



Fuente: Karla J. Lozano Rojas*, Jesús I. Gúzmán-Castañeda*,
Liliana J. Cosmes-López*, Katia Deloya Lagunas*,
Román Cabrera-Sierra*.

Criterios para la Dosificación de Inhibidor de Corrosión en Ductos que Transportan Petróleo Crudo

Los sistemas de protección interior en campo requieren de la instalación de una bomba semineumática o eléctrica, un depósito para colocar el inhibidor y la instalación de niples de inyección

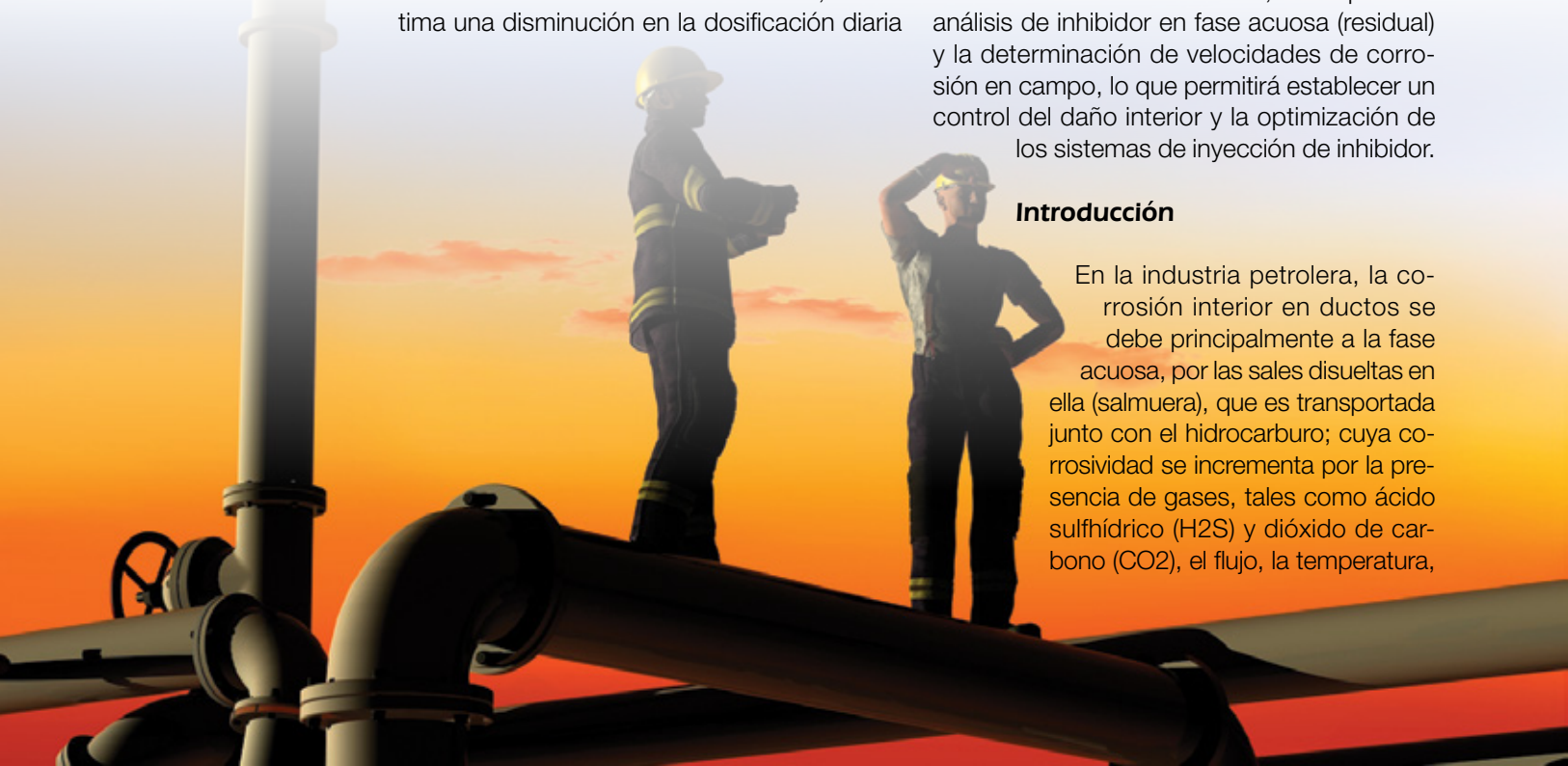


En este trabajo por primera vez se sugiere una forma diferente de calcular la dosificación de inhibidores en campo, considerando la concentración del componente activo en la formulación, el porcentaje o corte de agua en el ducto y el coeficiente de partición del inhibidor. De acuerdo a esta ecuación, se estima una disminución en la dosificación diaria

del inhibidor de cada sistema de inyección y conforme el corte de agua es menor para alcanzar los niveles de mitigación requeridos. La importancia de mejorar el cálculo de inhibidor permitirá optimizar su consumo y disminuir los costos asociados con la protección interior en ductos. De manera adicional, se requiere el análisis de inhibidor en fase acuosa (residual) y la determinación de velocidades de corrosión en campo, lo que permitirá establecer un control del daño interior y la optimización de los sistemas de inyección de inhibidor.

Introducción

En la industria petrolera, la corrosión interior en ductos se debe principalmente a la fase acuosa, por las sales disueltas en ella (salmuera), que es transportada junto con el hidrocarburo; cuya corrosividad se incrementa por la presencia de gases, tales como ácido sulfhídrico (H₂S) y dióxido de carbono (CO₂), el flujo, la temperatura,



la acidez y la presencia de sedimentos, entre otros. Estos factores favorecen diferentes escenarios de corrosión, que pueden co-existir en diferentes secciones de un mismo ducto^[1].

Como parte de las actividades de protección interior, es necesario dosificar inhibidores de corrosión en campo, los que generalmente son de tipo fílmico (alta persistencia), formulados a base de aminas o amidas^[2]. La inyección de estos químicos depende de su funcionalidad y de las características del sistema donde se requiere su aplicación; de manera general, los inhibidores pueden ser solubles o dispersables en fase acuosa u orgánica. Con objeto de evaluar el funcionamiento apropiado del tratamiento químico, es práctica común realizar otros análisis como: residual de inhibidor al final del ducto y mediciones de velocidad de corrosión por medio de cupones corrosimétricos o sondas electroquímicas^[1].

Los sistemas de protección interior en campo requieren de la instalación de una bomba semineumática o eléctrica, un depósito para colocar el inhibidor y la instalación de niples de inyección (generalmente a las 6:00 horas técnicas)^[1]. Previo al inicio de un tratamiento

Se sugiere llevar a cabo la cuantificación del inhibidor en el Origen y al Final del ducto, con el objetivo de corroborar los niveles de protección del ducto

con inhibidor, se requiere la limpieza interior del ducto utilizando equipo apropiado (diablos de limpieza) y posteriormente, se recomienda una etapa de acondicionamiento comúnmente llamada de "choque", para la formación y estabilización de la película barrera^[1], la cual consiste en dosificar por un periodo de tiempo (por ejemplo, tres o cuatro días), una concentración alta del inhibidor de acuerdo con las recomendaciones del fabricante.

Con el fin de establecer una concentración apropiada de inhibidor en campo, se recurre a resultados de pruebas de eficiencia en laboratorio (Métodos de la Rueda, Cilindro Rotatorio y Jaula Rotatoria) o bien, a las recomendaciones del fabricante o proveedor. Una vez definida esta concentración, se calcula la dosificación teórica diaria del inhibidor utilizando la siguiente ecuación:



El cálculo de inhibidor a dosificar en campo depende, además del corte de agua en el ducto, de su solubilidad en la fase acuosa.



Con el fin de establecer una concentración apropiada de inhibidor en campo, se recurre a resultados de pruebas de eficiencia en laboratorio o a las recomendaciones del fabricante o proveedor.

Ecuación 1.

$$Q_{inhibidor} = \frac{BPD \times 158.9873 \times ppm}{1000000}$$

Donde:

BPD son los barriles de producción por día; $Q_{inhibidor}$ es la dosificación del inhibidor (L/día) o cantidad de inhibidor para tratar la producción de un día en BPD; ppm (partes por millón) es la concentración en mg/L requerida de inhibidor (generalmente de 30 a 50 ppm dependiendo de las recomendaciones del fabricante o proveedor).

Este cálculo se realiza indistintamente cuando se transporta aceite, salmuera o una mezcla de ambos en el interior del ducto; en el caso en que se encuentre presente una fase gaseosa, se utiliza una ecuación diferente que no será discutida.

En la Ecuación 1, un BPD = 158.9873 L/día, es la equivalencia que se utiliza para transformar unidades de barriles a litros; mientras que para homologar las unidades de concentración en mg/L, se utiliza el factor de 1,000,000.

Como es evidente, a partir de la información incluida en la Ecuación 1, resulta complicado inferir el nivel de protección del ducto o el control que se tiene sobre la corrosión del mismo, situación que se dificulta aún más si se desconoce la concentración efectiva (real) del inhibidor que se esté utilizando. Con el propósito de agregar claridad, en este trabajo se debe entender por concentración efectiva, la cantidad del ingrediente activo del inhibidor que se encuentra en la fase acuosa.

Esta observación es de gran relevancia en la protección interior en ductos, debido a los costos generados por consumo de inhibidor, problemas de corrosión (fugas), entre otros [1]. Basado en lo anterior, en este trabajo se proponen diferentes alternativas para el cálculo de la concentración efectiva del inhibidor en la fase acuosa, en función de la dosificación, la concentración del compuesto activo y el corte de agua en ductos de transporte de petróleo crudo; así como el coeficiente de partición del inhibidor.

Generalidades en la dosificación de inhibidores de corrosión

De acuerdo con la literatura [9], la dosificación de inhibidor en pozos de perforación se basa de manera general en la siguiente ecuación:

Ecuación 2.

$$Q_{inhibidor} = \frac{BPD \times f \times 158.9873 \times ppm}{1000000}$$

A diferencia de la Ecuación 1, en ésta se incluye el factor (f), el cual está relacionado con el porcentaje o corte de agua en el ducto. Esto significa que la Ecuación 1 corresponde al caso en el que se considera un corte de agua del 100 % (f = 1); por el contrario, para un corte de agua menor, la dosificación del inhibidor en campo ($Q_{inhibidor}$) será menor. Lo anterior es de suma importancia, debido a los costos del inhibidor y los volúmenes suministrados por los sistemas de inyección. Esto es particularmente cierto, si se considera que la totalidad del inhibidor es soluble en agua e insoluble en la fase aceitosa.

Para el caso de inhibidores de corrosión que exhiben solubilidad en ambas fases, debe tomarse en cuenta la solubilidad del inhibidor en fase acuosa, lo que conduciría a un incremen-

to en su concentración efectiva conforme el corte de agua es menor. Esta suposición es congruente con resultados de análisis de residual de inhibidor en fases acuosas en ductos de transporte de región SUR, en la mayoría de los casos la concentración del inhibidor se incrementa, conforme el corte de agua es menor (ver abajo). De esta manera, es evidente que el cálculo de inhibidor a dosificar en campo depende, además del corte de agua en el ducto, de su solubilidad en la fase acuosa.

Cálculo de la dosificación efectiva de inhibidor de corrosión

Con base en lo anterior, para calcular la concentración efectiva del principio activo del inhibidor en una aplicación en particular, por ejemplo un ducto, se parte de la concentración conocida en la formulación del componente activo (especificación del producto que debe ser proporcionada por el fabricante) y utilizando la igualdad concentración - volumen de la teoría de soluciones, dada por la siguiente expresión:

Ecuación 3.

$$C_i \times V_i = C_f \times V_f$$

A partir de esta equivalencia y sustituyendo los volúmenes por el gasto volumétrico, se obtiene la siguiente:

Ecuación 4.

$$C_i \times Q_i = C_f \times Q_f$$

Donde:

C_i es la concentración del principio activo en la formulación del inhibidor (tal como se suministra por el proveedor), % P/V, mg/L o ppm; Q_i es el gasto de inyección de inhibidor (sistema de protección), L/día; C_f es la concentración de inhibidor requerida en el ducto (solución diluida), mg/L o ppm; Q_f es el gasto del producto transportado (Barriles de producción, incluyendo salmuera y aceite), BPD.

Ecuación 5.

despejando Q_i ,

$$Q_i = \frac{C_f \times Q_f}{C_i}$$

Introduciendo en la igualdad 1.0 BPD = 158.9873 para transformar de Barriles por día a Litros por día, resalta el factor de 1,000,000 (ver el denominador ec. 1), el cual está asocia-

Como parte de las actividades de protección interior, es necesario dosificar inhibidores de corrosión en campo.





do al término de C_i . En esta equivalencia se incluye este factor para homologar las unidades en mg/L o ppm (en caso de sustituir la concentración en % P/V), pero el dato que es una incógnita y de mayor importancia es el asociado con la concentración del componente activo, dentro de la formulación del inhibidor comercial (C_i), obteniéndose una expresión similar a la Ecuación 1:

Ecuación 6.

$$Q_i = \frac{C_r \times Q_r \times 158.9873}{C_i \times 1,000,000}$$

Es importante mencionar que el contenido de ingrediente activo, muy difícilmente es proporcionado en forma clara por el proveedor en las fichas técnicas de los inhibidores comerciales, lo cual introduce una gran incertidumbre respecto de la concentración (o dosificación) de componente activo que realmente se está suministrando y que tiene un efecto directo en el control de la corrosión y, por lo tanto, en la protección del ducto.

Consideraciones sobre el corte de agua y el residual de inhibidor en ductos

Con el fin de establecer los niveles de protección requeridos en ductos que transportan fluidos con diferentes porcentajes o cortes de agua, es conveniente tomar en consideración la cuantificación de inhibidor en diferentes si-

tios donde debe estar presente para proteger la instalación; esta cuantificación, efectuada a diferentes distancias de un ducto, se conoce como concentración residual de inhibidor y es importante en la medida que proporciona una idea, aunque indirecta, de si el ducto tiene o no la protección del inhibidor. Actualmente no existen valores de referencia para establecer la funcionalidad del inhibidor suministrado, sin embargo, es importante conocer su dosificación (generalmente en el origen) proveniente del sistema de inyección y la concentración al final del ducto. Se esperaría que la concentración de inhibidor disminuya, debido a su interacción con el ducto en toda su extensión.

En la literatura [4-12] se han propuesto diferentes métodos de análisis empleando técnicas espectroscópicas (Cromatografía de columna acoplada a espectrómetro de masas (LC/ESI-MS), Cromatografía de líquidos (HPLC), Cromatografía de gases (GC), Ultravioleta – Visible (UV-Vis), Resonancia Magnética Nuclear (NMR), entre otras), las cuales, en principio no tienen limitaciones técnicas en su aplicación. Estos métodos de análisis han sido desarrollados para inhibidores de corrosión solubles en fase acuosa y dispersables en hidrocarburo, partiendo del compuesto base o activo de la formulación. Dentro de los diferentes métodos para cuantificar la concentración del inhibidor, la técnica de Ultravioleta – Visible (UV-Vis) resulta de particular utilidad si se considera su

Los sistemas de protección interior en campo requieren de la instalación de una bomba semineumática o eléctrica.



sencillez, bajo costo y facilidad de implementación en campo ^[9,11]. Además, este método de análisis ha mostrado ser apropiado para la cuantificación de la concentración de diferentes inhibidores de corrosión comerciales en fase acuosa, a base de imidazolinas ^[11].

En análisis realizados a muestras acuosas provenientes de los activos petroleros de región Sur de México (o del país at libitum), se han detectado por la técnica de UV-Vis que, a una misma dosificación de inhibidor, su concentración residual se modifica en función del corte de agua reportado; generalmente, se han determinado concentraciones del orden de 10 ppm para cortes de agua de 75 por ciento vol. y mayores, o bien, concentraciones por arriba de 100 ppm cuando el contenido de agua es menor al dos por ciento vol. Esta diferencia se debe a la solubilidad del inhibidor en la fase acuosa, mientras no se alcance la saturación, implicará mayores valores de concentración con contenidos de agua menores.

Considerando una dosificación determinada de inhibidor (Ci) totalmente soluble en fase acuosa a un ducto que transporta únicamente salmuera (100 por ciento vol.), el análisis de residual de inhibidor en el origen del ducto, debe corresponder al inhibidor dosificado (Cf, Ecuación 6); en el caso de que la fracción o corte de agua es menor al 100 por ciento la concentración real del inhibidor en la fase acuosa se calcula de la siguiente manera:

Ecuación 7.

$$C_{fc} = \frac{C_f}{f}$$

Donde:

Cfc = Concentración teórica corregida en fase acuosa dependiendo del porcentaje de agua en el ducto; f = fracción en volumen de la fase acuosa (valores de 0 a 1). Para un porcentaje de fase acuosa del 100 por ciento, f es igual a 1 y Cf = Cfc.

Ecuación 8.

Despejando Cf y sustituyendo en 6:

$$Q_i = \frac{C_{fc} \times f \times Q_f \times 158,9873}{C_i \times 1,000,000}$$

Esta ecuación es semejante a la Ecuación 2 ^[3], pero en esta última se introduce la corrección por el volumen de agua efectivamente tratado

En la industria petrolera, la corrosión interior en ductos se debe a la fase acuosa, por la salmuera que es transportada junto con el hidrocarburo

(considerando un inhibidor totalmente soluble en agua). En cambio, la Ecuación 8 muestra que, para inhibidores totalmente solubles en agua, conforme sea menor la fracción de fase acuosa, la cantidad (volumen) de inhibidor disminuye para mantener la dosificación requerida (Cfc). Es decir, para aquellos ductos que transportan principalmente aceite y un bajo porcentaje de agua, la dosificación de un inhibidor totalmente soluble en agua debe ser mucho menor que la requerida para un ducto que transporta 100 por ciento de fase acuosa.

De acuerdo a la Ecuación 8, para calcular el gasto de inhibidor a dosificar en campo (Qi), se debe considerar la concentración de inhibidor requerida (Cfc), el corte de agua en promedio del ducto (f), la producción del ducto (BPD) y la concentración de ingrediente activo en la formulación del inhibidor comercial (Ci).

Adicional a las consideraciones anteriores, existe un factor que tiene que ver con inhibidores que se utilizan en aplicaciones donde existe una fase aceitosa y una fase acuosa cuya solubilidad es diferente en cada una de ellas; este factor se conoce como coeficiente de partición e indica la fracción (o porcentaje) de un mismo inhibidor que se disolverá en la fase acuosa (Creal), mientras que el resto se encontrará en la fase aceitosa. El coeficiente de partición (o de reparto at libitum) en fase acuosa, está dado por la siguiente ecuación:

Ecuación 9.

$$PIC = \frac{C_{real}}{C_{fc}}$$

El coeficiente de partición es diferente para cada inhibidor en particular y dependiendo de la aplicación, su valor puede variar significativamente; sin embargo, su valor debe ser conocido o en su defecto determinado por alguna técnica apropiada con objeto de aportar información respecto de la concentración teórica del componente activo, ya sea en el sitio de inyección y/o al final del ducto, esta-



blecer criterios apropiados de dosificación, control de la corrosión y optimizar los sistemas de protección interior de los ductos en operación. Se ha informado que este coeficiente de partición depende de la viscosidad del crudo, corte de agua y pH ^[13].

La inclusión de este parámetro en el cálculo del volumen de inhibidor a dosificar conduce a la siguiente ecuación:

Ecuación 10.

$$Q_i = \frac{C_p \times f \times Q_f \times 158.9873 \times PIC}{C_i \times 1,000,000}$$

De lo anterior, se desprende que dependiendo de la aplicación, del fluido transportado en un sistema en particular y de las características del inhibidor de corrosión a utilizarse en dicho sistema, el cálculo del consumo de inhibidor (Q_i) debe considerar la concentración del componente activo en la formulación del inhibidor (C_i), el corte de agua (f) y el coeficiente de partición PIC. Estas consideraciones, además de contribuir a una mayor comprensión del desempeño del inhibidor, son útiles para elevar el nivel de protección interna del ducto; contribuyendo además a la toma de decisiones, disminuyendo el riesgo de dosificaciones excesivas y de los costos asociados a ellas.

Conclusiones

En este trabajo se sugiere una forma diferente de calcular el volumen de inhibidor a dosificar en campo, partiendo de la concentración del componente activo del inhibidor comercial, el porcentaje o corte de agua en el ducto y el coeficiente de partición. Esta ecuación requiere de conocer estos parámetros y se pronostica una disminución en los volúmenes de inhibidor requeridos de cada sistema de inyección para lograr la protección interior.

Esta forma de administrar el suministro del inhibidor en campo es novedosa, e impactará de manera importante en los gastos asociados con esta actividad. Además, se sugiere llevar a cabo la cuantificación del inhibidor en el Origen y al Final del ducto, con el fin de corroborar los niveles de protección del ducto. De manera adicional, se sugiere realizar pruebas en campo variando la dosificación de inhibidor, evaluar la velocidad de corrosión empleando probetas corrosimétricas y cuan-

tificar el residual de inhibidor al final del ducto; con el objetivo de optimizar los sistemas de protección interior.

***Investigadores del Laboratorio de Corrosión del Departamento de Metalurgia y Materiales. Departamento de Ingeniería Química Industrial, ESIQUE - IPN.**

Referencias

- [1] NRF-005-PEMEX-2009. Protección interior de ductos con Inhibidores.
- [2] R. H. Hausler, L. A. Goeller, R. P. Zimmerman, R. H. Rosenwald. Contribution to the filming amine theory: An interpretation of experimental results. *Corrosion* 28, 1, 7-16, January 1972. ISSN: 1938-159X.
- [3] W. C. Lyon. *Standard Handbook of Petroleum & Natural Gas Engineering*, 1st ed.: Volume 2, Gulf Professional Publishing 1996; pp 905. ISBN: 0-88415-643-5.
- [4] A. J. Son. Developments in the laboratory evaluation of corrosion inhibitors: A review. *Ann. NACE Corrosion conference (Corrosion 2007) Paper 07618*. Nashville, March 11-15 2007.
- [5] J. Luong, R. A. Shellie, H. Cortes, R. Gras, T. Hayward. Ultra-trace level analysis of morpholine, cyclohexylamine, and diethylaminoethanol in steam condensate by gas chromatography with multi-mode inlet, and flame ionization detection. *Journal of Chromatography A* 1229, 223-229, March 2012. ISSN: 0021-9673.
- [6] P. McCormack, P. Jones, S. J. Rowland. Liquid chromatography/electrospray ionization mass spectrometric investigations of imidazoline corrosion inhibitors in crude oils. *Rapid Communication in Mass Spectrometry* 16, 7, 705-712, April 2002. ISSN: 1097-0231.
- [7] R. Gerhards, I. Jussofie, D. Käseborn, S. Keune, R. Schulz. Modern methods for the analysis of cocoamidopropyl betaines. *Tenside Surfactants Detergents* 33, 8-14, 1996.
- [8] J. Cossar, J. Carlile. A new method for oilfield corrosion inhibitor measurement. *Annu. NACE Corrosion conference (Corrosion 1993) Paper No. 98*. New Orleans, March 7-12, 1993.
- [9] C. L. Fortenberry Jr, N. J. Grahmann, C. D. Miller, A. J. Son. Analysis of residual corrosion inhibitors in oilfield brines. *68th Ann. SPE Technical conference (SPE 1993)*. Paper 26607. Houston, October 3-6 1993.
- [10] A. J. Son, J. Chakravarty. Analysis of residual corrosion inhibitors by fluorescence and ultraviolet spectrophotometry. *51 st Ann. NACE Int. Corrosion conference (Corrosion 1996) Paper 344*. Denver, March 24-29 1996.
- [11] D. Doležal, T. Bolanca, S. C. Stefanovic. Development of UV/VIS spectrometric methodology for corrosion inhibitor residuals monitoring in oilfield brine. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 42, 3, 229-233, March 2011. ISSN: 1521-4052.
- [12] S. M. de Oliveira, A. Siguemura, H. O. Lima, F. C. de Souza, A. A. O. Magalhães, R. M. Toledo, E. D'Elia. Flow injection analysis with amperometric detection for morpholine determination in corrosion inhibitors. *Jornal of the Brazilian Chemistry Society* 25, 8, 1399-1406, August 2014. ISSN: 0103-5053.
- [13] Y. Xiong, S. Desai, J. Pacheco. A parametric study of corrosion inhibitor partitioning in oil and water phases. *Ann. NACE Int. Corrosion conference (Corrosion 2016) Paper 7398*. Vancouver, March 6-10 2016.



“Desde 1980, Barmex está enfocada en entender las necesidades de los usuarios de nuestros productos y servicios. Nuestra visión es continuar suministrando productos y servicios integrales basados en nuevas tecnologías, aplicando ingeniería especializada.”



ALGUNAS DE LAS INDUSTRIAS QUE ATENDEMOS:

- Perforación
- Minería
- Agricultura
- Cerámica
- Fundición
- Construcción
- Pinturas y Recubrimientos
- Alimentos
- Medio Ambiente



ISO 9001:2008
Sistema de Calidad

Contamos con Sistema de Gestión de Calidad Certificado Bajo la Norma ISO 9001:2008

Planta Matriz
Antiguo Camino a Minera del Norte km 1,
Santa Catarina, N.L. C.P. 66350
Tel: (01 81) 83 90 05 70 • 83 88 27 59
Urgencias: (045/044) 81 1500 0848
Oficina: (01 81) 81 24 55 24 • Fax: (01 81) 83 88 52 96
ventas@barmexinc.com

www.barmexinc.com

