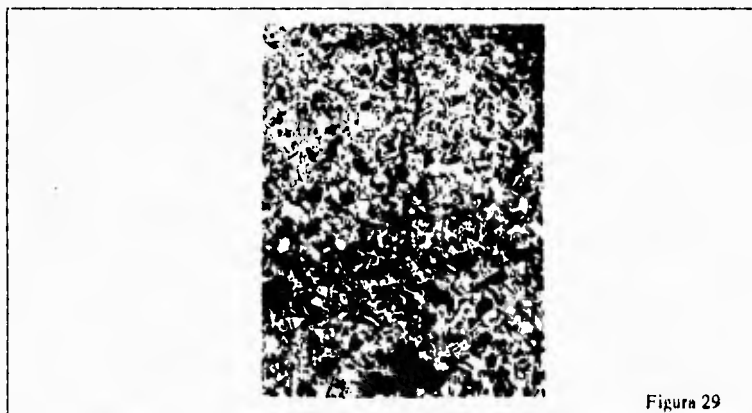
Las características principales de este tipo de corrosión son:

- Es necesario una fuerza de tensión.
- Las fallas ocurren en presencia de un agente corrosivo.
- Depende de las condiciones metalúrgicas.
- Causa un resquebrajamiento en el metal.
- Pueden pasar largos periodos desde que el ataque comienza hasta que este se hace visible.

Las Figuras 28 y 29 muestran los efectos de este tipo de corrosión.



Estas dos fotos muestran los efectos de la corrosión por tensión en un medio básico expuesto a altas temperaturas.



Esta figura muestra una fotomicrografía ilustrando los efectos de la corrosión por tensión en un tubo de acero.

La corrosión por fatiga (Figura 30) es una forma de ataque por tensión y ocurre en ausencia de agentes corrosivos. Este tipo de ataque es común en estructuras sujetas a continuas vibraciones.

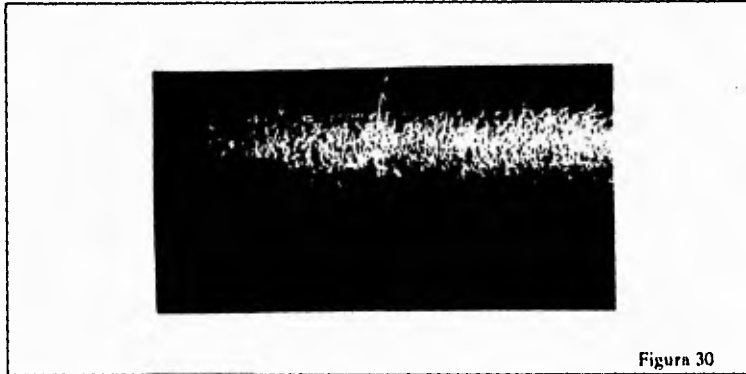


Figura 30

Esta figura muestra los efectos de la corrosión por fatiga. En este caso los daños son causados por la combinación de la tensión.

5.- Factores que Influyen en la Velocidad de Corrosión.

Como se ha mencionado anteriormente existen una gran cantidad de factores que pueden influir en un proceso de corrosión. Muchos de estos se pueden dividir en dos grupos; el primero serían los debidos al ambiente del sistema y el otro el que corresponde a aspectos metalurgicos. El conocimiento de los factores que estan influyendo ayudara al ingeniero a seleccionar el método o técnica mas adecuada para controlar la corrosión.

Factores Ambientales.

Entre los factores mas comunes que tienen un efecto en el proceso de corrosión están:

- * Temperatura.
- * Presión.
- * pH
- * Concentración iónica.
- * Relación Anodo - Cátodo
- * Pares Galvánicos.

A continuación se explica la forma en que afectan cada uno de los anteriores factores.

Temperatura

Como se sabe la temperatura aumenta la velocidad de casi todas las reacciones químicas. Generalmente, un incremento en la temperatura causara que el proceso de corrosión aumente.

La solubilidad de los gases corrosivos (O_2 , CO_2 y H_2S) en un líquido esta parcialmente relacionada a la temperatura; significando que a menor temperatura, sera mayor la solubilidad del gas en el líquido. En un sistema abierto los gases son liberados desde el líquido y su concentración en el mismo disminuirá debido a la caída de presión sobre el mismo. En un sistema cerrado, la liberación del gas puede no ser posible por lo que reaccionará y aumentará la velocidad de corrosión. La forma como afectarán los gases corrosivos será como sigue: el oxígeno depolarizará el cátodo, el dióxido de carbono formará ácido carbonico y el ácido sulfhídrico reaccionará con el metal liberando iones hidrógeno en las areas catódicas.

Un incremento en la temperatura puede aumentar la conductividad eléctrica de un metal y disminuir la velocidad a la que los gases corrosivos se difunden normalmente a través del metal ó del electrolito. Esto significa que la velocidad de difusión y la velocidad de corrosión seran directamente proporcionales.

Presión.

La solubilidad de los gases en un líquido está igualmente relacionada con la presión. A mayor presión sobre el líquido, será mayor la tendencia del gas a entrar en solución con el líquido.

Tanto las reducciones como las caídas de presión pueden causar que los gases disueltos salgan de la solución. El paso de un líquido a través de una reducción por ejemplo, causará una caída de presión y por lo tanto una liberación de gases.

pH

La velocidad de corrosión aumenta conforme el pH disminuye. Al ocurrir lo anterior, el hierro se disolverá libre y fácilmente en una solución ácida como resultado del proceso de corrosión.

Con este proceso, la concentración del ión hidrógeno aumentará y el pH disminuirá. Los iones bicarbonato reaccionarán con el hidrógeno para formar ácido carbónico, generando dióxido de carbono y aumentando la velocidad de corrosión.

La disminución del pH de un líquido aumentará el contenido de los iones, incrementándose la conductividad del líquido y teniendo lugar por lo tanto un aumento en la velocidad de corrosión.

Concentración de Iones.

La concentración iónica de un líquido tiene muchos efectos en el proceso de corrosión. El efecto principal consiste en que la solubilidad de los gases en los líquidos está directamente relacionada con el contenido total de sólidos. Por ejemplo, el oxígeno es mucho más soluble en agua destilada que en una salmuera. Cabe mencionar que esta relación no se sigue si el sistema está cerrado y sometido a una presión, ya que la presión sobre el líquido aumentará la solubilidad del gas en el líquido.

La concentración de iones cloruro juega un papel importante en el proceso de corrosión. Por ejemplo un acero inoxidable es muy susceptible al ataque corrosivo de los iones cloruro ya que al entrar en contacto con éste pueden producir corrosión localizada (picaduras) en la superficie expuesta.

Además de lo anterior, los iones cloruro interfieren con el desarrollo de capas protectoras en una superficie metálica ocasionando problemas al momento de pasivar el metal. Datos en campo demuestran que aguas con un contenido mayor al 7 % de cloruro de sodio ocasionan serios problemas de corrosión.

Relación Anodo - Cátodo

La relación de áreas ánodo - cátodo es otro factor que puede tener influencia en el proceso de corrosión. Una relación desfavorable consiste en un ánodo pequeño y un cátodo grande, ya que aumenta la posibilidad de un ataque corrosivo localizado; por otro lado un ánodo grande y un cátodo pequeño, será una relación favorable, ya que la corrosión será moderada y uniforme.

Lo anterior se debe a que como el ánodo es la parte en la que se lleva a cabo la disolución del metal o proceso de corrosión, al ser menor la superficie, ocasionará que el proceso de corrosión se localice en una área pequeña.

Los filmes que forman los inhibidores de corrosión pueden ser usados para alterar la relación entre el cátodo y el ánodo a niveles aceptables, reduciendo así la velocidad de corrosión.

6.- Problemas de Corrosión en la Industria Petrolera.

La corrosión, como se ha mencionado anteriormente puede tener un alto costo para la industria del petróleo y petroquímica. Su impacto muchas veces se esconde detrás de otros costos de operación.

Entre los costos directos típicos debidos a la corrosión tenemos:

- * **Sobrediseño de equipos para prevenir la corrosión.**
- * **Construcción anticorrosiva: aleaciones metálicas especiales.**
- * **Costo de mantenimiento: reparación y reemplazo de equipos.**
- * **Pérdidas de producción: mayor frecuencia y duración de paros de planta.**
- * **Eficiencia de operación: Esta se ve reducida por corrosión y ensuciamiento.**
- * **Costos por Inventarios de equipo y partes extras.**
- * **Gastos innecesarios por contaminación, incendios, explosiones y/o fugas de productos tóxicos.**

La corrosión interna de equipos y líneas de tubería en refinerías, campos productores de petróleo y petroquímicas es causada principalmente por ácidos minerales que resultan de la descomposición de las sales orgánicas e inorgánicas y del ácido sulfhídrico. A medida que un sistema tenga un mayor contenido de agua ocasionara que la corrosión avance con mayor rapidez.

Para entender mejor los problemas de corrosión que pueden ocurrir en la industria petrolera diferenciaremos 2 tipos de sistemas: uno dulce y otro amargo.

- * Un sistema dulce es aquel en el que tenemos ausencia de ácido sulfhídrico (H_2S); esto quiere decir que este ha sido eliminado por:
 - 1.- Eliminando el H_2S de la corriente o del hidrocarburo.
 - 2.- Convirtiendo el gas a azufre sólido.

Para el primer proceso se utiliza un proceso de extracción

con solvente. Entre los solventes mas usados tenemos:

Monoetanolamina.
Dictanolamina.
Di- Isopropilamina.

Para el segundo proceso se requieren dos etapas:

a) Combustion.



b) Reducción.



Cabe mencionar que en algunos lugares, el SO₂ convertido en la primera reacción es separado y convertido a H₂SO₃ (Acido Sulfuroso). La conversión es como sigue:



Los lugares donde se hace esto es en las plantas de inyección de agua, donde este ácido sulfuroso es usado como regulador de pH y como secuestrante de oxígeno.

Al no haber ácido sulfhídrico en estos sistemas, la corrosión se deberá principalmente al Dióxido de Carbono, ácidos orgánicos y ácidos minerales.

- * Un sistema amargo es aquel que tiene un determinado contenido de H₂S en el medio. Cabe mencionar que en la mayoría de los casos el H₂S está presente, ya que el gas y el petroleo "crudos" tienen consigo altos contenidos de H₂S y mientras éste no sea eliminado mediante los procesos ya mencionados, el sistema es amargo.

El H₂S produce varias reacciones laterales potenciales tales como:

- * Los átomos de hidrógeno liberados en los bordes de grano del acero hacen quebradizo el material. Aquí el hidrogeno atómico se combina

para formar el hidrógeno molecular que reacciona con el carbón del acero. Ambas reacciones tienden a causar separación del acero a lo largo de los bordes de grano. El resultado son "ampollas y resquebrajaduras" (picaduras). La reacción no prospera en la superficie exterior del acero como es lo normal en otros tipos de corrosión, por la presencia del ácido sulfhídrico que detiene la reacción del hidrógeno atómico para formar hidrógeno molecular.

- * Una reacción galvánica puede empezar entre el acero y el sulfuro de hierro, en la que el acero actúa como ánodo y el sulfuro de hierro como cátodo. Esto tiende a acelerar substancialmente la corrosión localizada.

Esta corrosión "amarga" se caracteriza por numerosos huecos hondos con sulfuro de hierro negro en su interior.

La no detección de estos casos puede resultar en interrupciones desastrosas del proceso. Los inhibidores, si son bien seleccionados, pueden controlar la corrosión tanto en sistemas dulces como amargos.

III INHIBIDORES DE CORROSION.

Como se ha mencionado anteriormente, la información referente a los inhibidores de corrosión pocas veces esta disponible en libros de caracter academico, ya que estos productos en su gran mayoria son desarrollados por compañías que se dedican a comercializarlos en los diversos sectores industriales. Lo anterior se debe a que estos productos son diseñados en base a un sistema que sirve de referencia para usarlos en otro; todo esto se apoya por consiguiente en el soporte técnico-económico de estas comercializadoras, que obtienen un beneficio economico por cada desarrollo.

El presente capítulo tiene como objetivo presentar una idea general de lo que son estos productos de como se aplican y las formas de evaluar su funcionamiento. Esto servira para entender la prueba industrial descrita en el capítulo IV, que en conjunto servira de base al ingeniero de corrosión para implementar un programa de inhibidores de corrosión.

1.- Tipos de Inhibidores de Corrosión.

Antes de comenzar a describir los diferentes tipos de inhibidores de corrosión, se definira a estos como:

Sustancias que cuando están presentes en un sistema en pequeñas cantidades, reducen la pérdida del metal en lo referente al ataque corrosivo.

Estas sustancias pueden interferir con la reacción anódica o catódica. La mayoría de estos materiales forman una barrera protectora sobre la superficie del metal, protegiéndolo contra el electrolito y/o los agente corrosivos, dando lugar a otros productos no corrosivos. Cabe mencionar que hay inhibidores que tienen las dos funciones.

Existen un gran número de productos los cuales son usados en la industria. De acuerdo a su composición química se pueden clasificar en:

- Inorgánicos.
- Orgánicos.

Dentro de estos dos tipos de inhibidores, de acuerdo a su afinidad eléctrica, se pueden clasificar en:

- Anódicos
- Catódicos
- No Iónicos.

Anódicos.

Este tipo de inhibidores llevan una carga negativa, por lo que liberan electrones y son atraídos hacia el ánodo.

Los inhibidores de este tipo controlan la reacción anódica por medio de la formación de un film de óxido u otro producto insoluble, resultado de la reacción entre el metal y el inhibidor. El film protege al metal del medio, bloqueando los sitios activos. El control del ataque corrosivo dependerá de la continuidad y la integridad del film producido en el ánodo. Una imperfección o una parcialidad en el film se traducirá en un ataque acelerado y localizado, ya que la superficie del ánodo ha sido reducida en comparación a la del cátodo. Por esta razón, los inhibidores anódicos son considerados como peligrosos cuando son usados inadecuadamente.

Catódicos

Los inhibidores catódicos llevan carga positiva, por lo que atraen electrones y son atraídos hacia el cátodo.

Los inhibidores catódicos controlan la reacción catódica, bloqueando los sitios activos, por medio de la formación de un film sobre la superficie del metal. Este proceso de inhibición de la corrosión provee una relación favorable entre el cátodo y el ánodo; esta característica convierte a este tipo de inhibidores en la alternativa más segura. Este tipo de inhibidores son muy usados para sistemas que tienen problemas de ataque corrosivo localizado.

<p>Nota: Los inhibidores anódicos y catódicos se unirán con su respectiva carga en la superficie del metal por reacciones de quimisorción.</p>
--

No Iónicos

Los inhibidores no iónicos, no se ionizan, pero adquieren sus propias características para formar el film, debido a sus propiedades físicas de actividad superficial.

Los compuestos no iónicos pueden ser usados en combinación con compuestos

anódicos o catódicos. Pero si los compuestos catódicos y anódicos son mezclados en conjunto, estos pueden reaccionar y neutralizarse el uno al otro. En algunas fórmulas especiales se han mezclado estos dos tipos de productos con resultados sinérgicos, esto es, que al estar en contacto, el funcionamiento de ambos no se altera ni se disminuye.

Cuando se selecciona un inhibidor, se deberá considerar el tipo de sistema y el tipo de corrosión. Un inhibidor bien recomendado reducirá los problemas, uno mal recomendado puede incrementar la intensidad del ataque sobre el metal o bien se incrementará el costo del tratamiento, ya que se deberá dosificar más producto para asegurar la formación del film.

Inhibidores de Corrosión Inorgánicos.

Los inhibidores de corrosión inorgánicos tales como el zinc, níquel y magnesio son inhibidores catódicos. Estos inhibidores forman films de hidróxidos u otras sales sobre la superficie del metal.

Los inhibidores de corrosión tales como cromatos, nitritos, polifosfatos y silicatos son inhibidores anódicos. Los inhibidores anódicos están clasificados en oxidantes y no oxidantes. Los inhibidores oxidantes, tales como el cromato de sodio y el nitrito de sodio no dependen de la presencia del oxígeno para ser efectivos, ya que la inhibición no es función directa del poder de oxidación del inhibidor, y los compuestos son generalmente efectivos en concentraciones de 100 ppm o inferiores. Los no oxidantes requieren la presencia del oxígeno para ser efectivos.

Los inhibidores inorgánicos son usados en sistemas abiertos, tales como torres de enfriamiento y sistemas de agua. Este tipo de sistemas recirculan el agua y por lo tanto la concentración del químico permanece por un buen período.

Inhibidores de Corrosión Orgánicos.

Los inhibidores de corrosión orgánicos son compuestos químicos que contienen grupos carbono. Estas sustancias funcionan como compuestos formadores de films, los cuales son atraídos química y físicamente hacia la superficie del metal, formando una barrera física entre el metal y el medio ambiente. Los inhibidores orgánicos son usados principalmente en la industria petrolera debido a su alta eficiencia a bajas concentraciones en condiciones extremas.

Las aminas son los productos más usados en la formulación de los inhibidores de

corrosión de este tipo. Las aminas son compuestos amoniacales orgánicos, las cuales se clasifican en primarias, secundarias, terciarias y cuaternarias. Las diaminas y las imidazolininas son productos derivados de las aminas bajo condiciones específicas de presión, temperatura, y tiempo de reacción.

Los inhibidores de corrosión orgánicos, además de llevar la molécula base del inhibidor de corrosión, pueden llevar otros aditivos. A continuación se dará una descripción general de la preparación de un inhibidor de corrosión.

PRODUCTO	%	COMENTARIOS
Activo (Molécula Inhibidora de Corrosión). - Aminas - Imidazolininas. - Diaminas	20 - 60	Producto que cumple la función de Inhibidor de Corrosión.
Aditivo: - Deacumulante - Antiespumante - Dispersantes - Surfactantes	1 - 20	Aditivos que ayudan al inhibidor a su funcionamiento, ya que rompen emulsiones, disminuyen la espuma, o dispersan depósitos de hidrocarburos.
Solvente: - Agua - Xileno - Keroseno - Diesel - Alcoholes	20 - 80	Es el vehículo del activo. Además hace al producto más manejable y económico.

Las cadenas ramificadas constituidas por las ligaduras carbono-hidrógeno constituyen los bloques principales de las moléculas de los inhibidores. Los compuestos son hechos altamente polares por medio de la inserción de una o más moléculas de elementos tales como nitrógeno, azufre, oxígeno, etc. Las características de solubilidad de esos materiales puede ser alterada en cualquier etapa del proceso de manufactura.

Las aminas orgánicas se hacen reaccionar con ácidos orgánicos en la preparación del ingrediente activo de los inhibidores. Por medio de la variación de las materias primas, temperatura, relación de sustancias, presión, catalizadores y tiempos de reacción se puede llegar a un número infinito de compuestos cíclicos o alifáticos. La solubilidad de los inhibidores puede variarse de acuerdo a las aminas o a los ácidos orgánicos usados.

El longitud de la cadena y el peso molecular de la amina y el ácido, determinarán la solubilidad o dispersabilidad del producto final.

Las características de solubilidad de un compuesto pueden ser alteradas de otras maneras, por ejemplo, un surfactante soluble en agua puede ser utilizado para incrementar la solubilidad del producto o las características de dispersabilidad. Otro de los métodos más comúnmente utilizados para incrementar la solubilidad de las aminas en agua es haciendo reaccionar la amina con el óxido de etileno. A mayor cantidad de óxido de etileno, será mayor la solubilidad en agua del producto terminado.

A continuación se presenta las aminas y los ácidos orgánicos mas comunes para la producción de inhibidores de corrosión.

Aminas	Acidos Orgánicos
Monoctanolamina	Acido grasos de sebo, pescado, aceite,
Dioctanolamina	laurico, coco, etc.
Trioctanolamina	Acidos grasos dimerizados
Etilendiamina	Acidos grasos trimerizados
Dioctilendiamina	Acidos Naftenicos
Trioctilendiamina	Acidos grasos derivados del petroleo.
Tetraoctilendiamina	
Aminoetilendiamina	
Cocodiamina	
Amina Oxialquilada	
Amina de Sebo	
Alquilpiridina	

Con estos productos se pueden producir mas de 700 moléculas diferentes entre aminas, sales de aminas, amidas e imidazolininas.

La formación del film del inhibidor y su vida en un sistema está regulada por la solubilidad del producto en el sistema. De acuerdo a su solubilidad, los inhibidores estan clasificados en tres grupos:

- Solubles.
- Insolubles
- Dispersables.

Solubles.

Un inhibidor soluble es aquel que forma soluciones claras en el "solvente" y la concentración del inhibidor es igual a la del solvente.

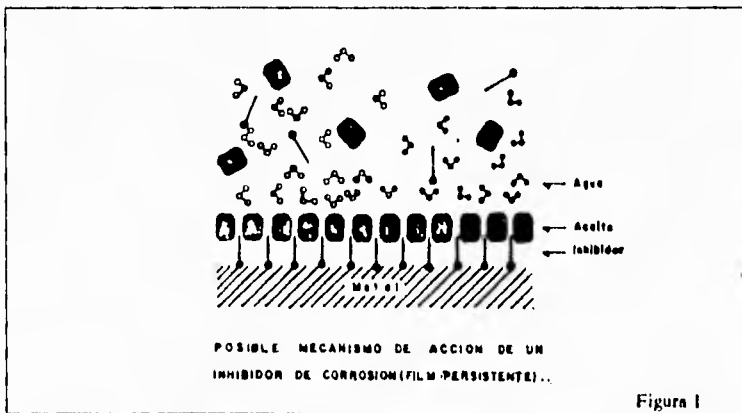
Insolubles.

Es un inhibidor que rápidamente se separa del solvente en dos fases distintas.

Dispersables.

Ninguno de los arriba descritos.

Los inhibidores orgánicos son compuestos altamente polares y estos pueden ser anódicos o catódicos. Siendo compuestos polares, estos son atraídos a la superficie del metal donde son adsorbidos química y físicamente para formar el film. El film (Figura 1) está formado por una cabeza polar la cual es atraída a la superficie del metal. La molécula además, tiene una parte de hidrocarburos para estabilizar el film y retardar el proceso de corrosión. El film protector se adhiere fuertemente a la superficie y no es fácil que ésta sea removida por el fluido. La formación de la película de un inhibidor debe ser monomolecular, es decir que se vaya distribuyendo sobre toda la línea, ayudado por el flujo del sistema.



En esta figura se muestra el posible mecanismo de acción de un inhibidor de corrosión (film persistente).

Los inhibidores de corrosión de acuerdo a su funcionamiento se clasifican en:

- Secuestrantes de Oxígeno.
- Secuestrantes de Acido Sulhídrico.
- Aminas filmicas

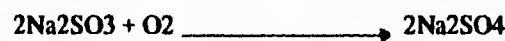
- Biocidas
- Inhibidores de Incrustacion.
- Solubles en agua
- Solubles en aceite.

Secuestrantes de Oxígeno.

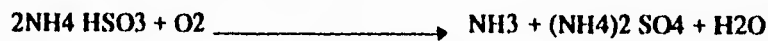
Los secuestrantes de oxígeno son usados principalmente en la industria de perforación con el fin de eliminar el oxígeno disuelto y adicionado en los fluidos de perforación base agua. Estos productos son además usados en las operaciones de producción para eliminar el oxígeno disuelto en el agua de inyección, y para remover las trazas de oxígeno disuelto del agua que se transforma en vapor.

Como ejemplos de estos tipos de secuestrantes tenemos:

El sulfito de sodio (NaSO₃).- Esta sustancia debe ser mezclada con agua (10% peso) antes de ser inyectada al sistema. Este material es recomendado para usarse en fluidos de perforación base agua. Es una buena técnica para eliminar el oxígeno disuelto en aguas que van a ser vaporizadas. El tratamiento recomendado es de 10 ppm de producto por cada ppm de oxígeno disuelto. Para una mayor velocidad en la reacción se le puede adicionar un catalizador directamente a la solución al 10%.



El bisulfito de amonio (NH₄HSO₃).- Este producto, en solución reacciona con el oxígeno para formar sulfatos. Es recomendado para ser usado en operaciones de perforación e inyección de agua. El tratamiento recomendado es inyectar continuamente 9 ppm de producto por cada ppm de oxígeno. Si se desea una mayor rapidez en la eliminación de oxígeno, se puede adicionar un catalizador de cobalto o níquel directamente al producto.



Es recomendable mantener un residual de sulfito de 20 - 100 ppm en aguas

saturadas y de 300 ppm en aguas dulces, para asegurar la eliminación completa del oxígeno disuelto.

Secuestrantes de Ácido Sulfhídrico.

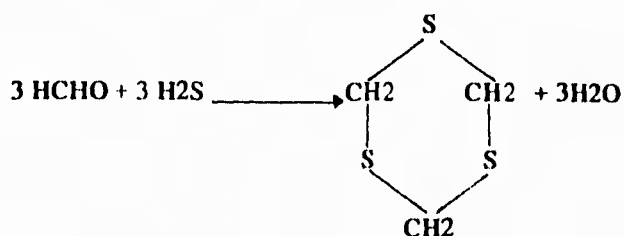
Los secuestrantes de ácido sulfhídrico son usados principalmente en las operaciones de perforación para secuestrar el ácido sulfhídrico de los fluidos base agua. El ácido sulfhídrico (Sulfuro de Hidrógeno) además de representar efectos devastadores en equipos y líneas debidas a la corrosión, es extremadamente peligroso. Los secuestrantes de sulfhídrico también son usados para "endulzar" o remover el H₂S del gas natural antes de ser transportado por el ducto.

Entre los productos químicos mas usados para cubrir esta función tenemos:

Los nitritos (NO₂⁻).- Son compuestos usados generalmente en fluidos de perforación. Los nitritos reaccionan con los sulfuros para formar azufre elemental. Los nitritos son adicionados a los fluidos de perforación en concentraciones de 0.5 - 2.0 lb/159 lts. Se deberá mantener un residual de nitrito de 1,000 - 4,000 ppm. En sistemas con alta salinidad se requieren tener un residual de 6,000 ppm.



Base Formaldehído (HCHO).- Estos compuestos son usados generalmente en la eliminación de H₂S en el crudo de exportación y en algunas areas de perforación. El formaldehído al entrar en contacto con el H₂S, forma un complejo con el H₂S y con los mercaptanos. La dosificación de estos compuestos es generalmente de 70 ppm, dependiendo de la gravedad del problema a atacar. La reacción que describe el proceso es la siguiente:



Aminas Fílmicas.

Este tipo de inhibidores como ya se describió anteriormente, se adhieren a la superficie del metal. Dentro de estos productos podemos tener biocidas, inhibidores de incrustación, solubles en agua y solubles en aceite.

Biocidas.

Son productos cuya función es controlar el crecimiento de la actividad bacteriana (principalmente la de las sulfato reductoras ya que en su metabolismo producen ácido sulfhídrico). Como ejemplos de estos materiales tenemos:

Las Sales de amonio cuaternario.- Son materiales muy efectivos contra las bacterias sulfato reductoras en sistemas que utilizan fluidos de perforación. Esta sustancia deberá ser dosificada a razón de un tambor de producto por cada 1000 barriles de fluido base.

Los Aldehidos y el glutaraldehido.- Son compuestos efectivos para controlar la bacterias sulfato reductoras. Este material no forma espuma y es mucho menos tóxico que muchos de los bactericidas convencionales. El material deberá ser dosificado a 2,000 ppm.

Inhibidores de Incrustación.

Estos agentes químicos inhiben la formación de depósitos de sales incrustantes. Estos productos son usados en muchas ocasiones con otro tipo de inhibidores. Entre los productos mas utilizados tenemos:

Los fosfonatos orgánicos.- Son recomendados para ser usados en operaciones de producción de crudo y pozos de gas. En operaciones de inyección de agua se utilizan de 10 - 50 ppm. El producto debe de ser inyectado continuamente. No son recomendados en sistemas de agua salada.

Los poliacrilatos.- Son recomendados para usarse en sistemas de inyección de agua salada; el tratamiento recomendado es usar de 10 - 20 ppm de producto y la inyección deberá de ser continua. No son recomendados en sistemas de agua dulce.

Solubles en agua.

Los inhibidores de corrosión solubles en agua son compuestos solubles tanto en agua dulce como en salmueras, las cuales son producidas comúnmente en las operaciones de producción de crudo y gas. Estas sustancias están diseñadas para proveer protección tanto para la corrosión dulce (CO₂) como amarga (H₂S). Generalmente, estos productos presentan unas propiedades superficiales tales que mantienen limpia la superficie del metal. Los inhibidores de corrosión solubles en agua son recomendados para usarse en sistemas con una alta relación de agua/aceite, en líneas de transmisión que contienen pequeñas cantidades de agua y en sistemas de inyección de agua.

Las dosificaciones usadas para estos productos varían desde las 10 a las 50 ppm dependiendo del sistema. Como ejemplos de este tipo de inhibidores tenemos las sales cuaternarias de amonio, diaminas, amidas, sales de aminas etc.

Solubles en Aceite.

Este tipo de inhibidores son usados en los sistemas de producción de crudo y gas condensado. Este tipo de inhibidores proveen protección contra la corrosión dulce (CO₂) y amarga (H₂S) que pueden o no contener oxígeno. Este tipo de inhibidores se mezclan rápidamente en el crudo y solventes y muestran diferentes grados de dispersabilidad en aguas dulces y salmueras. Generalmente este tipo de inhibidores trabajan a condiciones muy extremas. Las dosificaciones usadas para estos materiales varía desde 3 a 50 ppm. Entre los materiales mas usados tenemos: las imidazolinas, amidas etc.

2.- Etapas de Tratamiento y Mecanismo de Acción de los Inhibidores de Corrosión

Mecanismo de Acción de los Inhibidores de Corrosión.

De acuerdo al conocimiento que se tiene en cuanto al funcionamiento de los inhibidores de corrosión, el mecanismo mas aceptado es el siguiente:

a) Adsorción: Implica la formación de una película delgada monomolecular. La mayoría de los inhibidores orgánicos orientan la parte hidrofóbica de su estructura

hacia el fluido (diesel, gasolina, condensado etc.) y la parte hidrofílica hacia el metal. (Figura 2).

El mecanismo que se lleva a cabo es el conocido como de Langmuir Isotérmico.

- 1.- Metal-Agua + Inhibidor \longrightarrow Metal-Inhibidor + Agua
 - 2.- Prod. de Corrosión + Inhibidor \longrightarrow Prod. de Corrosión-Inhibidor
- (Figura 3)

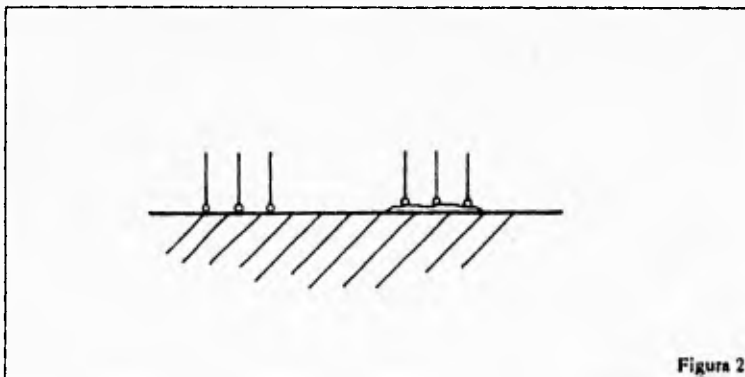


Figura 2

En esta figura se muestra como la molécula de inhibidor se adhiere a la pared metálica dejando la parte hidrofóbica en contacto con el fluido transportado.

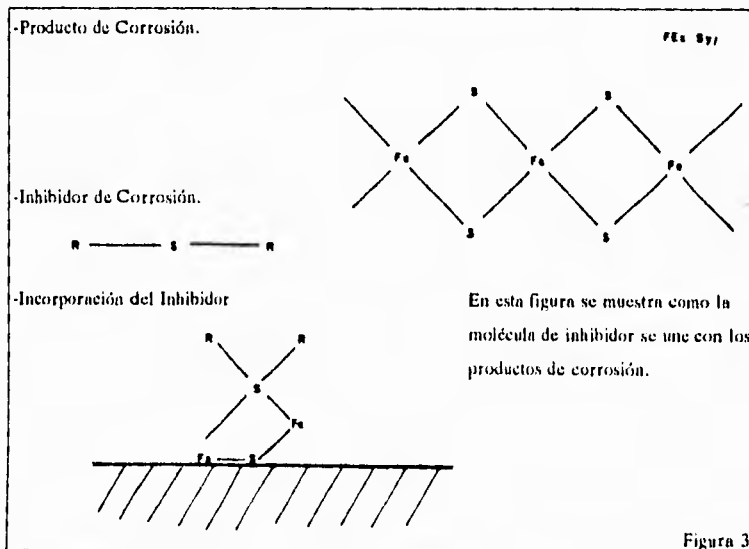


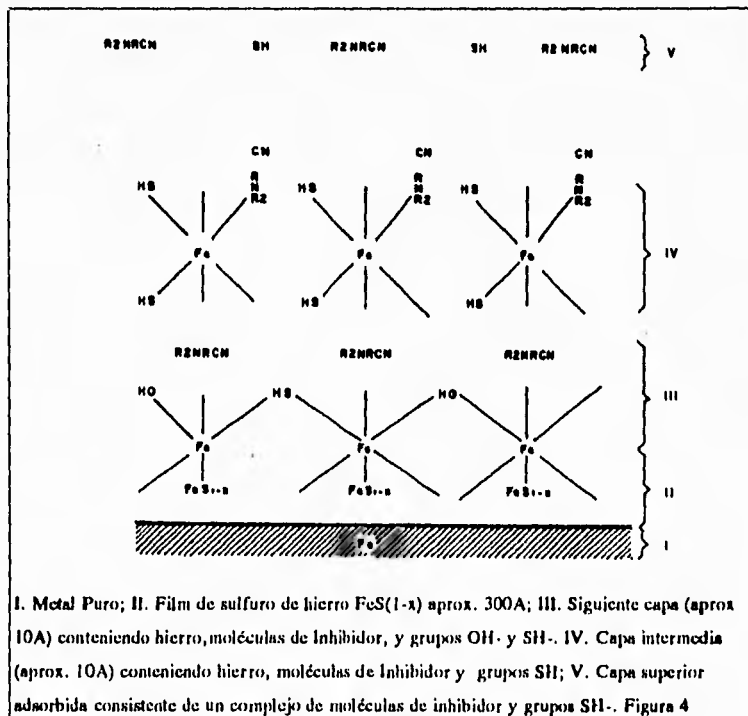
Figura 3

b) Precipitación: Esta es debida a la formación de una película visible (Inhibidores Catódicos).

c) Pasivación: Implica la formación de capas protectoras sobre la superficie (que son del mismo metal).

d) Cambio del medio ambiente para retardar la corrosión. Implica la inyección de otros productos como secuestrantes de oxígeno, biocidas etc.

A continuación se muestra como es que quedan las capas sobre la superficie del metal una vez aplicado un inhibidor de corrosión. (Figura 4)



Etapas de Tratamiento.

Para la inyección de un inhibidor de corrosión se recomiendan tres etapas:

- Etapa de Choque.
- Etapa de Formación.
- Etapa de dosificación continua.

Etapa de Choque

Consiste en inyectar 3 veces más de la dosificación recomendada durante una semana. Es en esta etapa donde se lleva a cabo la adsorción del producto al metal. En esta etapa es cuando se puede verificar hasta que punto el inhibidor es capaz de llegar. Por experiencia se han llegado a proteger de 200 a 250 Km en ductos, pero no hay que olvidar que cada caso es diferente y se debe de optimizar la dosificación analizando el residual en los puntos mas lejanos, para ver si el inhibidor está llegando a todo el ducto. La duración de esta etapa como se ha dicho es una semana, pero en muchas ocasiones ha sido necesario prolongar mas la etapa.

Etapa de Formación.

Es en esta etapa donde se comienza a optimizar el producto poco a poco. En esta etapa se lleva a cabo la precipitación del inhibidor en el proceso de formación de las capas protectoras. De acuerdo a experiencia propia, se ha logrado bajar la dosificación hasta un 50% de la dosificación original. La duración de esta etapa es de una semana.

Etapa de Dosificación.

En esta etapa, la dosificación puede llegar a disminuirse hasta una tercera parte de la dosificación original. En esta etapa se lleva a cabo la pasivación, esto es la formación de varias capas del inhibidor sobre la superficie del metal. En esta etapa, la optimización del producto es clave, ya que ésta será la dosificación que se tenga en todo momento. La buena optimización de la dosificación del inhibidor se traducirá en bajos costos de tratamiento. En algunos sistemas como poliductos, se han llegado a dosificar hasta 3 ppm de inhibidor con excelentes resultados. La dosificación final estará en función de las velocidades de corrosión que se tengan en el sistema, así como el equipo disponible para la inyección del químico

Respecto a la persistencia de la película, ésta dependerá del tipo de inhibidor de corrosión que se esté inyectando, ya que en algunos casos puede durar días o bien solo unas horas. Es importante recalcar esto, ya que si se tiene alguna suspensión del tratamiento por alguna causa, al reiniciar el tratamiento sera necesario iniciar desde la primera etapa.

Para terminar, es importante mencionar que los inhibidores de corrosión no pueden corregir un daño que ya esta hecho. Su función es evitar que la corrosión siga avanzando.

3.- Formas de Selección de un Inhibidor de Corrosión.

En cuanto a la selección de un tratamiento con inhibidores de corrosión se pueden plantear las siguientes situaciones:

- Reemplazo de partes del sistema y programa de mantenimiento.
- Disponibilidad de los materiales y mano de obra.
- Costo del programa de control de la corrosión.
- Perdidas por fallas y tiempos de paro.
- Costo del inventario y almacenamiento.
- Problemas ambientales.

Si analizamos lo anterior, surge la conveniencia de seleccionar un programa de protección contra la corrosión interna y externa, que sean compatibles entre si, (recubrimientos, eliminación de los elementos corrosivos, protección catódica e inhibidores de corrosión).

Respecto a la selección de un inhibidor, existen varias técnicas las cuales son de gran ayuda y soporte para poder elegir un buen producto. Entre las pruebas con las que se cuenta se tienen:

- Pruebas estáticas.
- Prueba de ión cobre.
- Tendencia a la emulsión.
- Pruebas de rueda.
- Sistemas de recirculación (Loop).

Pruebas Estáticas.

Esta prueba consiste en colocar un cupón de un material (igual o similar a la tubería o metal en cuestión), en un matraz de un litro con el fluido. A este matraz se le inyecta el inhibidor, se tapa y se deja por 15 días o 1 mes. Después de este tiempo se saca el cupón y se calcula la pérdida que tuvo por diferencia de peso.

Ventajas: Nos permite seleccionar cuales son los inhibidores mas apropiados para el sistema. muestra corrosión generalizada y localizada.

Desventajas: Lo único que se estudia es el efecto del medio ambiente. Se requieren largos tiempos de exposición. Por la misma técnica, presenta efectos de erosión atípicos.

Prueba de Ión Cobre.

La prueba de ión cobre es una técnica muy rápida que es usada en el campo para evaluar y seleccionar inhibidores de corrosión basados en su eficiencia de absorción.

Otra aplicación de esta técnica es para detectar la completa circulación del inhibidor de corrosión en el sistema, así como para determinar la presencia del inhibidor de corrosión en el fluido después de un período de tiempo.

La prueba consiste en la inmersión de un cupón en el fluido en cuestión, el cual ya tiene dosificado el inhibidor, para luego ser inmerso en una solución de sulfato de cobre. El área del cupón que no está protegido por el inhibidor comenzará a corroerse electroquímicamente, desplazando al cobre de la solución.

Ventajas: Es una prueba muy rápida y sencilla. Ofrece un buen parámetro de selección.

Desventajas: En ocasiones esta prueba tiende a dar resultados falsos.

Tendencia a la Emulsión.

La gran mayoría de los fluidos producidos en el campo petrolero (aceite, agua, gas, condensados etc) tienen una tendencia natural a formar emulsiones cuando están expuestos a la agitación. Esta tendencia natural puede ser agravada cuando los fluidos son tratados con inhibidores de corrosión u otros aditivos, particularmente cuando son adicionados a altas concentraciones.

Los inhibidores de corrosión son aditivos que tienden a estabilizar o a formar emulsiones cuando mezclados con los fluidos pueden crear muchos problemas en la operación. Con el fin de eliminar la mayoría de los problemas antes de que estos ocurran, los inhibidores de corrosión deberán ser evaluados en lo referente a su tendencia para formar emulsiones antes de ser usados en el campo.

La prueba de tendencia a la emulsión consiste en pasar una mezcla de aceite o condensado y agua a través de un orificio de un diámetro muy pequeño a alta presión. En un cilindro graduado se observa el tiempo necesario para romper la emulsión. Si del fluido en cuestión se conoce su tendencia a formar emulsiones, se deberá de realizar dos pruebas. Una se deberá efectuar sin inhibidor y otra con el inhibidor, comparando los tiempos. Una mayor cantidad de fluido en un menor tiempo denotará al mejor producto en cuanto a la tendencia a la emulsión se refiere.

Prueba de Rueda.

La prueba de rueda es una de las más usadas, proporcionando información de las condiciones dinámicas del sistema. Aquí se utilizan botellas de refresco para que resistan las presiones, se coloca el cupón con el fluido en cuestión, se burbujan gases en la solución (CO_2 , H_2S etc) y las botellas se tapan con el coronador manual. Posteriormente las botellas se colocan en la rueda bajo las condiciones que sugiera el sistema (Tiempo, Revoluciones, Temperatura, etc.). En la prueba de rueda se prueban varios inhibidores a diferentes concentraciones; los tiempos de prueba pueden ser de 24, 48 o 72 horas.

En esta prueba se han encontrado diferentes problemas. Para el caso de CO_2 (Dióxido de Carbono) se presenta la formación de una solución buffer entre el carbonato de hierro (FeCO_3) formado como producto de la corrosión y el ácido carbónico (H_2CO_3), y como el sistema está cerrado no hay intercambio de los gases corrosivos. En el sistema real la entrada de los gases es continua. (Figura 5)

Ventaja: El sistema se mantiene en circulación.

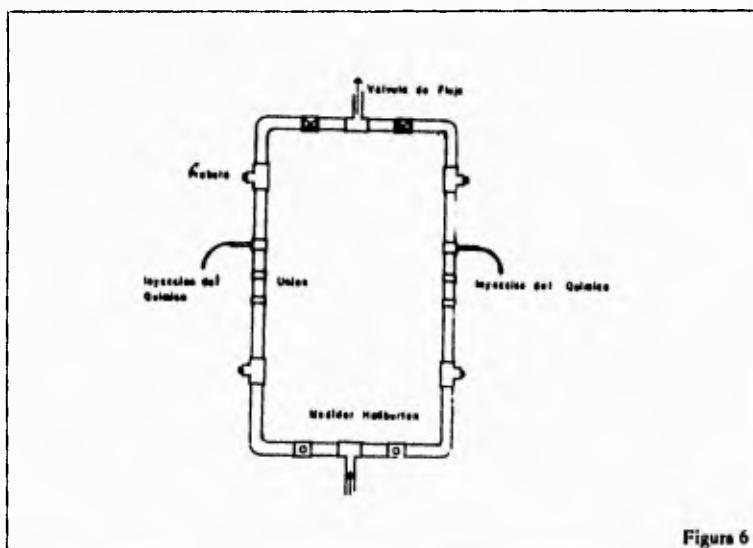
Desventaja: La concentración de los gases corrosivos permanece constante.



Esta figura muestra una "rueda" para efectuar pruebas con inhibidores de corrosión.

Pruebas de Recirculación (Loop).

Este equipo es un sistema cerrado el cual consta de una serie de tubos y una bomba con la cual el fluido se mantiene recirculando. En dicho sistema se pueden colocar diferentes equipos de monitoreo para detectar mejor la corrosión, como por ejemplo: electrodos rotatorios los cuales se colocan en el loop. A estos electrodos se les va cambiando la polaridad y se va midiendo el potencial para los diferentes inhibidores. Este sistema puede estar desde 2 semanas a 1 mes o el tiempo que se requiera para poder seleccionar el inhibidor adecuado y optimizar la concentración adecuada. (Figura 6)



Esta figura muestra un equipo para efectuar pruebas de recirculación; note que este equipo cuenta varios puntos de inyección de químicos.

En base a las anteriores pruebas se tiene que observar el comportamiento del inhibidor en el sistema. Si logra superar el 80 % de protección, es probable que el producto probado sea adecuado. Es importante ver la dosificación requerida para la protección, para lo cual es necesario elaborar una grafica de Protección vs Concentración de Inhibidor, con el fin de llegar al mejor producto a la dosificación optima.

Es importante que antes de iniciar con la lista de los productos a probar se tomen en cuenta las siguientes variables con el propósito de hacer el menor número de pruebas.

- **Contenido de Agua**
- **Características del agua.**
- **Regimen de flujo del sistema**
- **Características del inhibidor. (Solubilidad, formación de película etc.)**

Una mala selección de un inhibidor de corrosión se traducirá en:

- **Mala imagen ante el cliente.**
- **Agravamiento del problema de corrosión.**
- **Problemas operativos.**
- **Falta de credibilidad ante el cliente.**
- **Gastos innecesarios tanto para el cliente como para la compañía.**
- **Pérdida de tiempo.**

4.- Formas de Evaluación de los Inhibidores de Corrosión.

Una vez seleccionado el inhibidor, es importante tener un buen programa de monitoreo de la corrosión. Además de las estadísticas de fugas y fallas en los equipos, existen otras técnicas que han sido desarrolladas para medir el ataque corrosivo, antes de que ocurra la falla del sistema. Estas técnicas miden diferentes variables del proceso de la corrosión y, si son apropiadamente aplicadas, pueden ser correlacionadas con la corrosión en ese momento de los equipos y ductos. Los métodos de campo comúnmente incluyen cupones de corrosión, probetas de resistencia eléctrica, probetas de polarización lineal y diversos kits con reactivos químicos. A continuación se describirán los métodos mas comunes para el monitoreo de la corrosión.

Cupones de Corrosión.

Los cupones de corrosión, debido a su simplicidad y bajo costo, es la técnica de monitoreo mas usada. Por medio de esta técnica se puede monitorear la corrosión en aceite, agua, gas, condensado, o fases mezcladas. La técnica se basa en medir la pérdida de peso del cupón al ser expuesto en el sistema. Conociendo la pérdida de peso y el tiempo de exposición y asumiendo una corrosión uniforme, se puede calcular la velocidad de corrosión (VC) con las siguientes fórmulas.

$$VC(\text{mpy}) = (P_i - P_f) \cdot 22,296 / (A(\text{in}^2) \cdot t \cdot @m)$$

$$VC(\text{mpy}) = (P_i - P_f) \cdot 3,650 / (A(\text{cm}^2) \cdot t \cdot @m)$$

donde: P_i = Peso Inicial (gr).
 P_f = Peso Final (gr).
 A = Area expuesta del cupón.
 t = Periodo de exposición (días).
 ρ_m = Densidad del metal (gr/cm³)

Los cupones de corrosión pueden colocarse en la parte superior del ducto (cupones rectangulares) o en la parte inferior (cupones circulares). Los últimos son considerados los mas apropiados, ya que nos da información adicional sobre los depósitos, o acumulaciones de agua en el sistema. La figura 7 nos muestra estos cupones rectangulares colocados en una probeta.

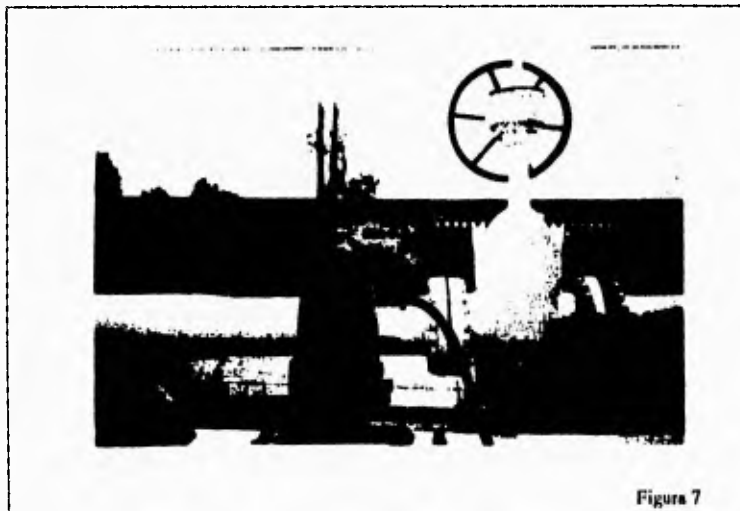


Figura 7

Ventajas: Muestra la corrosión generalizada y localizada
Muestra la eficacia del tratamiento.
Muestra la existencia de depósitos de incrustación y bacterias.

Desventajas: Se necesitan largos tiempos de exposición (1 mes) para obtener resultados confiables.
Solo muestra la corrosión en el punto donde esta colocado el cupón.

Probetas de Resistencia Eléctrica.

Estas probetas están compuestas por un filamento por el cual pasa corriente, y por el desgaste producido por de la corrosión se va midiendo el cambio de la

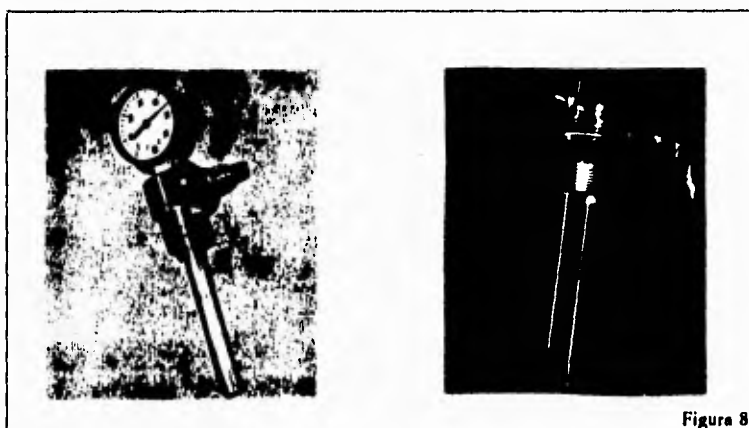
resistencia eléctrica y así poder relacionar la pérdida de peso con las mpy que se tienen en ese ducto. (Figura 8)

Ventajas: Los resultados son casi instantáneos, y son apropiados para medios acuosos oleosos o mezclas.
Se pueden calibrar los resultados de pérdidas de peso contra la velocidad de corrosión.

Desventajas: Los depósitos pueden provocar lecturas erróneas y no brinda información sobre la corrosión localizada.

Solo muestra la corrosión en el lugar donde se coloca la probeta, pero se puede dar una extrapolación.

No da información sobre depósitos y sedimentos.



Esta figura muestra dos tipos de probetas eléctricas.

Probetas de Polarización Lineal.

Los corrosómetros o probetas de polarización lineal en conjunción con una estación con probetas de corrosión, proveen instantáneamente la velocidad de corrosión en el sistema. El principio de operación de estos aparatos está basado en la técnica PAIR (Polarization Admittance Instantaneous Rate). A continuación se presentan los aspectos esenciales de esta técnica, obtenidos del Manual de Operación del Corrosómetro M-3010 Mca. Petrolite.

La técnica PAIR, se basa en medir la corriente requerida para cambiar el potencial de un electrodo de prueba en 10mV. (Este pequeño cambio de potencial es llamado polarización lineal). La corriente medida es luego convertida

directamente a unidades de velocidad de corrosión (mpy). Lo anterior se muestra en la siguiente ecuación:

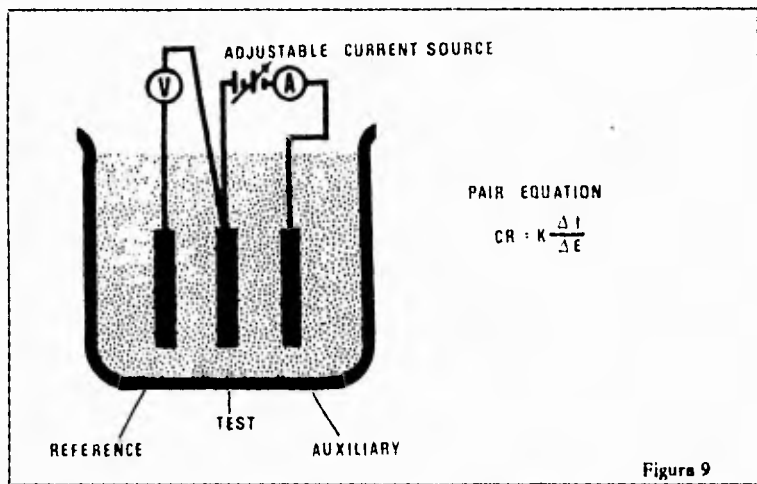
$$i_{corr} = \frac{\Delta i}{\Delta E} \cdot \frac{B_a B_c}{2.3(B_a + B_c)}$$

donde:

- i_{corr} = Corriente correspondiente a la velocidad de corrosión.
- Δi = Corriente de polarización.
- ΔE = Cambio de potencial.
- B_a = Pendiente anódica de Tafel
- B_c = Pendiente catódica de Tafel

NOTA: El término y la marca registrada PAIR es propiedad de Petrolite Corporation.

Para la técnica PAIR se requieren: tres electrodos, que establecen un contacto eléctrico con la solución o medio corrosivo, una fuente de corriente ajustable, un amperímetro y un voltímetro ó algún otro circuito sensor de voltaje. La figura 9 muestra un diagrama simplificado del sistema PAIR.



Los tres electrodos contenidos en la técnica PAIR tienen funciones específicas. A continuación se presentan las mismas:

ELECTRODO DE PRUEBA: Este electrodo da la medida de la velocidad de corrosión en el sistema en forma continua e instantánea.

ELECTRODO DE REFERENCIA: Este electrodo no sufre alteración alguna por el proceso de corrosión que se este llevando a cabo en el

sistema. El potencial de este electrodo está estandarizado con el fin de ofrecer un potencial de referencia para la medición del electrodo de prueba.

ELECTRODO AUXILIAR: Este electrodo provee la corriente necesaria para que el electrodo de prueba cambie su potencial en 10mV.

La medición PAIR se efectúa de la siguiente manera. Los electrodos de prueba, referencia y auxiliar son colocados en una probeta, esta luego, es instalada en el sistema donde se va a medir la velocidad de corrosión junto con el corrosómetro. El corrosómetro produce una corriente eléctrica que fluye a través de los electrodos auxiliares y de referencia, para que el electrodo de prueba cambie su potencial de corrosión en 10mV. En esta técnica, la dirección de la corriente es muy importante, ya que la dirección de la corriente determinará si el electrodo está protegido catódicamente o está anódicamente acelerado. Para cuantificar cuánto ha cambiado el potencial del electrodo de prueba, el corrosómetro compara la medida del electrodo de prueba con la del electrodo de referencia y un voltímetro da la medida en el panel de controles del corrosómetro. La figura 10 muestra la fotografía de un corrosómetro mca. Petrolite.

La relación entre la velocidad de corrosión (VC), la corriente de polarización (ΔI) y el potencial de electrodo (ΔE); esta expresada por la siguiente expresión.

$$VC(\text{mpy}) = K (\Delta I / \Delta E)$$

La constante K depende de diversos factores tales como:

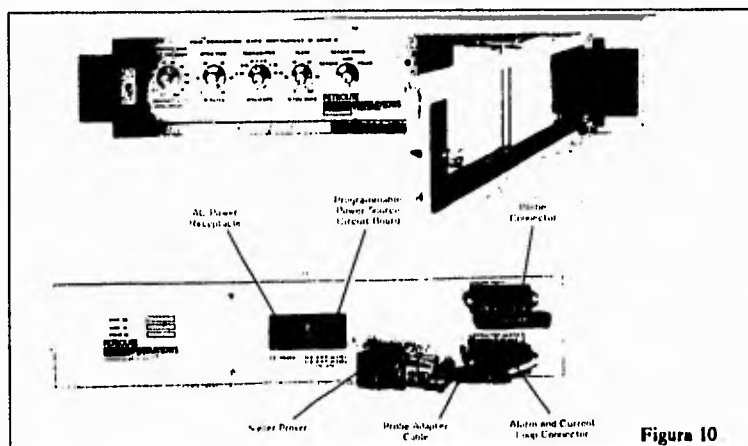
- Densidad del metal.
- Peso equivalente del metal-ión metálico.
- Área expuesta del electrodo.
- Factor de medición.
- Factor de Tafel
- Cambio de voltaje.

Ventajas: Da resultados instantáneos, brinda algo de información de la corrosión localizada.

Desventajas: Es específico para electrolitos, tiene tendencia a dar resultados erróneos cuando se forman depósitos alrededor de la probeta.

Solo muestra la corrosión en el lugar donde se coloca la probeta, pero se puede dar una extrapolación.

No da información sobre depósitos y sedimentos.



Esta figura muestra una fotografía de un corrosómetro petrolite.

Métodos Químicos.

Existen una gran cantidad de métodos químicos que ayudan a monitorear y evaluar la corrosión en un sistema. Entre los métodos mas importantes se tienen:

Determinación de Hierro.

Al determinar el hierro, uno se puede dar cuenta que existe un proceso de corrosión, ya que si el contenido de hierro disuelto sube significará que se esta llevando a cabo un proceso de corrosión.

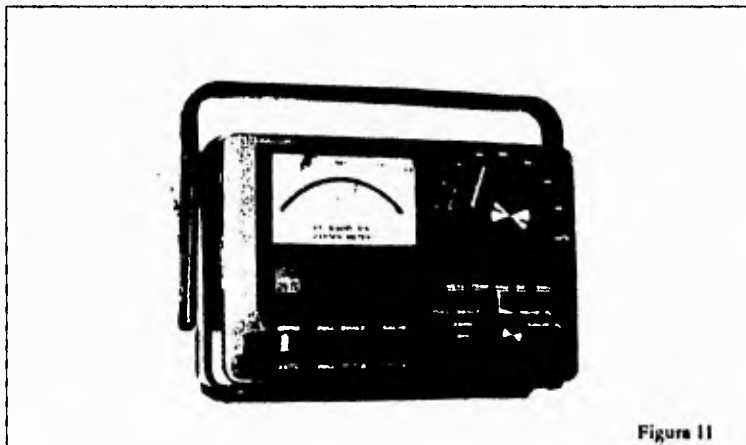
Ventajas: Nos da información si se está llevando a cabo o no el proceso de la corrosión.

Desventajas: Algunas veces el hierro se encuentra en forma de óxidos y sulfuros los cuales no son detectados con el análisis común de hierro. Por consiguiente, hay que hacer una digestión con ácido nítrico para poder cuantificar la cantidad total de hierro. En otros casos, el hierro forma parte del yacimiento y se pueden obtener resultados mayores a los que realmente son. El saber las

condiciones iniciales del yacimiento y la toma de muestra son muy importantes.

Determinación de Oxígeno.

Como se ha venido diciendo, pequeñas trazas de oxígeno incrementan drásticamente la severidad del problema de corrosión. La medición de la cantidad de oxígeno es por lo tanto necesaria. La medición del oxígeno se puede efectuar usando un aparato llamado "Medidor de Oxígeno" (Figura 11), el cual por medio de un electrodo de membrana mide determina instantáneamente el oxígeno disuelto. Es importante mencionar que los hidrocarburos y en algunos casos el ácido sulfhídrico pueden causar interferencias. Otra forma de medir la cantidad de oxígeno disuelto es usando métodos colorimétricos. Existen kits (Métodos Hach) que basados en los métodos colorimétricos dan la lectura de la cantidad de oxígeno en segundos. Es muy recomendable medir la cantidad de oxígeno en los siguientes lugares: Sistemas de Inyección de Agua, Sistemas de transferencia de crudo, y sistemas de transmisión de gas.



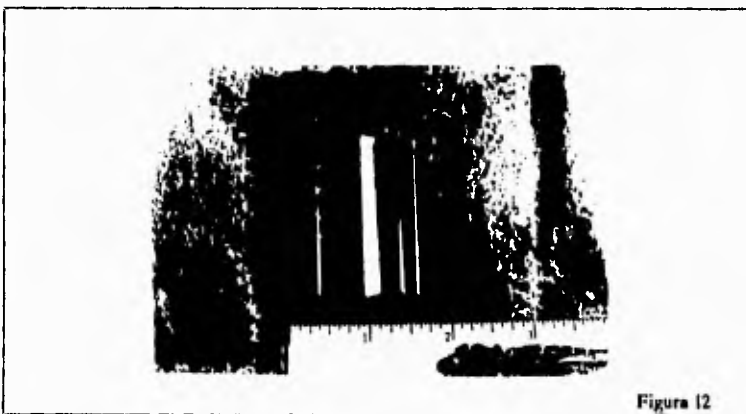
Determinación de pH.

Como se ha señalado, el pH puede ser una gran referencia para evaluar la severidad del problema de corrosión. Como se sabe, un pH bajo significará una alta concentración de gases corrosivos disueltos. Para medir el pH se puede utilizar desde el papel pH hasta los "pHmetros". Tendencias a la Incrustación.

La incrustación como se ha venido diciendo provee lugares para que se pueda entrapar el agua bajo estos depósitos. Además de lo anterior evita que el inhibidor de corrosión pueda llevar a cabo su función de protección del metal. Para evaluar la tendencia a la incrustación en el sistema se deberá medir el pH, la concentración del ión bicarbonato (HCO_3^-) además de un completo análisis de iones. Un análisis para detectar sulfato de bario, sulfato de calcio y carbonato de calcio serán suficientes para hacer un análisis de la tendencia a la incrustación.

Cuantificación de Bacterias.

En sistemas de inyección de agua dulce y salada, sistemas de almacenamiento de agua y en líneas de transmisión, la actividad bacteriana es muy común, y por lo tanto un análisis de crecimiento bacteriano es muy recomendable. Además de incrementar la velocidad de corrosión, las bacterias pueden ocasionar problemas de taponamiento de los filtros. En sistemas de crudo o gas, las bacterias sulfato reductoras pueden agravar seriamente los problemas de corrosión ya que en su metabolismo producen ácido sulfhídrico. El procedimiento mas común para detectar la presencia de las bacterias sulfato reductoras es por medio de la inoculación de muestras en medios de cultivo; usando la dilución sucesiva se puede determinar la concentración de bacterias. Existen tres medios de cultivo diferente que son: para bacterias sulfato-reductoras, anaerobias y aerobias. La figura 12 muestra los viales usados para inocular bacterias; el vial de la derecha muestra el "blanco" y el de la izquierda muestra el crecimiento de las bacterias sulfato reductoras.



En esta figura se muestra la prueba con viales para las bacterias sulfato reductoras, el primero (color negro) muestra positivo, y el segundo (color claro) negativo.

Ventajas: Se puede saber la concentración de bacterias.
Se puede cuantificar por separado cada tipo de bacterias.

Desventajas: Se tiene que esperar hasta un mes para poder detectar las bacterias.

Residual de Inhibidor de Corrosión.

La detección de residual de inhibidor no es otra cosa que la determinación de la concentración de inhibidor de corrosión. En muchas ocasiones (algunas veces equivocadamente) el encontrar residual en un punto es indicativo de una buena protección. Esta prueba es comúnmente requerida por los clientes. En hidrocarburos, el residual deberá ser cuantificado sólo cuando se usan altas concentraciones. En salmueras, todavía se pueden hacer mediciones a bajas concentraciones.

La técnica de residual de inhibidor está basada en los coeficientes de reparto de los productos, es decir que se puede medir cuanto inhibidor está en la fase acuosa y cuanto está en la fase oleosa y está expresado como:

$$P_c w/o = (C_i)w/(C_i)o$$

donde:

P_c = COEFICIENTE DE REPARTO.
 C_i = CONCENTRACION DEL INHIBIDOR
 w = AGUA
 o = ACEITE

Ventajas: Se puede saber la concentración de inhibidor en cualquier punto, con gran exactitud siempre y cuando la técnica esté bien aplicada.
Se puede obtener la solubilidad y el grado de dispersabilidad del producto.

Desventajas: En muchas ocasiones es difícil encontrar un buen método.

Se pueden tener interferencias con algunos compuestos del mismo fluido.

Análisis de Depósitos.

Analizar depósitos y sedimentos puede dar la clave de los procesos de corrosión que se están llevando a cabo. De analizar un depósito se puede saber si la

corrosión se debe a bacterias, incrustación, pares galvánicos etc. Para la recolección de los depósitos y sedimentos se pueden aprovechar los puntos de evaluación que cuentan con cupones, pero la mejor forma de recolección es cuando se toman las muestras después de corridas de diablos(*). Para el análisis de los depósitos se pueden utilizar todas las técnicas descritas anteriormente.

Nota: Los diablos son instrumentos que se introducen generalmente a líneas de transporte (ductos) con el fin de limpiarlos, ya que a su paso desprenden y se llevan consigo depósitos, bacterias y agua entrapada. Además de lo anterior existen los diablos instrumentados, que tienen la facultad de ir monitoreando espesores, fallas, fugas, etc.

Estadísticas de Fugas y Fallas de Equipos.

Estas estadísticas además de informar sobre los puntos problemáticos del sistema, dan también información de los procesos de corrosión que se están llevando a cabo. Además de lo anterior, provee información en relación a equipos y líneas mal diseñadas.

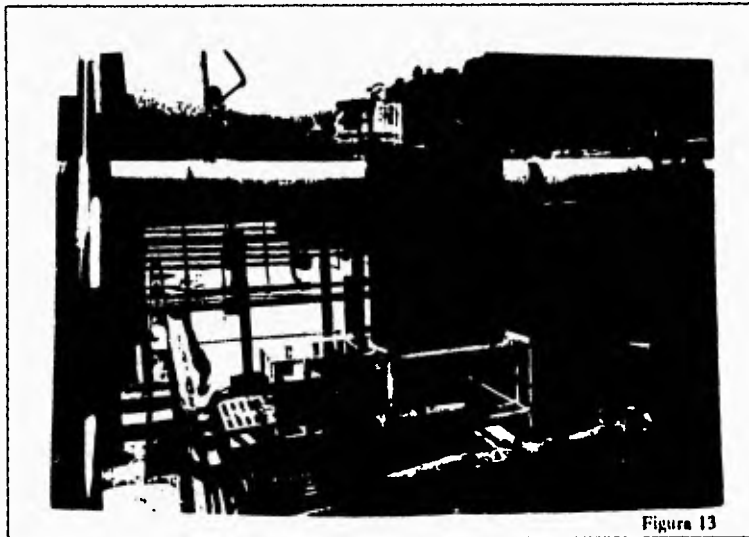
5.- Formas de Aplicación.

Existen diversas técnicas para la aplicación de los inhibidores de corrosión. La técnica de aplicación dependerá del sistema, disponibilidad de equipo y de las características del inhibidor a aplicar.

Para la inyección de un inhibidor se necesita:

- a) Un tanque dosificador, el cual puede ser de acero al carbón, acero inoxidable o polipropileno. La capacidad puede ser desde 200 lts hasta 1,000 lts.
- b) Una bomba dosificadora de pistones o de diafragma, con la capacidad adecuada para la inyección del producto.
- c) Una válvula de alivio para regresar el inhibidor al tanque en caso de que el punto de inyección este bloqueado.
- d) Un punto de inyección por medio de un cople unido a la tubería.
- e) Tubería con una cédula adecuada (80 a 160) para resistir las presiones que se manejan.
- f) Una válvula "check" situada cerca del tubo que se va a proteger y del

punto de inyección para que en caso de que la presión sea mayor dentro de la tubería a la del sistema de inyección, no se regrese el producto hacia la bomba inyectora.



Entre los tipos de tratamientos mas usados tenemos:

- Desplazamiento por el Tubing.
- Batch.
- Anular.
- Continuo.
- Squeeze.

Desplazamiento por el Tubing.

En este tipo de tratamiento el inhibidor es dispersado o puesto en solución ya sea en un solvente orgánico o en agua. El inhibidor es usado generalmente al 10 % de concentración en agua o en algún otro solvente. La mezcla hecha es introducida en el tubing. Si el pozo es de gas seco, la mezcla ira al fondo del tubing. Si el tubing contiene líquidos, la mezcla debera ser desplazada al fondo del pozo bombeando la mezcla. Una vez que la mezcla está en el fondo del tubing, el pozo es puesto a operación normal. Esta técnica es muy usada en pozos de producción de gas y petróleo. Cuando se aplica esta técnica se tiene que suspender la operación del pozo. (Figura 14)

Batch

Este tipo de tratamiento consiste en inyectar una gran cantidad de inhibidor en un cierto periodo de tiempo, que puede ser desde 3 a 12 horas. La frecuencia de este tratamiento dependerá de la gravedad del problema y del tipo de producto. El tratamiento batch es muy usado en la aplicación de biocidas y otros aditivos. En esta técnica no es necesario suspender la operación.

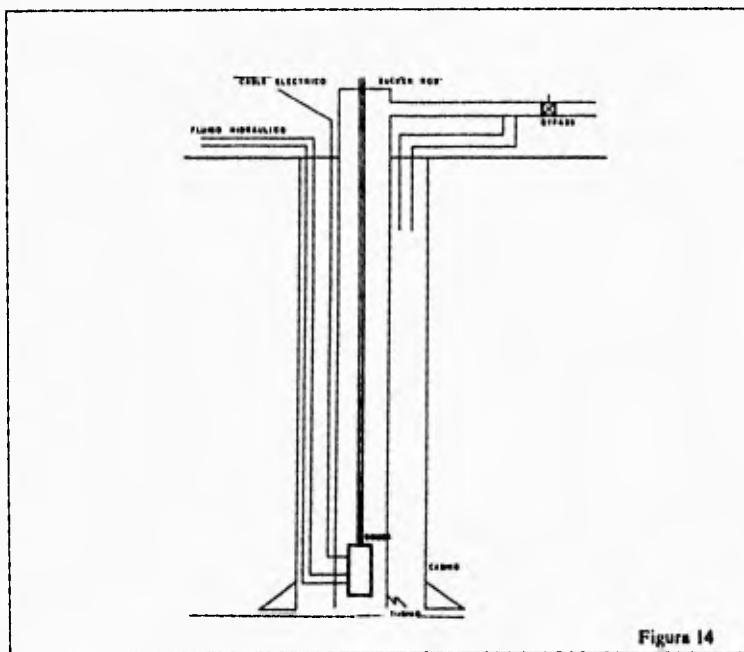


Figura 14

Anular

Esta técnica es una variación del tratamiento batch, y consiste en diluir el inhibidor en agua antes de su aplicación. No se tiene que suspender la operación del pozo, ya que al poner el inhibidor en la parte inferior del pozo, éste subirá con el fluido.

Continuo.

Esta técnica, como su nombre lo indica, consiste en introducir el inhibidor al sistema a una concentración fija, continuamente. Esta

técnica es muy usada en líneas de transmisión.

Squeeze

Esta técnica consiste en dosificar el inhibidor directamente en el yacimiento. Su principal ventaja es que la frecuencia de tratamiento disminuye. Para esta técnica se mezclan de 200 a 800 lts de inhibidor con un solvente compatible (10 a 20 % de Inhibidor), después, la mezcla es desplazada hacia el yacimiento por el tubing. Cuando el inhibidor entra en el yacimiento éste se distribuye en el fluido, y cuando éste es extraído, viajará con el fluido, protegiendo todo el sistema.

Para terminar este capítulo, se presenta a continuación los métodos de aplicación mas apropiados para cada sistema.

SISTEMAS ACUOSOS

Parametros	Tratamiento	Tipo de Químico	Comentarios
Inyección de agua	Continuo	Soluble en Agua y dispersable en hidrocarburo	
Salmueras	Batch/continuo	Soluble en Agua y dispersable en hidrocarburo	

PRODUCCION DE CRUDO SITUACIONES ESPECIALES

Parametros	Tratamiento	Tipo de Químico	Comentarios
Líneas especiales - Agua	Batch	Solub. en Agua Disp. Hidroc.	100 a 250 ppm con respecto al volumen total, se inyecta continuamente con el fluido Se usa junto a un Biocida y un Sec. de Oxígeno
- hidrocarburo	Batch	Solubles en hidrocarburos	
Gas lift	desplazamiento por el "tubing"	De film persistente Solubles en hidrocarburos	disperso en el agua para sistemas de alto contenido de agua

**PRODUCCION DE CRUDO
LINEAS DE UNION / OLEODUCTOS**

Parametros	Tratamiento	Tipo de Químico	Comentarios
Líneas secas trazas-menos de 1 % de agua)	Batch Continuo	Soluble en Agua Soluble en agua y dispersable en hidrocarburo Soluble en Agua Solub. en Agua Disp. Hidroc. Soluble en Agua Solub. en Agua Disp. Hidroc.	inhibidor soluble en agua, para proteger áreas con agua estancada. productos alternativos mas económicos
Bajo contenido de agua (1 - 20 %) laminar ó estrati- ficado Turbulento	Continuo Continuo	Solubles en agua y/o Dispersables en hidrocarburo Solubles en hidrocarburos	afin al agua alto contenido de CO2 y posible O2
Alto contenido de agua (> 20 %) laminar. Turbulento	Batch Continuo Batch Batch / continuo	De film persistente Solubles en hidrocarburos Soluble en Agua Solub. en Agua Disp. Hidroc. De film Persistente De film Persistente	alto contenido de agua (> 80 %) alto contenido de CO2 y posible CO2 continuo para flujo laminar; opcional tratamiento batch inicial/ periódico con altas con- centraciones de producto para controlar la corrosión demasiado alta.

**PRODUCCION DE CRUDO
POZOS**

Parametros	Tratamiento	Tipo de Químico	Comentarios
Bombeo por pistón	Batch/anular	De film persistente	se recomienda recirculación tratamiento continuo via el sistema de producción
	Batch/continuo	De film persistente	
Bomba sumergible/ eléctrica	Batch/ anular	De film persistente	se recomienda recirculación
	Continuo	Soluble en aceite	se recomienda para pozos con alto contenido de fluidos
		Soluble en agua Soluble en agua y dispersable en aceite	si el cliente prefiere solubles en agua
Bomba hidráulica	continuo	Soluble en agua	inyectar en el agua de potencia. Checar problemas de espuma y/o emulsión antes de su aplicación.
Pozo con packer	Desplazamient por el "tubing"	De Film Persistente	recomendado para sistemas dulces
		Soluble en Hidrocarburos	para sistemas con alto contenido de agua
	Continuo	Soluble en Hidrocarburos	se necesita inyección en el fondo del pozo
Pozo sin packer	Batch/anular	De film Persistente	

**PRODUCCION DE GAS
POZOS**

Parametros	Tratamiento	Tipo de Químico	Comentarios
Sin líquidos	desplazamiento por el "tubing"	Solubles en hidrocarburos	se aplica disuelto en diesel
Con líquidos	Batch	Solubles en hidrocarburos	disuelto en diesel
	Continuo	Solubles en hidrocarburos	se aplica disuelto en hidrocarburo
		Soluble en Agua	se aplica disuelto en agua
	desplazamiento por el "tubing"/batch		ver sin líquidos
Altas temperaturas (> 121 C)	Continuo	Soluble en Agua	se aplica en un acarreador acuoso

UNIDADES PROCESADORAS DE GAS

Parametros	Tratamiento	Tipo de Químico	Comentarios
Unidades compresoras	Continuo	Soluble en Agua y dispersable en hidrocarburo	estable a altas temperaturas anticraucante
Unidades endulzadoras de Monoetanolamina / Dietanolamina	Batch/continuo	Soluble en Agua y dispersable en hidrocarburo con un antiespumante	contiene agente antiespumante Batch para tener 500 a 1000 ppm, continuo para mantener esa concentración. puede absorberse en filtros de carbon
Deshidratadoras de Glicol	Batch/continuo	Soluble en Agua y dispersable en hidrocarburo con un antiespumante	ver endulzadoras

PRODUCCION DE GAS LINEAS DE GAS

Parametros	Tratamiento	Tipo de Químico	Comentarios
Líneas secas 1 Barril de agua/Mscf de fluido total	Batch	Solubles en hidrocarburos	
Líneas con 1 Barril de agua/Mscf de fluido			
velocidad insuficiente para desplazar fluidos	Batch entre diablos	Soluble en Agua y dispersable en hidrocarburo	problemas potenciales de espuma con estos productos
velocidad suficiente para desplazar fluidos	Continuo	Soluble en Agua y dispersable en hidrocarburo	
	Batch	De film persistente	formador de película persistente
Líneas húmedas 1 Barril de agua/Mscf de fluidos totales			
	Continuo	Soluble en Agua y dispersable en hidrocarburo	
	Batch entre diablos	De film persistente	disperso en agua

IV COMPARACION DE INHIBIDORES DE CORROSION DE TIPO FILMICO

1.- Introducción

En este capítulo se presentan básicamente dos sistemas, los cuales tienen características diferentes entre si.

Como primer sistema se tiene un GASODUCTO de PEMEX en el DISTRITO DE OCOSINGO, TABASCO; y como segundo sistema se presenta un OLEODUCTO en el DISTRITO DE ALTAMIRA, TAMAULIPAS.

La forma como se tratará este capítulo, será de la siguiente manera.

- a) Se describirán las características generales de cada uno de los sistemas, esto significa que se listaran las condiciones de trabajo de cada sistema, así como la influencia de cada uno de los parámetros en la velocidad de corrosión.
- b) Se describirán las características de los inhibidores comparados, esto significa sus propiedades físicas y químicas para explicar el porqué el inhibidor funcionó.
- c) Se describirán cada una de las etapas de la prueba industrial de los inhibidores así como su duración.
- d) Se darán los resultados de las velocidades de corrosión en milipulgadas por año (mpy) de los inhibidores probados. Es importante denotar que solo se presentarán los resultados de las pruebas de campo.
- e) Para finalizar se analizarán los resultados obtenidos en la prueba, soportándolos en la teoría ya descrita.

2.- Descripción de los Sistemas.

1er Sistema.

Gasoducto de 16" * 30.1 Km. Hormiguero - Cd PEMEX. Distrito Ocosingo, Tab.

Denominación:	Hormiguero – Cd Pemex
Servicio:	Gasoducto
Diámetro:	16 in
Longitud:	30.1 Km
Gasto:	25 MMPCD
Presión de Operación:	48 Kg/cm2
Temperatura:	30 C
Regimen de Flujo:	Turbulento.
Cont. de Agua:	Trazas.
H2S:	8.1 ppm
CO2:	264 ppm
Cloruros:	6,390 ppm

Dado que la longitud del tubo no es muy grande, con un solo punto de inyección, se tendrá protegida toda la línea. Aunque una medición de residual al mes de iniciada la prueba, en el punto final de la línea, confirmará que el inhibidor está llegando a todos los puntos del ducto.

Debido a la presencia del H₂S (sulfuro de hidrógeno) en el sistema, se deberá de atacar el problema como un proceso de corrosión amarga, ya que el H₂S controlará el proceso de corrosión. Por contener H₂S, el sistema puede llegar a tener problemas de corrosión localizada. Por lo que una inspección periodica de la línea es recomendable para evitar fallas y fugas en el sistema. Un buen programa de corridas de diablos (cada 2 o 3 meses) es recomendado con el fin de remover depósitos que puedan provocar corrosión localizada.

El contenido de CO₂ (dióxido de carbono) agravara los problemas de corrosión en el sistema, ya que éste tenderá a formar ácido carbónico con el contenido de agua del sistema.

Este sistema no tendra problemas de acumulación de agua en el fondo del ducto ya que el sistema es turbulento y el contenido de agua es bajo.

Aunque se sabe que cualquier incremento en la temperatura ocasiona que la conductividad y la corrosividad del H₂S y CO₂ aumenten, en este caso como no es muy alta no ocasionará grandes problemas en el sistema.

En lo referente a la concentración de cloruros a estas concentraciones (6,000 ppm) se puede afectar la funcionalidad del inhibidor de corrosión, ya que puede desbloquear los sitios pasivados por el inhibidor, es por eso que se requerirá un inhibidor de film persistente. Los cloruros, a esta concentración pueden también

aumentar la conductividad del sistema.

Las características de flujo (turbulento) hacen necesario usar un producto soluble en agua y dispersable en hidrocarburos. El inhibidor requerido, además, por el contenido de cloruros del sistema deberá de ser de film persistente. (Capitulo III-5). El producto seleccionado deberá ser capaz de ofrecer protección contra los procesos de corrosión de CO₂ y H₂S.

2do Sistema.

Oleoducto 12" * 47.8 Km. Cacalilao – Refinería Madero. Distrito Altamira, Tamps.

Denominación:	Cacalilao – Refinería Madero
Servicio:	Oleoducto
Díametro:	12 in
Longitud:	47.8 Km
Gasto:	5000 BPD
Presión de Operación:	30 Kg/cm ²
Temperatura:	85 C
Regimen de Flujo:	Continuo (Laminar)
Cont. de Agua:	1 %
H ₂ S:	0.5 ppm
CO ₂ :	—
Cloruros:	36,000 ppm

Debido a la presencia del H₂S (sulfuro de hidrógeno) en el sistema, se debe de atacar el problema como un proceso de corrosión amarga ya que el H₂S controla el proceso. Por contener H₂S, el sistema puede llegar a tener problemas de corrosión localizada. Por lo que una inspección de la línea con cierta periodicidad es recomendable con el fin de evitar fallas y fugas en el sistema. Además de lo anterior un buen programa de corridas de diablo (cada 2 o 3 meses) es muy recomendable con el fin de remover cualquier depósito o acumulación de agua que puedan provocar problemas de corrosión.

Al tener una temperatura alta en el sistema (85 C), tenderemos a aumentar la peligrosidad del H₂S, ya que la solubilidad del H₂S en el fluido disminuirá y por lo tanto reaccionará con mayor velocidad con el metal liberando iones hidrógeno en las áreas catódicas ocasionando una mayor velocidad de corrosión. Un programa ineficiente de inhibidores tendrá como consecuencia corrosión localizada en el sistema.

Uno de los problemas asociados con cualquier contenido de agua, es el crecimiento de la actividad bacteriana; las bacterias pueden ocasionar desde picaduras en el ducto hasta taponamiento de filtros. De todos los tipos de bacterias existentes, las sulfato reductoras son las mas peligrosas ya que producen en su metabolismo H₂S. Para eliminar cualquier problema asociado con el contenido de bacterias, es recomendable inyectar un biocida por lo menos cada corrida de diablos.

En lo referente a la concentración de cloruros a estas concentraciones (36,000 ppm) se puede afectar la funcionalidad del inhibidor de corrosión, ya que pueden desbloquear los sitios pasivados por el inhibidor, es por eso que se requerirá un inhibidor de film persistente. Los cloruros, a esta concentración, pueden tambien aumentar la conductividad y la concentración iónica del sistema.

Las características de flujo (laminar) hacen necesario usar un producto soluble en agua y en salmueras con una buena dispersabilidad en hidrocarburos. El inhibidor requerido, además, por el contenido de cloruros del sistema deberá de ser de film persistente. (Capitulo III-5). El producto además, deberá ser capaz de ofrecer protección contra los procesos de corrosión amarga.

3.- Características Generales de los Inhibidores Comparados.

A continuación describen las características generales de los inhibidores comparados para cada uno de los sistemas.

1er Sistema.

a) Inhibidor usado previo a la prueba.

El inhibidor usado en este sistema previo a la prueba fue el VISCO 977.

El VISCO 977 es un inhibidor de corrosión orgánico soluble en hidrocarburos y dispersable en agua dulce, que puede ser aplicado en forma continua o en tratamiento batch. Es efectivo en el control de la corrosión producida por CO₂ y por el H₂S en líneas de crudo.

Propiedades Físicas Típicas.

Apariencia:	Líquido Claro
Color:	Café Oscuro

Gravedad Especifica 15C	0.85 - 0.95
pH:	3.50
No. de Acido:	25 - 45 mgKOH/g
Solubilidad:	Soluble en Nafta y Kerosina al 10%

Debido a sus propiedades de solubilidad y dispersabilidad, es un producto recomendado para tener un buen control de la corrosión en líneas de gas.

El VISCO 977 esta formulado a base de compuestos nitrogenados, razón por la cual forma una película de gran resistencia.

El VISCO 977 se puede aplicar en forma continua o batch, ya sea concentrado o bien diluido en un hidrocarburo.

b) Inhibidor probado.

El inhibidor probado en este sistema fue el COREXIT 7-7730M.

El COREXIT 7-7730M es un inhibidor de corrosión orgánico soluble en agua dulce y dispersable en salmueras, que puede ser aplicado en forma continua o en tratamiento batch. Es efectivo en el control de la corrosión producida por CO₂ y por el H₂S en líneas de crudo. También es eficaz frente a los problemas de corrosión implicados en el transporte de gas y líneas de transmisión, donde la relación agua/hidrocarburos es muy baja.

Propiedades Físicas Típicas.

Apariencia:	Líquido Claro
Color:	Cafe-rojizo
Gravedad Especifica 15C	0.938
pH:	9.50
No. de Acido:	4.6 mgKOH/g
Número de Amina:	135 mgKOH/g
Solubilidad:	En agua y dispersable en salmueras e hidrocarburos.

Este inhibidor puede ser usado en líneas de gas en tratamientos

continuos, si la velocidad es suficiente para desplazar fluidos y en un tratamiento batch en líneas de unión.

Este inhibidor también es recomendado para ser usado en líneas con alto contenido de agua (mayor al 20%) y flujo laminar estratificado.

El COREXIT 7730-M es también recomendado en el proceso de inyección de agua.

De acuerdo a sus características este inhibidor es soluble en agua y dispersable en hidrocarburos, además de ser un producto con una buena persistencia del film.

Este producto es una amida, proveniente de la reacción de una amina y un ácido dimérico.

Este inhibidor fue seleccionado en primera instancia por sus características de solubilidad, dispersabilidad y persistencia de película, que de acuerdo a las características del ducto a ser tratado parecía el más adecuado.

2do Sistema.

a) Inhibidor usado previo a la prueba.

El inhibidor usado en este sistema previo a la prueba fue el AT-3019.

El AT-3019 es un producto soluble en agua y dispersable en hidrocarburos, formulado a base de compuestos nitrogenados con propiedades sinérgicas, que inhibe la corrosión en pozos y líneas de conducción de gas amargo, crudo y sus derivados ya que forma una película resistente al ataque del ácido sulfhídrico (H₂S) y el dióxido de carbono (CO₂).

Sus propiedades de solubilidad y dispersabilidad le permiten tener un buen control de la corrosión en equipos e instalaciones sujetos a paros o que trabajan con flujos lentos o intermitentes, donde se tiene separación de las dos fases.

Propiedades Físicas Típicas.

Apariencia:	Líquido Claro
Color:	Cafe Oscuro
Gravedad Especifica 15C	0.95 - 1.05
pH:	8 - 10
Solubilidad:	Soluble en agua y Dispersable en hidrocarburos.

Al inicio del tratamiento, debiera emplearse una dosificación de 200 – 800 ppm de inhibidor con respecto al contenido de agua, para formar película, posteriormente se dosificaran de 100 – 200 ppm, dependiendo de las características y velocidad del fluido.

Debido al caracter catiónico no se recomienda aplicarlo junto con productos de caracter aniónico.

b) Inhibidor probado.

El inhibidor probado en este sistema fue el COREXIT 7-6005M.

El COREXIT 7-6005M es un inhibidor de corrosión orgánico soluble en agua y basado principalmente en aminas. Es un inhibidor excelente para sistemas de agua o en sistemas de agua-aceite. Además sus propiedades de partición permiten el reparto en ambos fluidos.

Propiedades Físicas Típicas.

Apariencia:	Líquido ligeramente turbio.
Color:	Amarillento.
Gravedad Especifica 15C	0.98
pH:	4.70
No. de Acido:	135 mgKOH/g
Número de Aminas:	114 mgKOH/g
Solubilidad:	En agua y salmueras Dispersable en hidrocarburos

Este inhibidor es recomendado en líneas secas y húmedas, en tratamiento continuo cuando el regimen es turbulento.

En líneas de unión de oleoductos secos con menos del 1% de agua, se usa en tratamiento continuo y batch.

En líneas con porcentajes de agua que van del 1 al 20% y flujo laminar o intermitente, se usa en tratamiento continuo.

Asimismo este producto es recomendado para ser usado en forma continua en líneas con un alto contenido de agua (> al 20%) y con régimen laminar o intermitente.

En pozos este inhibidor es útil cuando se trabaja con una bomba sumergible eléctrica, y se prefiere un producto soluble en agua. En este caso se recomienda el uso continuo.

Este producto también se recomienda en el proceso de inyección de agua, en forma continua.

Este inhibidor es una diamina, por lo que tendrá una gran persistencia de film.

Este inhibidor fue seleccionado en primera instancia por sus características de solubilidad, dispersabilidad y persistencia de película, que de acuerdo a las características del ducto a ser tratado se necesita un producto con las características descritas anteriormente.

4.- Desarrollo de la Prueba.

Las pruebas llevadas a cabo para la selección de los inhibidores se llevaron a cabo en instalaciones del Instituto Mexicano del Petróleo y de los correspondientes distritos de PEMEX. Muchos de los resultados de estas pruebas no se podrán presentar por los mismos motivos, pero se tratará de describir cada una de las etapas de la prueba.

A continuación se listan el procedimiento seguido.

a) Se analizan las características de los ductos a ser tratados, esto es:

- Denominación
- Servicio
- Diámetro

- Longitud
- Gasto
- Presión de Operación
- Temperatura
- Regimen de Flujo

estos datos son proporcionados por el personal operativo del ducto (PEMEX), que previamente analizó los ductos que de alguna manera necesitan un programa de tratamiento con inhibidores.

- b) Una vez identificados los ductos a tratarse, se analizan sus características físicas, con el fin de tener una base para poder seleccionar el inhibidor. Las características a ser analizadas son:

- Contenido de Agua.
- Contenido de H₂S.
- Contenido de CO₂.
- Contenido de Cloruros.
- Contenido de Oxígeno.
- Actividad bacteriana.
- Tendencia a la incrustación.

Para esta etapa es necesario sacar muestras del fluido transportado por el ducto.

En lo que se refiere a contenido de H₂S, CO₂, Cloruros, Oxígeno y tendencia a la incrustación, se pueden llevar a cabo con los kits portátiles de reactivos (HACH), los cuales ofrecen en forma rápida los resultados. Las anteriores pruebas se pueden llevar a cabo en 2 o 3 días.

Para realizar el análisis de la actividad bacteriana, se ocupan medios de cultivo cuyo análisis puede durar hasta 45 días.

- c) Una vez obtenidas las características de los ductos, se hace una recopilación de la información técnica de los inhibidores a ser probados.

En esta etapa se revisan las características técnicas de los inhibidores, esto es, solubilidad, dispersabilidad y persistencia de film. Este

análisis se hace con el fin de tener una lista mas compacta de inhibidores y evitar pruebas innecesarias con productos con un alto porcentaje de no funcionalidad en el sistema.

La duración de esta etapa dependerá de la cantidad de información a analizar, pero puede durar hasta 15 días.

- d) Una vez ya compactada la lista de inhibidores, la siguiente etapa consiste en efectuar las pruebas de compatibilidad entre los inhibidores y los aditivos que se inyectan en los ductos; entre estos aditivos tenemos: biocidas, inhibidores de incrustación, dispersantes etc. Esta prueba es por demas importante, ya que si alguno de los productos probados no ofrece compatibilidad con los aditivos automáticamente se desechan. Estas pruebas pueden durar hasta 30 días.
- e) Una vez que los inhibidores son expuestos a la prueba de compatibilidad, el siguiente paso consiste en probar su eficiencia de protección con el fluido transportado por el ducto. Para esta etapa se ocupan las técnicas presentadas en el capítulo III-3 utilizando las muestras tomadas en cada uno de los ductos. La secuencia de pruebas es la siguiente:

Pruebas estáticas
Prueba de ión cobre
Pruebas de rueda
Pruebas de tendencia a la emulsión.

Es en esta etapa donde se seleccionan a los mejores inhibidores, y es con estos productos con los que se inician las pruebas industriales. La duración de esta etapa puede durar hasta 2 meses.

- f) Seleccionados los inhibidores para cada ducto, el siguiente paso es preparar el ducto para la prueba industrial, esto significa que:
- Se definen los puntos de evaluación e inyección para cada ducto.
 - Se definen las dosificaciones de los inhibidores para cada ducto.

- Se suspende la inyección del inhibidor de corrosión anterior, de 3 a 1 semana antes de la prueba industrial. Esto se hace con el fin de evitar efectos sinérgicos entre los inhibidores. Estos efectos pueden aumentar o disminuir la funcionalidad y la eficiencia del inhibidor.

Nota: En algunos sistemas se recomienda una previa corrida de diablos, con el fin de limpiar completamente el ducto.

- Se vuelve a verificar la compatibilidad entre los aditivos que regularmente se inyectan en el ducto.
- Se verifica y se limpia el equipo de inyección. (Tanques, bombas y líneas).
- Se preparan cupones de corrosión (deberán ser nuevos) y accesorios.
- Se prepara equipo de extracción de cupones. (Equipo Cosasco).

Toda esta etapa puede durar hasta 3 semanas.

g) Preparado lo anterior, se inicia la prueba industrial.

Las actividades en esta etapa son:

- Se pesan los cupones de corrosión (tantos como se tengan que colocar).

Nota: Se deberá de anotar el número de serie del cupon junto con su peso en gramos con cuatro cifras decimales.

- En los puntos de inyección, se llenan los tanques de inhibidor con el producto a ser evaluado; asimismo, se deberán calibrar las bombas dosificadoras a la dosificación propuesta. Se deberá anotar día, hora y dosificación puesta.

- En los puntos de evaluación, se colocan los cupones de corrosión. Se deberá anotar lugar, día, hora y número de serie del cupón colocado.
- Se sacan muestras para analizar las características del fluido transportado. (Actividad bacteriana, contenido de agua, fierro, etc.).

La duración de esta etapa, regularmente es de 2 a 3 días, dependiendo de las distancias entre cada uno de los puntos de evaluación.

- h) Los testigos colocados en la etapa de inicio, se recolectan después de 30 días a partir de la colocación de los mismos. La experiencia dice que este es el tiempo óptimo de exposición del cupón para la obtención de resultados confiables.

Después del retiro de los cupones, se examinan cada uno de los testigos, esto significa que se deberá anotar si existe algún desgaste fuera de lo común, picaduras, depósitos, etc. Se deberá de anotar lugar, hora, día y número de serie del cupón retirado. Es importante además sacar muestra con el fin de evaluar residual del inhibidor o algún otro análisis.

Se vuelven a colocar otros nuevos testigos pesados previamente en el mismo punto. De igual manera, se deberá anotar día, hora, lugar y número de serie del cupón colocado.

Los testigos retirados, posteriormente son limpiados para después pesarlos en la misma balanza usada para su pesada inicial.

Obtenido el peso inicial, el peso final, el área del cupón y el tiempo de exposición, se calcula la velocidad de corrosión de acuerdo a la fórmula vista en el capítulo III-3.

Nota: El valor máximo aceptable de velocidad de corrosión es de 2 mpy.

En esta etapa es importante optimizar la dosificación del inhibidor tanto como lo permitan los resultados obtenidos para cada evaluación. Este punto es de vital importancia, ya que si se optimiza la inyección de

inhibidor, se estara optimizando los costos de tratamiento.

Esta etapa se repite hasta completar 4 evaluaciones. Si los resultados no son aceptables, la prueba podrá darse por terminada por el cliente.

- i) Terminada la prueba industrial, sigue la etapa de evaluación final del inhibidor. Es con esta etapa con la que se finaliza el proceso de evaluación.

El criterio seguido para la evaluación de estos materiales fue la siguiente:

- Cualquier inhibidor de prueba que no proporcione una velocidad de corrosión menor a 2 mpy no es aceptado. Sin embargo, cuando se trata de ductos que con el inhibidor que se inyecta regularmente las velocidades de corrosión son mayores a 2 mpy, el inhibidor que se prueba es aceptado si las velocidades de corrosión no son superiores a las que se tienen con los inhibidores que se inyectan normalmente.
- Cuando el inhibidor en prueba cause daños a los empaques de la bomba, será motivo de rechazo aunque su eficiencia sea aceptable.
- La velocidad de corrosión comparativa debe ser el promedio de las obtenidas en un periodo de 12 meses inmediatamente anterior al inicio de la prueba.

A continuación se presentan los resultados obtenidos de la prueba.

5.- Presentación de Resultados.

En esta sección se presentan los resultados por separado para cada sistema.

1er Sistema.

- a) **Puntos de Evaluación e Inyección.**

Como se muestra en el siguiente esquema, en este sistema se cuenta con tres puntos de evaluación.

G A S S E C O

Estación		Punto de Inyección.
Hormiguero	Km 0+000	1er Punto de Evaluación.
Juego de Valvulas Jose Celoso	Km 22+000	2do Punto de Evaluación.
By Pass Chiriquita	Km 26+000	3er Punto de Evaluación.
Complejo PQMICO. Cd. Pomas	Km 30+500	4to Punto de Evaluación.
Contenido		
Agua:	Trazas	
H2S:	8.1 ppm	
CO2:	264 ppm	
Cloruros:	6,390 ppm	

b) Condiciones Iniciales:

Inhibidor usado: Visco 977.

Dosificación: 6 lts/dia (12.5 ppm)

Velocidades de Corrosión Iniciales: Ver Tabla 1

c) Pruebas con el Inhibidor de Corrosión:

Inhibidor probado: Corexit 7-7730.

Solubilidad: Soluble en Agua dulce.

Dispersable en salmueras.

Dispersable en hidrocarburos.

Persistencia del Film: Buena.

Eficiencia: Mayor al 90% (Pruebas de Rueda).

Compatibilidad: Dispersantes: No se inyectan.

Antiespumantes: No se inyectan.

Otros Aditivos: No se inyectan

Visco 977: Compatible (No hay efectos de sinergisticos)

Tendencia a la Emulsión: Negativa.
Tendencia a formar Espuma: Negativa.
Dosificación Propuesta: 25 ppm (12 lts/día) por 10 días
 12.5 ppm (6 lts/día) por el resto de la prueba.

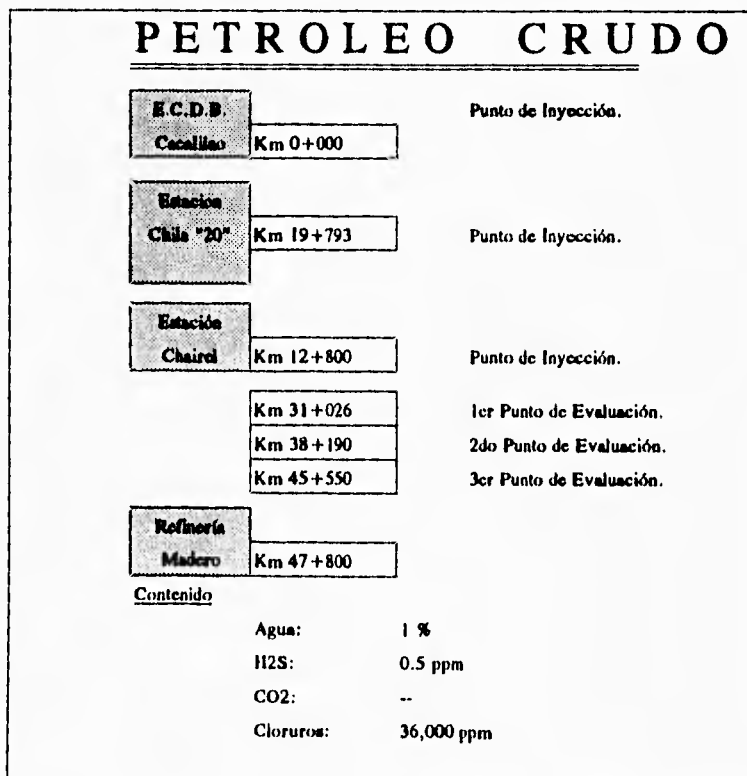
d) Resultados Prueba Industrial.

Inhibidor probado: Corexit 7-7730
Dosificación Real: 25 ppm (12 lts/día) por 9 días
 12.5 ppm (6 lts/día) por 111 días
Velocidades de Corrosión Iniciales: Ver Tabla 2

2do Sistema.

a) Puntos de Evaluación e Inyección.

Como se muestra en el siguiente esquema, en este sistema se cuenta con tres puntos de evaluación.



b) Condiciones Iniciales:

Inhibidor usado: AT 3019
Dosificación: 50 lts/día
Velocidades de Corrosión Iniciales: 1er Punto 0.26 mpy
2do Punto 0.40 mpy
3er Punto 0.53 mpy
(Los datos mostrados son velocidades promedio. No se pudieron obtener los datos por mes).

c) Pruebas con el Inhibidor de Corrosión:

Inhibidor probado: Corexit 7-6005.
Solubilidad: Soluble en Agua dulce.
Soluble en salmueras.
Dispersable en hidrocarburos.
Persistencia del Film: Buena.
Eficiencia: Mayor al 90% (Pruebas de Rueda).
Compatibilidad: Dispersantes: No se inyectan.
Antiespumantes: No se inyectan.
Biocidas : Compatible.
Otros Aditivos: No se inyectan
AT 3019: Compatible (No hay efectos de sinérgicos)
Tendencia a la Emulsión: Negativa.
Tendencia a formar Espuma: Negativa.
Dosificación Propuesta: 30 ppm (24 lt/día) por 10 días

d) Resultados Prueba Industrial.

Inhibidor probado: Corexit 7-6005
Dosificación Real: 30 ppm (24 lt/día) por 10 días
Velocidades de Corrosión Iniciales: Ver Tabla 3

6.- Análisis de Resultados.

El objetivo de la siguiente sección será el concluir si los inhibidores probados fueron adecuados para aplicarse en sistemas similares a los de la prueba; para ello, se analizarán los resultados obtenidos de velocidades de corrosión, en las

evaluaciones de campo para cada sistema.

1er Sistema.

Después de analizar los resultados obtenidos de las velocidades de corrosión (Tabla 4), se concluye que el **INHIBIDOR DE CORROSION COREXIT 7-7730** es adecuado para el tratamiento interior de gasoductos amargos con contenido de dióxido de carbono y con un bajo contenido de agua y que operan a temperatura ambiente.

Además de lo anterior se puede concluir que los inhibidores de corrosión **COREXIT 7-7730 Y VISCO 977** muestran eficiencias similares, ya que a una misma dosificación muestran velocidades de corrosión similares.

Dado que los dos inhibidores comparados son aminas orgánicas filmicas, se puede concluir que para estos sistemas este tipo de productos tendrán mayores probabilidades de funcionar adecuadamente en relación a otros tipos de inhibidores.

Como se puede observar, en este sistema no es muy necesario inyectar continuamente otros tipos de aditivos tales como biocidas, secuestrantes de oxígeno o cualquier otro, ya que las velocidades obtenidas con ambos inhibidores son muy aceptables.

De acuerdo a la experiencia, se ha observado que en sistemas con características similares, se puede llegar a tener problemas inherentes a la actividad bacteriana, por tal motivo, es muy recomendable inyectar un biocida por lo menos cada 6 u 8 meses en forma batch con el fin de eliminar cualquier brote bacteriano.

2do Sistema.

Después de analizar los resultados obtenidos de las velocidades de corrosión (Tabla 5), se concluye que el **INHIBIDOR DE CORROSION COREXIT 7-6005** es adecuado para el tratamiento interior de oleoductos ligeramente amargos con un contenido de agua menor del 5% y que operan con temperaturas de 80 a 90 C.

Al revisar la tabla comparativa de las velocidades de corrosión de los

inhibidores COREXIT 7-6005 Y AT-3019, se observa que las velocidades mostradas por el COREXIT 7-6005 son mayores a las obtenidas por el AT-3019, pero, la dosificación para el COREXIT 7-6005 es menor a la del AT-3019, lo anterior sugiere que un aumento en la dosificación del COREXIT 7-6005, ocasionaría una disminución en las velocidades de corrosión, por lo que las eficiencias serían muy probablemente similares para ambos productos.

Al igual que en el primer sistema, tanto el COREXIT 7-6005 como el AT-3019, son aminas orgánicas filmicas, por lo que se puede concluir que los inhibidores de este tipo tendrán mayores probabilidades de funcionar adecuadamente en relación a otro tipo de inhibidores.

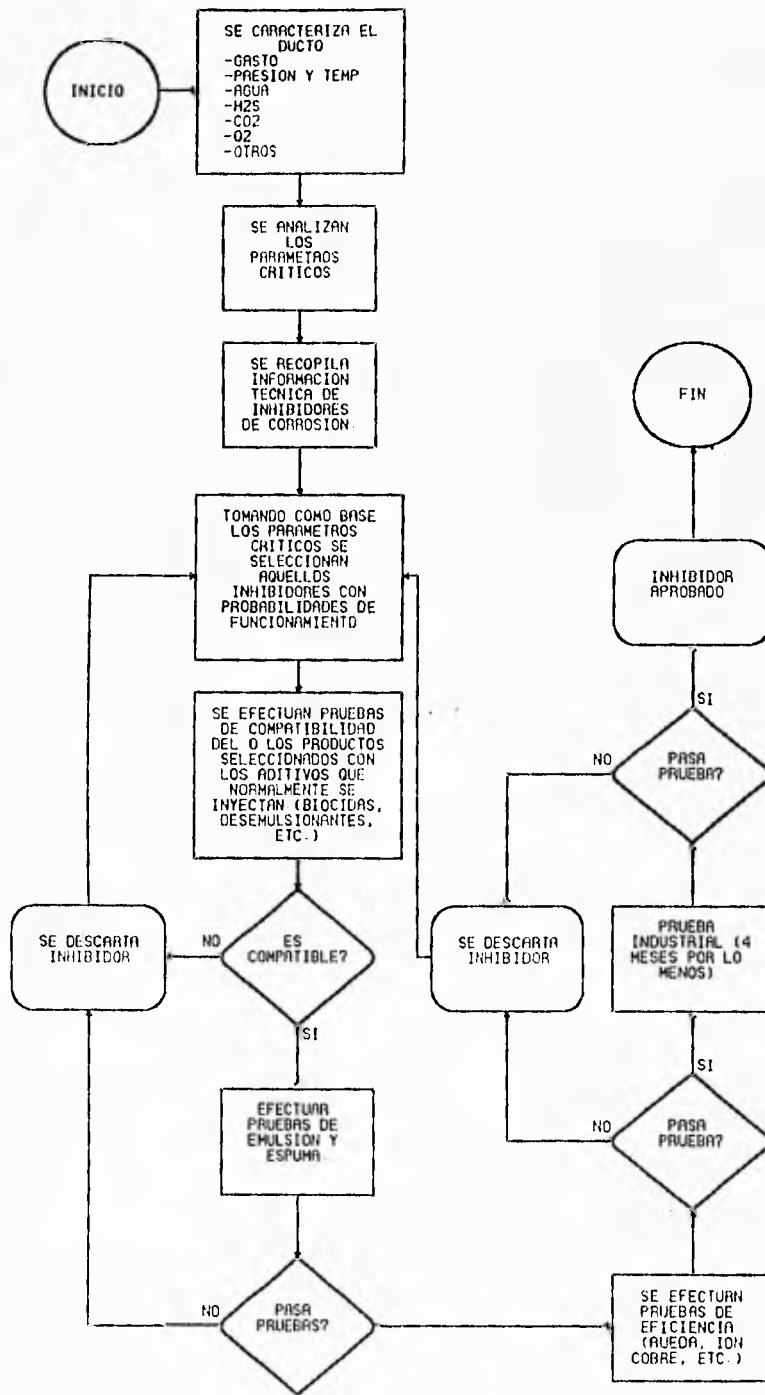
En este sistema, dadas las características del fluido y las velocidades de corrosión obtenidas, se hace necesario la inyección de un biocida en forma batch con cierta periodicidad (cada 1 o 2 semanas) para evitar que la actividad bacteriana se incremente a niveles que provoquen problemas de corrosión localizada.

Como se ha podido observar en ambos sistemas, el procedimiento seguido para la selección un inhibidor de corrosión es bastante seguro, siempre y cuando este se siga adecuadamente. A continuación se esquematiza este procedimiento con el fin de ofrecer un mejor análisis del mismo.

Como se puede observar, el procedimiento mostrado relaciona al sistema con los inhibidores de corrosión con buenas probabilidades de funcionamiento, descartando aquellos productos que primero, de acuerdo a sus características (Hojas técnicas) ofrezcan protección contra aquellos parámetros críticos del sistema, para luego probarlos empezando primero con pruebas sencillas y rápidas hasta llegar a aquellas pruebas más específicas, llegando así a la prueba industrial que ofrecera la aprobación o descartación total del inhibidor.

Asimismo, se concluye que cuando se tienen problemas de corrosión debidos al CO₂ y al H₂S, los inhibidores del tipo aminas orgánicas filmicas son los más adecuados. Por otro lado cuando tenemos problemas graves de corrosión debida al oxígeno, es necesario usar un secuestrante de oxígeno.

En la mayoría de los ductos, el problema de bacterias es muy común, por tal razón, es conveniente dosificar un biocida en forma batch. La frecuencia de estos tratamientos estará en función de la gravedad del problema.



Para finalizar, solo recalcaremos que lo importante en cualquier método, consiste en describir lo mejor posible el sistema, para luego seleccionar un inhibidor de corrosión, proveniente de una serie de productos con buenas probabilidades de funcionamiento.

7.- Tablas de Resultados y Gráficas.

TABLA 1
VELOCIDADES DE CORROSION
V-977

LOCALIZACION	F E C H A		DIAS EXP	P E S O S (g r)		DIF. PESOS (gr)	AREA (CM2)	VEL DE CORR (MPY)	PROMEDIO MPY
	INSTAL.	RETIRO		INICIAL	FINAL				
3er punto de Evaluación	18-05-92	09-07-92	52	34 0513	34 0172	0 0341	37 60	0 3190	0 3083
				37 6541	37 6200	0 0341	40 30	0 2976	
3er punto de Evaluación	09-07-92	10-09-92	65	37 7829	37 7033	0 0796	38 20	0 5863	0 5425
				33 4880	33 4210	0 0670	37 80	0 4987	
3er punto de Evaluación	10-09-92	21-11-92	72	38 2180	38 1748	0 0432	39 80	0 2757	0 2668
				37 9164	37 8760	0 0404	39 80	0 2578	
3er punto de Evaluación	21-11-92	21-01-93	61	37 9896	37 9615	0 0281	41 80	0 2016	0 2172
				38 8217	38 7901	0 0316	40 70	0 2328	
3er punto de Evaluación	21-01-93	18-07-93	56	37 0545	37 0217	0 0328	40 30	0 2658	0 2896
				38 3412	38 3030	0 0382	39 80	0 3135	
3er punto de Evaluación	18-03-93	24-04-93	48	38 4194	38 3928	0 0268	40 70	0 2937	0 2497
				36 1277	36 1093	0 0184	39 90	0 2057	

TIPO DE CUPONES: RECTANGULARES
FORMULA UTILIZADA: $MPY = (P_i - P_f) / A \cdot t \cdot m \cdot 143750$

donde:

- P_i = Peso inicial (gr)
- P_f = Peso final (gr)
- A = Area expuesta del cupón (cm²)
- t = Tiempo de exposición (días)
- m = Densidad del metal (gr/cm³)

TABLA 2
VELOCIDADES DE CORROSION
C-7730M

LOCALIZACION	FECHA		DIAS EXP.	PESOS (gr)		DIF. PESOS (gr)	AREA (CM2)	VEL. DE CORR (MPY)	PROMEDIO MPY
	INSTAL.	RETIRO		INICIAL	FINAL				
1 ERA EVALUACION									
1er punto de Evaluación	27-08-93	01-10-93	35	38.3620 35.8743	38.3259 35.8455	0.0361 0.0288	33.14 33.14	0.5692 0.4541	0.5117
2do punto de Evaluación	28-08-93	01-10-93	34	36.7534 37.4115	36.7454 37.4103	0.0080 0.0012	28.34 28.34	0.1518 0.0228	0.0873
3er punto de Evaluación	28-08-93	01-10-93	34	36.8615 37.0110	36.8496 37.0055	0.0119 0.0055	28.34 28.34	0.2259 0.1044	0.1651
2 DA EVALUACION									
1er punto de Evaluación	01-10-93	01-11-93	31	36.8761 37.9894	36.8680 37.9800	0.0081 0.0094	28.34 28.34	0.1686 0.1957	0.1822
2do punto de Evaluación	01-10-93	29-10-93	28	37.1363 37.1026	37.0910 37.0637	0.0453 0.0389	28.34 28.34	1.0441 0.8966	0.9703
3er punto de Evaluación	01-10-93	30-10-93	29	37.0142 36.9820	37.0010 36.9700	0.0132 0.0120	28.34 28.34	0.2937 0.2670	0.2804
4ta punto de Evaluación	01-10-93	30-10-93	29	37.2001 37.0210	37.1840 37.0173	0.0161 0.0037	28.34 28.34	0.3583 0.0823	0.2203
3 RA EVALUACION									
1er punto de Evaluación	01-11-93	29-11-93	28	36.9010 36.9785	36.9000 36.9720	0.0010 0.0065	28.34 28.34	0.0230 0.1498	0.0864
4to punto de Evaluación	30-10-93	27-11-93	28	37.1360 37.0870	37.1127 37.0670	0.0233 0.0200	28.34 28.34	0.5370 0.4610	0.4990
4 TA EVALUACION									
1er punto de Evaluación	29-11-93	26-12-93	27	37.1030 37.1010	37.0937 37.1000	0.0093 0.0010	28.34 28.34	0.2223 0.0239	0.1231
4to punto de Evaluación	27-09-93	26-12-93	29	36.8040 36.9460	36.7874 36.9370	0.0166 0.0090	28.34 28.34	0.3694 0.2003	0.2848

08

TABLA 3

VELOCIDADES DE CORROSION

C-6005

LOCALIZACION	FECHA		DIAS EXP.	PESOS (gr)		DIF. PESOS (gr)	AREA (CM2)	VEL. DE CORR (MPY)
	INSTAL.	RETRIO		INICIAL	FINAL			
1 ERA EVALUACION								
1er punto de Evaluación	17-07-93	18-08-93	32	17.2915	17.2880	0.0035	17.57	0.1138
2do punto de Evaluación	17-07-93	18-08-93	32	17.3120	17.3007	0.0113	17.57	0.3676
3er punto de Evaluación	17-07-93	18-08-93	32	17.2835	17.2613	0.0222	17.57	0.7221
2 DA EVALUACION								
1er punto de Evaluación	18-08-93	14-09-93	27	17.6021	17.5528	0.0493	17.57	1.9006
2do punto de Evaluación	18-08-93	15-09-93	28	17.4969	17.4565	0.0404	17.57	1.5019
3er punto de Evaluación	18-08-93	15-09-93	28	17.7516	17.6934	0.0582	17.57	2.1636
3 RA EVALUACION								
1er punto de Evaluación	14-09-93	14-10-93	31	17.6281	17.6137	0.0144	17.57	0.4835
2do punto de Evaluación	15-09-93	14-10-93	30	17.2119	17.1902	0.0217	17.57	0.7529
3er punto de Evaluación	15-09-93	14-10-93	30	17.2585	17.2501	0.0084	17.57	0.2915
4 TA EVALUACION								
1er punto de Evaluación	14-10-93	10-11-93	27	17.2982	17.2905	0.0077	17.57	0.2969
2do punto de Evaluación	14-10-93	11-11-93	28	17.2930	17.2724	0.0206	17.57	0.7658
3er punto de Evaluación	14-10-93	11-11-93	28	17.2696	17.2167	0.0509	17.57	1.8922

86

TIPO DE CUPONES: CIRCULARES

FORMULA UTILIZADA: $MPY = (P_i - P_f) / A \cdot t \cdot \rho_m \cdot 143750$

donde:

- P_i = Peso inicial (gr)
- P_f = Peso final (gr)
- A = Area expuesta del cupón (cm²)
- t = Tiempo de exposición (dias)
- ρ_m = Densidad del metal (gr/cm²)

TABLA 4
EVALUACION FINAL
C-7730M - V-977

ASODUCTO 16" • 30.1 Km HORMIGUERO - CD. PEMEX. DISTRITO OCOSINGO, TAB.

	VELOCIDADES DE CORROSION (mpy)			
	1 ER PUNTO	2DO PUNTO	3ER PUNTO	4TO PUNTO
C-7730				
VEL. DE CORROSION PROMEDIO	0.2402	0.5288	0.2228	0.3347
DOSIFICACION (L/DIA)	5.83			
CONSUMO TOTAL (LT/120 DIAS)	700.00			
FLUJO REAL (MMPCD)	25.00			
COSTO TRATAMIENTO(L/1000MMPCD)	233.20			

	VELOCIDADES DE CORROSION (mpy)			
	1 ER PUNTO	2DO PUNTO	3ER PUNTO	4TO PUNTO
V-977				
VEL. DE CORROSION PROMEDIO	ND	ND	0.3123	ND
DOSIFICACION (L/DIA)	6.00			
CONSUMO TOTAL (LT/120 DIAS)	720.00			
FLUJO REAL (MMPCD)	25.00			
COSTO TRATAMIENTO(L/1000MMPCD)	240.00			

- NOTA:
- 1.- La dosificación mostrada para el C-7730, corresponde a la dosificación real despues de hacer un inventario del producto al final y al inicio de la prueba.
 - 2.- La dosificación mostrada para el V-977 corresponde al promedio dosificado por el personal operativo del ducto.

TABLA 5
EVALUACION FINAL
C-6005 - AT 3019

OLEODUCTO 12" * 47.8 Km. CACALILAO - REF. MADERO. DISTRITO ALTAMIRA, TAMPS.

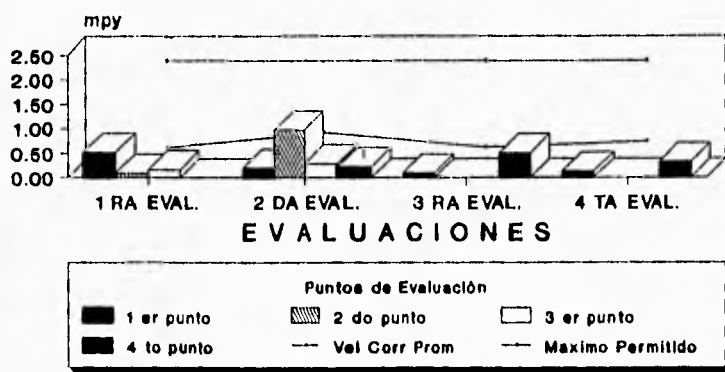
	VELOCIDADES DE CORROSION (mpy)		
	1 ER PUNTO	2DO PUNTO	3ER PUNTO
C-6005			
VEL. DE CORROSION PROMEDIO	0.6987	0.8470	1.2674
DOSIFICACION (Ll/DIA)	20.95		
CONSUMO TOTAL (LT/120 DIAS)	2514.00		
FLUJO REAL (BBL/DIA)	7500.00		
COSTO TRATAMIENTO(Ll/1000BBL)	2.79		

	VELOCIDADES DE CORROSION (mpy)		
	1 ER PUNTO	2DO PUNTO	3ER PUNTO
AT 3019			
VEL. DE CORROSION PROMEDIO	0.26	0.4000	0.5300
DOSIFICACION (Ll/DIA)	50.00		
CONSUMO TOTAL (LT/120 DIAS)	6000.00		
FLUJO REAL (BBL/DIA)	7500.00		
COSTO TRATAMIENTO(Ll/1000BBL)	6.67		

NOTA:

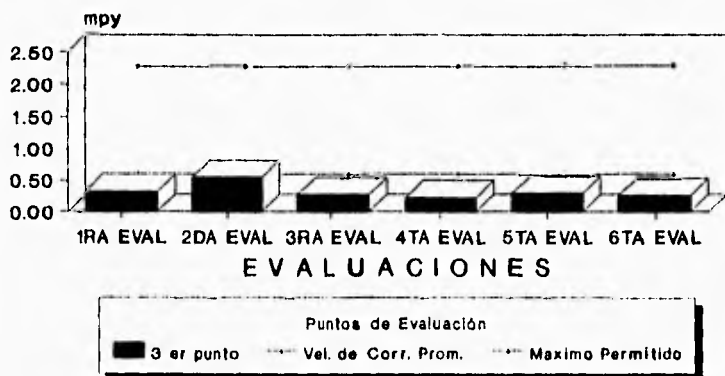
- 1.- La dosificación mostrada para el C-6005, corresponde a la dosificación real despues de hacer un inventario del producto al final y al inicio de la prueba.
- 2.- La dosificación mostrada para el AT 3019 corresponde al promedio dosificado por el personal operativo del ducto.

GRAFICA 1 VELOCIDADES DE CORROSION C-7730



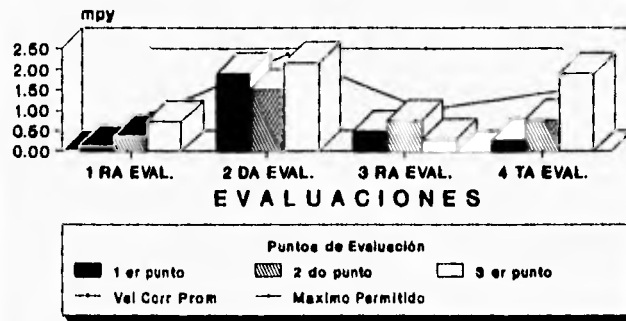
Gasoducto 16" Hormiguero - Cd. Pemex

GRAFICA 2 VELOCIDADES DE CORROSION V-977



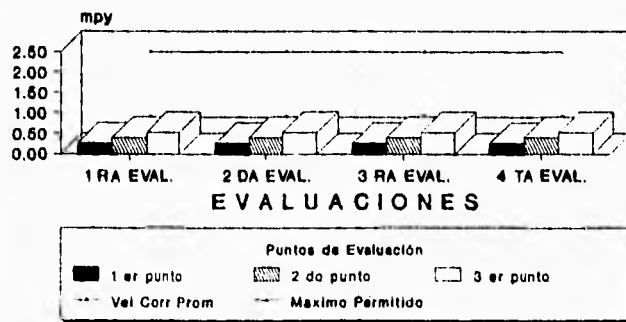
Gasoducto 16" Hormiguero-Cd. Pemex

GRAFICA 3
VELOCIDADES DE CORROSION
C-6005



Producto 12' Casallas - Ref. Madro

GRAFICA 4
VELOCIDADES DE CORROSION
AT 3019



Producto 12' Casallas - Ref. Madro

V CONCLUSIONES.

Como se explica en este trabajo, la corrosión es la destrucción de una sustancia, usualmente un metal, porque este reacciona con el medio ambiente.

Los requerimientos básicos para que la corrosión ocurra son:

- **Un ánodo y un cátodo.**
- **Electrolito**
- **Corriente directa fluyendo.**

Muchos de los problemas de corrosión pueden evitarse si:

- **Se selecciona adecuadamente los materiales.**
- **Si se implanta un buen programa de inhibición.**
- **Si se monitorea regularmente las velocidades de corrosión.**

Las principales causas de la corrosión interna son:

- **Agua.**
- **CO₂**
- **H₂S**

El remedio para evitar los efectos es principalmente:

- **Una eficiente Deshidratación.**

Otras causas son:

- **Oxígeno.**
- **Bacterias.**
- **Depósitos.**

Los remedios:

- **Eficiente tratamiento de deaireación.**
- **Un tratamiento con un biocida.**
- **Limpieza Interna. (Corrida de diablos, surfactantes, etc.).**

Los efectos económicos de la corrosión son:

- Reemplazo y excesivo mantenimiento.
- Materiales y Mano de Obra.
- Perdidas debidas a los tiempos de fallas y/o paros
- Inventarios y almacenamiento de partes de reemplazo.
- Impactos ecologicos.

Las metodos para controlar la corrosión son:

- Diseño y Selección de Materiales. (e, i)
- Recubrimientos. (e, i)
- Eliminación de Corroedores como H₂S, CO₂, Agua, etc. (i)
- Protección catodica
- Inhibidores de Corrosión. (i)

Nota: i= Para evitar corrosión interna.
e= Para evitar corrosión externa.

Un inhibidor de corrosión es un material que está presente en el sistema en pequeñas cantidades, el cual, reduce o evita los efectos debidos al ataque corrosivo.

Los inhibidores de corrosión se clasifican en:

Por su composición:

- Orgánicos. (Filmicos)
- Inorgánicos.

Por su carga:

- Anodicos.
- Cáticos.
- No ionicos.

Los inhibidores orgánicos forman una película que es atraída a la superficie del metal.

Los inhibidores en terminos generales pueden ser solubles, insolubles o dispersables en diferentes fluidos.

Los inhibidores orgánicos son altamente polares, por lo cual son adsorbidos por la superficie del metal.

El mecanismo de acción de los inhibidores consta de las siguientes etapas:

- **Adsorción.**
- **Precipitación**
- **Pasivación.**

Las variables principales a tomarse en cuenta para elegir un inhibidor de corrosión son:

- **Variables del sistema.**

Contenido de Agua.
Velocidad.
Regimen de flujo.

- **Variables Químicas.**

Moléculas del inhibidor.
Características del producto.

Los criterios de selección de un inhibidor son:

- **Requerimientos del sistema.**

Agentes corrosivos. Cantidad y tipo.
Severidad y localización del daño.
Temperatura y presión.
Velocidad
Composición del fluido.

- **Datos de Funcionamiento del inhibidor.**

Laboratorio. (Pruebas de polarización, rueda,

autoclaves, etc.)

Datos de campo.

- **Solubilidad del Inhibidor.**
- **Forma de aplicación.**
(batch, continuo, etc.).

El éxito de un programa de inhibidores se verá en:

- **La velocidad de corrosión disminuirá.**
- **El inhibidor no causara problemas operativos, por lo contrario, los disminuirá.**
- **El inhibidor ayudará a reducir costos de operación.**
- **El inhibidor no deberá ocasionar modificaciones en el sistema.**

Respecto a los inhibidores de corrosión comparados, se puede concluir que:

"Para los sistemas de transmisión de hidrocarburos, gas y crudo; los inhibidores catiónicos del tipo aminas filmicas, son los mas apropiados".

Ya que además de ofrecer una buena relación ánodo - cátodo, sus características de persistencia de película, ofrecen protección contra la corrosión debida al dióxido de carbono y el ácido sulfhídrico.

Como se vió en el transcurso de la prueba, las variables a controlar para la selección final del inhibidor serán sus características de solubilidad y dispersabilidad en el fluido transportado.

Para concluir este trabajo mencionare que un inhibidor de corrosión no repara los daños por los efectos de la corrosión en el sistema, pero evita que los efectos de la corrosión sean mucho menores.

VI BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Exxon Chemical Company, "PEMEX Corrosion Seminar", 1990.
- 2.- Exxon Chemical Company, "Corrosion Workshop Calgary, Canada", 1987.
- 3.- NL Treating Chemical, "Drilling Fluid Corrosion Control", 1985.
- 4.- Exxon Chemical Company, "Oil Field Chemicals", Cap. Corrosion Treating, 1990.
- 5.- Exxon Chemical Company, "Corrosion Inhibitors", 1990.
- 6.- Exxon Chemical Company, "Oil Production Chemicals", 1991.
- 7.- Gas Processors Association, "Corrosion Detection Report", 1981.
- 8.- J.P. Schaack, F. Chan, "H₂S Scavenging -1", Oil & Gas Journal, Enero 23, 1989, pp 53 - 55.
- 9.- J.P. Schaack, F. Chan, "H₂S Scavenging -2", Oil & Gas Journal, Enero 30, 1989, pp 81 - 82.
- 10.- J.P. Schaack, F. Chan, "H₂S Scavenging -3", Oil & Gas Journal, Febrero 20, 1989, pp 45 - 48.
- 11.- Petrolite Corporation, "Operation and Maintenance Manual M-3010", 1982., pp 27-33.

12.- Rohrback Cosasco Systems, "Mod CK-3 Portable Corrosometro Manual", 1989, pp 5 - 26.

VII GLOSARIO

ABREVIATURAS USADAS.

- A:** Area expuesta del cupón.
- Ba:** Pendiente anódica de Tafel.
- bb1:** Barriles. (Unidades de volumen).
- Bc:** Pendiente catódica de Tafel.
- Ci:** Concentración de inhibidor.
- cm2:** Centímetros cuadrados. (Unidad de area).
- cm:** Centímetros. (Unidad de longitud).
- delta E:** Cambio de potencial.
- delta I:** Corriente de polarización.
- gr:** gramos.
- Icorr:** Corriente correspondiente a la velocidad de corrosión.
- in2:** Pulgada cuadrada. (Unidad de area).
- in:** Pulgada. (Unidad de longitud).
- Km:** Kilometros
- lt:** Litro. (Unidad de volumen).
- Mca:** Marca.
- MMPCD:** Millones de pies cubicos por dia. (Unidad de gasto para gas).
- mpy:** Milipulgadas por año. (Unidad de velocidad de corrosión).
- Mscf:** Miles de pies cubicos estandard. (Unidad de gasto para gas).
- mV:** Milivolts.
- o:** aceite.
- PAIR:** Polarization Admittance Instantaneous Rate
- Pc:** Coeficiente de reparto.
- Pf:** Peso final.
- Pi:** Peso inicial.
- ppm:** Partes por millón. (Unidad de concentración)
- Pt:** Presión total
- P(CO2):** Presión parcial del CO2
- t:** Periodo de exposición del cupón en dias.
- T:** Temperatura.
- VC:** Velocidad de Corrosión.
- w:** agua.
- @m:** Densidad del metal.

Ag: Plata
Al: Aluminio
Au: Oro
CO₂: Dióxido de carbono.
CO₃⁻²: Ión carbonato.
Cr: Cromo
Cu: Cobre
Fe⁺³: Ión ferrico.
Fe: Hierro/hierro.
H₂CO₃: Acido carbónico.
H₂O: Agua.
H₂SO₃: Acido sulfuroso.
H₂S: Acido sulfhídrico.
HCO₃⁻: Ión bicarbonato.
H⁺: Ión hidrógeno.
Mg: Magnesio
Mo: Molibdeno
Na₂SO₃: Sulfito de sodio
Na₂SO₄: Sulfato de sodio
NaNO₂: Nitrito de sodio
NaOH: Hidroxido de sodio
NH₄HSO₃: Bisulfito de amonio
Ni: Niquel
NO₂⁻: Ión nitrito
O₂: Oxígeno gaseoso.
Sn: Estaño
SO₂: Dióxido de azufre.
S: Azufre
Zn: Zinc.
(NH₄)₂SO₄: Sulfato de amonio

TERMINOS

ANODO: Sitio donde se lleva a cabo la disolución del metal o proceso de corrosión.

CATODO: Sitio donde se lleva a cabo la reacción de reducción y que termina con una ganancia de electrones.

CORROSION AMARGA: Corrosión debida al ácido sulfhídrico.

CORROSION DULCE: Corrosión debida al dióxido de carbono en ausencia de ácido sulfhídrico.

CORROSION: Es la destrucción del metal por medio de una reacción química.

CUPONES: Placas metálicas con un peso determinado, que son introducidas a un sistema con el fin de monitorear la corrosión.

DIABLOS: Son instrumentos que se introducen generalmente en líneas de transporte con el fin de limpiarlas y monitorear fallas, fugas, etc.

ELECTROLITO: Medio ambiente conductivo, que proporciona los iones para que se lleve a cabo el proceso de corrosión.

GASODUCTOS: Líneas de transmisión (tuberías) de diferentes diámetros y grandes longitudes que se usan para transportar gas y condensados.

INCRUSTACION: Depósitos de sales metálicas insolubles que se acumulan en el fondo.

INHIBIDOR DE CORROSION: Sustancias que cuando están presentes en un sistema en pequeñas cantidades, reducen la pérdida del metal en lo referente al ataque corrosivo.

OLEODUCTOS: Líneas de transmisión (tuberías) de diferentes diámetros y grandes longitudes que se usan para transportar crudo.

PICADURAS: Ataque corrosivo localizado en una pequeña área.

POLIDUCTOS: Líneas de transmisión (tuberías) de diferentes diámetros y grandes longitudes que se usan para transportar hidrocarburos.

SALMUERAS: Mezclas acuosas con grandes cantidades de sales disueltas.

YACIMIENTO: Depósitos naturales subterráneos de petróleo y gas.